

W., Wg., Ac., trocken erhitzt in $\text{Cl}_2 + \text{AuCl}$ (s. dieses) zerfallend; beim Verdunsten seiner wäss. Lös. scheidet es sich als $\text{AuCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ in gelben Nadeln ab, beim Kochen der Lös. zerfällt es teilweise in $\text{AuCl} + \text{Cl}_2$.

Aurichlorwasserstoffsäure, HAuCl_4 , gelbes Goldchlorid, scheidet sich mit 4 Mol. H_2O in gelben Krist. ab beim Verdampfen der Lös. von Gold in Königsw., oder von AuCl_3 mit überschüssiger HCl .

Aurichlorwasserstoffsäure Salze oder Chloraurate (fälschlich Aurichloride) entstehen beim Abdampfen der Lös. von Aurichlorid u. den entspr. Metallchloriden in gelben Krist., z. B. Natriumaurichlorid, $\text{NaAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, das Goldsalz der Photographen, aus $\text{AuCl}_3 + \text{NaCl}$.

Komplexe Aurisalze. Außer Chlorauraten kennt man komplexe Auricyanide, z. B. Kaliumauricyanid, $\text{K}(\text{AuC}_4\text{N}_4)$ u. Auriammine, z. B. Auritriamminohydroxyd $\text{Au}[\text{Au}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_2]$ (S. 33) u. Sulfaurite (s. unten).

d. Erkennung der Goldverbindungen.

1. Zink, Eisen, Kupfer, Silber u. wie auch viele reduz. Stoffe, z. B. FeSO_4 , As_2O_3 , SO_2 , Oxalsäure, fällen aus neutraler oder saurer Goldlös. Au als braunes, glanzloses Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt.

2. H_2S fällt aus den neutralen u. sauren kalten Lös. der Goldverb. schwarzes Aurisulfid, Au_2S_3 , nebst Aurosulfid, Au_2S , beide nur lösl. in Königsw zu AuCl_3 u. in Alkali- u. Ammoniumsulfid zu Sulfauriten u. Sulfauraten, z. B. KAuS u. KAuS_2 ; aus heißen Lös. fällt H_2S feinverteiltes Au nebst S.

3. Stannochloridlös. fällt aus Goldlös. eine purpurrote Adsorptionsverb. von Zinnhydroxyden u. kolloidem Gold, als Cassiusscher Goldpurpur zur Porzellanmalerei u. Goldrubinglasdarst. dienend.

Dritte Abteilung: Organische Chemie.

Konstitution.

Die Zahl der bekannten Verb. des Kohlenstoffs ist viel größer (etwa 190 000) als die der Verb. aller anderen Elemente zusammen (etwa 40 000), so daß man dieselben gesondert als organ. Chemie betrachtet.

Nur etwa ein Fünfzigstel dieser Verb. kommt in der Natur vor, die anderen sind synth. Produkte u. täglich werden neue dargestellt.

Die organische Chemie betrachtete früher nur die verbrennbaren Verb. des Pflanzen- u. Tierreiches, von denen man glaubte, allein der Lebensprozeß könne sie erzeugen; nachdem aber Wöhler 1828 den Harnstoff, ein Lebensprodukt, aufbauen lehrte, kam man zur Einsicht, daß für die Produkte der belebten und unbelebten Natur gleiche Gesetze gelten.

Am Aufbau org. Verb. beteiligen sich selten mehr wie 4—5 Elemente u. tausende bestehen nur aus C u. H u. heißen Kohlenwasserstoffen (= K. W.).

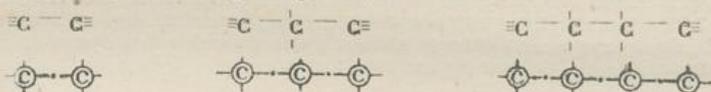
Hingegen ist die Zahl der Atome, welche die Mol. bildet, im Gegensatz zu anorg. Verb. oft sehr groß; z. B. enthält Stearin $\text{C}_{57}\text{H}_{115}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$, 173 Atome, das synth. erhaltene Depsid $(\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_7)_7\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_{11}$ sogar 402 Atome.

Hauptursache der großen Anzahl von C-Verb. ist die Eigenschaft der C-Atome, im Gegensatz zu den Atomen anderer Elemente, sich miteinander in fast unbegrenzter Anzahl verketten zu können. Diese Verb. sind fast alle beständig, während die wenigen anorg. Verb. mit einer größeren Zahl gleicher Atome in der Mol. unbeständig sind (s. Cl_2O_4 , $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$ usw.).

Weitere Ursachen sind die Fähigkeiten der C-Atome, sich sowohl mit einer als auch mit mehreren ihrer vier Wertigkeiten aneinanderketten zu können u. so Mol. mit offenen oder geschlossenen Ketten von C-Atomen zu bilden; dazu kommt noch die Fähigkeit der C-Atome durch versch. Anordnung in der Mol. usw. isomere Verb. zu bilden (S. 232).

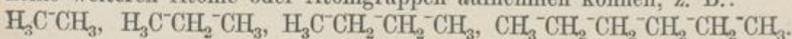
Kohlenstoff tritt in seinen Verb. mit vier Wertigkeiten auf, ausgenommen im Kohlenoxyd, C^oO, in der Knallsäure, C^oN^oOH, in den Isonitrilen, z. B. in C₆H₅⁻N⁺C, u. im Triphenylmethyl C⁺(C₆H₅)₃; seine vier Wertigkeiten verhalten sich in allen seinen Verb. vollkommen gleichartig.

Verbinden sich mehrere vierwertige C-Atome, so ist der einfachste Fall der, daß eine Wertigkeit des einen C-Atoms eine solche des anderen C-Atoms sättigt; vereinigen sich auf diese Weise zwei C-Atome, so werden von den acht Wertigkeiten zwei zur gegenseitigen Bindung der C-Atome nötig, vereinigen sich drei C-Atome, so werden von den zwölf Wertigkeiten vier zur gegenseitigen Bindung nötig, treten vier C-Atome in Verb., so werden von den sechzehn Wertigkeiten sechs zur gegenseitigen Bindung nötig usw., z. B.

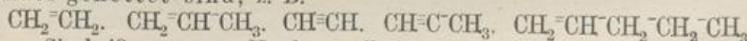


Jedes in eine aus C-Atomen bestehende Kette weiter eintretende C-Atom behält also nur zwei freie Wertigkeiten, an welche sich andere Atome oder Atomgruppen nach ihrer Wertigkeit anlagern können.

Solche C-Verb., welche nur mit je einer Wertigkeit gegenseitig verkettete C-Atome enthalten, heißen gesättigte, da sie keine weiteren Atome oder Atomgruppen aufnehmen können, z. B.:



Ferner kennt man unges. Verb., d.h. solche, welche mehrere C-Atome enthalten, die mit mehr als einer Wertigkeit aneinander gekettet sind, z. B.



Sie heißen unges. Verb., weil sie noch so viele andere Atome oder Atomgruppen binden können, bis die mehrfache Bindung der C-Atome wieder in eine einfache übergegangen ist; z. B. geht CH₂⁼CH₂ wieder in CH₃⁻CH₃ über.

Eine derartige Verkettung von C-Atomen durch mehrere Wertigkeiten bewirkt nicht eine festere, gegenseitige Bindung der C-Atome; solche Verb. lassen sich sogar leichter spalten als Verb., die C-Atome in einfacher Bindung enthalten.

Außer solchen unges. C-Verb. kennt man aber noch andere unges. Verb., die sich insofern abweichend verhalten, als sich an sie keine weiteren Atome oder nicht so viele Atome usw. anlagern können, daß das Endprodukt einer ges. Verb. mit gleichvielen C-Atomen entspricht; z. B. geht Benzol, C₆H₆ nur in C₆H₈, C₆H₁₀, C₆H₁₂, nicht aber in die vollkommen gesätt. Verb. C₆H₁₄ über.

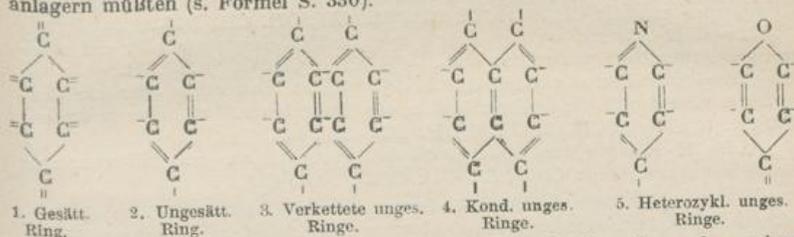
Bei derartigen unges. Verb. nimmt man zur Erklärung ihres Verhaltens an, daß die C-Atome in der Mol. nicht eine offene, sondern eine ringförmig geschlossene Kette (einen

Kohlenstoffring) bilden, d. h. daß das Anfangsglied u. Endglied der C-Kette miteinander verbunden sind (Kekules Benzolringtheorie).

Für solche unges. C-Verb., welche keine weitere Anlagerung gestatten, nimmt man an, daß im Gegensatz zu den ihnen isomeren unges. Verb. C_3H_6 , C_4H_8 , C_6H_{12} usw., die C-Atome im Ring nur mit je einer Wertigkeit verbunden sind (Fig. 1).

Für solche unges. C-Verb., welche noch eine beschränkte Anlagerung gestatten, nimmt man an, daß die C-Atome im Ring zum Teil mit mehreren Wertigkeiten verbunden sind, so daß nur bis zur Lös. aller mehrfachen Bindungen zu einfachen noch Additionen erfolgen können.

Z. B. werden sich in Fig. 2 an den 6 Ring-C-Atomen nur sechs einwert. u. nach Lösung aller Doppelbind. in Fig. 1 nur zwölf einwert. Atome usw. anlagern, während an einer offenen Kette mit sechs C-Atomen sich 14 einwert. Atome usw. anlagern müßten (s. Formel S. 330).



Ferner kennt man C-reichere unges. Verb., die noch weniger andere einwert. Atome anlagern, wie die vorerwähnten; so z. B. $C_{10}H_8$ u. $C_{14}H_{10}$, welche nur in $C_{10}H_{18}$ u. $C_{14}H_{24}$ überführbar sind, während die entspr. offenen C-Ketten die ges. Verb. $C_{10}H_{22}$ u. $C_{14}H_{30}$ bilden können.

In solchen Verb. nimmt man zwei u. mehr C-Ringe an, die direkt (s. Fig. 3) oder durch nicht zum Ringe gehörende C-Atome oder durch andere Atome miteinander verkettet sind oder sog. kondensierte Ringe haben, d. h. C-Ringe, mit mehreren gemeinsamen C-Atomen (s. Figur 4).

An der Bildung von offenen C-Ketten u. von C-Ringen können sich auch andere Atome beteiligen, z. B. $H_3C^+O^-CH_2^-CH_2^-$.

Verb., welche in ihrer offenen Kette nur C-Atome enthalten, heißen homo- oder isokatenische, solche welche darin noch andere Atome enthalten, heißen heterokatenische; Verb., welche in einer geschlossenen Kette (in einem Atomring) nur C-Atome enthalten, heißen homo- oder isozyklische, solche welche im Atomring noch andere Atome enthalten, heißen heterozyklische (s. oben, Figur 5). Für iso- u. heterozykl. Verb. sind zusammen über 300 versch. Ringsysteme möglich.

Alle Reihen gleichkonstit. org. Verb., deren einzelne Glieder stets um ein CH_2 zunehmen, heißen homologe; z. B. C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} oder CH_2O_2 , $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_2$, $C_4H_8O_2$.

Die einzelnen Verb. einer homologen Reihe zeigen analoge chem. Eigensch., so daß das Studium einer einzigen Verb. einer Reihe fast stets zur Kenntnis der allgem. chem. Eigensch. aller anderen Verb. der Reihe genügt u. die Eigensch. eines fehlenden Gliedes einer Reihe sich aus denen der benachbarten Glieder genau vorhersagen lassen.

Die Einteilung der org. Verb. nach ihrer Konstit. in aliphatische Verb. (umfassend die iso- u. heterokatenischen Verb.), isozyklische u. hetero-

zyklische Verb. u. die weitere Einteilung dieser Gruppen in homologe Reihen ermöglicht eine übersichtliche Einteilung der enormen Anzahl von org. Verb.

Substitution.

Werden in einer org. Verb. Atome oder Atomgruppen durch andere von entspr. Wertigkeit ersetzt (substituiert), so erhält man die Substitutionsprodukte (Derivate oder Abkömmlinge) der betr. Verb.; z. B. lassen sich in jedem K. W. ein oder mehrere, ja oft selbst alle H-Atome ersetzen u. es bildet so jeder K. W. den Ausgangspunkt für eine Reihe von Verb., welche alle dieselbe Anzahl von C-Atomen enthalten (s. Äquivalenz der Atome S. 28).

Z. B. lassen sich folgende Substitutionen im Methan, CH_4 , vornehmen:

Ein H-Atom wird durch ein anderes einwertiges Atom oder eine einw. Atomgruppe ersetzt: $\text{CH}_3\text{-Cl}$, $\text{CH}_3\text{-Na}$, $\text{CH}_3\text{-OH}$, $\text{CH}_3\text{-NH}_2$.

Zwei H-Atome werden durch zwei andere einwertige oder ein zweiwertiges Atom usw. vertreten: $\text{CH}_2\text{-Cl}_2$, $\text{CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{-NH}$.

Drei H-Atome werden durch drei andere einwertige oder ein dreiwertiges, oder durch ein zweiwertiges u. ein einwertiges Atom usw. vertreten: H-C-Cl_3 , H-C=N , O=C-Cl , O=C-OH , HN=C-OH .

Alle H-Atome werden durch die entspr. Anzahl ein- oder höherwertiger Atome usw. vertreten: C-Cl_4 , $\text{Cl}_2\text{-C=O}$, Cl-C=N , HO-C=N .

Werden H-Atome durch ein- oder zwei- oder dreiwert. C-Gruppen fortlaufend substituiert, so gelangt man zu immer C-reicheren ges. oder unges. Verb., z. B. von CH_4 zu $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, CH=CH , u. von diesen zu $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$, CH=C-CH_2 usw., in welchen Verb. immer wieder gleiche oder ähnliche Substit. erfolgen können.

Man kann also alle org. Verb. von entspr. K. W. mit gleichviel C-Atomen u. gleicher Konstit. ableiten u. daher die org. Chemie auch als die Chemie der K. W. u. ihrer Derivate betrachten.

Isomerie u. Tautomerie.

Die Anzahl der C-Verb. wird namentlich erhöht durch das Auftreten isomerer Verb., d. h. von Verb., welche bei gleicher Qualität u. Quantität Zusammensetzung ganz versch. Eigensch. besitzen.

Die Strukturtheorie gestattet alle möglichen Atomverkettungen (Isomerien) festzustellen, wobei allerdings die Schwierigkeit der Berechnung mit der Anzahl u. der Verschiedenheit der Atome in der Molekel wächst.

Isomerie im engeren Sinne (S. 30) wird bedingt durch versch. Anordnung der Atome in der Molekel bei gleicher Molekulargröße; z. B. sind isomer $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ (Methyläther) u. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (Äthylalkohol).

Polymerie (S. 31) wird bedingt durch versch. Molekulargröße; z. B. sind polymer CH_2O (Formaldehyd), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (Essigsäure), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (Milchsäure), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Traubenzucker).

Für manche C-Verb. lassen sich mehr Strukturformeln aufstellen, als Isomere dargestellt werden konnten; dies beruht entweder auf der Schwierigkeit der Darst., bzw. Trennung der zahlreichen Isomeren oder auf der Unbeständigkeit dieser Isomeren (s. Tautomerie).

Andererseits sind von vielen C-Verb. mehr Isomere bekannt als die Strukturtheorie voraussieht, welche Erscheinung durch die zur Stereochemie erweiterte Strukturtheorie erklärt wird (S. 333).

Tautomerie (tauto dasselbe) oder Desmotropie (desmos Bindung)

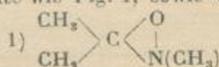
auch Pseudomerie (pseudos falsch) heißt die Erscheinung, daß eine Verb. zwei Reihen beständiger isomerer Derivate bilden kann, ohne daß sie selbst in zwei beständigen Isomeren bekannt ist; man kann also für eine solche Verb. zwei versch. Strukturformeln annehmen, z. B. für Blausäure $N\equiv C^+H$ u. $C^-\equiv NH$, da sie Derivate wie $N\equiv C^+CH_3$ u. $C^-\equiv NCH_3$ bildet; die Annahme, daß solche Verb. in einer beständigen u. einer isomeren unbeständigen Form (Pseudof orm) existieren, ist vielfach bewiesen (s. Betaketonsäureester).

Oft kann man in der flüss. oder gelösten Verb. die Anwesenheit beider Isomeren durch Reaktionen nachweisen; diese ist darauf zurückzuführen, daß beim Lösen der betr. Verb. eine umkehrbare Reaktion stattfindet, z. B. $N\equiv C^+H \rightleftharpoons C^-\equiv NH$, die schließlich zu einem Gleichgewichtszustand führt; solche Gemenge heißen allelotrope (allelon gegenseitig).

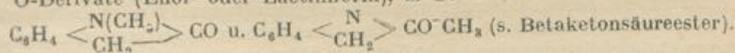
Neuerdings gelingt es immer mehr aus Lös. beide Isomere zu isolieren u. eigentlich heißt nur die besondere Art von Tautomerie, welche durch den leichten Übergang der Isomeren ineinander ausgezeichnet ist, Desmotropie.

Für Acetylessigsäure kann man die Struktur $CH_3^-\overset{+}{C}(OH)CH^-\overset{+}{C}OOH$ annehmen, denn sie bildet C-Derivate (Ketoderivate) wie $CH_3^-\overset{+}{C}CO^+CH(CH_3^-\overset{+}{C}O)COOH$ u. O-Derivate (Enolderivate), wie $CH_3^-\overset{+}{C}(O\cdot CO\cdot CH_3^-\overset{+}{C})CH^-\overset{+}{C}OOH$.

Für Oxime kann man zwei Strukturen annehmen; z. B. bildet Acetoxim N-Derivate wie Fig. 1, sowie O-Derivate wie Fig. 2.



Für innere Anhydride der Aminosäuren kann man zwei Strukturen annehmen; z. B. bildet Oxindol N-Derivate (Keto- oder Lactamform) u. O-Derivate (Enol- oder Lactimform), z. B.



Weitere Tautomerien s. Aminosäuren, Cyansäure, Isatin, Pyrazol-, Triazol-, Tetrazolderivate, Pseudosäuren u. Pseudobasen.

Stereoisomerie.

Manche isomere Verb. stimmen chem. ganz oder fast ganz überein, zeigen hingegen im physik. Verhalten gewisse Verschiedenheiten.

Die eine Art dieser Isomerie läßt sich auf versch. Gruppierung der Mol. selbst zurückführen, da sie nur bei krist. Verb. auftritt u. im flüss. oder gelösten Zustande der betr. Verb., also bei Verschiebung der Mol., verschwindet (physik. Isomerie, s. S. 57).

Hierher gehört das Kristallisieren einer Verb. in versch. Kristallformen (s. Polymorphie) u. die Eigensch. gewisser Verb., nur im festen Zustande das polar. Licht abzulenken (S. 93); solche opt. akt. Verb., z. B. Bergkristall, Zinnober, Salze der Chlor-, Brom- u. Überjodsäure treten in ihrer Drehungsart entspr. enantiomorphen Kristallen auf (S. 57).

Die andere Art dieser Isomerie muß auf versch. Anordnung der Atome in der Mol. beruhen, da sie auch bei geschmolzenen oder gelösten Verb., also bei einer Verschiebbarkeit der Mol. auftritt; so z. B. die Eigensch. gewisser isomerer Verb. den polar. Lichtstrahl nach rechts oder nach links abzulenken (optische Isomerie), ferner die Fähigkeit gewisser optisch inaktiver unges., isomerer Verb., in allen ihren physik. u. nur in einigen chem. Eigensch. verschieden zu sein (geometrische Isomerie).

Diese Isomerie läßt sich durch Konstitutionsformeln (S. 30) nicht

erklären, da sich bei der Schreibweise der Formeln in einer Ebene keine Verschiedenheit der Struktur ergibt, während diese erfolgt, sobald man eine die Körperlichkeit der Mol. ausdrückende, d. h. dreidimensionale Anordnung der Wertigkeiten der C-Atome in der Mol. annimmt.

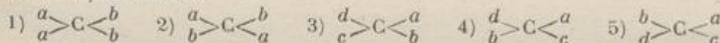
Verb., deren Isomerie sich nur durch die Annahme einer versch. räumlichen (sterischen) Lage der Atome in der Mol. ausdrücken läßt, heißen „stereoisomere Verb.“ u. diese Isomerie „Stereoisomerie oder Raumisomerie“ u. die betr. Formeln „stereochemische Formeln oder Raumformeln“. Die Lehre von der Raumchemie oder Stereochemie betrachtet statt der „Konstitution oder Struktur“ die „Konfiguration“ der Moleküle.

Die Konfiguration mancher Verb. ist oft so labil (S. 54), daß schon Änderungen der Temp., der Lösungsmittel oder der Konz. der Lös. gewisse physik. Eigensch. der betr. Verb. ändern, z. B. tritt Apfelsäure je nach diesen Änderungen versch. optisch aktiv oder inaktiv auf (S. 339,4).

Konfiguration der Mol. kommt außer zur Erklärung best. Isomeren der C-Verb. auch in Betracht bei einigen anorg. u. org. Verb. des Stickstoffs, org. Verb. des Schwefels, Selen, Zinns u. den komplexen Verb. (S. 33.)

Darst., Trennung u. Umwandl. stereoisomerer C-Verb. s. S. 339.

Die übliche Schreibart der Strukturformeln in einer Ebene widerspricht schon bei einigen einfachen Verb. den Tatsachen; z. B. wären von jeder Verb. der Formel $C a_2 b_2$ u. $C a_2 b c$ (wobei a, b, c, einwert. versch. Gruppen*) bedeuten), bei Annahme der Lagerung der vier Valenzen des C-Atoms in einer Ebene, bereits 2 Strukturisomere möglich (Formel 1 u. 2), indem nämlich a, a, einmal benachbart, einmal aber durch b, bzw. c, getrennt sein können, während tatsächlich nur eine solche Verb., z. B. nur ein Dichlormethan, CH_2Cl_2 , u. nur ein Chlorbrommethan, CH_2ClBr , bekannt ist; ferner müßten von jeder Verb. der Formel $C a b c d$ 3 Strukturisomere (Formel 3, 4, 5) auftreten, während tatsächlich nur 2 Strukturisomere bekannt sind, z. B. nur zwei Chlorbromjodmethane, $CHClBrJ$.



Bei Annahme einer räumlichen Gestalt. der Mol. der C-Verb. verschwinden solche Widersprüche u. es lassen sich für alle opt. u. geometrischen Isomeren Formeln aufstellen.

Diese Theorie von Le Bel u. van't Hoff beruht auf der Annahme, daß die vier gleichartigen Valenzen jedes C-Atoms in dem umgebenden Raume derartig gleichartig verteilt sind, daß die Richtung jeder einzelnen Valenz mit der Richtung jeder anderen den gleichen Winkel bildet, d. h. daß man sich das C-Atom derart in der Mitte eines Tetraeders schwebend denkt, daß seine vier Valenzen nach den vier Ecken des Tetraeders gerichtet sind (s. S. 335 Fig. 1).

1. Stereoisomeren bei gesätt. C-Verb. mit einem asym. C-Atom.

Werden in der Mol. einer Verb. $C a a a a$ allmählich drei der Gruppen a durch ungleichartige ersetzt, so ergibt sich folgendes:

Treten an Stelle von zwei Gruppen a zwei gleiche Gruppen b oder zwei versch. Gruppen b c, so ist nur eine Konfiguration denkbar, da beide Te-

*) „Gruppe“ bedeutet in diesem Kapitel stets „Atom oder Atomgruppe“.

traeder stets durch irgendeine Drehung gleichartig werden, so daß es gleich ist, an welcher Ecke des Tetraeders die Substitution stattfindet (s. Fig. 2 u. 3).

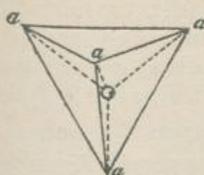


Fig. 1.

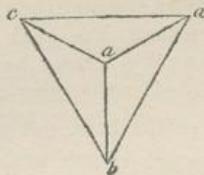


Fig. 2.

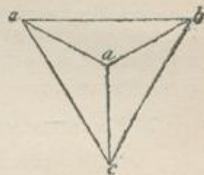


Fig. 3.

Es kann also ein disubstituiertes Methan, wie CH_2Cl_2 oder CH_2ClBr , der Erfahrung entsprechend, keine Isomeren bilden (S. 334).

Treten an Stelle von drei Gruppen a drei unter sich versch. Gruppen b , c , d , so entsteht ein asymmetrisches C-Atom, d. h. ein mit vier versch. Gruppen verbundenes C-Atom (S. 93). Von demselben leiten sich zwei versch. Konfigurationsformeln ab, je nachdem das in Fig. 2 u. 3 rechts- oder linksstehende a durch d substituiert wird, denn beide Formeln sind in keiner Lage zur Deckung zu bringen. Es sind also nur zwei Isomere $Cabcd$ (z. B. CHClBrJ), nicht aber wie die Strukturtheorie annehmen läßt drei Isomere möglich (S. 334).

Solche Verb. können, da sie ein asym. C-Atom* besitzen, den polarisierten Lichtstrahl ablenken, d. h. optisch aktiv sein, u. zwar je nach Anordnung der Gruppen in zwei Arten; verursacht z. B. die Anordnung in Fig. 4 Linksdrehung, so wird die entgegengesetzte Anordnung in Fig. 5 Rechtsdrehung bewirken.

Denkt man sich nämlich an der Bindestelle der Gruppe a stehend, so muß man sich, um von b über c nach d zu gelangen, auf dem durch die drei entspr. Bindestellen gelegten Kreise einmal in Uhrzeigerichtung (Fig. 4), das andere Mal aber entgegengesetzt bewegen (Fig. 5).

Neben der linksdrehenden oder l-Modif. u. der rechtsdrehenden oder d-Modif. tritt noch eine inaktive oder r-Modif. auf, welche durch Zusammentritt gleichvieler Mol. der beiden optisch aktiven Isomeren entsteht, wieder in diese spaltbar ist u. keine enantiomorphen Krist. bildet. (Ableitung der Buchstaben d-, l-, r-, s. S. 336).

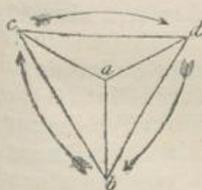


Fig. 4.

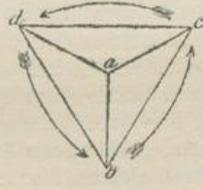
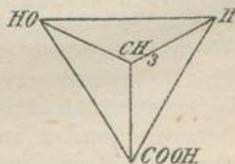


Fig. 5.



a-Milchsäure.

Milchsäure von der Strukturformel $\text{CH}_3\text{HC(OH)COOH}$ ist in den vorstehenden drei Stereoisomeren bekannt, bei denen der versch. Aufbau der Mol. der beiden opt. aktiven Isomeren durch Vertauschung der Stellung von H u. OH in vorstehender Konfigurationsformel zum Ausdruck gelangt.

*) Asym. C-Atome sind stets durch fetten oder kursiven Druck hervorgehoben.

Asymmetrische Konfigurationsformeln wie Fig. 4 u. 5, Fig. 9 u. 10, verhalten sich zueinander wie Gegenstand u. Spiegelbild, u. die entspr. beiden opt. akt. Modif. treten auch in zwei Kristallformen auf, die sich wie Bild- u. Spiegelbild verhalten u. enantiomorphe Krist. heißen (s. diese), weshalb man diese Stereoisomerie auch optische oder Spiegelbildisomerie nennt.

2. Stereoisomerien bei gesätt. Verb. mit mehreren asym. C-Atomen.

Solche Verb. können außer optisch, auch in anderen physik. Eigensch., mitunter sogar in geringem Grade chem. verschieden sein; sind die Stereoisomeren keine opt. Antipoden, so haben sie versch. chem. u. physik. Eigensch., z. B. *d*-Weinsäure u. *i*-Weinsäure, *d*-Glukose u. *d*-Galaktose.

Um bei dieser Konfiguration in jedem Falle die Anzahl der möglichen Isomeren zu bestimmen, muß angenommen werden, daß die an ihren Endpunkten verbundenen Tetraeder sich fortwährend um die ihnen gemeinsame Achse in der gleichen oder entgegengesetzten Richtung drehen (rotieren), eine Annahme, welche den Anschauungen, daß eine Bewegung der Atome in der Mol. vorhanden sei, entspricht.

Z. B. müßten in einer Mol. mit zwei C-Atomen auch ohne Asymmetrie derselben, z. B. für $C_2 a_4 b_2$, drei Isomere möglich sein (Fig. 6, 7, 8), was aber der Erfahrung widerspricht; nimmt man aber an, daß die beiden C-Tetraeder um ihre Achse drehbar sind, so lassen sich die Konfigurationen Fig. 7 u. 8 durch Drehung in gleiche Lage bringen u. es sind nur zwei Isomeren möglich (Fig. 6 u. 7), was auch der Fall ist.

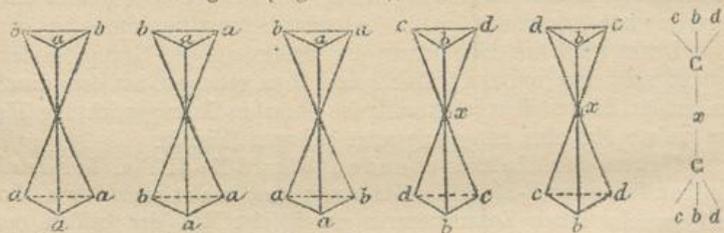


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.

Sind in der Mol. einer Verb. 2 asym. C-Atome u. die mit jedem derselben verbundenen versch. Gruppen gleicher Art (eine sog. sym. oder gleichwertige Mol. bildend), z. B. $dcbC^cC^cbcd$, wie in der Weinsäure, $HOOC(HO)HC^cCH(OH)^cbCOOH$, so gibt es außer der *d*-Modif. (von dextrogyr rechtsdrehend) u. der *l*-Modif. (von laevogyr linksdrehend, Fig. 9 u. 10) u. der aus ihrer Vereinigung hervorgehenden, inaktiven, spaltbaren Modif. (der *r*- oder Racemform) noch eine inakt. nicht spaltbare Modif. (die *i*- oder Mesoform).

Die inaktive, nichtspaltbare Modif. entsteht dadurch, daß in der Mol. die Stellung der Gruppen an dem einen C-Atom eine rechtsdrehende, an dem anderen C-Atom eine linksdrehende ist, wodurch die Drehung des Lichtstrahls, die das eine asym. C-Atom bewirkt, durch die gleichgroße, aber entgegengesetzte Wirkung des anderen asym. C-Atoms aufgehoben wird.

So ist z. B. in Fig. 11 von *x* aus betrachtet die Reihenfolge von *b, c, d* im oberen Tetraeder eine linksdrehende, im unteren Tetraeder eine rechtsdrehende; Fig. 11 zeigt zugleich die vereinfachte Schreibart für Konfigurationsformeln.

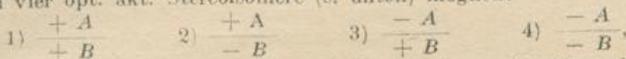
Sind in einer sym. Mol. die asym. C-Atome durch C-Atome getrennt, an denen die beiden vorhandenen Gruppen gleichartig sind, so treten ebenfalls die vorerwähnten vier Stereoisomeren auf, z. B. bei der Dimethylbrenzweinsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ (s. die mittlere Gruppe HCH).

Sind aber in einer sym. Mol. die asym. C-Atome durch C-Atome getrennt, an denen die beiden vorhandenen Gruppen ungleichartig sind, so verhalten sich auch diese C-Atome wie asym. C-Atome u. heißen daher pseudo-asym. C-Atome (s. unten die mittleren Gruppen HC(OH) im Pentil).

Sind in einer Mol. 3 asym. C-Atome, u. die versch. Gruppen an denselben gleicher Art, wie im Pentil $\text{HO} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, so gibt es außer den zwei opt. akt. Modif. u. deren Razemform noch zwei opt. inakt. nichtspaltbare Modif.

Sind in einer Mol. 4 asym. C-Atome vorhanden (u. die Gruppen an denselben gleicher Art), so sind je 4 entgegengesetzt optisch aktive Modif. u. deren 4 Razemformen, sowie 2 inakt., nichtspaltbare Modif., also im ganzen 14 Stereoisomere möglich, z. B. im Hexit $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Sind in einer Mol. 2 asym. C-Atome u. die Gruppen an denselben ganz oder teilweise verschieden, so entsteht eine asym. oder ungleichwertige Mol., wie in den Tetrosen $\text{OHC} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, u. sind vier opt. akt. Stereoisomere (s. unten) möglich:



wobei A u. B die beiden Tetraeder u. + die Anordnung der Atome in rechtsdrehender Stellung, — die in linksdrehender Stellung bezeichnen.

Alle Stereoisomeren mit asym. Mol. sind opt. aktiv, da bei Gegenwart versch. Gruppen an den asym. C-Atomen eine etwaige entgegengesetzte Anordnung der Gruppen die Drehung des Lichtstrahls in der Mol. nicht vollkommen aufheben kann.

Hingegen können sich die entgegengesetzt opt. akt. Modif. zu inakt. spaltbaren Modif. vereinigen, z. B. 1 u. 4 oder 2 u. 3, nicht aber 1 u. 2 oder 2 u. 4.

Sind in einer asym. Mol. 3 asym. C-Atome enthalten, so sind 8 Stereoisomere möglich, z. B. für Aldopentosen, $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{CHO}$.

Sind in einer asym. Mol. 4 asym. C-Atome vorhanden, so sind 16 Stereoisomere möglich, z. B. für Aldoheptosen, $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CHO}$.

Für jede Verb. mit n asym. C-Atomen in einer asym. Mol. gibt es 2^n Stereoisomere, also z. B. bei 4 asym. C-Atomen $2^4 = 16$.

3. Stereoisomerien bei unges. C-Verbindungen.

In Verb. mit zwei Valenzen verketteten C-Atomen sind die diesen C-Atomen entspr. Tetraeder mit zwei Eckpunkten, also mit einer Kante, aneinander gebunden und daher keine Drehung der beiden Tetraeder um eine gemeinsame Achse möglich (S. 336).

Es ist also auch hier rechts u. links versch., wenn auch anders wie bei mit nur einer Valenz verketteten asym. C-Atomen, u. es ergibt sich, daß wenn an die vier Valenzen des Doppeltetraeders je zwei unter sich gleiche Gruppen gebunden sind, bereits die Möglichkeit von je zwei Stereoisomeren, welche in fast allen physik. u. auch gewissen chem. Eigensch. versch. sind.

Diese Stereoisomerie beruht also hier auf der Nah- oder Fernstellung zweier Gruppen, weshalb sie geometrische Isomerie oder Cis-Trans-Isomerie heißt.

Da hier die an beide C-Atome gebundenen Gruppen in einer Ebene liegen, so ist eine schraubenförmige Anordnung derselben, welche die optische Aktivität bewirkt (s. Lichtdrehung), auch bei etwaiger Asym. der C-Atome nicht möglich.

Der Malein- u. Fumarsäure muß nach der Strukturtheorie die gleiche Formel $\text{HOOC}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ beigelegt werden; bei räumlicher Auffassung erscheint ein versch. Aufbau selbstverständlich, wenn man in der einen Säure die sog. plansymmetrische oder Cis-Form (Fig. 12), in der anderen Säure die sog. axialsymmetrische oder Trans-Form (Fig. 13) annimmt.

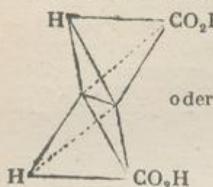


Fig. 12. Maleinsäure.

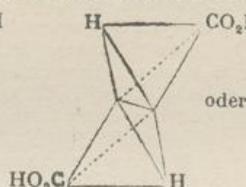
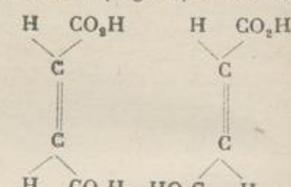


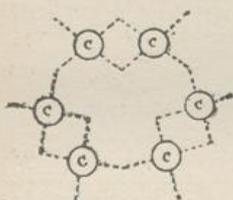
Fig. 13. Fumarsäure.



14. Vereinfachte Schreibart.

4. Stereoisomerien bei Verbindungen mit C-Ringen usw.

Bei Verb. mit C-Ringen, welche die C-Atome abwechselnd in je einer einfachen u. einer Doppelbindung enthalten (s. Figur 16), müssen die an die freie Valenz jedes C-Tetraeders gebundenen Gruppen wie bei den unges. C-Verb. in einer Ebene liegen, so daß optische Aktivität hier nicht auftreten kann, aber auch geometrische Isomerie der unges. Verb. ist ausgeschlossen, da jedes C-Atom nur eine Gruppe binden kann.



15. Benzolringfigur.

Findet an den Ring-C-Atomen eine teilweise oder ganze Aufhebung der Doppelbindungen statt, so können die beiden freien Valenzen der betr. C-Atome in je einer parallelen Ebene oberhalb u. unterhalb der von den Ringatomen gebildeten Ebene liegen u. es wird dann, je nachdem sich die gleichen Gruppen an den beiden Valenzen auf der einen Seite oder auf versch. Seiten der Ringebene befinden, eine geometrische Cis- u. Transisomerie auftreten können (s. oben).

Im Gegensatz zu Verb. mit offener C-Kette kann aber hier neben geometrischer Isomerie auch optische Isomerie auftreten, da die einfach gebundenen C-Atome des Rings mit C-Seitenketten asymmetrisch werden können.

Die Stereochemie läßt ferner über die versch. Neigung der C-Atome zur Ringbildung durch die Baeyersche Spannungstheorie Schlüsse ziehen; die Annahme der Verteilung der Wertigkeiten eines C-Atoms in der Richtung der vier Ecken eines Tetraeders bedingt, daß die sich bindenden C-Atome keine gerade Linie bilden, sondern sich mit wachsender Anzahl immer mehr der Ringform nähern, die bei 5–7 C-Atomen erreicht wird (s. Fig. 15). Bilden weniger wie 5 C-Atome einen Ring, so wird mit Abnahme der C-Atome der Winkel, welchen die Valenzen miteinander bilden, immer kleiner u. dementspr. die Spannung der C-Atome in der Mol. immer größer, so daß dementspr. mit Abnahme der C-Atome im Ring derselbe immer unbeständiger wird.

Verb. mit einem dreiwert. ges. asym. N-Atom treten nicht opt. aktiv auf, folglich liegen hier die Valenzen des N-Atoms in einer Ebene (S. 334).

Hingegen treten Stereoisomerien auf bei Verb. mit einem asym. fünfwertigen N-Atom, z. B. bei $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OH})$, sowie bei Isodiazo-verb. u. Oximen mit versch. Atomgruppen, in welchen ein dreiwert. N-Atom mit zwei Valenzen an ein C-Atom oder an ein anderes dreiwert. N-Atom gebunden ist; letztere Stereoisomerien lassen sich wie die der Verb. mit Doppelbindung der C-Atome nur durch versch. gegenseitige Lage der gebundenen Gruppen erklären, sind also geometrische.

Man denkt sich in letzteren Verb. die drei N-Valenzen nach drei Ecken eines Tetraeders gerichtet, so daß das N-Atom selbst an der vierten Ecke steht, u. unterscheidet solche Isomerien als Syn- u. Antiformen.

Die Elemente S, Se, Si, Sn können mit 4 versch. org. Atomgruppen ebenfalls asym. Mol. bilden, welche optisch aktiv sind (S. 93).

Gewisse isomere anorg. komplexe Verb. ohne asym. Atome lassen sich ebenfalls nur als Stereoisomere auffassen, in denen die sechs Valenzen eines Zentralatoms die Richtung der Ecken eines Oktaeders haben (S. 33).

Auch opt. akt. isomere zykl. Verb. ohne asym. C-Atome sind bekannt; hier kommt diese Isomerie durch den asym. Bau der ganzen Mol. zustande.

5. Darst., Trennung, Umwandlung stereoisom. C-Verb.

Opt. akt. C-Verb. erhält man nur aus Naturprodukten oder aus anderen bereits opt. akt. Verb.; synth. aus inakt. Verb. hergestellte Verb. mit asym. C-Atomen sind stets opt. inaktiv, aber meist in die beiden akt. Modif. zerlegbar.

Da aber die beiden akt. Modif. in ihren physik. u. chem. Eigensch. fast vollkommen übereinstimmen, so müssen zur Spaltung der razem. Modif. in ihre Komponenten besondere Methoden dienen.

Die Zerlegung opt. inakt. spaltbarer Modif. erfolgt:

1. Mit gewissen Schimmel- u. Spaltpilzen, welche die eine Modif. aufbrauchen, die andere zurücklassen; bei Anw. versch. Pilze kann man so die d- oder l-Modif. erhalten.

2. Durch Zusatz von (namentlich opt. akt.) Säuren oder Basen, die mit den zu spaltenden Basen oder Säuren Salze von versch. Löslichkeit bilden; z. B. wird inakt. synth. Coniin durch d-Weinsäure in d- u. l-weinsaur. Coniin gespalten, die man durch frakt. Krist. trennen kann.

3. Zuweilen gelingt Zerlegung durch best. Enzyme oder durch frakt. Krist. bei best. Temp., bzw. unter Zusatz einer Spur der entspr. d- oder l-Modif. (S. 75).

4. Sind razem. Modif. keine Verb. der beiden akt. Modif. (nach Art der Doppelsalze, S. 32), sondern Gemenge derselben (sog. Konglomerate), so lassen sie sich, infolge ihrer Enantiomorphie (S. 336), durch Ausschütten trennen u. razem. Verb. lassen sich zuweilen in Verb. überführen, welche unterhalb best. Temp. in den beiden akt. Modif. u. dementspr. in den beiden enantiotropen Kristallformen auftreten (s. Weinsäure).

Die Trennung inakt. Modif. von opt. akt. Modif., sowie die Trennung geometrisch isomerer Verb. ist häufig mit chem. oder physik. Methoden durchführbar (s. Milchsäure, Weinsäure u. S. 337, 3).

Die Umwandlung vieler opt. akt. Verb. in ihre entgegengesetzt opt. akt. Modif. gelingt durch Substitution, wobei man über Zwischenverb. zu einer Endverb. von derselben Zusammensetzung, wie sie die Anfangsverb. hatte, gelangt, deren opt. Aktivität aber jetzt entgegengesetzt ist (Waldensche Umlagerungen, S. 350); auch Säuren oder Basen können mitunter die Umwandlung bewirken.

Die Umwandlung opt. akt. Modif. in ihre spaltbare inakt. Modif. erfolgt durch Mischen der Lös. der beiden opt. akt. Modif. u. Abdampfen zur Krist.; viele akt. Modif. gehen beim Ueberhitzen mit W., zuweilen aber schon beim Aufbewahren in die inakt. Modif. über; auch die opt. inakt. nichtspaltbare Modif. entsteht zuweilen bei diesen Methoden.

Bestimmung der Zusammensetzung, der Molekel- u. Konstitutionsformel.

Die Aufstellung der Molekel- u. Konstitutionsformel (S. 26 u. 30) für eine org. Verb. erfolgt, nachdem deren Reinheit u. ihre qual. u. quant. Zusammensetzung festgestellt wurde, nach denselben Methoden wie für eine anorg. Verb. (S. 146); außer der Konstitutionsformel ist auch noch oft die Konfigurationsformel (S. 334) zu erforschen.

1. Qualitative Analyse.

Bei der qual. Analyse org. Verb. sind, im Gegensatz zu derjenigen anorg. Verb., die Elemente meist nicht in der Form best. Ionen nachzuweisen,

sondern erst nach Zerstörung der betr. org. Substanz; da es sich bei der Analyse einer zur erstmaligen Untersuchung gelangenden org. Verb. vor allem um qualit. u. quant. Feststellung der dieselbe bildenden Elemente handelt, so heißt diese Analyse auch **Elementaranalyse**.

Wesentlich einfacher ist die qual. Analyse, d. h. die Wiedererkennung, einer bekannten org. Verb., da hierzu der Nachweis einiger ihrer spezif. Eigensch. genügt (s. Stoffgesetz S. 43); liegen Stoffmenge oder Lös. vor, so sucht man dieselben vor der eigentlichen Analyse durch physik. Methoden nach S. 46 in die einzelnen Stoffe zu zerlegen.

Kohlenstoff läßt sich bei den meisten org. Verb. dadurch erkennen, daß sie beim Erhitzen unter Luftabschluß Kohle abscheiden.

Am sichersten ist der C-Gehalt zu erkennen, wenn man die Verb. mit Cuprioxyd (S. 272) glüht, oder, falls sie flüchtig ist, ihren Dampf über glühendes, in einer Glasröhre befindliches Cuprioxyd leitet; hierbei verbrennt der C mit dem O des Cuprioxys zu CO_2 , welches durch Einleiten in Kalkwasser erkennbar ist (S. 232₂).

Wasserstoff wird durch Glühen der wasserfreien Verb. mit Cuprioxyd in einer Glasröhre nachgewiesen, wobei er zu W. verbrennt, welches sich in dem kälteren Teile der Röhre verdichtet.

Stickstoff führt man durch Glühen der Verb. mit Kalium in Kaliumcyanid (KCN) über, welches dann in W. gelöst u. als Berlinerblau nachgewiesen wird (Laseignesche Methode, s. Cyanverb.).

Viele N-Verb. erkennt man auch an der Entwicklung von NH_3 beim Glühen mit dabei nicht (wie NaOH) schmelzendem Natrium-Calciumhydroxyd (S. 351).

Der Sauerstoff dieser Hydroxyde oxydiert den Kohlenstoff zu CO_2 , welches in Natrium-Calciumcarbonat übergeht, während der H sich mit dem N zu Ammoniak vereinigt; z. B. $\text{NCOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_2 + \text{NH}_3$.

Manche Stickstoffverb., z. B. Diazoverb., zerfallen beim Erhitzen unter Abgabe gasförmigen Stickstoffs; es muß dann der N-Nachweis wie bei der quant. N-Best. nach Dumas (S. 341) ausgeführt werden.

Sauerstoff ist direkt schwer nachweisbar, weshalb man ihn indirekt bei der quantitat. Analyse ermittelt (S. 340).

Phosphor u. Schwefel werden durch Glühen der Verb. mit Soda u. Alkalinitrat oder mit Alkaliperoxyd zu Salzen der Phosphor- bzw. Schwefelsäure oxydiert, u. als solche in der wäss. Lös. der Salze nachgewiesen (S. 213₁ u. S. 178₁).

Bei flüchtigen Substanzen erfolgt die Oxydation in zugeschmolzenen Glasröhren (Carius'sche Methode) durch Erhitzen mit rauchender HNO_3 .

Halogene werden beim Glühen der Verb. mit Calciumoxyd oder Natriumperoxyd (bei flüchtigen Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren) in Halogenecalcium oder Halogennatrium übergeführt u. lassen sich dann in deren wäss. Lös. nachweisen (S. 183₂, 187₁, 189₁).

Beim Erhitzen mit Cuprioxyd am Platindraht färben org. Halogenverb. eine nicht leuchtende Flamme blau oder grün.

Beim Erhitzen org. Halogenverb. mit rauchender HNO_3 + Silbernitrat in zugeschmolzenen Glasröhren entsteht unter Zerstörung der org. Substanz unlösl. Halogensilber (s. oben).

Andere Elemente sucht man, sofern sie nicht flüchtig sind, in

dem nach dem Verbrennen org. Verb. bleibenden Rückstände (der Asche) auf, falls sie flüchtig sind, in der beim Kochen mit konz. H_2SO_4 schließlich entstehenden, farblosen Flüssigkeit (s. unten, N-Best. nach Kjeldahl).

Die Feststellung der Verbindungsform, in welcher die betr. Elemente in einer org. Verb. vorhanden sind, erfordert spezielle Methoden, die bei der Ermittlung der Konstitutionsformel betrachtet werden.

2. Quantitative Analyse.

Best. des Kohlenstoffs u. Wasserstoffs. Man bringt die gewogene Substanz mit Cuprioxyd in ein Rohr von schwer schmelzbarem Kaliglas, an dessen offener Seite sich eine mit Calciumchlorid gefüllte Vorlage, u. an dieser eine mit Alkalilauge gefüllte Vorlage befindet.

Hierauf wird geglüht, wobei C zu CO_2 u. H zu H_2O verbrennt; H_2O verdampft u. bleibt im Calciumchlorid, während CO_2 erst von der Alkalilauge gebunden wird; aus der Gewichtszunahme beider Vorlagen erfährt man die Gewichte des gebildeten CO_2 u. H_2O , aus welchen man berechnet, wieviel C u. H die angewandte Menge der Substanz enthält (S. 342).

Best. des Stickstoffs als Ammoniak nach Will-Varrentrapp. Man bringt die gewogene Substanz, mit Natrium-Calciumhydroxyd (Natronkalk) in ein Rohr von Kaliglas, dessen offene Seite eine mit HCl gefüllte Vorlage abschließt. Hierauf glüht man, wobei die entstehenden Gase durch die HCl streichen, welche NH_3 bindet (Prozeß S. 340).

Das so erhaltene Ammoniumchlorid wird mit Platinchlorid als das aus dem vorhandenen N gebildete Ammoniumchloroplatinat $(NH_4)_2PtCl_6$ (S. 255₂) gefällt, welches man trocknet, wiegt u. den darin enthaltenen N berechnet aus: $(NH_4)_2PtCl_6: 2N =$ gefundene Menge: x . Oder man bringt in die Vorlage eine best. Menge titrierter HCl u. stellt nach der Verbrennung durch Titration fest, wieviel der HCl durch NH_3 neutralisiert wurde (S. 49).

Best. des Stickstoffs als Ammoniak nach Kjeldahl. Man kocht die gewogene Substanz mit konz. H_2SO_4 u. geringen Mengen gewisser Metalloxyde, welche als Katalysatoren die Oxydation beschleunigen, bis eine klare Lös. entsteht; hierdurch geht aller N in NH_3 über, welches dann als Ammoniumsulfat vorhanden ist; aus diesem wird das NH_3 durch Dest. mit Alkalilauge ausgetrieben u. wie vorstehend bestimmt.

Best. des Stickstoffs in Gasform nach Dumas. Viele künstl. dargestellte, org. Verb. enthalten N als NO , NO_2 , NO_3 , $N-N$ usw.; so gebundener N wird beim Erhitzen mit Natrium-Calciumhydroxyd oder H_2SO_4 nicht ganz in NH_3 übergeführt, weshalb man solche Verb. nach dieser für alle N-haltigen Verb. anwendbaren Methode analysiert.

Man glüht die gewogene Verb. mit Cuprioxyd gemischt in einem mit CO_2 gefüllten Kaliglasrohr (Verbrennungsrohr), dessen vorderer Teil Kupfer enthält, u. leitet die entweichenden Gase, welche aus CO_2 , H_2O , N bestehen, in eine graduierte, mit Alkalilauge gefüllte Röhre u. treibt nach beendeter Verbrennung die noch im Verbrennungsrohr vorhandenen Gase durch Einleiten von CO_2 ebenfalls in die graduierte Röhre.

Indem die Gase über das glühende Kupfer streichen, werden etwa vorhandene Oxyde des Stickstoffs zerlegt in O, welcher sich mit dem Kupfer

verbindet, u. in N; mitentstandenes CO_2 u. H_2O werden von der Alkalilauge absorbiert, so daß das erhaltene Gasvolum nur aus N besteht.

Die erhaltenen ccm Stickstoff (V) rechnet man unter Berücksichtigung von deren Temp. (T), des Luftdruckes (B) u. der Tension der Alkalilauge (W) nach der Formel S. 67 auf ccm bei 0° u. 760 mm Druck um u. erhält durch Multiplikation der ccm mit 0,00125 das Gewicht des in der analysierten Substanzmenge enthaltenen N, denn 1000 ccm N wiegen 1,25 g bei 0° u. 760 mm.

Best. des Phosphors, Schwefels u. der Halogene geschieht, indem man den aus einer gewogenen Menge der betr. org. Verb. erhaltenen Glührückstand (s. qualit. Analyse S. 340) in HNO_3 löst, aus der Lös. die Phosphate, Sulfate oder Halide als unl. Salze abscheidet u. aus dem Gewicht dieser getrockneten Salze das Gewicht der betr. Elemente berechnet.

Best. des Sauerstoffs. Dieselbe erfolgt, wegen der schwierigen direkten Best., indem man alle anderen Bestandteile quant. feststellt u. das Gesamtgewicht derselben vom Gewichte der analysierten Substanz abzieht (s. unten).

Berechnung der Analyse. Um die Ergebnisse versch. Analysen besser vergleichen zu können, berechnet man die bei der Analyse einer best. Menge der betr. Verb. gefundenen Zahlen auf 100 Gewichtsteile der Verb., wobei das an 100 Fehlende das Gewicht des vorhandenen O ist.

Teilt man diese Prozentzahlen durch die Atomgew. der betr. Elemente, so erhält man eine einfache Formel, welche nur angibt, in welchem Verhältnis die Atome der einzelnen Elemente in der Verb. vorhanden sind.

Z. B. ergab die qual. Analyse der Essigsäure nur einen Gehalt von C u. H; die quant. Analyse von 0,395 g Essigsäure ergab 0,5793 g CO_2 u. 0,2349 g H_2O , woraus sich der Gehalt an C u. H folgendermaßen berechnet:
 $\text{CO}_2 : \text{C} = \text{Gefundenes } \text{CO}_2 : \text{C} \text{ oder } 44 : 12 = 0,5793 \text{ g} : x \text{ g} \text{ (} x = 0,158 \text{ g C.)}$
 $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = \text{Gefundenes } \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 \text{ oder } 18,02 : 2,02 = 0,2349 \text{ g} : x \text{ g} \text{ (} x = 0,0263 \text{ g H.)}$

In Prozenten berechnet sich die Zusammensetzung der Essigsäure
 0,395 g Essigsäure : 0,1580 g C = 100 : x. (x = 40)
 0,395 g " : 0,0263 g H = 100 : x. (x = 6,6).

Die Differenz von $100 - (40 + 6,6) = 53,4$ g muß, da kein anderes Element gefunden wurde, das Gewicht von vorhandenem Sauerstoff sein.

100 g Essigsäure bestehen demnach aus C = 40,0 g, H = 6,6 g, O = 53,4 g. Dividiert man diese Prozentzahlen durch die Atomgew. der betr. Elemente $40/12 = 3,3$ C, $6,6/1,0 = 6,6$ H, $53,4/16 = 3,3$ O, so erhält man Quotienten, die zueinander im Verhältnis ihrer Atomgew. stehen, denn 12 C: 1 Atom C = 40 C: x (= 3,3); die gefundenen Quotienten für Essigsäure verhalten sich also zueinander wie 3,3: 6,6: 3,3 oder (da Atome nicht in Bruchteilen vorhanden sein können, setzt man die kleinste Zahl = 1) wie 1: 2: 1, u. hieraus ergibt sich für Essigsäure nach der Analyse die einfachste Formel $\text{CH}_2\text{O} = 30$.

C-reiche homologe K. W. geben bei d. Analyse so annähernde Resultate, daß nur aus ihren Bildungsweisen, Schmelzpunkten usw. ihre Unterscheidung möglich ist; z. B. berechnet sich sowohl für $\text{C}_{22}\text{H}_{44}$ als auch für $\text{C}_{23}\text{H}_{46}$ ein C-Gehalt von 85,71 Proz.

3. Bestimmung der Molekelformel.

Das Mol.-Gew. einer Verb. kann der aus der chem. Analyse der Verb. berechneten Formel entsprechen, kann aber auch ein ganzes Vielfaches der berechneten Formel sein, weshalb der chem. Analyse die Best. der Mol.-Formel (des Mol.-Gew.) folgen muß, welche entweder nach den S. 14 betrachteten physik. oder den nachstehend erwähnten chem. Methoden erfolgt.

Ist das Mol.-Gew. einer Verb. weder mit physik. noch mit chem. Methoden festzustellen, so muß man sich mit der durch die chem. Analyse wie vorerwähnt gefundenen Formel begnügen.

Für Essigsäure wurde z. B. vorstehend als einfachste Formel $\text{CH}_2\text{O} = 30$ festgestellt; da man aber mehrere Verb. von ganz versch. Eigensch. kennt,

welchen gleichfalls durch die Elementaranalyse die einfachste Formel CH_2O zukommt, so ist es wahrscheinlich, daß deren Mol.-Gew. versch. sind.

Nach dem spezif. Gewicht ihres Gases, sowie nach ihrem osmot. Druck usw., kommt der Essigsäure das Mol.-Gew. 60, also die Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ zu (S. 19 u. 20), es muß daher die durch die Analyse gefundene einfachste Formel $\text{CH}_2\text{O} = 30$ verdoppelt werden.

Vor Feststellung der Mol.-Formel ist zu berücksichtigen, ob die durch die Analyse gefundene einfachste Formel dem Gesetz der paaren Atomzahlen entspricht, welches besagt, daß in der Mol. jeder C-Verb. die Summe der ungeradwert. Atome (z. B. der einwert. u. dreiwert., wie H, Cl, Br, J u. N, P, As) eine gerade Zahl beträgt; dieses Gesetz beruht auf der Eigensch. des Kohlenstoffs in seinen Verb. nur geradwertig aufzutreten.

Z. B. ist in der Cyanursäure, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$, die Summe der N- u. H-Atome = 6; hätte die Formel $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$ ergeben, so wäre die Analyse falsch, denn die Summe der ungeradwertigen Elemente wäre = 5, also ungerad.

a. Chem. Methoden der Mol.-Gew.-Bestimmung.

Ist die Verb. eine Säure, so kann man, nach Feststellung ihrer Wertigkeit, durch Analyse ihrer Salze das Mol.-Gew. bestimmen, wobei man meistens Silbersalze wählt, welche beim Glühen Silbermetall hinterlassen, das man wiegt u. aus seinem Gew. das Mol.-Gew. der Säure berechnet.

Z. B. ist Essigsäure, welche nach der Analyse die Formel CH_2O oder ein Vielfaches davon haben kann (S. 342), eine einbas. Säure u. ist daher in einer Mol. nur 1 Atom H durch 1 Atom eines einwert. Metalles ersetzbar; stellt man nun durch die Analyse fest, wieviel Essigsäure an 1 Atom Silber gebunden ist, so hat man das Mol.-Gew. der Essigsäure minus 1 Atom H.

100 T. essigsäures Silber hinterlassen 64,68 T. Silber, verlieren also 35,32 T., der mit einem Atom Silber (108 T.) verbundene Essigsäurerest beträgt daher 59 T., denn $64,68 (\text{Silber}) : 35,32 = 108 (\text{Atomgew. des Silbers}) : x (= 59)$.

Da nun in der Essigsäure 1 Atom H durch 1 Atom Ag ersetzt ist, so ist ihr Mol.-Gew. $59 + 1 = 60$, entspr. der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; die Formel kann nicht CH_2O sein, da sonst das Mol.-Gew. = 30 sein müßte, ferner nicht $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3$, da dann das Silbersalz $1\frac{1}{2}$ Atome Silber enthalten müßte; die Formeln $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ usw. wären nur möglich, wenn die Essigsäure zwei-, drei- usw. bas. wäre.

Ist die Verb. eine Base, so kann man, nach Feststellung ihrer Wertigkeit, ebenfalls durch Analyse ihrer Salze das Mol.-Gew. feststellen; z. B. verbinden sich alle org. Basen, wie NH_3 , durch Addition mit Säuren zu Salzen; verwendet man zur Salzbild. HCl, so entspricht bei einsäurigen Basen die an ein Mol. HCl, bei zweisäurigen Basen die an zwei Mol. HCl gebundene Gewichtsmenge, dem Mol.-Gew. der Base.

Meist verwendet man zur Analyse, statt der Verb. der Basen mit HCl, ihre platinchlorwasserstoffsäuren Salze, welche der entspr. Verb. des Ammoniums, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, analog zusammengesetzt sind, da diese leicht rein u. meistens ohne Kristallw. krist. u. beim Glühen Platin hinterlassen, das man direkt wiegen u. aus seiner Gewichtsmenge das Mol.-Gew. der Base ebenso berechnen kann, wie aus dem gefundenen Silber das Mol.-Gew. der Säure.

Ist die Verb. indifferent, so läßt sich ihr Mol.-Gew. häufig doch durch Herstellung einfacher Substitutionsprodukte erforschen oder indem man die Mengenverhältnisse einfacherer Verb. von bekannten Mol.-Gew. feststellt, welche sich aus der betr. Verb. abspalten lassen.

Bei wasserstoffhaltigen Verb. kann man meist ein H-Atom durch ein Halogenatom ersetzen u. das entstandene Substitutionsprodukt analysieren; z. B. hat Naphthalin nach der Analyse die Molekularformel C_{10}H_8 oder ein Vielfaches davon; die Analyse des Bromnaphthalins zeigt, daß 1 Atom H erst in C_{10}H_7 durch ein Br-Atom ersetzt wird; die Formeln $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ usw. sind ausgeschlossen, weil keine Verb. des Naphthalins bekannt sind, in denen $\frac{1}{16}$ $\frac{1}{24}$ usw. des vorh. Wasserstoffs durch Halogene ersetzbar ist.

4. Bestimmung der Konstitutionsformel

Die Erforschung der Konstitution der C-Verb. ist trotz der Mannig-

faltigkeit derselben leichter, wie die anderer Verb., da der Kohlenstoff fast ausschließlich vierwertig auftritt u. in vielen Richtungen ein regelmäßigeres Verhalten zeigt, wie die anderen Elemente, so daß es gelungen ist, für die Mehrzahl der C-Verb. wohl begründete Konstitutionsformeln aufzustellen u. so die künstliche Darst. von für den Menschen wichtigen Verb. (Arznei-, Farb- u. Riechstoffen), sowie von teuren Naturprodukten billig anzubahnen.

Zur Aufstellung der Konstitutionsformeln für org. Verb. sucht man gew. die komplizierteren Verb. in einfachere bekannter Konstitution zu zerlegen (analytische Methoden) oder aus einfacheren Verb. bekannter Konstitution schrittweise kompliziertere herzustellen (synthetische Methoden), jedoch gestatten auch manche spezielle chem. u. spezielle u. allgem. physik. Eigensch. org. Verb. Schlüsse auf deren Konstit. zu ziehen, denn der chem. u. physik. Charakter einer Verb. ist ja eine Funktion ihrer Molekularkonstitution.

Bei Aufstellung einer Konstitutionsformel nimmt man an, daß die gleichen Atomgruppen, welche bei der Spaltung einer Verb. auftreten, auch in dieser vorhanden waren u. daß Atomgruppen, welche zum Aufbau einer Verb. dienen, auch in dieser bestehen bleiben (S. 349₂).

Analytische Methoden bezwecken bei C-Verb. die Zerlegung derselben in mehrere C-ärmere Verb. oder Umwandlung in eine Verb. von gleichem C-Gehalt, deren Konstit. man kennt. Auf Grund so erhaltener, versch., sich gegenseitig ergänzender Resultate kann man dann für isomere Verb. unter den für sie rechnerisch feststellbaren möglichen Atomverketungen die entscheidende Auswahl treffen.

Synthetische Methoden bezwecken bei C-Verb. den stufenweisen Aufbau komplizierterer Verb. aus einfacheren bekannter Konstit.

Physikalische Methoden können dazu dienen, aus den bei Verb. bekannter Konstit. gefundenen physik. Eigensch. Schlüsse auf die Konstit. von Verb. zu ziehen, welche die gleichen Werte der gleichen physik. Eigensch. zeigen (s. Beziehungen zwischen chem. Konstit. u. Eigensch. org. Verb.). Erforschung der Konstit. mit Röntgenstrahlen s. S. 61.

a. Analytische Methoden.

Oxydationsprodukte vieler C-Verb. lassen auf deren Konstitution schließen; z. B. enthalten alle Alkohole, die oxydiert zuerst Aldehyde u. dann Säuren mit gleichem C-Gehalt liefern, die Gruppe CH_2OH . Oxydation greift stets zuerst solche Gruppen an, deren C-Atome bereits an O-Atome gebunden sind.

Alle Benzolderivate mit einer aliph. Seitenkette geben oxydiert Benzoesäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ oder deren Derivate, mit zwei aliph. Seitenketten die Phthalsäuren $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, usw., so daß man aus der Anzahl der COOH-Gruppen der erhaltenen Säuren (aus deren Basizität) auf die Anzahl der vorhandenen aliph. Seitenketten schließen kann; z. B. gibt Aethylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ oxydiert Benzoesäure, isomeres Dimethylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ aber Phthalsäure.

Reduktionsprodukte der C-Verb. gestatten gleichfalls oft einen Schluß auf deren Konstitution.

Z. B. kann man so Nitroverb. von isomeren Nitritestern unterscheiden, da erstere mit nasz. H Aminverb., letztere Alkohole bilden, z. B. (Nitroäthan) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (Äthylamin), (Äthylnitrit) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO} + 6\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Äthylalkohol).

hieraus ergibt sich, daß bei Nitroverb. die C-Radikale an das N-Atom gebunden sind, bei Nitritestern aber an ein O-Atom.

Primäre Schwefligsäureester bilden mit nasz. H Alkohole, die isomeren Sulfonsäuren aber Mercaptane, z. B.

(Äthylschweflige Säure) $C_2H_5O^-SO^-OH + 6H = 2H_2O + H_2S + C_2H_5^-OH$.
(Äthylsulfonsäure) $C_2H_5^-SO_2^-OH + 6H = 3H_2O + C_2H_5^-SH$ (Äthylmercaptan.),
hieraus ergibt sich, daß bei den Sulfonsäuren die C-Radikale an das S-Atom gebunden sind, bei den primären Schwefligsäureestern aber an ein O-Atom.

Leichte Abspaltbarkeit gewisser Atomgruppen läßt auf die Stellung der sie liefernden Atomkomplexe am gleichen oder an benachbarten C-Atomen in der Mol. schließen; so spalten mehrbas. Säuren mit beiden COOH-Gruppen an einem C-Atom eine Mol. CO_2 ab, z. B. gibt Isobernsteinsäure: $CH_3^-CH \begin{matrix} COOH \\ < \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + CH_3^-CH_2^-COOH$, Pro-

plionsäure; zykl. Orthoverb. geben durch H_2O -Abspaltung innere Anhydride.

Abspaltungsprodukte lassen gleichfalls oft auf die Konstit. schließen; z. B. liefert Essigsäure mit Ätzkalk erhitzt Sumpfgas: $C_2H_4O_2 + CaO = CaCO_3 + CH_4$, Benzoesäure mit Ätzkalk erhitzt Benzol: $C_7H_6O_2 + CaO = CaCO_3 + C_6H_6$; hieraus folgt, daß sich Benzoesäure zum Benzol verhält wie Essigsäure zum Sumpfgas u. daß beide Säuren COOH-Gruppen enthalten, also die Konstitution CH_3^-COOH u. $C_6H_5^-COOH$ haben müssen.

b. Synthetische Methoden.

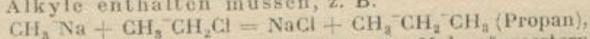
Die meisten Synthesen zur Feststellung der Konstitution erfolgen durch Ersatz von Atomen oder Atomgruppen in einer Mol. durch kompliziertere Atomgruppen; hierbei muß aber die Annahme zutreffen, daß eintretende Atome oder Atomgruppen die gleiche Stellung in der Mol. einnehmen wie austretende, sowie daß die Atomverkettung in der eingeführten Atomgruppe keine Veränderung erleidet (s. Umlagerungen S. 350).

Im Äthylchlorid, $CH_3^-CH_2^-Cl$, dessen Struktur eindeutig ist, wird das Chlor leicht durch ^-OH substituiert u. es entsteht Äthylalkohol, C_2H_5O , der mit HCl wieder $C_2H_5^-Cl$ gibt, man nimmt daher auch im Äthylalkohol die im Äthylchlorid vorhandene Atomgruppe $C_2H_5^-$ an, u. hieraus ergibt sich die Anwesenheit einer HO-Gruppe u. seine Konstitution $C_2H_5^-OH$.

Die leichte Ersetzbarkeit von nur einem H-Atom in C_2H_5O durch Metalle oder Atomgruppen bestätigt die von den anderen 5 H-Atomen abweichende Verkettung dieses einen H-Atoms u. schließt die zweite mögliche Konstitution $H_3C^-O^-CH_3$ für Äthylalkohol aus.

Läßt man CO_2 auf Metallalkylverb. einwirken, so entsteht das Salz einer um 1 C-Atom reicheren Säure, z. B. $CH_3^-Na + CO_2 = CH_3^-COONa$ (Essigsäures Natrium), woraus man auf die Anwesenheit von $COONa$ -Gruppen in den betr. Salzen u. von COOH-Gruppen in den betr. Säuren schließt.

Metallalkyle geben mit Halogenalkylen K.W., welche die entspr. Alkyle enthalten müssen, z. B.

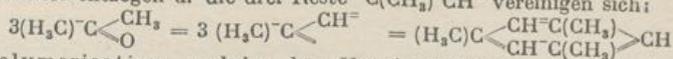


Synthesen mit β -Ketonsäureestern u. Malonsäureestern gestatten vielfach Schlüsse auf die Konstitution der erhaltenen Verb.

Kondensation ist eine für die Konstitutionsbest. wichtige Synthese; dieselbe beruht auf dem Zusammentreten zweier oder mehrerer Mol. gleichartiger oder ungleichartiger C-Verb. zu einem einzigen Mol. durch Verknüpfung von C-Atomen, meist unter Austritt von einfachen Atomgruppen (z. B. von H_2O , HCl, NH_3 , CO_2), wobei die Komponenten aus der neuen Mol. nicht wieder oder nur schwierig abgeschieden werden können.

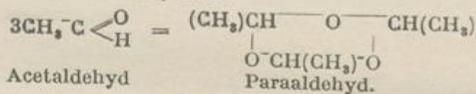
Kondensation findet namentlich leicht bei den Aldehyden und Ketonen statt und kann schon durch direktes Aufeinanderwirken zweier Substanzen erfolgen, meistens wird sie aber durch die Anwesenheit bestimmter Stoffe unterstützt, so namentlich durch Aluminiumchlorid, Kaliumbisulfat, wasserfreies Natriumacetat, Natriumhydroxyd, Salzsäure, Schwefelsäure, Zinkchlorid usw.

Daß z. B. das zyklische Mesitylen $C_6H_2(CH_3)_3$ eine symmetrische Struktur besitzt, d. h. die Methylgruppen die Stellung 1:3:5 haben, ergibt sich aus der Bildung des Mesitylens durch Kondensation von 3 Mol. Aceton; erhitzt man nämlich Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, mit Schwefelsäure, so werden ihm O nebst H_2 als Wasser entzogen u. die drei Reste $\cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot$ vereinigen sich:



Polymerisation, welche der Kondensation nahe steht, ist ebenfalls für die Konstitutionsbest. von Bedeutung; dieselbe beruht auf dem Zusammentreten mehrerer gleichartiger Mol. einer C-Verb. zu einer komplizierteren Mol., ohne Austritt von Atomgruppen, wobei die ursprüngliche Verb. aus der neuen Mol. meist leicht wieder abgespalten werden kann.

Polymerisation findet namentlich bei unges. K.W., Aldehyden u. Cyanverb. statt; wenn nämlich in einer Verb. 1 C-Atom ein mehrwertiges Element oder Radikal mit mehr als einer Wertigkeit gebunden enthält, so kann an dieser Stelle eine Lösung bis zur einfachen Bindung stattfinden, worauf die dann freie Wertigkeiten besitzenden Mol. sich aneinanderketten; es findet also hier nicht wie bei der Kondensation ausschließliche Verknüpfung der Molekeln nur durch C-Atome statt; z. B.



c. Spezielle chem. Methoden.

Nachdem man an einfacheren Verb., deren Aufbau eindeutig oder leicht feststellbar ist, den Einfluß, den die Atomgruppierung auf die Eigensch. ausübt, erforscht hat, kann man für kompliziertere Verb., welche die Eigensch. der erforschten Verb. zeigen, dieselben Atomgruppen annehmen.

Man kennt nicht nur das Verhalten von Verb., welche best. Gruppen (z. B. $\cdot OH$, $\cdot NH_2$, $\cdot NH$ usw.) enthalten, sondern auch das von Verb., welche diese Gruppen an best. anderen Atomen oder Gruppen enthalten.

Man kann daher aus dem Verhalten einer Verb. nicht nur feststellen, daß best. Gruppen vorhanden sind, sondern auch wie sie gebunden sind, z. B. ob die HO-Gruppe an C oder N oder O gebunden ist u. ferner ob das C-Atom mit der HO-Gruppe auch noch mit H oder O verbunden ist, d. h. man hat Reaktionen, um die Atomgruppierungen $\cdot CH_2(OH)$, $\cdot CH(OH)$, $\cdot C(OH)$, $\cdot CO(OH)$, $\cdot N(OH)$ festzustellen.

Die Konstitution des Methylalkohols ist eindeutig nur $CH_3 \cdot OH$, die des Äthylalkohols ist $H_3C \cdot CH_2 \cdot OH$ (s. S. 345); diese Verb. sind neutral, bilden Anhydride, Alkoholate, Ester, sowie bei der Oxydation Aldehyde u. Säuren vom gleichen C-Gehalt, so daß man jede Verb., die diese Eigensch. zeigt, als Alkohol betrachtet, welcher die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot OH$ enthält u. daher bei der Oxydation durch Austritt von 2 H-Atomen in Aldehyd mit der charakt. Gruppe $\cdot CH \cdot O$ u. dann in Säure mit der charakt. Gruppe $\cdot C(OH) \cdot O$ übergehen kann.

Es gibt aber auch Alkohole, welche die vorerwähnten Eigenschaften zeigen, mit der Ausnahme, daß sie keine Aldehyde und keine Säuren von gleichem C-Gehalt bilden können, so daß in ihnen die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot OH$ nicht vorhanden sein kann; für solche Alkohole, die sekundären u. tertiären, ergibt sich, daß die $\cdot OH$ -Gruppe als $\cdot CH(OH) \cdot$ oder $\cdot C(OH) \cdot$ vorhanden ist, wobei die übrigen Valenzen dieser Gruppen an C-Atomen gebunden sind, woraus sich weiterhin ergibt, daß sekundäre Alkohole mindestens 3 C-Atome, tertiäre Alkohole mindestens 4 C-Atome enthalten müssen.

Die Konstitution der Ameisensäure ist $H \cdot CO \cdot OH$, der Essigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot OH$ (S. 345); diese Verb. reagieren sauer, bilden Salze, Ester, Anhydride, Amide usw. u. entstehen durch Oxydation der vorerwähnten Alkohole, so daß man jede sich so verhaltende Verb. mit mehreren O-Atomen ebenfalls als Säure betrachten u. in ihr eine oder mehrere $\cdot COOH$ -Gruppen annehmen muß.

Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen (z. B. von H- oder Ozon, S. 350) an unges. Verb. kann die Konstitutionsbest. unterstützen, indem sich zeigt, daß Anlagerung dort in der Mol. erfolgt, wo deren Atome vorher mit mehrfacher gegenseitiger Bindung vorhanden waren.

Schüttelt man unges. Verb. mit Bromwasser, so wird es entfärbt; Tetranitromethan löst sich in ges. K. W. farblos, in unges. u. zykl. K. W. mit gelber Farbe.

Best. d. Ortsisomerien zykl. Verb. s. diese.

5. Bestimmung der Konfigurationsformel.

Die Best. der Konfiguration, d. h. der räumlichen Verteilung der Gruppen*) in der Mol. ist bei den hier in Betracht kommenden stereoisomeren Verb. nicht im absoluten, sondern nur im relativen Sinne möglich, d. h. man kann nur feststellen, ob die einzelnen Gruppen an den versch. asym. C-Atomen im gleichen oder im entgegengesetzten Sinne angeordnet sind.

Stereoisomere Verb. mit einem asym. C-Atom gestatten die Best. der Konfiguration direkt aus den für sie aufstellbaren Formeln, indem für jede der beiden möglichen Isomeren die Atome am asym. C-Atom im entgegengesetzten Sinne angeordnet sein müssen (Fig. 4 u. 5, S. 335).

Stereoisomere Verb. mit 2 asym. C-Atomen, an welche gleiche Gruppen gebunden sind, gestatten die Best. der Konfiguration ebenfalls aus ihrem optischen Verhalten, indem von den drei aufstellbaren Formeln (S. 336) der optisch inakt. Modif. diejenige zukommen muß, in welcher die Gruppen an den beiden asym. C-Atomen in entgegengesetzter Richtung angeordnet sind, während in den beiden optisch akt. Modif. die Gruppen an den beiden asym. C-Atomen in der Mol. in derselben Richtung angeordnet sein müssen, die aber bei beiden Modif. entgegengesetzt sein muß.

Bei stereoisomeren Verb. m. 2 asym. C-Atomen, an die versch. Gruppen gebunden sind, sowie bei Verb., welche mehr wie 2 asym. C-Atome enthalten u. dementspr. in mehr wie 3 Modif. auftreten (s. S. 337) sucht man deren Eigensch. und genetische Beziehungen mit je einer unter den versch. möglichen Konfigurationen in Einklang zu bringen.

Bei unges. Verb. ist die Best. der Konfiguration eine einfache, denn hier handelt es sich um Feststellung der geometrischen Isomerie, welche, im Gegensatz zur Spiegelbildisomerie, eine absolute ist, da sich für jede der Isomerien die ihr eigentümliche Lagerung feststellen läßt.

Weil aber bei geometrisch Isomeren die in ihnen vorhandenen, an der Reaktion nicht beteiligten Atomgruppen bei chem. Eingriffen leicht ebenfalls Änderung im Aufbau erleiden können, so ist die Methode oft begrenzt.

Die Ortsbestimmungen beruhen hier meist auf der Annahme, daß solche Atome u. Atomgruppen, welche innerhalb der Mol. miteinander reagieren, auch in der Mol. räumlich benachbart sind; es werden daher Cis-Isomere (s. S. 337) durch Wasserabspaltung ringförmig verkettete Verb. bilden, während andererseits aus solchen ringförmig verketteten Verb. bei der Spaltung Cis-Isomere entstehen müssen.

Bildung u. Zerlegung organ. Verbindungen.

Während die Mehrzahl anorgan. Verb., wenn sie in Lös. aufeinander wirken, in ihre Ionen gespalten ist (S. 82), ist dies bei organ. Verb., da hier

*) „Gruppe“ bedeutet in diesem Kapitel stets „Atom oder Atomgruppe“.

Elektrolyte die Minderheit bilden, meistens nicht der Fall, weshalb hier die Reaktionen viel langsamer verlaufen u. oft bei Erreichung eines best. Gleichgew. aufhören, so daß die Menge der neugebildeten Verb. oft eine viel geringere ist, als die Theorie voraussehen läßt.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, muß meist bei höherer Temp. gearbeitet werden oder unter Mithilfe von Katalysatoren (S. 112).

Metamorphosen nennt man chem. Änderungen einer organ. Verb., bei denen der C-Gehalt der Verb. ungeändert bleibt; z. B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$.

Anlagerungen erfolgen bei unges. Verb. u. zwar durch Übergang der mehrfachen Bindung von C-Atomen in einfache (S. 330).

Spaltung organ. Verb. kann durch Chemikalien (S. 350), Wärme u. Elektrizität (S. 351 u. S. 352), Enzyme (S. 354) erfolgen, wobei sich die Spaltprodukte oft zu neuen, beständigeren Verb. umlagern.

Viele organ. Verb. werden durch Spaltung natürlicher organ. Verb. hergestellt, z. B. aus fossilen Kohlen u. tierischen Abfallstoffen durch trockne Dest., Hippursäure, bzw. Benzoesäure aus Pferdeharn, Fettsäuren u. Glycerin aus Fetten, Oxalsäure aus Sägespänen, Indigo aus einer Zuckerverb. versch. Pflanzen, Terpene aus äther. Ölen der Pflanzen.

1. Elementarsynthese organ. Verbindungen.

Elementarsynthese, d. h. Bild. organ. Verb. aus ihren Elementen, ist nur bei wenigen Verb. möglich.

Prakt. Bedeutung hat die Elementarsynthese erhalten beim Acetylen, das bei Gegenwart von Quecksilbersalz als Katalysator sich mit W. zu Acetaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, verbindet, der mit nasz. H Äthylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, u. bei der Oxydation Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, bildet, so daß diese beiden wichtigen Verb. wohl bald ausschließlich so dargestellt werden.

Kohlenoxyd CO , Kohlendioxyd CO_2 , Kohlendisulfid CS_2 , bilden sich beim Erhitzen ihrer Elemente, Fluor verbindet sich bei gew. Temp. mit C zu Tetrafluorkohlenstoff CF_4 ; CS_2 u. H_2S , beide aus ihren Elementen darstellbar, bilden über glühendes Kupfer geleitet Methan: $4\text{Cu} + \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 4\text{CuS} + \text{CH}_4$; CS_2 gibt mit Chlor Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , den nasz. H. in Methan, CH_4 , überführt.

Bei der hohen Temp. des elekt. Flammenbogens zwischen Kohlenstäben, verbindet sich deren C mit darüber geleitetem H zu Acetylen, C_2H_2 , ferner mit Cl zu Hexachloräthan, C_2Cl_6 , u. Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , ferner mit N zu Cyan, NC^-CN^- , mit N u. H zu Blausäure, HCN .

Durch Oxydation von Graphit oder Holzkohle erhält man zykl. Mellithsäure, $\text{C}_6(\text{COOH})_6$; bei sehr hohen Temp. verbindet sich C mit den meisten Metallen zu Metallkarbiden. Na mit C in N geglüht bildet Natriumcyanid, NaCN .

So erhaltene Verb. liefern weiter eine größere Anzahl organ. Verb.; Metallcarbide werden von W. unter Entw. von K. W. zersetzt z. B. Calciumkarbid CaC_2 gibt Acetylen C_2H_2 , Urankarbid Urc_2 gibt Äthylen C_2H_4 , Aluminiumkarbid Al_4C_3 gibt Methan CH_4 .

Acetylen, C_2H_2 , durch glühende Röhren geleitet bildet den zykl. K. W. Benzol, C_6H_6 , aus dem sich alle anderen zykl. Verb. darstellen lassen u. ebenso alle aliph. Verb. aus dem K. W. Methan, CH_4 .

Acetylen über 600° erhitzt bildet einen Teer aus ähnlichen Bestandteilen wie Steinkohlenteer (S. 353).

CO u. CO_2 mit H bei Gegenwart von Nickel erhitzt bilden Methan CH_4 , CO mit Kalium erhitzt bildet Hexaoxybenzolkalium, $\text{C}_6(\text{OK})_6$.

CO mit Natriumhydroxyd erhitzt bildet Ameisensäures Natrium: $\text{CO} +$

$\text{Na}^+\text{OH}^- = \text{H}^+\text{COO}^-\text{Na}^+$, mit Na gibt CO_2 oxalsaures Natrium: $2\text{COO}^- + 2\text{Na}^+ = \text{NaOOC}^-\text{COO}^-\text{Na}^+$, mit NH_3 bildet CO_2 carbaminsaures Ammonium: $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{H}_2\text{N}^+\text{COO}^-\text{NH}_2$.

2. Synthese organ. Verbindungen.

Synthese heißt der Aufbau C-reicherer Verb. aus C-ärmeren; dieselbe hat große Bedeutung, da sie nicht nur zur Darst. der meisten in der Natur vorkommenden organ. Verb. geführt, sondern auch zur Darst. vieler derselben im Großen (Farb-, Arznei-, Riechstoffe usw.), wobei die Erzeugnisse die Naturprodukte an Reinheit übertreffen (S. 334).

Die organ. Natur liefert aber noch immer, direkt oder indirekt das Material zur Darst. der organ. Verb., gleichviel ob dieselbe in aufbauender (synthetischer) oder abbauender (analytischer) Richtung erfolgt.

Die meisten Synthesen aliph. Verb. erfolgen mit deren leicht darstellbaren einfacheren Halogenverb., während bei zykl. Verb. deren leicht darstellbare Sulfonsäuren dienen, welche das Halogen, bzw. die Sulfonsäuregruppe $-\text{SO}_3\text{H}$, leicht gegen Atomgruppen, bzw. Radikale anderer Verb. austauschen.

Auch org. u. anorg. Katalysatoren, Elektrolyse, hohe Temp., Licht usw. können Synthesen, namentlich aus den dabei zuerst entstehenden Spaltprodukten, bewirken.

Siehe ferner Gattermannsche u. Reimersche Synthese zykl. Aldehyde, Schotten-Baummannsche Synthese von Benzoylverb., Skraupsche Synthese von Chinolin, Mendiusche u. Hoffmannsche Synthese von Aminen, Kolbes Synthese von zykl. Oxysäuren, Perkins Synthese unges. Säuren u. nachstehende.

Synthesen aus org. Halogenverb. Aus Halogenderivaten wird durch Metalle das Halogen abgespalten (Wurtz-Fittigsche Synthese, zur Darst. C-reicherer K.W. aus C-ärmeren), z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + 2\text{Na} = 2\text{NaBr} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$ (Äthylbenzol).

In Halogenderivaten, bzw. Sulfonsäurederivaten (S. 348) wird bei Einw. von org. Metallverb. das Halogen durch die an das Metall gebundenen Atomgruppen ersetzt, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5^-\text{ONa} + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5^-\text{O}-\text{CH}_2 + \text{NaCl}$;
 $\text{CH}_3\text{J} + \text{AgOH} = \text{CH}_3^-\text{OH} + \text{AgJ}$; $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{SO}_3\text{H} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5^-\text{O} + \text{KHSO}_3$.

Aliph. Halogenderivate spalten mit zykl. K.W. bei Gegenwart gewisser Katalysatoren (z. B. Aluminiumchlorid) HCl ab (Friedel-Crafttsche Synthese), z. B. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}_2 + \text{HCl}$; $3\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CHCl}_2 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + 3\text{HCl}$.

Magnesiumalkylhalide setzen sich z. B. mit W. zu K.W., mit Aldehyden u. Ketonen zu Alkoholen, mit CO_2 zu Säuren um, z. B. $\text{CH}_3^-\text{Mg}^+\text{Cl} + \text{HOH} = \text{CH}_4 + \text{HO}^-\text{Mg}^+\text{Cl}$ (Grignardsche Synthese).

β -Ketonensäureester sowie Malonsäureester gestatten 2 ihrer intraradikalen H-Atome durch Na-Atome zu ersetzen u. diese mit Hilfe der Halogenverb. gegen versch. Radikale auszutauschen; z. B. $\text{CH}_3^-\text{CO}^-\text{CNa}_2^+\text{COOH} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{J} = \text{CH}_3^-\text{CO}^-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+\text{COOH} + 2\text{NaJ}$; aus diesen Verb. kann man nach Wahl die entspr. Ketone oder Fettsäuren abspalten.

Kondensations- u. Polymerisationssynthesen s. S. 345.

Oxydationssynthesen erfolgen, indem O aus Verb. H_2 als H_2O abspaltet u. so unges. Radikale entstehen, die sich sofort verbinden, z. B.

(Benzol) $2\text{C}_6\text{H}_6 + \text{PbO} = \text{H}_2\text{O} + \text{Pb} + \text{H}_5\text{C}_6^-\text{C}_6\text{H}_5^-\text{C}_6\text{H}_5^-\text{C}_6\text{H}_5$ (Diphenyl).

Additionssynthesen erfolgen in Verb. die ein mehrw. Element enthalten (s. Aldehyde u. Ketone), indem sich dieses mit einem Teil seiner Wertigkeit vom C-Atom löst, wodurch eine unges. Atomgruppe entsteht, die dann

weitere Anlagerung gestattet, z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix} + \text{HCN} = \text{H}_3\text{C}^-\text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CN} \end{matrix}$;

auch durch Lös. der mehrfachen Bindung in der einwirkenden Verb. kann Anlagerung erfolgen, z. B. $\text{CH}_3^-\text{Na} + \text{O}^-\text{C}=\text{O} = \text{CH}_3^-\text{CO}(\text{ONa})$.

Kallumpersulfat (S. 179), Carosche Säure (S. 178), Arsensäure (S. 217) u. namentlich Chromsäuremischung, aus Alkalidichromat + H_2SO_4 bestehend; ferner findet Anw. Chlor: $Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$, Ferrichlorid: $2FeCl_3 + H_2O = 2FeCl_2 + 2HCl + O$, auch H_2SO_4 , indem sie in $H_2O + SO_2 + O$ zerfällt, sowie HNO_3 (s. unten).

Zur Oxydation in alkalischer oder neutraler Lös. dienen elektrol. Sauerstoff, Peroxyde (S. 249), Hypochlorite u. Hypobromite (S. 188), Permanganate, Bleidioxyd, Nitrobenzol u. auch Kaliumferricyanid, indem es in Kaliumferrocyanid übergeht: $2K_3FeC_6N_6 + 2KOH = 2K_4FeC_6N_6 + H_2O + O$.

Feste Alkalihydroxyde mit org. Verb. geschmolzen oxydieren diese häufig, wobei sie O für H_2 substituieren, letzteren frei machen, u. meist zugleich kompliziertere Mol. in einfachere spalten (s. Oxalsäure); bei starkem Glühen mit denselben werden alle org. Verb. bis zu CO_2 u. H_2O oxydiert u. der N der meisten org. Verb. in NH_3 übergeführt (s. Elementaranalyse, S. 339).

Wasserstoff wirkt bei Gegenwart von fein verteiltem, erhitztem Nickel addierend auf viele org. Verb. (Sabatier-Senderenssche Reaktion).

Nasz. Wasserstoff wirkt reduzierend oder addierend oder beides zugleich, z. B. $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$ (s. S. 344); halogenhaltigen Substitutionsprodukten entzieht H das Halogen u. tritt an dessen Stelle, so daß die ursprüngliche Verb. regeneriert wird, z. B. $CHCl_3 + 6H = CH_4 + 3HCl$.

Zur Reduktion in neutraler Lös. dienen Amalgame des Mg u. Al, wobei unl. Hydroxyde entstehen, Natriumhyposulfit, $Na_2S_2O_4$, Alkohol + Na, z. B. $H_3CCH_2OH + Na = CH_3CH_2ONa + H$.

Elektrol. entwickelter H kann durch Variieren der Elektrolysiertlös., der Stromstärke, Stromspannung, des Kathodenmaterials usw. in ganz versch. Weise wirken (s. Azoverb.); viele chem. schwer reduzierbare Verb. werden in schwefelsaurer Lös. an Kathoden mit Überspannung leicht von H reduziert.

Zur Reduktion in alkalischer Lös. dienen Alkalimetalle u. deren Amalgame, z. B. $HgNa_3 + 2HOH = Hg + 2NaOH + 2H$, Alkali- u. Ammoniumsulfide, die beim Erwärmen mit reduzierenden Verb. H abgeben, z. B. $2NaSH + 3HOH = Na_2S_2O_3 + 8H$, $(NH_4)_2S_3 = 2NH_3 + 3S + 2H$, dann Magnesium-, Zink- oder Al-Pulver, welche mit Alkalilauge erhitzt H entwickeln.

Zur Reduktion in saurer Lös. verwendet man Zink, Eisen usw. mit Säuren (S. 156), Stannochlorid (S. 291), HJ (s. unten), Sulfite.

Halogene substituieren H-Atome; bei unges. Verb. (u. je nach den Bedingungen auch bei zykl. Verb.) bilden sie zuerst Additionsprodukte, z. B. $H_2C=CH_2 + Cl_2 = ClH_2CCH_2Cl$; $C_2H_4Cl_2 + Cl_2 = C_2H_4Cl_4 + 2HCl$; auf Alkohole wirken sie wie O zuerst H-Atome abspaltend u. dann substituierend.

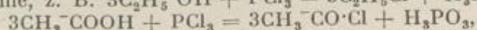
Bei Gegenwart von W. wirken Halogene stets oxydierend (S. 182).

Jod wirkt substituierend nur bei Gegenwart von Substanzen (HgO , HJO_3 usw.), welche die mitentstehende HJ binden oder zerstören, da diese sonst die gebildeten Jodide wieder reduziert; z. B. $CH_3J + HJ = CH_4 + J_2$.

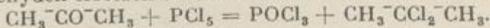
In zykl. Verb. wird die Substitution durch Überträger erleichtert, z. B. durch Ferrichlorid, Eisen, Aluminium, Zinn usw.

Um HO-Gruppen oder O-Atome durch Halogene zu ersetzen, verwendet man Phosphorhalide, bzw. Halogenwasserstoffsäuren (s. unten).

Phosphorhalide ersetzen die HO-Gruppen der Alkohole u. Säuren durch Halogenatome, z. B. $3C_2H_5OH + PCl_3 = 3C_2H_5Cl + H_3PO_3$.



in Ketonen u. Aldehyden ersetzen sie deren O-Atom durch zwei Halogenatome, z. B.



Schwefelsäure wirkt auf die HO-Gruppen der Alkohole unter Bild. von Sulfatestern, z. B. $2C_2H_5OH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2SO_4 + 2H_2O$.

Konz. H_2SO_4 entzieht vielen org. Verb. H_2 u. O als W., oft unter Abscheidung von Kohle; beim Kochen damit werden die meisten org. Verb. vollkommen durch Oxydation zerstört u. gelöst, wobei vorhandener N fast stets in NH_3 übergeführt wird (s. S. 341); in zykl. Verb. ersetzt H_2SO_4 auch

bei Anwesenheit von HO-Gruppen, H-Atome des Benzolkerns durch Sulfonsäuregruppen SO_3H , z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$.

Salpetersäure wirkt auf die HO-Gruppe der Alkohole unter Bild. von Nitratestern, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HNO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Konz. Salpetersäure wirkt bei hoher Temp. oft oxydierend, wobei häufig ein Teil der C-Atome in Oxalsäure, bzw. CO_2 übergeht; mit zykl. Verb. erwärmt ersetzt sie (auch bei Anwesenheit von HO-Gruppen) H-Atome des Benzolkerns, durch Nitrogruppen, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2) + \text{H}_2\text{O}$.

Alkalihydroxyde in wäss. oder weingeistiger Lös., zersetzen die Ester: (Äthylacetat) $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2$ (Kaliumacetat).

Halogenverb. d. K.W. geben mit wäss. Alkalilauge Hydroxylderivate, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KCl}$, mit der Lös. von Alkalihydroxyd in Wg. (alkohol. Alkalilauge) spalten sie alle oder einen Teil der Halogenatome ab, z. B. $\text{CH}_2\text{ClCH}_3 + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{HOH} + \text{CH}_2\text{CH}_3$; Alkalihydroxyde mit festem org. Verb. geschmolzen wirken oxydierend (S. 340).

Wasser verbindet sich zuweilen direkt (s. Chloral); beim Erhitzen (namentlich unter Druck oder bei Anwesenheit von Säuren oder Basen) bewirkt es unter Beteiligung seiner Mol. am Vorgang Spaltung (Hydrolyse, bzw. Verseifung, s. Ester), z. B. (Rohrzucker) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{HOH} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Traubenzucker) + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Fruchtzucker).

5. Einwirkung der Wärme.

Wärme kann Verb., Spaltung, Umlagerung organ. Verb. bewirken; manche chem. Vorgänge verlaufen in der Wärme anders wie in der Kälte (s. Halogenderivate isozykl. K.W.).

Nichtflüchtige organ. Verb. bei Luftzutritt, bzw. flüchtige organ. Verb. in Sauerstoff erhitzt (s. Elementaranalyse S. 339), verbrennen, wobei C als CO_2 , H als H_2O , N als solcher oder als NH_3 , NO_2 usw. entweicht, während vorhandene anorg. Stoffe als Asche zurückbleiben.

Flüchtige organ. Verb. bei Luftabschluß erhitzt schmelzen oder destillieren oder sublimieren unzersetzt, wenn ihre Zersetzungstemp. höher liegt als ihr Schmelzpunkt, bzw. Siedepunkt; im anderen Falle können viele organ. Verb. im Vakuum unzersetzt destillieren.

Manche flüchtige Verb. erleiden beim Erhitzen eine intramolekulare Umlagerung (S. 350) oder polymerisieren sich; manche werden wenig tiefgehend zersetzt, z. B. unter Bild. von Anhydriden oder Abspaltung von CO_2 .

Durch Erhitzen ohne weitgehende Spaltung, meist nur unter CO_2 -Abgabe, entstehende Verb. führen oft das Vorwort Brenz- oder Pyro-

Leitet man unzersetzt flücht. org. Verb. als Dämpfe durch glühende Röhren oder über elekt. glühende Metallfäden, so entstehen, meistens unter Abscheidung von Kohle, C-reichere Verb., namentlich durch Vereinigung vorher nicht miteinander verbundener C-Atome.

Solche Vorgänge (pyrogene Synthesen, Pyrokondensationen) erfolgen auch in den glühenden Retorten der Gasfabriken u. führen zu den zahlreichen Verb. des Steinkohlenteers (s. S. 353, Urteer).

Erhitzt man nichtflüchtige, org. Verb. bei Luftabschluß (sog. trockne Dest.), so gruppieren sich ihre Elemente anders u. es entstehen neben CO_2 , CO , H_2O usw. zahlreiche flüchtige organ. Verb. u. Kohle.

Die dabei entstehenden Verb. lassen sich teilweise in gekühlten Vorlagen verdichten, teilweise bleiben sie in Gasform. Das Verdichtete besteht aus zwei Schichten, von denen die obere aus W. besteht, welches versch.

Verb. gelöst enthält, während die untere von feinverteilter Kohle usw. dunkel gefärbte, dicke Flüss. Teer heißt; derselbe wird zuerst durch fraktionierte Dest. in einfachere Gemenge, sog. Teeröle, zerlegt, aus denen dann ebenso deren einzelnen org. Bestandteile abgeschieden werden.

Bei der trocknen Dest. fossiler Kohlen (z. B. bei der Leuchtgasdarst. u. in den Kokereien) erhält man die Zersetzungsprodukte als Leuchtgas, ferner eine wäss., alkalische Flüss., welche namentlich NH_3 u. org. Derivate desselben enthält (Gaswasser S. 194), sowie den Teer; der Rückstand der Dest. ist unreiner Kohlenstoff u. heißt Koks.

Leuchtgas enthält etwa 50 Proz. H, 30 Proz. K.W. der Methan-, Äthylen-, Acetylen- u. zyklischen Reihe, etwas CO , CO_2 u. CS_2 , Luft u. Wasserdampf, ferner NH_3 , H_2S , SO_2 , HCN , welche vor dem Gebrauch des Gases durch Leiten über noch feuchtes Ferrihydroxyd entfernt werden (Gasreinigungsmasse, Lamingsche Masse, hergestellt aus Ferrosulfat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. Sägespänen). Ölgas, Fettgas, Blaugas (nach dem Erfinder benannt) aus Teerölen oder Pflanzenfetten durch trockne Dest. erhalten, ist im Gegensatz zu Kohlenleuchtgas leicht durch Druck zu verflüssigen u. kommt in eisernen Zylindern, namentlich zur Beleuchtung der Eisenbahnzüge, in den Handel.

Gew. Steinkohlenteer entsteht beim Erhitzen der Kohlen auf über 1000° u. bildet eine braunschwarze Flüss. (Pix Lithanthracis), welche gereinigt als Anthrasol auch med. Anw. findet. Er besteht fast nur aus zykl. Verb.; durch frakt. Dest. wird er in seine Bestandteile zerlegt (s. isozykl. K.W.).

Die dabei zurückbleibende, schwarze Masse heißt, wenn fest Hartpech, wenn dickflüssig Teerasphalt; sie dient zur Darst. von Asphaltlack, Dachpappe, Briketts, Ruß usw.

Tieftemperaturteer oder Urteer entsteht beim Erhitzen der Kohlen auf 300° – 500° u. bildet eine dicke, gelbrote Flüss., welche fast nur aus ges. aliph. flüss. u. festen K.W. besteht u. daher dem Rohpetroleum nahe steht; diese K.W. (namentlich Acetylen, C_2H_2 s. dieses), sind die primären Produkte der Kohlendest., aus denen dann bei höherer Temp. die zykl. Verb. des gew. Steinkohlenteers entstehen (S. 352).

Bei der trocknen Dest. des Holzes erhält man dieselben Gase wie bei der Steinkohlendest., ferner eine wäss., saure Flüss. (rohen Holzessig), welche Essigsäure, Holzgeist, Aceton, Methylamin, enthält, sowie Holzteer.

Der Rückstand der Dest. ist unreiner Kohlenstoff u. heißt Holzkohle. Holzteer (z. B. Buchen-, Birken-, Nadelholzteer) enthält zykl. u. aliph. K.W., Phenole u. Kreosot. *Pix liquida, eine schwarzbraune Flüss., wird durch trockne Dest. von Nadelhölzern gewonnen; derselbe ist lösl. in Wg., wenig lösl. in W. (*Aqua Picis).

Holzteer wird durch frakt. Dest. in schweres u. leichtes Teeröl getrennt; ersteres dient als Schmieröl u. zur Kreosotdarst., letzteres als Terpentinölersatz. Die bei der frakt. Dest. des Holzkohlenteers zurückbleibende schwarze Masse heißt Schiffspech, Schusterpech.

Bei der trocknen Dest. von Torf, Braunkohlen u. bituminösen (d. h. teerhaltigen) **Schiefern** (der sog. Schwelerei) erhält man dieselben Gase wie bei der Steinkohlendest.; der erhaltene Teer besteht namentlich aus aliph. K.W. u. ist das Hauptmaterial zu deren Darst. Den Rückstand der Dest. bilden die ohne Flamme u. Rauch brennenden Grudekoks.

Ein in Tirol vorkommender, versteinerte Fische führender, teeriger Schiefer liefert einen Teer, der Schwefel als Thiophen u. dessen Homologe enthält; mit H_2SO_4 behandelt bildet er die in ihrer Konstit. unbekanntete Ichthyolsulfonsäure $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{S}(\text{SO}_3\text{H})_2$, deren Salze med. Anw. finden, z. B. das Ammoniumsalz als Ichthyol, das Silbersalz als Ichthargan u. Ichthargol. Ähnliche Produkte sind Isarol, Ichden, Ichthammon, Desichthyol, Ichthynat, Ichthyoidin, Ichthyopan, Tumenol usw.

Bei der trocknen Dest. von Knochen, Horn, Hufen usw. erhält man eine namentlich Ammoniumcarbonat u. Methylamin enth. wäss. Flüss. (S. 255),

ferner eine teerartige Flüss., das rohe oder stinkende Tieröl (*Oleum animale foetidum*); es enthält namentlich Pyridin- u. Chinolinbasen, Pyrrol u. dessen Homologe; durch Rektifikation desselben erhält man das Knochen-teeröl, Hirschhornöl, Tieröl (*Oleum animale Dippelii*).

Die zurückbleibende Knochenkohle findet techn. Anw. (S. 228).

Bei der trocknen Dest. von Harzen erhält man namentlich flüss. Terpene u. Naphthene, C_nH_{2n} ; so aus Kolophonium gewonnene Flüss. heißen Harzessenz, Harzgeist, Harzöl, Pinolin u. dienen als Schmiermittel (Codöle), Terpentinersatz.

Der Rückstand der Dest. heißt Schmiedepech.

Bei der trocknen Dest. von Melassenschlempe, d. h. der vergorenen oder entzuckerten Melasse (s. Rohrzucker), werden Trimethylamin, bzw. Blausäure u. NH_3 , als Gase erhalten, während das flüss. Dest. dieselben Produkte wie bei der trocknen Dest. der Knochen enthält.

Der Rückstand der Dest. liefert nach dem Glühen rohe Pottasche (S. 246).

6. Einwirkung von Licht und Elektrizität.

Licht vermag Spaltung, Umsetzung, Umlagerung u. Synthese von C-Verb. zu veranlassen (s. Methan, Benzol, cykl. Halogenderivate u. S. 133).

Elektrizität bewirkt, teils durch Umwandlung in hohe Temp., teils durch Umwandlung in chem. Energie, Spaltung usw. (s. oben u. S. 122).

7. Einwirkung von Fermenten.

Fermente nennt man org. Stoffe, welche befähigt sind, die chem. Umsetzung größerer Mengen gewisser org. Verb. zu bewirken, ohne dabei selbst eine Zersetzung zu erleiden; sie sind also org. Katalysatoren (S. 112).

Ungeformte Fermente oder Enzyme stehen chem. den Eiweißstoffen nahe (s. diese); sie werden von best. niederen Pilzarten ausgeschieden oder sind Produkte lebender Zellen der Tiere u. Pflanzen, z. B. der Speicheldrüsen, des Pankreas usw.; sie zerlegen nur best. Mengen des betr. Stoffes u. ihre Wirkung ist eine hydrolytische Spaltung (S. 164).

Auch einige synthetische Vorgänge sind mit Enzymen bewirkt worden, z. B. die Synthese des Amygdalins (s. Blausäure). Zwischen Enzymen u. den durch sie spaltbaren org. Verb. müssen Beziehungen in bezug auf die Konfiguration der Mol. bestehen, da jedes Enzym nur auf Verb. bestimmter Konfiguration einwirkt; sie müssen zueinander passen wie Schloß u. Schlüssel.

Viele Nahrungs- u. Genußmittel werden erst mit Hilfe von Enzymen aus den betr. Rohprodukten erhalten, z. B. Brot, Bier, Wein, Kefir, Kumys, Yoghurt, Tee, Tabak, Kaffee, Vanille usw., u. nur unter Mitwirkung von Fermenten erfolgt die Verdauung u. Oxydation der Nahrung im Tierkörper.

Geformte oder organisierte Fermente nennt man niedere Pilzarten (Mikroorganismen), von denen kleine Mengen große Mengen best. org. Stoffe spalten, da sich die betr. Pilze während des Prozesses rasch vermehren; zu ihrer Vermehrung u. Lebensfähigkeit ist die Anwesenheit org. Stickstoffverb., anorg. Salze u. meist auch von O nötig; ihre Wirkung beruht auf von ihnen erzeugten Enzymen; sie werden als Spaltpilze (Bakterien, Bazillen) u. Sproßpilze unterschieden.

Gärung im weiteren Sinne heißt die durch niedere Pilzarten, bzw. durch deren Enzyme, erfolgende Spaltung org. Verb. in einfachere Verb.; sie umfaßt die Prozesse der Gärung der Zuckerarten, der Essiggärung, der Fäulnis, Verwesung, Vermoderung, u. ist meistens von Gas- u. Wärme-entw. begleitet. Auch diese Vorgänge sind hydrolytische Spaltungen (S. 164), denen häufig Oxydationen folgen.

Gärung im engeren Sinne oder eigentliche Gärung nennt man den Zerfall der Zuckerarten u. unterscheidet nach den dabei entstehenden Hauptprodukten die Alkohol-, Glycerin-, Zitronensäure-, Buttersäure-, Milchsäure- u. schleimige Gärung.

Die Zuckerarten sind rein unveränderlich, werden aber durch organisierte Fermente in einfachere Verb. gespalten, wenn die unten angeführten, allg. Bedingungen vorhanden sind, sowie eine best. Verdünnung der Lös., Anwesenheit von Eiweißstoffen u. anorg. Salzen; deshalb gehen zuckerhaltige Pflanzensäfte an der Luft von selbst in Gärung über, konz. (eingedampfte) aber nicht.

Sproßpilze erzeugen die Alkoholgärung, gewisse Spaltpilze die Fäulnis u. Verwesung, sowie best. Gärungen (s. Milchsäure) u. ferner Oxydationen durch Übertragung des Luftsauerstoffs (s. Nitrate, Essig).

In säurefreiem oder schwach alkalischem Nährboden gedeihen Spaltpilze, in schwachsaurem nur Sproßpilze; Schimmelpilze unterstützen die Spaltpilze, indem sie in starksaurem Nährboden bei Gegenwart von O gedeihen u. durch Zerstörung der Säuren den Nährboden wieder für Spaltpilze zugänglich machen.

Allg. Bedingungen für Eintreten der Gärung sind: Gegenwart von W., entspr. Nährstoffen u. Temp., da bei 0° die Pilze sich nicht entwickeln, bei 100° aber meist absterben (Sterilisieren, Pasteurisieren); ferner Abwesenheit von fäulniswidrigen oder gärungshemmenden (antiseptischen oder antizymatischen) Mitteln, wie Borsäure, Chlor, Metallsalze, Salicylsäure, Flußsäure, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff, Gerbstoff, Phenole usw.; hierher gehören auch Wg., Kochsalz, Zucker, weil sie die Pilze durch Wasserentziehung abtöten.

Fäulnis heißt die mit Bild. flüchtiger, übelriechender Stoffe (H_2S , NH_3 , Kohlenwasserstoffen, Aminen, Indol, Skatol, Fettsäuren) verbundene Zersetzung best. org. stickstoffhaltiger Stoffe, namentlich der Eiweißstoffe, durch anaerobe Spaltpilze; sie tritt bei O-Mangel, also in tieferen Schichten der Erde auf u. ist meist ein Reduktionsprozeß; Fäulnisprodukte sind im allgemeinen nicht versch. von Zersetzungsprodukten, welche bei der Einw. von Säuren oder Alkalien auf die betr. org. Stoffe entstehen (s. Eiweißstoffe).

Verwesung nennt man die unter stetem Luftzutritt erfolgende Zersetzung org., stickstoffhaltiger Verb. durch aerobe Spaltpilze bis zu den Endprodukten CO_2 , H_2O , NH_3 (bzw. zu Nitraten u. Sulfaten u. Asche).

Sie ist also ein Oxydationsprozeß; während bei Fäulnis wegen Mangel an O stets kohlenstoffreiche Massen zurückbleiben, endigt die Verwesung, allerdings oft erst nach langer Zeit, mit dem völligen Verschwinden der org. Substanz.

Vermoderung nennt man die durch anaerobe Spaltpilze sehr langsam erfolgende Zersetzung der Pflanzen, namentlich in Mooren u. Sümpfen; sie führt im Laufe geologischer Zeiten zur Bild. der Braun- u. Steinkohlen unter Entw. von CO_2 u. CH_4 (Sumpfgas).

Humussubstanzen (Melanoïdine) nennt man die braunen oder schwarzen, amorphen, reduzierenden Stoffe, welche bei der Vermoderung von Pflanzen auftreten, sowie bei der Einwirk. starker Säuren oder Basen auf Kohlenhydrate (Zellulose, Zucker), Eiweiß usw. Sie sind geruch- u. geschmacklos, absorbieren aus der Luft begierig W. u. NH_3 , sowie aus Salzlös. die betr. Salze u. sind daher wichtige Nährmittel für die Pflanzen.

Sie finden sich in der Ackererde, Braunkohle, im Torfe, faulen Holze, in vielen Quellw. u. deren gelbbraunem Bodensatze usw.; sie sind zum Teil stickstoffhaltig u. indifferent oder schwache Säuren; letztere können leicht den vorerwähnten Stoffen durch verd. Alkalilauge entzogen u. aus den so erhaltenen, braunen Lös. zum Teil wieder durch Säuren gefällt werden.

Über die chem. Natur der Humusstoffe ist wenig bekannt; sie scheinen teils den Kohlenhydraten, teils den Oxybenzolen u. Furanen nahe zu stehen.

Die Humusstoffe Humin, $C_{40}H_{30}O_{15}$, Ulmin, $C_{20}H_{14}O_7$, Huminsäure, $C_{20}H_{12}O_6$, Ulminsäure, $C_{20}H_{14}O_6$, Geïnsäure, $C_{20}H_{12}O_7$, Quellsäure, $C_{20}H_{12}O_8$, Quellsatzsäure, $C_{24}H_{12}O_{12}$, sind keine chem. Individuen.

Allgemeines über organ. Verb. u. deren Benennung.

Die Verb. des Kohlenstoffs stehen zueinander in näherer Beziehung wie die Verb. anderer Elemente; sie sind, außer den Säuren u. Salzen, in Lös. nicht in Ionen dissoziiert, weshalb ihre Reaktionen zumeist langsam u. unvollständig, d. h. nur bis zu einem gewissen Gleichgew., verlaufen u. daher die theoret. zu erwartenden Endprodukte einer Reaktion meist quantit. nicht erreicht werden (S. 107 u. S. 109).

In ihrem allgem. Verhalten gegen chem. u. physik. Angriffe zeigen org. Verb. größte Übereinstimmung, wie schon bei der Zersetzung u. Bild. derselben gezeigt wurde (S. 347); die Einw. von Wärme ist tiefgreifend u. ebenso von Fermenten, die aber, im Gegensatz zu anorg. Katalysatoren, fast nur spaltend wirken.

Nur wenige C-ärmere Verb. treten als Gase auf, z. B. einige K.W. u. deren Halogenderivate, Methyläther, Formaldehyd, Dicyan, einige Amine, Arsine usw.; mit Zunahme des C-Gehalts nimmt das Auftreten in fester, bzw. krist. Formart zu; fast alle org. Verb. sind lösl. in Wg., Ä., Chloroform, Benzol usw., die Löslichkeit in W. nimmt mit Zunahme des C-Gehalts ab, Halogenderivate sind meist unl. in W.

Die Ermittlung der Molekelformel u. Konstit. ist leichter wie bei anorg. Verb. u. von größerer Bedeutung wegen des Auftretens zahlreicher Isomeren, auch gestattet die Kenntnis der Konstit. eine übersichtliche Einteilung der enormen Anzahl org. Verb. in aliph. u. cykl. Verb., bzw. in vier Hauptklassen u. deren weitere Einteilung in homologe Reihen (S. 331).

Die Beziehungen zwischen den physik. u. chem. Eigensch. org. Verb. u. deren Konstit. wurden schon S. 89 besprochen.

Aliph. Verb. sind im allgemeinen gegen chem. u. physik. Einflüsse beständiger wie cykl. Verb.; letztere enthalten meist, wie unges. aliph. Verb., Doppelbindungen einiger C-Atome u. können dann sowohl Substitutions- wie Additionsverb. bilden, die Addition findet aber schwerer statt u. die Produkte zeigen große Neigung, wieder in die ursprüngliche unges. Verb. überzugehen; cykl. Verb. mit aliph. Seitengruppen zeigen die Isomeren u. alle anderen Eigensch. beider Klassen.

Alle aliph. Verb. lassen sich theoretisch von Methan, CH_4 , durch Substit. ableiten u. die meisten cykl. Verb. vom Benzol, C_6H_6 ; letztere Verb. sind wieder leicht in Benzol oder nahe Derivate desselben überführbar u. unterscheiden sich von den aliph. Verb. namentlich durch ihr Verhalten gegen H_2SO_4 u. HNO_3 , die Oxydierbarkeit ihrer aliph. Seitenketten u. die Beständigkeit solcher Halogenverb., welche das Halogen am Benzolring enthalten.

Die Benennung org. Verb. wird bei deren Hauptklassen betrachtet; wie bei anorg. Verb. werden auch hier oft noch Trivialnamen gebraucht, z. B. Holzgeist, Weingeist, Ameisensäure, Blausäure, Anilin, Skatol, oder Namen, die von verlassenen chem. Anschauungen stammen, z. B. Chloroform, Mercaptan, Nitroglycerin, Carbonsäure.

Einteilung.

Um die große Zahl org. Verb. einzuteilen, geht man von deren Konstit. aus, nach der sich vier Hauptklassen unterscheiden lassen.

Verb. unbekannter Konstitution nehmen mit den Fortschritten der Chemie immer mehr ab u. sind nachfolgend bei den Verb. bekannter Konst. eingereiht, da ihre Konst. fast stets so weit erforscht ist, daß man sie einer der erwähnten vier Klassen zuweisen kann.

1. Aliphatische Verb. sind solche Verb., deren Mol. ungeschlossene Atomketten enthalten, welche entweder nur aus C-Atomen oder aus C-Atomen u. anderen Atomen bestehen (S. 330).

Sie heißen aliphatische Verb. (veraltet Fettkörper), weil die Fette (aleiphas, Fett) in diese Klasse gehören, ferner azyklische oder katenische Verb., weil sie ungeschlossene C-Atomketten enthalten, Methanderivate, weil man sie durch Substitution von Methan, CH_4 , ableiten kann.

2. Isokarbozyklische oder isozyklische Verb. sind solche Verb., deren Mol. eine oder mehrere ringförmig geschlossene Atomketten (Atomringe) enthalten, die nur aus C-Atomen bestehen (S. 331).

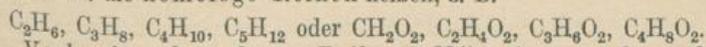
Sie heißen auch homokarbozykl. oder karbozykl. Verb. u. von früher her aromatische Verb., da namentlich diese Verb. aromatisch riechen.

3. Heterokarbozyklische oder heterozyklische Verb. sind solche Verb., deren Mol. eine oder mehrere ringförmig geschlossene Atomketten (Atomringe) enthalten, in denen neben C-Atomen auch ein oder mehrere andere, mehrwertige Atome vorhanden sind (S. 331).

4. Alikarbozyklische oder alizyklische Verb. sind solche Verb., die ebenfalls eine oder mehrere ringförmig geschlossene Atomketten aus C-Atomen oder aus C-Atomen nebst anderen Atomen enthalten; während aber bei den iso- u. heterokarbozykl. Verb. sich höchstens je ein einwertiges Atom usw. an jedes C-Atom des Ringes anlagern kann, hat bei den alizykl. Verb., durch teilweisen oder ganzen Übergang der Doppelbindungen der Ring-C-Atome in einfache Bindungen, die Anlagerung von Atomen usw. in größerer Zahl stattgefunden (S. 331, Fig. 1).

Sie heißen alikarbozykl. Verb., weil sie in ihrem chem. Verhalten den aliph. Verb. nahe stehen u. werden, außer ihren K.W. u. einigen Gruppen bildenden Derivaten, bei den aliph. oder iso- oder heterokarbozykl. Verb., von denen sie sich ableiten, besprochen.

Die 4 Hauptgruppen lassen sich nach ihrer speziellen Konstit. in kleinere Gruppen fassen, deren einzelne Glieder stets um eine C-H_2 -Gruppe zunehmen u. die homologe Reihen heißen, z. B.



Verb. einer homologen Reihe (S. 331) zeigen analoge chem. Eigensch., so daß das Studium einer einzigen Verb. der Reihe zur Kenntnis der allgem. chem. Eigensch. aller anderen Verb. der Reihe genügt u. die Eigensch. eines fehlenden Gliedes der Reihe sich aus den benachbarten vorhersagen lassen.

Außer zu homologen Reihen kann man org. Verb. auch zu heterologen Reihen anordnen, welche solche Verb. mit gleichviel C-Atomen umfassen, welche aus einander entstehen können, z. B. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{-Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{-O} \rightarrow \text{CH(OH)-O}$; durch Untereinanderstellen heterologer Reihen nach ihrer Zunahme an je eine CH_2 -Gruppe ergeben sich zugleich die homologen Reihen.

Zur Unterrichtung über alle bekannten C-Verb. dient das „Lexikon der Kohlenstoffverb. von M. M. Richter“, welches die Namen u. Formeln von über 180 000 org. Verb. enthält; die Anordnung der Verb. geht hier von deren empirischen Molekularformeln (Bruttoformeln) aus u. ordnet danach die C-Verb. nach der Anzahl der C-Atome u. nach den vorhandenen Elementen in der Reihenfolge H, O, N, Cl, Br, J, F, S, P usw. u. schließlich nach der Zahl der Atome dieser Elemente in der Mol., z. B. $\text{CH}_4, \text{CH}_2\text{O}, \text{CHN}, \text{CH}_3\text{Cl}, \text{CHNS}$, dann $\text{CH}_2\text{O}_2, \text{CH}_2\text{N}(\text{NH}_2\text{-CH}_3), \text{CH}_2\text{Cl}_2$ usw., dann $\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}, \text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CN-CH}_3), \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ usw.

I. Aliphatische Verbindungen.

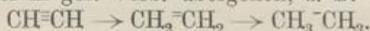
Konstitution. Substitution. Addition.

Nach der Konst. gehören zu den aliph. Verb. alle C-Verb., deren Mol. ungeschlossene Ketten von C-Atomen oder von C-Atomen und anderen Atomen enthalten, jedoch werden bei denselben auch solche alicarbozykl. Verb. besprochen, welche den aliph. Verb. nahe stehen (S. 334,4).

Bei der Substitution zeigen sich die wesentlichsten Unterschiede zwischen aliph. u. zykl. Verb.; z. B. lassen sich die H-Atome in aliph. K.W. schwer direkt durch andere Atome ersetzen, außer durch Halogenatome, weshalb diese Verb. zur Darst. weiterer Derivate dienen.

Man unterscheidet ein-, zwei-, usw.-wertige Verb., je nachdem in den betr. K.W. ein-, zwei-, usw. H-Atome durch andere Atome oder durch Atomgruppen ersetzt sind (s. isomere Alkohole, S. 366).

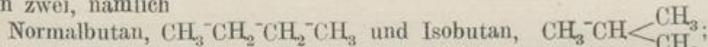
Addition kann nur bei unges. aliph. Verb. erfolgen, wobei dieselben unter Aufnahme der entspr. Anzahl von Atomen oder Atomgruppen in niedrigerwertige oder in ges. Verb. übergehen, z. B.



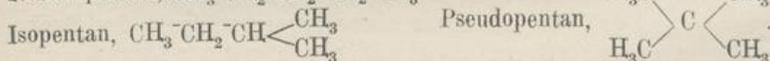
Isomerie.

Bei Betrachtung der versch. möglichen Verkettungen der C-Atome in aliphatischen Verb., d. h. in Verb. mit einer offenen Kette, ergeben sich folgende Isomerien (Kettenisomerien) für gesättigte Verb., wenn man die an die C-Atome gebundenen anderen Atome als gleichwertig, z. B. aus H bestehend, annimmt:

In Methan CH_4 , Äthan $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, Propan $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ sind keine versch. Verkettungen der C-Atome möglich, hingegen für Butan C_4H_{10} schon zwei, nämlich



beim Pentan C_5H_{12} sind schon drei versch. Verkettungen möglich, nämlich Normalpentan, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



Bei den höheren Gliedern dieser Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ steigt die Zahl der möglichen Isomerien, nach dem Gesetze der Permutation berechnet, sehr rasch, so daß schließlich eine Darst. bzw. Trennung dieser Isomeren unmöglich wird.

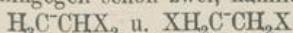
Anzahl der C-Atome	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
Mögliche Anzahl der Kohlenwasserstoffe	5.	9.	18.	35.	75.	159.	355.	802.

C-Atomketten wie in Isobutan, Isopentan u. Pseudopentan heißen verzweigte, andere C-Atomketten heißen normale.

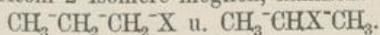
Bei Betrachtung der Stellung der mit den C-Atomen verbundenen versch. Atome ergeben sich folgende Isomerien (Ortsisomerien), wenn man die an die C-Atome gebundenen gleichartigen Atome, z. B. die Wasserstoffatome, entspr. ihrer Wertigkeit durch andere Atome oder durch Atomgruppen (X) ganz oder teilweise ersetzt.

Substituiert man z. B. in CH_4 oder C_2H_6 die H-Atome durch andere einwertige Atome, so ist z. B. bei CH_3X , CH_2X_2 , CHX_3 , $\text{XH}_2\text{C}-\text{CH}_3$ (s.

jedoch Stereoisomerie, S. 334), nur je eine Anordnung der Atome möglich, bei Verb. wie $C_2H_4X_2$ hingegen schon zwei, nämlich

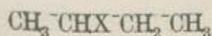
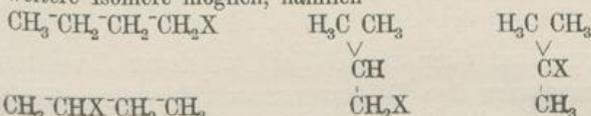


bei $H_3C-CH_2-CH_3$ (S. 330) sind schon bei der Substitution nur eines H-Atoms durch ein anderes Atom 2 Isomere möglich, nämlich:



u. bei Substit. von zwei H-Atomen schon 4 Isomere, nämlich $CH_2X-CH_2-CH_2X$ u. $CH_2X-CHX-CH_3$ u. $CHX_2-CH_2-CH_3$ u. $CH_3-CX_2-CH_3$.

Substituiert man in den 2 Verb. C_4H_{10} (S. 358) nur 1 H-Atom, so sind bereits 4 weitere Isomere möglich, nämlich



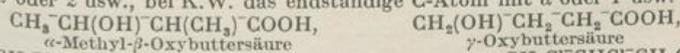
Substituiert man in einem ges. K.W. zwei H-Atome durch ein zweiwertiges Atom, ferner drei H-Atome durch ein dreiwertiges Atom oder durch ein zweiwertiges u. ein einwertiges Atom (bzw. durch entspr. Atomgruppen), so erhält man Isomere, deren Konstitution sich aus Vorstehendem ergibt, z. B. für C_3H_6O sowohl $CH_3-CO-CH_3$, als auch CH_3-CH_2-CHO , für $CNOH$ sowohl $N=C-OH$ als auch $O=C-NH$, usw.

Auch durch versch. Substit. innerhalb oder an der C-Kette ergeben sich Isomeren, z. B. $H_3C-O-CH_2-CH_3$ u. $CH_2(OH)-CH_2-CH_3$ u. $CH_3-CH(OH)-CH_3$.

Sind die substituierenden Atome oder Atomgruppen unter sich verschieden, so wachsen mit der Zahl derselben die Isomeren noch rascher; z. B. sind, wenn in C_3H_8 die 8 H-Atome durch 8 verschiedenartige Atome oder Atomgruppen ersetzt werden, schon über 100 Isomere möglich.

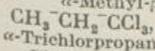
Bei ungesättigten aliph. Verb. wird die Zahl der möglichen Isomeren noch größer wie bei gesättigten, da außer Substit. an verschiedenen Orten auch noch die mehrfache Bindung der C-Atome an verschiedenen Orten stattfinden kann (Bindungsisomeren), z. B. $H_3C-CH=CH(OH)$ u. $H_3C-C(OH)=CH_2$, ferner Isomeren zwischen unges. und ges. Verb. auftreten, z. B. CH_3-CHO u. $CH_2=CH-OH$.

Um die Stellung best. Atome oder Radikale anzugeben, bezeichnet man z. B. das endständige C-Atom, welches die für die betr. Verb. charakt. Gruppe enthält (z. B. bei Säuren die $-COOH$ Gruppe), mit ω oder 1, das daran gebundene C-Atom mit α oder 2 usw., bei K.W. das endständige C-Atom mit α oder 1 usw. Z. B.

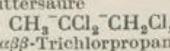


α -Methyl- β -Oxybuttersäure

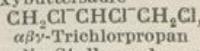
γ -Oxybuttersäure



α -Trichlorpropan

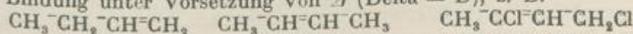


$\alpha\beta\beta$ -Trichlorpropan



$\alpha\beta\gamma$ -Trichlorpropan

Ebenso bezeichnet man bei unges. isomeren Verb. die Stellung der mehrfachen Bindung unter Vorsetzung von Δ (Delta = D), z. B.



$\Delta\alpha$ -Butylen

β -Butylen

$\alpha\gamma$ -Chlor- β -Butylen

oder $\Delta 1$ -Buten

oder $\Delta 2$ -Buten.

oder 1,2-Chlor-2-Buten.

Bildung u. Zerlegung aliph. Verbindungen.

Die Bild. aliph. Verb. aus ihren Elementen sowie aus Naturprodukten wurde schon S. 348 betrachtet, ebenso die Spaltung durch Chemikalien, Wärme u. Fermente S. 250 usw.; sie sind gegen hohe Temp. meist weniger be-

ständig wie zykl. Verb., so daß sie sich aus ihnen dabei bilden können (s. ferner Bild. aliph. Verb. aus zykl. u. isozykl. Verb.).

Sie lassen sich alle aus Methan, CH_4 , synthetisch darstellen, weshalb sie auch Methanderivate heißen; zur Synthese dienen vorwiegend ihre sehr reaktionsfähigen Halogenverb. (s. S. 378); die speziellen Darstellungsmethoden werden bei den einzelnen homologen Reihen betrachtet.

Bei der trocknen Dest. der Braunkohlen entstehen namentlich aliph. K. W. u. ebenfalls bei der Elektrolyse aliph. Säuren; beim Erhitzen unter Luftabschluß spalten sie oft Atomgruppen ab, meist unter Bild. C-ärmerer Verb. (s. Ameisen-, Oxal-, Brenzweinsäure, Zucker usw.).

Siehe ferner analyt. u. synthet. Methoden d. Konstitutionsbest. S. 344.

Allgemeines über aliph. Verb. u. deren Benennung.

1. Benennung der Kohlenwasserstoffe u. ihrer Radikale.

Kohlenwasserstoffe (= K.W.) heißen Verb., die nur aus C- u. H-Atomen bestehen u. als ges. u. unges. K.W. unterschieden werden (S. 330).

Ges. K.W. haben die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ u. ihre Namen enden auf -an, welche Silbe von C_5H_{12} an dem Stamm der die Zahl der C-Atome angehenden griech. Zahlwörter angefügt wird; z. B. CH_4 Methan, C_2H_6 Äthan, C_3H_8 Propan, C_5H_{12} Pentan (Penta fünf) usw.; insgesamt heißen sie Alkane.

Unges. K.W. sind nur frei existenzfähig, wenn sie geradwert. sind, also die Formeln C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ usw. haben; sie entsprechen den geradwert. K.W.-Radikalen u. haben deren Benennung, z. B. C_2H_4 Äthen, C_2H_2 Äthin; sie heißen insgesamt Alkene (Alkylene), Alkine usw.

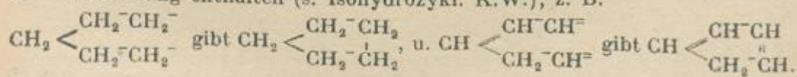
Radikale heißen solche unges. Atomgruppen, welche in einer größeren Anzahl sich voneinander ableitender Verb. unverändert auftreten, also sich ähnlich wie Elemente verhalten; z. B. enthalten CH_3OH , CH_3Cl , CH_3NH_2 , die alle aus einander darstellbar sind, das gemeinsame Radikal $\text{CH}_3\text{---}$ (Methyl).

Die wichtigsten Radikale sind die von den ges. K.W. $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ u. den unges. K.W. C_nH_{2n} u. $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ sich ableitenden, da sie für Benennung aliph. Verb. in Betracht kommen.

Substituiert man in einem ges. K.W. ein H-Atom, so tritt in der entstandenen Verb. ein einwert. K.W.-Radikal auf, z. B. in CH_3Cl das Radikal ---CH_3 ; substituiert man zwei H-Atome, so tritt in der entstandenen Verb. ein zweiwert. K.W.-Radikal auf, z. B. in $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ das Radikal $\text{---C}_2\text{H}_4\text{---}$ usw.

Ungeradwertige Radikale sind entspr. der Vierwertigkeit der C-Atome (s. Gesetz der paaren Atomzahlen S. 343) frei nicht existenzfähig; scheidet man dieselben aus ihren Verb. ab, so treten sie, analog den freien Atomen, mit ihren freien Wertigkeiten zu Molekeln zusammen, d. h. sie verdoppeln sich, z. B. (Methyljodid) $\text{CH}_3\text{J} + \text{CH}_3\text{J} + 2\text{Na} = 2\text{NaJ} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (Dimethyl = Äthan), oder es entstehen aus einer Mol. unges. geradwert. C-ärmerer K.W., z. B. $\text{CHCl}_2\text{---CH}_3 + 2\text{Na} = 2\text{NaCl} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Geradwertige Radikale können frei als unges. K.W. auftreten, wenn ihre freien Wertigkeiten zwei versch. C-Atomen in der Mol. derart angehören, daß sich diese in der Mol. selbst gegenseitig binden können, z. B. $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ gibt $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ u. $\text{---CH}=\text{CH}^{\text{---}}$ gibt $\text{CH}=\text{CH}$; bei C-reicheren geradwert. Radikalen können dabei K.W. entstehen, welche die C-Atome als geschlossenen Ring enthalten (s. Isohydrozykl. K.W.); z. B.



Geradwertige Radikale, können hingegen wie ungeradwert., nicht frei auftreten, wenn ihre freien Wertigkeiten nur einem C-Atom angehören, da sich dann diese Wertigkeiten innerhalb der Mol. gegenseitig nicht sättigen können, wie z. B. in $\text{CH}_3\text{-CH}^\cdot$, das isomer dem frei existenzfähigen $\text{H}_2\text{C}^\cdot\text{=CH}_2$ ist; macht man solche Radikale aus ihren Verb. frei, so treten, wie bei ungeradwert. Radikalen, zwei der Radikale zu einer neuen Mol. zusammen, so daß z. B. aus 2 $\text{CH}_3\text{-CH}^\cdot$ die Verb. $\text{CH}_3\text{-CH}^\cdot\text{-CH}^\cdot\text{-CH}_3$ erhalten wird.

Bei Benennung der K.W.-Radikale geht man vom Wortstamm der ges. K.W. $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ aus, denen man nacherwähnte Endsilben anfügt.

Gesättigte K.W. enden auf „an“, z. B.	CH_4 Methan	C_2H_6 Äthan	C_3H_8 Propan	C_4H_{10} Butan.
Einwert. Radikale dergesätt. K.W. enden auf „yl“ z. B.	-CH_3 Methyl	$\text{-C}_2\text{H}_5$ Äthyl	$\text{-C}_3\text{H}_7$ Propyl	$\text{-C}_4\text{H}_9$ Butyl
Zweiwert. Radikale der gesätt. K.W., entsprechen den freien unges. zweiwert. K.W., enden wie diese auf „ylen oder en“	$\text{-CH}_2\text{-}$ Methylen (Methen)	$\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}$ Äthylen (Äthen)	$\text{-C}_3\text{H}_6\text{-}$ Propylen (Propen)	$\text{-C}_4\text{H}_8\text{-}$ Butylen (Buten)
Vierwert. Radikale der gesätt. K.W. entspr. den vierwert. unges. K.W., enden auf „in“, z. B.	—	$\text{-C}_2\text{H}_2\text{=}$ Äthin (Acetylen)	$\text{-C}_3\text{H}_4\text{=}$ Propin (Crotonylen)	$\text{-C}_4\text{H}_6\text{=}$ Butin (Butenylen)

Letztere enden wie die zweiwert. auch auf „ylen“, aber am Stamm des Trivialnamens, z. B. Acetylen, bzw. auch auf „enylen“ (s. unten).
Dreiwert. Radikale der gesätt. K.W. enden wie einwert. Radikale auf „yl“, am Stamm des Trivialnamens ihrer entspr. HO-Verb., z. B. heißt $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ Glycerin u. dementspr. $\text{-C}_3\text{H}_5\text{-}$ Glyceryl.

Aber auch die Endsilbe „enyl“, welche jetzt den unges. einw. K.W.-Radikalen zukommt, u. die Endsilbe -in, welche den vierwert. Radikalen u. K.W. zukommt, wird noch zur Benennung gebraucht u. z. B. -CH^\cdot als Methenyl- oder Methin, $\text{-C}_3\text{H}_5\text{-}$ als Propenyl benannt; nachfolgend werden statt dieser verwirrenden Benennungen für -CH^\cdot u. $\text{-C}_2\text{H}_5\text{-}$ die Namen Metylenyl u. Äthylenyl verwendet.

Substituiert man in einem zwei- oder vierwertigem K.W. (Radikal) ein H-Atom, so treten in den betr. Verb. einwert. unges. Radikale (d. h. solche mit mehrfachen Bindungen der C-Atome) auf, z. B. in $\text{CH}_2\text{=CHCl}$ das Radikal $\text{CH}_2\text{-CH}^\cdot$, in CH=CCl das Radikal $\text{CH}^\cdot\text{=C}$; substituiert man zwei H-Atome, so treten in den betr. Verb. zweiwert. unges. Radikale auf, z. B. in $\text{CH}_2\text{=CCl}_2$ das Radikal $\text{CH}_2\text{-C}^\cdot$, in $\text{CH=C}^\cdot\text{CHCl}_2$ das Radikal $\text{CH}^\cdot\text{=C}^\cdot\text{CH}$.

Die Benennung dieser Radikale mit mehrfacher gegenseitiger Bindung der C-Atome erfolgt analog der Benennung der K.W.-Radikale mit einfacher gegenseitiger Bindung der C-Atome, indem man von den unges. K.W. C_nH_{2n} als Alkene, u. den unges. K.W. $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ als Alkine ausgeht (S. 360).

Einwert. Radikale der zweiwert. unges. K.W. enden auf „enyl“, z. B.	-CH=CH_2 Äthenyl (Vinyl)	-CH=CH-CH_3 Propenyl (Allyl)	$\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$ Butenyl (Crotonyl)
Einwert. Radikale der vierwert. unges. K.W. enden auf „inyl“, z. B.	$\text{-C}^\cdot\text{=CH}$ Äthinyl	$\text{-C}^\cdot\text{=C-CH}_3$ Propinyl	$\text{-C}^\cdot\text{=C-CH}_2\text{-CH}_3$ Butinyl
Zweiwert. Radikale d. vierwert. unges. K.W. enden auf „inylen“, z. B.	$\text{-C}^\cdot\text{=C}$ Äthinylene	$\text{-C}^\cdot\text{=C-CH}_2\text{-}$ Propinylen	$\text{-C}^\cdot\text{=C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ Butinylen

Zweiwert. Radikale der zweiwert. unges. K.W., z. B. -CH=CH- , $\text{-CH=C-CH}_3\text{-}$, $\text{-CH=C-CH}_2\text{-CH}_3\text{-}$, -CH=CH-CH=CH- , $\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ enden auf „-enylen“ oder „-in“, aber diese Endsilben werden auch für die isomeren, vierwert. Radikale gesätt. K.W. gebraucht (s. oben), sowie für die vierwert. unges., ihnen isomeren, K.W. der Acetylen- oder Alkinreihe $\text{CH}^\cdot\text{=CH}$, $\text{CH}^\cdot\text{=C}^\cdot\text{CH}_2$ usw.; letzteren sind ferner isomer die K.W. der Diolefinreihe

$\text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}_2$ usw. (s. Benennung isomerer, unges. K.W.-Radikale S. 364 u. S. 365, sowie unges. K.W.).

K.W.-Radikale gleicher Art bezeichnet man insgesamt nach ihren Endsilben, analog den freien K.W. (S. 361), also Radikale die auf „yl“ enden als Alkyle, die auf „ylen“ enden als Alkylene (Alkene), die auf „enyl“ enden als Alkenyle, die auf „in“ enden als Alkine (Acetylene).

Auch viele andere org. frei nicht bekannte Radikale finden bei der Benennung org. Verb. Anw., z. B. das Radikal -CO(OH) als Carboxyl = Carbo(nylhydro)xyl oder Carbonsäure, -OCH_3 als Methoxyl, -CH= als Formyl, -CO als Carbonyl, $\text{-CH}_2\text{-OH}$ als Methylol (s. ferner Alkohol- u. Säurereste u. -radikale); auch kommen viele anorg. Radikale bei der Benennung in Betracht.

2. Trivial-, Radikal- u. Substitutionsbenennung.

Als noch wenige org. Verb. bekannt waren, gab man denselben Trivialnamen, d. h. Benennungen, welche sich auf gewisse Eigensch. oder ihr Vork. bezogen, z. B. Glycerin (glykos süß), Weinstein, Harnsäure (S. 356); dann ließ man Gruppen von in der Natur vorkommenden Verb., die man ohne nähere Kenntnis ihrer Konstitution gebildet hatte, auf best. Silben enden, namentlich auf „in“, so die Alkaloide, z. B. Coniin, die Glykoside (z. B. Amygdalin), die Bitterstoffe (z. B. Arnicin), die Fette (z. B. Stearin); Trivialnamen sind neben ihren neueren wissenschaftlichen Namen noch gebräuchlich; mit Zunahme der org. Verb. u. deren Isomeren wählte man Namen, welche die chem. Konstit. mehr oder minder scharf ausdrücken.

Man betrachtete dementspr. org. Verb. als Radikalverb., entstanden durch Vereinigung eines org. Radikals mit einem anderen org. oder anorg. Radikal oder einem Element u. demnach heißt z. B. $\text{CH}_3\text{-Cl}$ Methylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ Äthylhydroxyd, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ Dimethyloxyd, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$ Glycerylbromid; Radikalverb. sind also Additionsverb. der Radikale.

Nur aus K.W.-Radikalen gebildete Verb. werden meist nicht nach diesen benannt, da sie dann Radikalendsilben erhalten, sondern als substit. Verb. des dem einen der Radikale entspr. K.W.; z. B. heißt $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ nicht Phenylmethyl, sondern Phenylmethan oder Methylbenzol, da man Phenyl (C_6H_5) u. auch Methyl (CH_3) als Substituenten u. sowohl Benzol (C_6H_6) wie Methan (CH_4) als die substit. K.W. betrachten kann; entsteht aus zwei K.W.-Radikalen ein schon bekannter K.W., so behält die Verb. den Namen desselben, z. B. heißt $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ Äthan u. nicht Dimethyl.

Man betrachtet aber org. Verb. andererseits auch als Substitutionsverb., entstanden durch Eintritt von org. oder anorg. Radikalen oder Elementen in einen K.W. an Stelle von dessen H-Atomen, wobei der Substituentenname vor dem Namen des substit. K.W. steht; dementspr. heißt z. B. $\text{CH}_3\text{-Cl}$ Chlormethan, d. h. durch Chlor substit. Methan, Äthancarbonsäure, d. h. durch die Carbonsäuregruppe -COOH substit. Äthan, $\text{CH}_2(\text{NO}_2)(\text{Cl})$. Nitrochlormethan, aber abweichend (S. 363) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$.

3. Grundlagen der gebräuchlichen Benennung.

Mit der enormen Zunahme org. Verb. entwickelte sich aus beiden, vorerwähnten Benennungsarten die schon S. 359 usw. gebrauchte, gemischte Benennung, welche im Gegensatz zu der klareren, aber schwerfälligeren internationalen Benennung, nebst der vorerwähnten Substitutionsbenennung noch jetzt, namentlich für den chem. Unterricht, die gebräuchlichere ist.

Hier wird die Radikal- oder Additionsbenennung zugleich mit der Substitutionsbenennung angewendet, indem man die einfacheren org. Verb. als Radikalverb. benennt, oder die Radikalnamen verbunden oder mit Gruppen- (S. 365) oder Trivialnamen (S. 362) anwendet, u. die daraus durch Eintritt von Radikalen oder Elementen entstehenden komplizierteren Verb. als Substitutionsverb. benennt; dementspr. heißt z. B. $\text{CH}_2(\text{NO}_2)(\text{Cl})$ Nitromethylechlorid, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Cl})\text{OH}$ Chlormethylalkohol, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ Aminoessigsäure.

Doppelsinnige Benennungen können hier namentlich bei Verb. stattfinden, die sich von geradwertigen unges. K.W.-Radikalen ableiten, da diese auch als freie K.W. auftreten; so könnte der Name Dimethyläthylen sowohl auf die Additionsverb. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ als auf die Substitutionsverb. $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ des zweiwert. Äthylens, C_2H_4 , bezogen werden.

Vor solchen Irrtümern schützt meist folgende Regel: Steht der Name eines Radikals oder Elements vor dem Namen eines geradwert. K.W. (oder vor dem Namen einer org. Verb.), so liegt eine Substitutionsverb. vor, steht der Name eines Radikals oder Elements hinter dem Namen eines geradwert. K.W. usw., so liegt eine Additionsverb. vor; dementspr. ist z. B. Chloräthylen, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, Äthylenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, Dimethyläthylen $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$; $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ heißt aber klarer Dimethyläthan u. nicht Äthylen-dimethyl, da die Endsilbe „yl“ ein einwert. K.W.-Radikal vermuten ließe.

Stehen mehrere Radikalnamen vor Gruppennamen (z. B. vor Alkohol, Aldehyd, Keton) so bedeutet dies den Aufbau der betr. Gruppenverb. aus diesen Radikalen; z. B. ist Dimethyläther als Aether eine Verb. der betr. Radikale durch ein O^- Atom (S. 365), also $\text{CH}_3\text{O}^-\text{OH}_3$, Äthylmethylketon als Keton eine Verb. der betr. Radikale durch eine CO^- Gruppe (S. 367), also $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^-\text{CH}_3$, Dipropylamin als Amin eine durch die betr. Radikale substit. Ammoniakmol., also $\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$.

Additionsprodukte zwei- u. höherwertiger K.W.-Radikale lassen sich klar benennen als Substit. niedrigerwertiger, bzw. gesätt. K.W., z. B. Acetylenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, als Dichloräthylen, Äthylenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, als Dichloräthan.

Eindeutig ist ferner die Benennung bei Anw. der S. 363 angegebenen Namen der unges. K.W. mit der Endsilbe -en u. -in, sowie der aus diesen K.W. ableitbaren Namen ihrer Radikale mit den Endsilben -enyl, -inyl, -inylen; dann heißt $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ Äthenchlorid statt Äthylenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ Äthenylchlorid statt Chloräthylen, ferner $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ Äthinchlorid statt Dichloräthylen, ferner $\text{C}_2\text{H}(\text{OH})$ Äthinylalkohol statt inkonsequent Acetylenalkohol, $\text{C}_2(\text{COOH})_2$ Äthinylencarbonsäure statt Acetylendicarbonsäure (s. unten).

Logisch müssen alle Namen, die aus zwei Radikalnamen gebildet sind, auch diese Radikale enthalten, aber es herrscht, auch vielfach noch jetzt, bei der Benennung neuer Verb. eine Willkür, die kaum zu bewältigende Anforderungen an das Gedächtnis stellt; auch die erst 1892 geschaffene internationale Substitutionsbenennung hat nicht die erhoffte Klarheit gebracht.

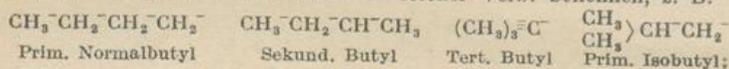
Z. B. müßte Äthylencarbonsäure eine Additionsverb. der Radikale Äthylen (C_2H_4^-) u. 2 (COOH^-) also $\text{HOOC}\text{C}_2\text{H}_4\text{COH}$ sein, aber das Endwort „Carbonsäure“ bezeichnet an ges. u. unges. K.W. stets eine Substitution u. dementspr. ist Äthylenmonocarbonsäure, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{COOH})$, Äthylen-dicarbonsäure $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$ usw.; auch das Endwort Hydroxyd oder Alkohol bedeutet bei einigen unges. Verb. nicht Addition von OH^- , sondern Substitution durch OH^- ; z. B. ist Acetylenhydroxyd nicht $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2$ sondern $\text{C}_2\text{H}(\text{OH})$.

Verb. der K.W.-Radikale mit Aldehydradikalen CHO werden nicht nach diesen Radikalen benannt, sondern nach den aus den betr. Aldehyden

entstehenden Säuren oder Alkoholen; dementspr. heißt z. B. $C_2H_5^-CHO$ nicht Äthylaldehyd, sondern Propionaldehyd, benannt nach der Propionsäure $C_2H_5^-COOH$; Äthylaldehyd oder Acetaldehyd ist CH_3^-CHO , benannt nach dem Äthylalkohol $CH_3^-CH_2^-OH$ oder der Essigsäure, CH_3^-COOH (Acidum aceticum).

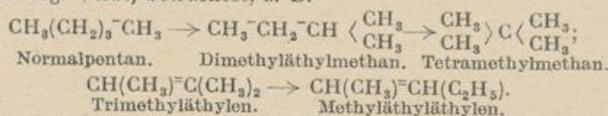
Das Wort „Oxy“ vor dem Namen eines geradwert. K.W. oder einer Verb. bedeutet Substit. eines oder mehrerer H-Atome derselben durch HO-Gruppen; z. B. Oxymethan, CH_3^-OH (Methylhydroxyd), Oxyessigsäure, $CH_2(OH)^-COOH$, Dioxyaceton, $(HO)H_2C^-CO^-CH_2(OH)$; das Wort „Oxyd“ hinter dem Namen eines Radikals deutet auf dessen Verb. mit einem oder mehreren O-Atomen, z. B. Methoxyd, $CH_3^-O^-CH_3$, Acetyloxyd, $CH_3^-CO^-O^-CO^-OH_3$, Acetylperoxyd, $CH_3^-CO^-O^-O^-CO^-OH_3$ (Acetyl, $CH_3^-CO^-$, ist das Radikal der Essigsäure, $CH_3^-CO^-OH$).

Die isomeren einfacheren K.W. u. deren Derivate lassen sich benennen nach Art der Anordnung ihrer C-Atome in der Molekel als normale Verb., also solche mit unverzweigter C-Atomkette (mit wenigen Ausnahmen), als Isoverb., d. h. als solche welche mehr als zwei K.W.-Radikale an einem C-Atom u. daher eine verzweigte C-Atomkette enthalten; ferner unterscheidet man primäre, sekundäre u. tertiäre K.W.-Radikale, bzw. Verb., je nachdem das C-Atom, an welchem die Substit. erfolgte, direkt an ein, zwei oder drei andere C-Atome in der Mol. gebunden ist; dementspr. kann man auch die isomeren K.W.-Radikale solcher Verb. benennen, z. B.



das C-Atom, an dem die Substit. erfolgte, wird, dementspr. gleichfalls als prim., sekund., tert. C-Atom unterschieden (s. Alkohole S. 366).

Die isomeren C-reicheren K.W. u. deren Derivate werden benannt, indem man sie als durch versch. K.W.-Radikale substit. einfachere K.W., bzw. org. Verb., betrachtet, z. B.



Benennung bei durch versch. Art der mehrfachen Bindung der C-Atome bewirkten Isomerien, z. B. von $^-CH=C^+CH^-$ u. $^-C=C^+CH_2^-$, s. unges. K.W.

Die durch Substit. in den einzelnen isomeren K.W. u. deren Derivaten entstehenden weiteren Isomeren (S. 358) lassen sich nicht mehr übersichtlich nach den in ihnen auftretenden, neuen K.W.-Radikalen benennen, z. B. sind durch Substit. von einem H-Atom im Dimethyläthylmethan (s. oben) an dessen CH_3^- , CH_2^- oder CH -Gruppe schon drei weitere Isomere mit entspr. versch. Radikalen möglich; hier findet die Benennung der Isomerien durch Bezeichnung der Stellung der Substituenten mit griech. Buchst. oder mit Zahlen nach S. 373 statt.

Die durch Substit. von zwei H-Atomen entstehenden Isomeren $C_nH_{2n}X_2$ werden, nach der Konstit. der bei der Substit. entst. Radikale, häufig auch als Alkylen- u. Alkyliidenverb. benannt.

Alkylenverb. enthalten ein zweiwert. Radikal C_nH_{2n} , dessen freie Wertigkeiten, wie bei den frei auftretenden entspr. unges. K.W., an zwei versch. C-Atome gebunden sind; dementspr. heißt z. B. das Radikal $^-CH_2^-CH_2^-$ Äthylen u. $CH_2Cl^-CH_2Cl$ Äthylendichlorid oder nur Äthylenchlorid, denn Äthylenchlorid $^-C_2H_4Cl$ ist nicht existenzfähig; $CH_3^-CHCl^-CH_2Cl$ u. $CH_2Cl^-CH_2^-CH_2Cl$ heißen Propylenchlorid (Unterscheidung der beiden Verb. durch Benennung mit griech. Buchstaben oder Zahlen s. S. 373); haben Alkylenverb. die einwert. Substituenten an endständigen C-Atomen, so heißen sie auch Methylenverb., da in der Mol. nur Methylengruppen $^-CH_2^-$ auftreten, z. B. heißt $CH_2Cl^-CH_2^-CH_2Cl$ auch Trimethylenchlorid.

Alkyliidenverb. enthalten ein zweiwert. Radikal C_nH_{2n} , dessen freie Wertigkeiten an das gleiche C-Atom gebunden sind, so daß diese Radikale als

freie K.W. nicht auftreten können (S. 360); dementspr. heißt z. B. das Radikal CH_2^-CH^- Äthyliden oder Äthiden u. $\text{CH}_2^-\text{CHCl}_2$ Äthylidendichlorid oder Äthylidenchlorid (s. oben); auch die Aldehyde haben Äthylidenstruktur, z. B. Acetaldehyd, $\text{CH}_2^-\text{CH}^-\text{O}$ ist Äthylidenoxyd.

Treten zweiwert. K.W.-Radikale substituierend auf, so werden die Isomerien wie vorerwähnt unterschieden, z. B. $(\text{CH}_2^-\text{CH}_2^-)\text{CH}^-\text{COOH}$ Äthylenessigsäure, $(\text{CH}_2^-\text{CH}^-)\text{CH}^-\text{COOH}$ Äthylidenessigsäure

Höchst verwirrend ist aber hier die Anw. der speziellen Radikalnamen Äthylen, Äthyliden usw. zur allg. Bezeichnung der Konstit. best. isomerer Verb.; z. B. Äthylenmilchsäure bedeutet nicht durch Äthylen substit. Milchsäure, also $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_2^-\text{CH}_2^-)\text{O}_2$, sondern (Milchsäure) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, von Äthylenstruktur, $\text{HO}^-\text{CH}_2^-\text{CH}_2^-\text{COOH}$, u. Äthylidenmilchsäure bedeutet Milchsäure von Äthylidenstruktur, $\text{CH}_2^-\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})$; gibt man solchen Verb. statt der speziellen die allgemeinen Radikalnamen, z. B. Alkylen- oder Alkytidenmilchsäure, so werden Irrtümer vermieden (s. Milch- u. Bernsteinsäure).

4. Alkohole. Äther. Ester.

Alkohole sind K.W., in denen H-Atome durch HO-Gruppen (Hydroxylgruppen, auch Hydringruppen genannt) ersetzt sind u. können dementspr. als Verb. der K.W.-Radikale mit (je nach deren Wertigkeit) ein, zwei, drei usw. HO-Gruppen betrachtet werden.

Nach der Zahl der HO-Gruppen unterscheidet man ein-, zwei-, dreiwertige Alkohole usw., u. benennt sie durch Anfügen von „alkohol“ oder „hydroxyd“ an das betr. K.W.-Radikal. Z. B. ist

$\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})$ Propylalkohol, Propylhydroxyd, ein einw. Alkohol.

$\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ Propylenalkohol, Propylenhydroxyd, ein zweiw. Alkohol.

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ Propenylalkohol, Propenylhydroxyd, ein dreiw. Alkohol.

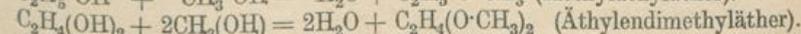
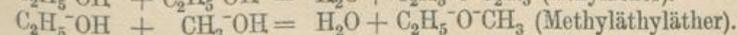
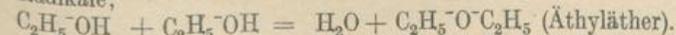
Isomere Alkohole unterscheidet man als prim., sek., tertiäre (S. 367).

Da fast alle Verb. mit mehr als einer HO-Gruppe an einem C-Atom unbeständig sind, so kennt man nur Alkohole mit höchstens ebenso vielen HO-Gruppen wie C-Atomen, also nicht z. B. $\text{CH}_2(\text{OH})_2$.

Alkoholradikale heißen die in den Alkoholen mit der HO-Gruppe verbundenen K.W.-Gruppen, also die K.W.-Radikale (S. 361).

Alkoholreste heißen frei nicht bekannte Radikale, welche durch Wegnahme von H-Atomen aus Alkoholen entstehen würden; man benennt sie durch Anfügen von „ol“ an den Namen des Radikals des betr. Alkohols, wenn die HO-Gruppen unverändert bleiben, z. B. $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})$ Propylo, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ Propylenol; erfolgt der H-Austritt aus HO-Gruppen, so werden solche Alkoholreste durch Anfügen von „oxyl“ an den Namen des betr. Radikals benannt, z. B. CH_3^-O Methoxyl.

Äther sind die Anhydride der Alkohole, entstanden durch H_2O -Abspaltung aus den HO-Gruppen mehrerer Alkoholmol.; sie sind die Oxyde der Alkoholradikale, wie die anorg. Basenanhydride die Oxyde der Metalle sind; wie von Hydroxyden einwert. Metalle zwei Mol. zur Anhydridbild. nötig sind, so auch von Hydroxyden einwert. K.W.-Radikale;

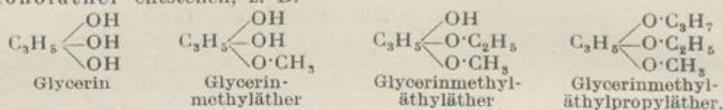


Äther mit gleichen Radikalen heißen einfache, mit versch. Radikalen gemischte; letztere Äther sind die Anhydride zweier versch. Alkohole.

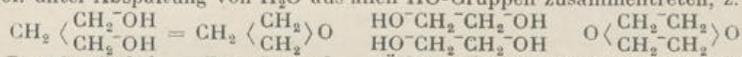
Äther tert. Alkohole (S. 337) sind nicht bekannt.

Äther lassen sich auch als Alkohole betrachten, in denen die H-Atome der HO-Gruppen durch K.W.-Radikale ersetzt sind u. enthalten dementspr. durch O-Atome verkettete K.W.-Radikale.

Bei mehrwert. Alkoholen kann auch nur ein Teil der HO-Gruppen als H_2O abgespalten werden u. dementspr. nur in einem Teil der HO-Gruppen die H-Atome durch K.W.-Radikale ersetzt werden, wodurch Halbäther oder Alkoholäther entstehen, z. B.



Bei mehrwert. Alkoholen kann (wie bei Hydroxyden mehrwert. Metalle) bereits aus einer Mol. H_2O -Abspaltung erfolgen oder es können zwei Mol. unter Abspaltung von H_2O aus allen HO-Gruppen zusammentreten, z. B.



Diese Äther enthalten Atomringe aus C- u. O-Atomen u. heißen innere Äther oder innere Alkoholanhidride oder zykl. Äther u. haben nicht die Eigensch. der anderen Äther (s. Glykole).

Thioalkohole, Mercaptane, Thiole, entstehen durch Ersatz der O-Atome der Alkohole durch S-Atome u. entsprechen den Metallhydrosulfiden, z. B. Methylthioalkohol, CH_3-SH , entspr. K^+SH^- ; sie sind die sauren Ester von H^+S^-H (s. S. 366) u. geben oxydiert Sulfonsäuren (S. 345).

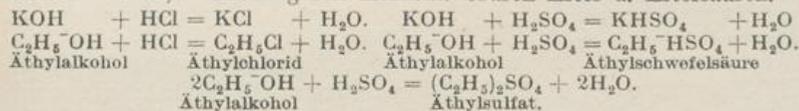
Thioäther, Sulfäther, verhalten sich zu den Thioalkoholen wie Äther zu den Alkoholen, z. B. $2CH_3-SH = H_2S + (CH_3)_2S$ (Methylthioäther); sie entsprechen den Metallsulfiden, z. B. $(CH_3)_2S$ entspricht K_2S , u. sind die neutralen Ester von H^+S^-H .

Ester entsprechen den neutralen Salzen der Metalle,

Estersäuren, saure Ester (nicht zu verwechseln mit Äthersäuren S. 369) entsprechen den sauren Salzen der Metalle.

Wie Metallhydroxyde mit Säuren unter Austritt von H_2O neutrale oder saure Salze bilden, so auch Alkohole, Ester oder Estersäuren. Wie in O-haltigen Salzen das Metall an den O der Säure gebunden ist, so auch in den entspr. Estern u. Estersäuren das Radikal; z. B. $C_2H_5-O-NO_2$ Äthylnitrat, $C_2H_5-O-SO_2-OH$ Äthylschwefelsäure.

Ester u. Estersäuren entstehen dementspr., indem die vertretbaren H-Atome anorg. oder org. Säuren ganz oder teilweise durch Alkoholradikale ersetzt werden; demnach geben mehrbas. Säuren Ester u. Estersäuren.



Die Halogenester mehrwert. Alkohole heißen Chlorhydrine u. zwar auch fälschlich wenn sie keine Hydringruppe (HO-Gruppe) mehr enthalten, z. B. $HO-CH_2-CH_2-Cl$ Äthylenchlorhydrin, $Cl-CH_2-CH_2-Cl$ Äthylendichlorhydrin; erstere Verb. sind die direkt nicht herstellbaren Chloralkohole, letztere Verb. sind die substit. Halogenderivate der entspr. K.W.

5. Isomere Alkohole. Aldehyde. Ketone.

Isomere Alkohole werden nach ihrem chem. Verhalten, das durch die Lagerung der HO-Gruppe an ein primäres, sekundäres oder tertiäres C-Atom bedingt ist (S. 364), als primäre, sekundäre u. tertiäre Alko-

hole unterschieden. Bei Substitution eines H-Atoms durch ein einwertiges Element oder Radikal sind beim Propan, C_3H_8 , bereits zwei Isomere, bei den zwei isomeren Butanen, C_4H_{10} , schon zusammen vier Isomere möglich (S. 359), also z. B. vier isomere Butylalkohole $C_4H_9(OH)$.

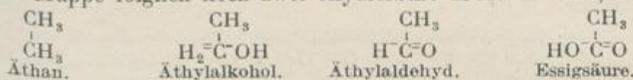
Primäre Alkohole geben bei der Oxydation zuerst zwei H-Atome ab unter Bild. von Aldehyden (Alkohol dehydrogenatus), welche weiter oxydiert durch Aufnahme von je einem O-Atom für je zwei ausgetretene H-Atome dann Säuren bilden.

Jedem primären Alkohol entspricht als Oxydationsprodukt ein Aldehyd u. eine Säure mit gleichviel C-Atomen, z. B.

Propylalkohol, $C_3H_8O + O = H_2O + C_3H_6O$, Propylaldehyd.

Propylaldehyd, $C_3H_6O + O = C_3H_6O_2$, Propionsäure.

Dieses Verhalten erklärt sich, wenn man annimmt, daß die HO-Gruppe ein H-Atom in einer CH_3 -Gruppe ersetzt hat u. in der so entstandenen CH_2OH -Gruppe folglich noch zwei oxydierbare H-Atome sind, z. B.

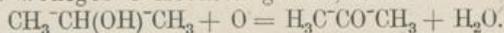


Primäre Alkohole enthalten eine oder mehrere einwert. Gruppen CH_2OH u. zwar endständig, da deren C-Atom nur eine freie Valenz hat, also nur noch an ein anderes C-Atom gebunden sein kann.

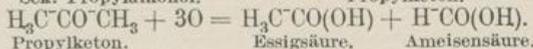
Aldehyde enthalten eine oder mehrere einwertige CHO -Gruppen (Formylgruppen, s. Säureradikale S. 369) u. zwar, wie ihre entspr. Alkohole, endständig. Jede Formylgruppe nimmt bei der Oxydation ein O-Atom auf, wobei unter Umlagerung ihrer Atome die einwert. Karboxylgruppe C(OH)O entsteht, d. h. eine Säure mit gleichviel C-Atomen wie der entspr. Alkohol u. Aldehyd.

Thioaldehyde, z. B. $CH_3\text{CSH}$, werden synth. erhalten (s. Thioalkohole).

Sekundäre Alkohole spalten bei der Oxydation zuerst gleichfalls zwei H-Atome ab u. bilden den Aldehyden isomere Ketone, welche weiter oxydiert Säuren mit weniger C-Atomen geben, z. B.



Sek. Propylalkohol. Propylketon.



Propylketon. Essigsäure. Ameisensäure.

Dieses Verhalten erklärt sich durch die Annahme, daß die HO-Gruppe ein H-Atom in einer CH_2 -Gruppe ersetzt hat u. die so entstandene zweiwert. Gruppe CH(OH) nicht ohne Abspaltung eines benachbarten C-Atoms in die einwert. Gruppe CHO bzw. C(OH)O übergehen kann.

Sekundäre Alkohole enthalten eine oder mehrere zweiwert. Gruppen CH(OH) , die also nur in Verb. enthalten sein können, welche mindestens drei C-Atome haben, d. h. der niederste sekund. Alkohol muß drei C-Atome enthalten.

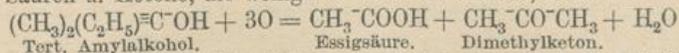
Ketone enthalten eine oder mehrere Carbonylgruppen CO u. zwar wie ihre entspr. Alkohole nicht endständig, sondern beiderseits an je ein Atom eines K.W.-Radikals gebunden.

Sind die Radikale gleichartig, so hat man einfache Ketone, z. B.

$C_2H_5\text{-CO}\text{-}C_2H_5$ (Diäthylketon); sind sie verschieden, so hat man gemischte Ketone, z. B. $H_3C\text{-CO}\text{-}C_2H_5$ (Methyläthylketon).

Thioketone, z. B. $CH_3\text{-CS}\text{-}CH_3$, werden synth. erhalten.

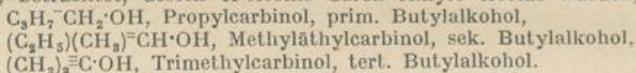
Tertiäre Alkohole zerfallen bei der Oxydation sofort in Ketone, bzw. Säuren u. Ketone, die weniger C-Atome enthalten, z. B.



Dieses Verhalten erklärt sich durch die Annahme, daß die HO-Gruppe ein H-Atom in einer $\text{=CH}\text{-}$ Gruppe ersetzt hat u. die so entstandene dreiwert. Gruppe =C(OH) keine durch O-Atome ersetzbaren H-Atome mehr enthält, also nicht ohne Abspaltung benachbarter C-Atome in die Gruppe $\text{-CO}\text{-}$ oder -CH(O) oder -CO(OH) übergehen kann.

Tertiäre Alkohole enthalten eine oder mehrere dreiwert. Gruppen =C(OH) , die also nur in Verb. vorkommen kann, welche mindestens vier C-Atome besitzen, so daß der niederste tertiäre Alkohol vier C-Atome besitzen muß.

Carbinole. Eine klare Benennung der isomeren Alkohole ergibt sich, wenn man dieselben als Derivate des Methylalkohols oder Carbinols, $CH_3\text{-OH}$, betrachtet, dessen H-Atome durch Alkyle ersetzt wurden, z. B.



6. Säuren und Säurederivate.

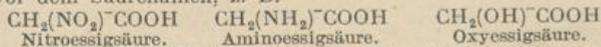
Säuren entstehen namentlich durch Oxydation von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen u. enthalten dann die charakt. Carboxyl- oder Carbonsäuregruppe -CO(OH) , meist geschrieben -COOH .

Während in anorg. Säuren meist alle H-Atome bei der Salzbild. ersetzt werden, sind in org. Säuren nur die H-Atome der -CO(OH) -Gruppen bei der Salz- u. Esterbild. ersetzbar; auch vereinzelte O-haltige Säuren ohne -CO(OH) -Gruppen sind bekannt, z. B. Harnsäure; ferner kennt man O-freie Säuren.

Das H-Atom der -CO(OH) -Gruppe kann außer durch Metalle (Salzbild.) u. Alkoholradikale (Esterbild.) auch durch Säureradikale (Anhydridbild.) ersetzt werden.

Auch die HO-Gruppe der -CO(OH) -Gruppe ist (wie die HO-Gruppe anorg. Säuren) durch Atome u. Atomgruppen ersetzbar (S. 117 u. 205); diese Derivate werden als Verb. der Säureradikale betrachtet u. enthalten daher den Namen des Substituenten hinter dem Säureradikalnamen, z. B. $CH_3\text{-CO}\text{-Cl}$ Acetylchlorid. Substit. bei mehrbas. Säuren s. Amidsäuren (S. 371).

Ferner sind die H-Atome der K.W.-Radikale (der intraradikale Wasserstoff) durch Atome usw. ersetzbar; diese Derivate haben noch alle Eigensch. der Säuren, da sie die unveränderte -CO(OH) -Gruppe enthalten, bilden also Säuren u. Ester; sie werden benannt mit dem Namen des Substituenten vor dem Säurenamen, z. B.



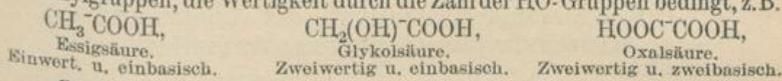
Säuren mit COOH -Gruppen heißen Carbonsäuren u. nach Anzahl der COOH -Gruppen Mono-, Di-, Tricarbonsäuren usw.; z. B. ist Essigsäure, $CH_3\text{-COOH}$, eine Monocarbonsäure, Malonsäure, $\text{COOH}\text{-CH}_2\text{-COOH}$, eine Dicarbonsäure usw.; Säuren mit mehr als zwei COOH -Gruppen an einem C-Atom sind nicht bekannt.

Sie haben meist Trivialnamen u. werden zuweilen als Carbon-

säurederivate der entspr. C-ärmeren K.W. benannt, z. B. Methancarbonsäure (Essigsäure), $\text{CH}_3\text{-COOH}$, Äthylencarbonsäure, $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOH}$ (S. 363).

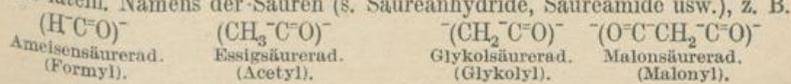
Alkoholsäuren oder Oxysäuren enthalten neben Carboxylgruppen noch Alkoholgruppen, z. B. Glykolsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-COOH}$, Alkyldenmilchsäure, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$; sie können aus mehrwert. Alkoholen durch Oxydation eines Teils der vorhandenen $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Gruppen entstehen u. bilden durch Abspaltung von H_2O aus den Alkoholgruppen zweier Mol. die Äthersäuren; z. B. $\text{HOOC-CH}_2\text{-OH} + \text{CH}_2\text{-OH-COOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HOOC-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$ (Diglykolsäure, ein Dicarbonsäureäther).

Die Basizität der Säuren wird durch die Zahl der vorhandenen Carboxylgruppen, die Wertigkeit durch die Zahl der HO-Gruppen bedingt, z. B.



Säureradikale, Acyle, heißen die mit den HO-Gruppen verbundenen, frei unbekanntenen Atomgruppen der O-haltigen Säuren.

Ihre Namen werden gebildet durch Anhängen von „yl“ an den Stamm des latein. Namens der Säuren (s. Säureanhydride, Säureamide usw.), z. B.



Aus mehrwert. Säuren durch nur teilweisen Austritt von HO-Gruppen entstehende Säureradikale enden statt auf „yl“ auf „ylo oder -o“, z. B. $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CO}^-$ Glykolylo- oder Glykolo, $\text{COOH-CH}_2\text{-CO}^-$ Malonylo- oder Malono-; einwert. Säureradikale führen oft statt der Endung „yl“ die Endung „o“ oder nur den Stamm des lat. Namens, also $\text{CH}_3\text{-CO}^-$ = Acetyl-, Acet-, Aceto-; auch die in Nitrilen auftretenden Säurereste, entstanden durch Austritt von $\text{O}(\text{OH})$ aus der $\text{-CO}(\text{OH})$ -Gruppe, enden auf „o“, z. B. $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$ Acetonitril).

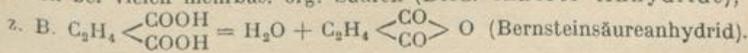
Säurereste heißen frei unbekanntene Radikale, welche durch Austritt von H-Atomen aus den K.W.-Gruppen oder den -COOH -Gruppen der Säuren entstehen würden, z. B. sind $\text{CH}_3\text{-COO}$, $\text{-CH}_2\text{COOH}$, -CH-COOH Essigsäurereste u. in den Nitrilen ist ein O-freier, dreiwert. Säurerest anzunehmen (s. oben).

Säureanhydride heißen durch Abspaltung von H_2O aus den Carboxylgruppen der O-haltigen Säuren entstehende Verb.

Wie bei einbas., anorg. Säuren zwei Mol. zusammentreten um H_2O abzuspalten, so auch bei einbas., org. Säuren; z. B. $2\text{NO}_2\text{-OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2\text{-O-NO}_2$, $2\text{CH}_3\text{-COOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$ (Essigsäureanhydr.).

Wie in den Anhydriden einwert. Alkohole (den Äthern) zwei K.W.-Radikale durch ein O-Atom verkettet sind, so in den Anhydriden einbas. Säuren zwei Säureradikale; sie lassen sich dementspr. als Oxyde der Säureradikale betrachten u. benennen; sie lassen sich auch als Säuren auffassen, deren Karboxylwasserstoff durch ein Säureradikal ersetzt ist.

Wie bei mehrbas. anorg. Säuren schon aus einer Mol. H_2O abspaltbar ist, so auch bei vielen mehrbas. org. Säuren (Bild. innerer Anhydride);



Gemischte Säureanhydride, aus zwei versch. Säuren durch H_2O -Austritt entstehend, sind z. B. $\text{CH}_3\text{-COO-CO-C}_2\text{H}_5$, Essigsäure-Propionsäureanhydrid, Acetylpropionyloxyd.

Thiosäuren leiten sich von Sauerstoffsäuren ab, indem deren O-Atome der Carboxylgruppen ganz oder teilweise durch S-Atome ersetzt werden; z. B.

$\text{CH}_3\text{-COSH}$ Monothioessigsäure, $\text{CH}_3\text{-CSSH}$ Dithioessigsäure; ihre Säureanhydride entspr. Verb. entstehen aus ihnen durch Abspaltung von H_2O - bzw. H_2S -Gruppen, z. B. $(\text{CH}_3\text{-CS})_2\text{O}$ oder $(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{S}$ oder $(\text{CH}_3\text{-CS})_2\text{S}$:

Ketene sind innere Säureanhydride, durch H_2O -Abspaltung aus einer Mol. einer einbas. oder zweibas. Säure entstanden, die wie Ketone die zweiwert. Gruppe -CO- enthalten, aber mit beiden Wertigkeiten nur an ein C-Atom gebunden; z. B. entspricht der Essigsäure $\text{CH}_3\text{-COOH}$ das Keten $\text{CH}_2\text{-CO}$, der Malonsäure $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ das Keten CO=C-CO .

Isomere Ketene kann man von Aldehyden oder Ketonen ableiten, durch Ersatz des -O- Atoms durch -CO- u. als Aldoketene u. Ketoketene unterscheiden; Derivate von Methylketen (Carbomethylen, $\text{CH}_2\text{-CO}$) heißen auch Carbomethene, z. B. $\text{CH}_3\text{-CH=CO}$ Methylcarbomethen oder Methylketen, $(\text{CH}_3)_2\text{C=CO}$ Dimethylcarbomethen oder Dimethylketen.

7. Kohlenwasserstoffderivate des Ammoniaks, Hydroxylamins, Hydrazins, Azoimids.

Amine entstehen durch Eintritt von Amingruppen (Aminogruppen) -NH_2 an Stelle von H-Atomen der K.W., sowie auch durch weiteren Ersatz der H-Atome der -NH_2 -Gruppen dieser Verb. durch Alkyle, z. B. $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$; man kann sie dementspr. auch als Verb. der K.W.-Radikale mit den Ammoniakradikalen -NH_2 , -NH u. -N betrachten; es heißen also auch Verb. Amine, welche keine Aminogruppe enthalten.

Sie heißen auch Aminobasen oder Amidbasen, da sie sich wie NH_3 mit Säuren unter Addition zu Salzen verbinden, z. B. $\text{NH}_3 + \text{HCl} = (\text{NH}_4)\text{Cl}$, $\text{NH}_2\text{-CH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{H-Cl}$ (Methylammoniumchlorid).

Nach der Zahl der eingetretenen -NH_2 -Gruppen unterscheidet man Monamine oder Aminoderivate, Diamine oder Diaminoderivate, Triamine oder Triaminoderivate. Man benennt diese Verb. mit „Amin“ als Nachwort bei der Radikalbenennung, mit „Amino“ als Vorwort bei der Substitutionsbenennung (S. 362), z. B.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH-CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{NH}_2)_3$
Propylamin	Propylmethylamin, Amino-methylpropan.	Propyldimethylamin, Amino-dimethylpropan.	Propylenamin	Glycerylamin
Aminopropan.			Diaminopropan.	Triaminopropan.

Amine mit gleichartigen Radikalen heißen einfache Amine, solche mit versch. Radikalen heißen gemischte Amine.

Man betrachtet die Amine am besten als Derivate des Ammoniaks (NH_3) u. unterscheidet, je nachdem in demselben ein, zwei oder drei H-Atome durch ein einwertiges K.W.-Radikal ersetzt sind, primäre Amine oder Amidbasen, sekundäre Amine (Imidbasen oder Iminbasen, nicht Imine S. 371) u. tertiäre Amine oder Nitrilbasen (nicht aber Nitrile S. 371); während bei anderen prim., sek. u. tert. C-Verb. ein C-Atom mit 1, 2 oder 3 anderen C-Atomen verkettet ist, sind bei entspr. Aminen 1, 2 oder 3 C-Atome mit einem N-Atom verkettet.

Durch Eintritt mehrwert. K.W.-Radikale in primäre Diamine entstehende sekund. u. tert. Diamine haben ringförmige Struktur (s. Diamine). Wie Alkohole mit mehreren HO-Gruppen an einem C-Atom unbeständig sind, so auch Amine mit mehreren NH_2 -Gruppen an einem C-Atom.

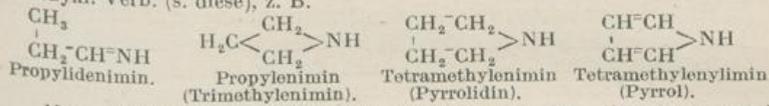
Auch Alkohole, die Ammoniakreste enthalten, sind bekannt u. heißen Aminoalkohole (Oxaminbasen oder Hydramine), z. B. Oxyäthylamin, $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$; dialkylierte Oxyäthylamine heißen auch Alkamine, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$, Oxyäthyl-dimethylamin oder Dimethylalkamin.

Ammoniumbasen (quarternäre Aminbasen) sind als Am-

moniumhydroxyd, NH_4^+OH , aufzufassen, dessen vier H-Atome durch K.W.-Radikale ersetzt sind, z. B. $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}$, Tetramethylammoniumhydroxyd, $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{N}^+\text{OH}$, Trimethylvinylammoniumhydroxyd.

Ammoniumbasen mit mehrwert. K.W.-Radikalen, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{OH}$, sind nicht bekannt, hingegen Diammoniumbasen, z. B. $\text{HO}^-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$. Wie in Aminen können auch in Ammoniumbasen Alkoholreste eintreten, z. B. $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{N}^+\text{OH}$, Trimethoxyäthylammoniumhydroxyd.

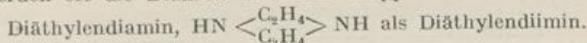
Imine (nicht Iminbasen, s. S. 370) entstehen durch Eintritt der zweiwertigen Iminogruppe ($=\text{NH}$) an Stelle von zwei H-Atomen in einer Mol. eines K.W., wobei die $=\text{NH}$ -Gruppe an ein oder zwei C-Atome der Mol. gekettet sein kann. Erstere Verb. sind selten, letztere haben ringförmige Struktur u. sind heterozykl. Verb. (s. diese), z. B.



Man betrachtet Imine am besten als NH_3 , in dem zwei H-Atome durch ein zweiwert. K.W.-Radikal ersetzt sind.

Auch in Iminen kann das H-Atom der $=\text{NH}$ -Gruppe durch einwertige K.W.-Radikale substituiert werden, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_3$, Methylpropylenimin. Diimine, z. B. $\text{HN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$, sind nicht bekannt, hingegen ringförmige heterozyklische Verb. (s. diese), welche sich als substituierte Diimine, bzw. gemischte Amine u. Imine, betrachten lassen (s. Pyrazin u. Glyoxalin).

Ferner kennt man Imine, welche neben der $=\text{NH}$ -Gruppe noch eine oder zwei NH_2 -Gruppen an einem C-Atom enthalten, z. B. Guanidin, $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$. Fälschlich werden oft die Diamine mit $=\text{NH}$ -Gruppen als Diimine bezeichnet, z. B.

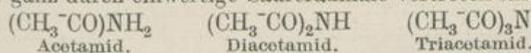


Hydroxylamin- u. Hydrazinderivate werden, analog den Aminen, am besten als durch K.W.-Radikale substit. Hydroxylamin, NH_2OH bzw. Hydrazin, $\text{H}_2\text{N}^-\text{NH}_2$ betrachtet, z. B. $\text{NH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ Methylhydroxylamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{CH}_3)$ Trimethylhydroxylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}^-\text{NH}_2$ Äthylhydrazin, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}^-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Äthyl-dimethylhydrazin. Iminderivate sind unbekannt.

Azoimidderivate, irreführend auch Diazoimide genannt, entstehen durch Substit. des Azoimids, (N_3H) u. heißen Alkylazide, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3$ Methylazid.

8. Säurederivate des Ammoniaks, Hydroxylamins u. Hydrazins.

Amide (Säureamide) sind zu betrachten als NH_3 , dessen H-Atome teilweise oder ganz durch einwertige Säureradikale vertreten sind (s. S. 369).



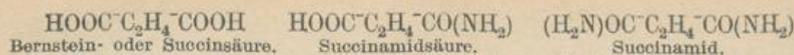
Man unterscheidet primäre, sekundäre oder tertiäre Amide, je nachdem ein, zwei oder drei H-Atome des NH_3 vertreten sind.

Sie werden stets mit dem Endwort „-amid“ als Verb. der Säureradikale benannt, wobei man deren Endsilbe „yl“ wegläßt, z. B. Acetamid statt Acetylamid; Substitutionsbenennung wie z. B. Äthanamid statt Acetamid ist unklar (S. 373).

Thiamide leiten sich von den Amididen durch Austausch von O gegen S ab, z. B. CH_3CSNH_2 , Thiacetamid, von Acetamid, $\text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH}_2$.

Imide (Säureimide) entstehen, wenn 2 H-Atome in einer Mol. NH_3 durch ein zweiwertiges Säureradikal ersetzt werden, z. B. $\text{HN}(\text{OC}^-\text{CH}_2\text{CO}^-)$.

Amidsäuren (saure Amide, verwirrend Aminsäuren) heißen Amide, die noch Carboxylgruppen enthalten. Säuren mit mehreren Carboxylgruppen bilden außer neutralen Amididen auch Amidsäuren, z. B.



Nitrile lassen sich betrachten als NH_3 , dessen H-Atome durch einen dreiwert. O-freien Säurerest ersetzt sind, der aus der CO^-OH -Gruppe entsteht, z. B. durch den dreiwert. Rest $\text{CH}_3^-\text{C}^{\equiv}$ der Essigsäure $\text{CH}_3^-\text{CO}^-\text{OH}$; sie werden dementspr. als Nitrile der betr. Säuren benannt, z. B. $\text{CH}_3^-\text{C}^{\equiv}\text{N}$ Acetonitril; man kann sie auch als Verb. einwert. K.W.-Radikale mit der Cyangruppe CN^- betrachten u. benennen, z. B. CH_3^-CN Methylecyanid.

Aminosäuren (Amidosäuren) entstehen, wenn für ein intraradikales H-Atom einer Säure (S. 368) die Amino- oder Amidogruppe NH_2 eintritt, z. B. $\text{H}_2\text{N}^-\text{CH}_2^-\text{COOH}$ Aminoessigsäure.

Sie erhalten stets die Substitutionsbenennung mit dem Vorwort „Amino- oder Amido“, eine Radikalbenennung gibt es nicht.

Iminosäuren (Imidosäuren), durch Substit. von zwei intraradikalen H-Atomen der Säuren durch NH^- entstehend, sind unbekannt; irreführend heißen so die durch Ersatz des O-Atoms in der $\text{C}(\text{OH})\text{O}$ -Gruppe durch die NH^- Gruppe entstehende Verb., z. B. $\text{CH}_3^-\text{C}(\text{OH})(\text{NH})$ Iminoessigsäure; letztere Verb. sind nur als Ester bekannt, die man auch als substit. Äther betrachtet u. Iminoäther nennt, z. B. $\text{CH}_3^-\text{C}(\text{O}^-\text{CH}_3)(\text{NH})$ Acetiminomethyläther.

Iminothiosäuren leiten sich von Thiosäuren ab durch Ersatz des O -Atoms der COSH -Gruppe durch NH ; sie sind nur als Ester, sog. Iminothioäther, bekannt, z. B. $\text{CH}_3^-\text{C}(\text{NH})^-\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)$ Acetiminothioäthyläther.

Hydroxylamin- u. Hydrazinderivate leiten sich von NH_2^-OH u. $\text{H}_2\text{N}^-\text{NH}_2$ ab u. entsprechen den Ammoniakderivaten der Säuren.

Amiden entspr. Derivate des Hydroxylamins, z. B. $(\text{CH}_3^-\text{CO})\text{HN}^-\text{OH}$ sind unbekannt, aber isomere Hydroxamsäuren (s. unten).

Amiden entspr. Derivate des Hydrazins heißen Hydrazide, z. B. $(\text{CH}_3^-\text{CO})\text{HN}^-\text{NH}_2$ Acetylhydrazid, $(\text{CH}_3^-\text{CO})\text{HN}^-\text{NH}(\text{CO}^-\text{CH}_3)$ Diacetylhydrazid.

Imiden entspr. Derivate, z. B. $(\text{CO}^-\text{C}_2\text{H}_4^-\text{CO})\text{N}^-\text{NH}_2$ oder $(\text{COC}_2\text{H}_4^-\text{CO})\text{N}^-\text{OH}$ sind nicht bekannt.

Amidsäuren entspr. Derivate, z. B. $\text{HOOC}^-\text{C}_2\text{H}_4^-\text{CO}^-\text{NH}^-\text{OH}$ oder $\text{HOOC}^-\text{C}_2\text{H}_4^-\text{CO}^-\text{NH}^-\text{NH}_2$ sind unbekannt.

Aminosäuren entspr. Hydroxyloaminsäuren u. Hydrazino-säuren sind bekannt, z. B. $(\text{HO}^-\text{NH})^-\text{CH}_2^-\text{COOH}$ Hydroxyloaminoessigsäure, $(\text{NH}_2^-\text{NH})^-\text{CH}_2^-\text{COOH}$ Hydrazinoessigsäure.

Auch Hydroxyloaminsäuren kennt man, z. B. $\text{HOOC}^-\text{C}(\text{N}^-\text{OH})^-\text{COOH}$ Hydroxyloaminomalonsäure (Oxymidomalonsäure) sowie Hydrazinimino-säuren, z. B. $\text{CH}(\text{NH}^-\text{NH})^-\text{COOH}$ Hydraziniminoessigsäure.

Hydroxamsäuren (Hydroximsäuren) enthalten den zweiwert. Hydroxylaminrest N^-OH (die Oximgruppe S. 334) an Stelle eines O-Atoms der COOH -Gruppe, z. B. $\text{CH}_3^-\text{C}(\text{N}^-\text{OH})^-\text{OH}$ Acetylhydroxamsäure.

Säureazide leiten sich von der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H ab (S. 197), z. B. Propionylazid, $\text{CH}_3^-\text{CO}^-\text{N}_3$.

9. Verbindungen mit gemischten Funktionen.

Die für best. Verb. charakt. Atomgruppen können auch nebeneinander in einer Mol. vorkommen, wodurch Verb. mit gemischten Funktionen entstehen, z. B. Aldehydalkohole oder Aldole mit den Gruppen CHO u. $\text{CH}(\text{OH})$, Aldehydsäuren mit den Gruppen CHO u. COOH , Ketonalkohole oder Ketole mit den Gruppen CO u. CH_2^-OH usw., Keton-säuren mit den Gruppen CO u. COOH , z. B. $\text{CH}_3^-\text{CO}^-\text{COOH}$, dann

Aminoaldehyd mit den Gruppen NH_2 u. CHO , z. B. $\text{H}_2\text{C}(\text{NH}_2)^-\text{CHO}$, Aminoacetaldehyd, Aminoketone mit den Gruppen NH_2 u. CO , z. B. Aminoaceton, $\text{CH}_3^-\text{CO}^-\text{CH}_2^-\text{NH}_2$ usw. Aminoalkohole s. S. 370.

10. Benennung der Isomeren durch Buchstaben und Zahlen.

Griech. Buchstaben (oder Zahlen in der Reihenfolge der griech. Buchstaben, s. unten) werden den Substitutionsnamen zur Bezeichnung der Isomeren vorgesetzt, um die Stellung best. Atome oder Radikale in der Mol. anzugeben; z. B. bezeichnet man das endständige C-Atom in aliph. K.W. mit α (alpha), die folgenden C-Atome mit β (beta), γ (gamma), usw., bei Verb. mit endständigen charakt. Gruppen (Alkohol-, Aldehyd- u. Säuregruppen usw.) beginnt diese Bezeichnung erst bei der diesen benachbarten K.W.-Gruppe u. die charakt. Gruppe wird mit ω (omega) bezeichnet.

Dementspr. unterscheidet man isomere Derivate dieser Verb. z. B. als $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
 1- oder α -Jodpropionsäure. 2- oder β -Jodpropionsäure. α -Methyl- β -Oxybuttersäure.
 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$.
 γ -Chlorpropylalkohol. $\alpha\beta\beta$ -Trichlorpropan. $\alpha\beta\gamma$ -Trichlorpropan.
 S. ferner Isomerie, Naphthalin, Pyridin, Chinolin u. Register.

Zahlen zur Bezeichnung der Isomeren werden fast nur bei zykl. Verb. u. der internationalen Benennung gebraucht.

Steht Δ (Delta = D) vor griech. Buchstaben oder vor Zahlen, so besagt dies, daß das betr. C-Atom mit dem ihm folgenden durch mehrfache Bindung verknüpft ist, z. B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ *Ät*-Butylen, $\text{CH}_2=\text{CHCHClCOOH}$ α -Chlor-*Ät*-Crotonsäure.

Lateinische Buchstaben dienen wie Zahlen zur Bezeichnung der Ortsisomeren zykl. Verb., der Ringisomeren heterozykl. Verb. u. der opt. Isomerien (s. auch Register); n bezeichnet am N-Atom gebundene Atomgruppen, aber auch Verb. mit normaler C-Kette (S. 363).

11. Internationale Substitutionsbenennung.

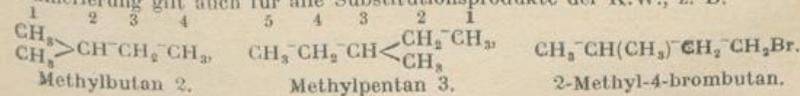
Diese 1892 beschlossene internationale oder Genfer Nomenklatur soll die Konstit. aliph. Verb. eindeutig ausdrücken, findet aber fast nur Anw. bei der Veröffentlichung chem. Forschungen u. in Sammelwerken, sowie bei Verb. deren Benennung nach den älteren Regeln schwierig ist.

Jede Verb. wird hier als Derivat des K.W. benannt, welches sich ergibt, wenn man sich alle in der betr. C-Verb. vorhandenen anderen Atome oder Atomgruppen durch die entspr. Anzahl H-Atome ersetzt denkt; dementspr. heißt z. B. $\text{CH}_2=\text{NOH}$ nicht Formoxim sondern Methanoxim, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ nicht Acetamid sondern Äthanamid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ nicht Propionitril sondern Propannitril, CH_3NH_2 nicht Methylamin sondern Aminomethan.

Bei der Benennung komplizierter Verb. stößt auch dieses Prinzip auf Schwierigkeiten u. stellt große Anforderungen an Gedächtnis u. an Aussprache durch Anhäufung der Endsilben, z. B. ist die α -Keto- β -Oxy- γ -Aldobuttersäure $\text{CHO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{COOH}$ als Butan-al-ol-on-säure zu benennen!

Gesättigte Kohlenwasserstoffe mit normaler Kette enden auf -an (S. 361); mit verzweigter Kette gelten sie als Derivate normaler K.W., d. h. ihr Name wird nach der unverzweigten Kette gebildet, welche in der Formel vorkommt; indem man dem Namen dieser Kette den Namen der Seitenkette vorsetzt; $\text{CH}_3 > \text{CH}\cdot\text{CH}_2$ heißt also Methylpropan u. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{CH}_2 \\ | & | \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$ Äthylpropan.

Bei Seitenketten geben arabische Zahlen an, mit welchem C-Atom der Hauptkette die Seitenketten verbunden sind; die Numerierung beginnt an dem Ende der Hauptkette, welches der Seitenkette am nächsten steht. Diese Numerierung gilt auch für alle Substitutionsprodukte der K.W., z. B.



Unges. aliph. Kohlenwasserstoffe mit einer, zwei, drei usw. Doppelbindungen enden auf -en, -dien, -trien usw., z. B. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ heißt Äthen statt Äthylen, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2$ heißt Hexadien statt Diallyl.

Unges. K.W. mit dreifacher Bindung enden, je nachdem diese ein-, zwei- oder dreimal auftritt, auf -in, -diin, -triin; z. B. heißt $\text{CH}\equiv\text{CH}$ Äthin statt Acetylen, $\text{H}_3\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{CH}_3$ Hexadiin. Benennung der Radikale unges. K.W. s. S. 361.

Alkohole erhalten die Silbe -ol am betr. Stamm-K.W., bei mehrwert. Alkoholen schaltet man vor -ol ein -di, tri- usw. ein, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ Äthylalkohol = Äthanol, $\text{C}_2\text{H}_4\text{(OH)}_2$ Glykol = Äthandiol, $\text{C}_3\text{H}_5\text{(OH)}_3$ Glycerin = Propantriol. Unges. Alkohole mit Doppelbindung enden auf -enol, z. B. $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-OH}$ Äthenylalkohol = Äthenol, unges. Alkohole mit dreifacher Bindung auf -inol, z. B. $\text{CH}\equiv\text{C}\text{-CH}_2\text{-OH}$ Propargylalkohol = Propinol.

Äther werden durch die K.W., aus denen sie entstehen, unter Einschlebung der Silbe -oxy bezeichnet, z. B. Äthyläther ($\text{C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$ = Äthanoxyäthan.

Sulfäther erhalten analog die Einschlebung -thio, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5$ Äthanthioäthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$ Äthandithioäthan.

Aldehyde erhalten die Endsilbe -al, Sulfaldehyde -thial am betr. K.W., z. B. Acetaldehyd $\text{CH}_3\text{-CHO}$ heißt Äthanal, $\text{CH}_3\text{-CHS}$ Äthanthial.

Ketone erhalten die Endsilbe -on, Diketone, Triketone enden auf -dion, -trion, z. B. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ Propanon, Thioketone enden auf -thion.

Säuren werden benannt durch Anfügung von -säure, -disäure, trisäure an den Stamm K.W., z. B. $\text{CH}_3\text{-COOH}$ Äthansäure = Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{(COOH)}_2$ Butandisäure = Bernsteinsäure, oder bei Alkoholsäuren, Ketonensäuren usw. an den Namen des betr. Alkohols, Ketons usw., z. B. 2-Propanolsäure $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ statt Äthylidenmilchsäure,

$\text{CH}_2\text{(OH)-CH}_2\text{-COOH}$, 3-Propanolsäure statt Äthylenmilchsäure usw.

Thiosäuren mit einfach an das C-Atom gebundenem S-Atom heißen Thiolsäuren, mit doppelt gebundenem S-Atom Thionsäuren, z. B. $\text{CH}_3\text{-CO(SH)}$ Äthanthiolsäure, $\text{CH}_3\text{-CS(OH)}$ Äthanthionsäure.

Salze u. Ester enden auf -at; man nennt also $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ Calciummethanat statt Calciumformat, $(\text{COO})_2\text{K}_2$ Kaliumäthandiat statt Kaliumoxalat.

Oxoverb. heißen die Verb., welche nur ein zweiwert. O-Atom oder noch ein H-Atom an ein C-Atom gebunden enthalten, also die Aldehyde u. Ketone; z. B. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=O}$ Propionaldehyd heißt auch α -Oxopropan, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ Dimethylketon heißt auch β -Oxopropan, Aldehydalkohole u. Ketonalkohole werden dementspr. auch als Oxyoxoverb. benannt (S. 372).

Einteilung.

Alle aliph. Verb. lassen sich entstanden annehmen aus den ges. oder unges. aliph. K.W., indem deren H-Atome teilweise oder ganz durch andere Atome oder Atomgruppen substituiert werden. Die so entstehenden Verb. heißen Derivate u. können nach der Anzahl der substituierten H-Atome als Mono-, Di-, Tri- usw. -Substitutionsprodukte der betr. K.W., oder als Verb. der ein-, zwei-, drei- usw. -wertigen aliph. K.W.-Radikale betrachtet werden.

Bei Einteilung nach der Substitution käme z. B. Äthylalkohol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ zu den Mono-, sein Aldehyd $\text{CH}_3\text{-CH=O}$ zu den Di- u. seine Säure $\text{CH}_3\text{-C(=O)(OH)}$ zu den Trisubstitutionsprodukten.

Bei Einteilung nach Radikalen käme z. B. Äthylalkohol zu den Verb. des einwert. Radik. C_2H_5 , sein Aldehyd zu den des zweiwert. Radik. $\text{CH}_2\text{-CH=}$, seine Säure zu den Verb. des dreiwert. Radik. $\text{CH}_3\text{-C=}$.

Nachfolgend werden zuerst die ges., bzw. unges. K.W. betrachtet, dann (wegen ihrer Bedeutung für die Darst. fast aller anderen Derivate) deren Halogenderivate, denen sich die Derivate der anorg. Säuren anschließen, welche keine Ester sind.

Hierauf folgen die HO-Derivate nach der Anzahl der HO-Gruppen in homologen Reihen u. diesen, der Übersichtlichkeit halber, auch die sich von ihnen unmittelbar ableitenden Verb. in homologen Reihen, z. B. im Anschluß an die Alkohole deren Äther u. Ester, Aldehyde, Ketone u. Säuren. Bei diesen einzelnen homologen Reihen werden dann deren weitere Derivate betrachtet, also bei den Aldehyden, Ketonen, Säuren, auch ihre Halogen-, Schwefel-, Ammoniakderivate usw.

Die Derivate der ges. u. unges. K.W. mit Metallatomen, sowie mit drei- u. vierwertigen Metalloidatomen, ferner mit Resten von deren H-Verb. folgen nach den anderen K.W.-Derivaten.

Die von den mehrwertigen Alkoholen sich ableitenden Aldehydalkohole u. Ketonalkohole (die Kohlenhydrate) werden wegen ihrer großen Anzahl u. ihren gleichartigen Eigensch. gesondert betrachtet.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

	Allgemeine Formel C_nH_{2n+2} .				
Methan	CH_4	Hexane	C_6H_{14}	Undekane	$C_{11}H_{24}$
Äthan	C_2H_6	Heptane	C_7H_{16}	Dodekane	$C_{12}H_{26}$
Propan	C_3H_8	Oktane	C_8H_{18}	Hexadekane	$C_{16}H_{34}$
Butane	C_4H_{10}	Nonane	C_9H_{20}	Heptakosane	$C_{27}H_{56}$
Pentane	C_5H_{12}	Dekane	$C_{10}H_{22}$	usw.	

Benennung. Diese Verb. heißen gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe, weil sie keine Atome oder Atomgruppen mehr binden (S. 330); sie heißen auch Paraffine (von parum affinis), da sie in der Kälte selbst von energisch oxydierenden Stoffen, wie Salpeter- oder Chromsäure, sowie von konz. H_2SO_4 , Br, J, nicht angegriffen werden.

Sie heißen auch Alkane, da ihre Namen auf „an“ enden (s. S. 361); als H-Verb. der einwert. K.W.-Radikale (der Alkyle) betrachtet heißen sie auch Methylwasserstoff, Äthylwasserstoff usw.; s. ferner S. 375.

Eigensch. Die niederen Glieder sind gasförmig, die von C_5H_{12} an flüssig, die von $C_{16}H_{34}$ an fest; alle sind in W. fast vollkommen unlösl.; in Wg. sind die gasförmigen etwas lösl., die flüssigen leichtlösl., mit zunehmendem C-Gehalt werden sie immer schwerer löslich.

Mit verd. HNO_3 unter Druck erhitzt bilden sie Nitroparaffine (S. 383), Sauerstoff oxydiert feste Paraffine bei Temp. über 160° zu Fettsäuren, wodurch die indirekte Darst. wichtiger Verb. derselben (z. B. von Seifen usw.) aus höheren Paraffinen angebahnt wird.

An der Luft entzündet brennen sie, außer Methan u. Äthan, mit leuchtender Flamme; mit Luft gemischt explodieren die gasförmigen Paraffine beim Anzünden (Darst. von Motorgas), während Mischungen von Luft mit flüss. Paraffinen ruhig verbrennen (Darst. von Aërogen-, Benoid-Luftgas als Leuchtgasersatz).

Vork. Amerik. Rohpetroleum ist ein Gemenge von flüss. Paraffinen, welches auch gasförmige u. feste Paraffine gelöst enthält.

Dem Erdreich, namentlich in der Nähe von Petroleumquellen entstömende Gase enthalten bis 80 Proz. Methan, CH_4 , u. bis 10 Proz. Äthan, C_2H_6 ; auch feste Paraffine kommen im Erdreiche vor als Erdwachs, Ozokerit, Neftigil in Galizien, Indien, Kaukasien.

Kaukas. Petroleum enthält vorwiegend hydrozykl. K.W. (die Naphthene, C_nH_{2n}), indisches, rumän., galiz., deutsches Petroleum steht seiner Zusammensetzung nach zwischen kaukas. u. amerik. Petroleum.

Seine Entstehung wird darauf geführt, daß Fette aus Seetieren oder Diatomeen bei Luftabschluß großem Druck u. hoher Temp. ausgesetzt waren.

Isomerien. Der chem. Struktur nach können bereits zwei isomere Butane u. drei isomere Pentane existieren u. die Isomerien nehmen mit dem C-Gehalt der Verb. rasch zu (S. 358); die Siedepunkte normal konstituierter Glieder liegen stets höher als die ihrer Isomeren, z. B. siedet Normalbutan bei 1° , Isobutan bei -17° , Normalpentan bei 38° , Isopentan bei 30° .

Den normalen K.W. isomere K.W. benennt man als Iso-, bzw. prim., sek.- usw. K.W. (S. 358 u. 363); kompliziertere Isomerien benennt man als Methanderivate, indem man das C-Atom, an welchem die Verzweigung der C-Atomkette erfolgt, als von Methan herrührend betrachtet; dementspr. heißen z. B. die isomeren Hexane, C_6H_{14} ,

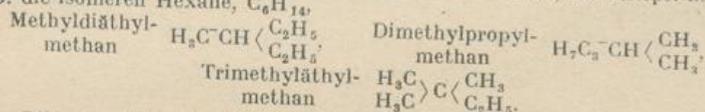
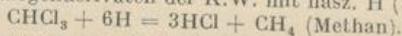


Bild. 1. Alle lassen sich aus Methan aufbauen, wenn man dessen Monohalide mit Na (oder Zink, S. 379, 8) erhitzt: $2CH_3J + 2Na = 2NaJ + C_2H_6$; wird aus dem Produkt wieder ein Halid hergestellt u. dieses wieder mit Methylhalid u. Na erhitzt, so erhält man den nächsten K.W. usw. (Fittig-Würtzische Synthese), z. B. $C_2H_5J + CH_3J + 2Na = 2NaJ + C_3H_8$ (Propan).

2. Aus fettsauren Alkalisalzen durch Elektrolyse (S. 401).

3. Aus unges. K.W. mit nasz. H, z. B. $H_2C^=CH_2 + 2H = H_3C-CH_3$.

4. Aus Halogenderivaten der K.W. mit nasz. H (S. 341).



5. Durch Erhitzen der Zinkalkyle oder Magnesiumhalogenalkyle (s. diese) mit HOH, z. B. (Zinkdiäthyl) $Zn(C_2H_5)_2 + 2HOH = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6$ (Äthan).

6. Durch Erhitzen von ges. Alkoholen mit Jodwasserstoff, z. B. (Äthylalkohol) $C_2H_5O-H + 2HJ = H_2O + J_2 + C_2H_6$ (Äthan).

Darst. 1. Im kleinen durch Glühen von Fettsäuren oder mehrbas. aliph. Säuren mit Alkalihydroxyden, z. B. (Essigsäure) $CH_3-COOH + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O + CH_4$ (Methan), oder (Bernsteinsäure) $HOOC-C_2H_4-COOH + 4NaOH = 2Na_2CO_3 + 2H_2O + C_2H_6$ (Äthan).

2. Im großen durch trockne Dest. von Torf, Braunkohlen u. bitumin. Schiefen; die dabei entstehenden Gase enthalten vorwiegend Methan, Äthan, Propan, Butan; der dabei entstehende Teer enthält namentl. Gemenge v. Paraffinen u. wird durch frakt. Dest. in einfachere Gemenge von Paraffinen zerlegt, welche man nach ihren steigenden Siedepunkten unterscheidet als Photogen, Solaröl (Braunkohlenbenzin), Schmier- u. Paraffinöl, festes Paraffin.

3. Im großen durch frakt. Dest. des amerik. Rohpetroleums, sowie des Tieftemperaturteers der Steinkohlen; gew. Steinkohlenteer u. Holzteer enthalten vorwiegend zykl. K.W. (S. 353); Rohpetroleum, rohes Erdöl, eine dicke, braune Flüss., verliert an der Luft die flüchtigeren Bestandteile, wird immer dicker u. bildet schließlich den natürlichen festen Asphalt. Durch frakt. Dest. wird dasselbe in einfachere Gemenge von Paraffinen zerlegt, welche man nach ihren steigenden Siedepunkten unterscheidet als Rohbenzin (vom Pentan bis Oktan), Leuchtöle (oft auch Rohpetroleum genannt, vom Nonan bis Hexadekan) u. Blasenrückstand (Residuen), in dickflüss. braune Paraffine (Paraffinöl, weiche Vaseline) u. feste Paraffine trennbar, die auch durch Kohle entfärbt in den Handel kommen.

Methan, CH₄, Methylwasserstoff, Sumpfgas, Grubengas. *Vork.* In der Luft der Steinkohlengruben u. in den Gasen, welche sich aus stehenden Gewässern entwickeln, ferner in den Darmgasen als Zersetzungsprodukt der Cellulose (s. Bild.); an versch. Orten strömt es aus Erdspalten, z. B. in Baku, wo es entzündet die heiligen Feuer bildet, sowie bei Hamburg.

Mit Petroleum strömt es gelöst in diesem u. frei aus dem Boden; es findet sich in geringer Menge in vielen Eruptivgesteinen, in den Thermen von Aachen u. Weilbach, zuweilen im Steinsalz u. in den Abraumsalzen.

Bild. 1. Durch langsame Zersetzung vieler org. Stoffe bei Luftabschluß, ferner bei der trocknen Dest. vieler org. Stoffe, z. B. von Holz, Steinkohlen, u. macht bis 30 Vol. Proz. des Leuchtgases aus.

2. Neben Acetylen, wenn der elekt. Strom zwischen Kohle durch H geht.

3. Durch Leiten von CO oder CO₂ mit H gemischt bei 3000 über fein verteiltes Nickel: $\text{CO}_2 + 8\text{H} = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Durch Leiten von Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs gemischt mit H₂S über glühendes Kupfer: $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + 8\text{Cu} = \text{CH}_4 + 4\text{Cu}_2\text{S}$.

Darst. 1. Aus Natriumacetat mit Natriumhydroxyd: (S. 376, 1).

2. Aus Aluminiumcarbid mit W.: $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{HOH} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$.

Eigensch. Geruchloses Gas, bei -165° flüssig; mit Luft bildet es ein explodierbares Gemenge (schlagende Wetter der Steinkohlengruben): $\text{CH}_4 + 4\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; mit Ozon gibt es Formaldehyd, CH₃CHO (Nachweis von schlagenden Wettern S. 396).

Paraffine des Rohpetroleums. Die Gewinnung (Erbohrung) des Rohpetroleums u. die Trennung desselben in einfachere Gemenge von K.W. durch frakt. Dest. ist Aufgabe der Erdölindustrie; die dabei zuerst als Rohbenzin, Leuchtöle u. Residuen erhaltenen Gemenge werden dann durch weitere Dest. in noch einfachere Gemenge zerlegt (s. auch Naphtene u. Petrolsäuren).

1. Rohbenzin siedet bei 40°–150°, wird mit konz. H₂SO₄ gewaschen u. dann durch frakt. Dest. weiter zerlegt, wobei die bis 80° sied. Gemenge als Petroläther (Keresolen, Rhigolen) u. Gasolin (Kanadol) zur Darst. von Motor- u. Luftgas dienen, die über 80° sied. Gemenge als Ligroin, Fleckwasser, Naphtha, Putzöl in chem. Wäschereien u. als Extraktionsmittel Anw. finden, ferner die über 120° sied. Gemenge als Terpentinersatz usw.; Benzinum Petrolei enthält die zwischen 50° u. 75° sied. Paraffine.

2. Leuchtöle, die zwischen 150°–300° sied. Paraffine, liefern durch Behandeln mit H₂SO₄ u. folgendem Waschen mit W. das Brennpetroleum (raffin. Petroleum, Kerosin, Steinöl, Erdöl); dieses darf sich beim Erwärmen bis zu 21° noch nicht entzünden lassen, sonst enthält es niedriger sied. Paraffine u. kann dann beim Brennen in Lampen explodieren.

3. Der Blasenrückstand enthält die über 300° sied. Paraffine u. ist eine dicke braune Flüss., die als Heizmaterial (Masut) dient, oder es werden aus ihr durch Abkühlen die festen Paraffine ausgeschieden, der dicke Rückstand im Vakuum destilliert u. das Destillat als

Schmieröl, Vulkanöl, rohes Paraffinöl verwendet, wobei in den Retorten Petrolpech (künstl. Asphalt), bzw. Petrolkoks, zurückbleiben. Diese Paraffin-, Gas- oder Mineralöle (namentlich die aus Braunkohlenteer) durch glühende Röhren geleitet geben gasförmige K.W., die in eisernen Zylindern zusammengepreßt als Ölgas zur Beleuchtung dienen; werden sie längere Zeit bis nahe zu ihrem Siedepunkt erhitzt, so zerfallen sie in höher- u. niedriger sied. K.W., so daß durch diese Behandlung des Rohpetroleums dessen Gehalt an Leuchtölen erhöht werden kann (Cracking- oder Knackungsprozeß).

Reines Paraffinöl, Vaselineöl, *Paraffinum liquidum, aus rohem Paraffinöl durch Entfärben mit Tierkohle erhalten, ist eine farblose Flüss.

Vasogen, Vasol, besteht aus Paraffinöl u. Ammoniumoleat.

Vaseline, Mineralfett, heißen die durch Einblasen heißer Luft in Rohpetroleum oder durch Behandeln des Blasenrückstandes mit H_2SO_4 erhaltenen, weichen, gelben bis braunen, oder durch Tierkohle entfärbten u. dann weißen Paraffine, welche zu Salben dienen (*Vaselinum flavum, *Vaselinum album), da sie nicht sauer (ranzig) werden.

Naftalan heißen mit Seife gemischte, braune butterweiche Kohlenwasserstoffe, durch Dest. aus kaukas. Petroleum (S. 376) gewonnen.

4. Feste Paraffine sind die eigentlichen Paraffine des Handels; dieselben finden sich in Galizien u. Indien als gelbe bis braune weiche Massen, oder werden durch Abkühlen aus den höchst sied. Teilen des amerik. u. indischen Petroleums, sowie aus Braunkohlenteer abgeschieden (s. S. 376).

Diese Rohparaffine werden durch H_2SO_4 von Beimengungen befreit, gewaschen u. mit Knochenkohle entfärbt, worauf sie als Paraffin, Ceresin, Belmontin, Montanwachs, in weißen Massen in den Handel kommen, welche namentlich zur Kerzenfabrikation dienen. *Paraffinum solidum schmilzt bei 68° bis 72° u. gibt mit Paraffinöl verschmolzen die Paraffinsalbe. *Unguentum Paraffini.

Vasenol (Eucerin) ist ein Gemenge von Paraffinsalbe mit Cholesterin.

Ges. Kohlenwasserstoffe mit Halogenatomen als Substituenten.

Während aus den Derivaten der K.W., z. B. aus den Aldehyden, Ketonen, Alkoholen die Halogenderivate nur indirekt erhaltbar sind, da diese Verb. von Halogenen oxydiert werden, können alle H-Atome der ges. K.W. direkt teilweise oder ganz durch Halogenatome ersetzt werden. Die Halogenatome sind hier fester gebunden wie in den anorg. Salzen u. meistens erst nach Zerstörung der org. Substanz nachweisbar.

Andererseits sind aber Halogenatome leicht gegen andere Atome, bzw. Atomgruppen austauschbar, weshalb aliph. Halogenverb. von großer Bedeutung für die Synthese aliph. Verb. sind, u. zwar namentlich die Brom- u. Jodderivate.

1. Durch nasz. H werden die Halogenatome wieder Atom für Atom verdrängt u. schließlich die entspr. ges. K.W. erhalten, z. B. $CHCl_3 + 2H = CH_2Cl_2 + HCl$. $CH_2Cl_2 + 4H = CH_4 + 2HCl$.

2. Durch Erhitzen mit HOH unter Druck, leichter mit Alkalilauge oder feuchtem Silberoxyd, welches sich wie Ag^+OH^- verhält, werden die Halogenatome gegen HO-Gruppen ausgetauscht, falls in der Mol. nur ein Halogenatom an jedem C-Atom vorhanden ist, z. B. CH_2ClCH_2Cl , $CH_2ClCHClCH_2Cl$, als Halogenestern der Alkohole, $CH_2^+OH^-CH_2^+OH^-$, $CH_2^+OH^-CH^+OH^-CH_2^+OH^-$.

Halogenderivate mit mehreren Halogenatomen an einem C-Atom, z. B. $CH_3^+CHCl_2^-$, $CH_3^+CCl_3^-$, sind keine Ester u. liefern bei der Zerlegung keine entspr. Alkohole (abgesehen davon, daß Alkohole mit mehreren HO-Gruppen an einem C-Atom überhaupt unbeständig sind).

Dihalogenderivate tauschen die Halogenatome an einem C-Atom beim Erhitzen mit HOH usw. gegen ein O-Atom aus u. es entstehen je nach der Stellung der Halogene Aldehyde oder Ketone, z. B. $CH_3^+CHCl_2^- + HOH = 2HCl + CH_3^+CHO^-$ (Acetaldehyd); $CH_3^+CCl_2^-CH_3 + HOH = 2HCl + CH_3^+CO^-CH_3$ (Dimethylketon); man kann also diese Dihalogenderivate als substit. Aldehyde u. Ketone betrachten (Darst. aus diesen s. S. 380,4).

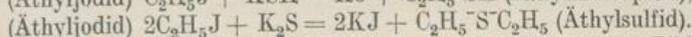
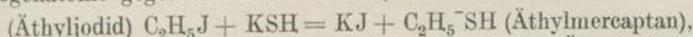
Tri- u. Tetrahalogenderivate tauschen die Halogenatome an einem C-Atom beim Erhitzen mit HOH usw. gegen HO-Gruppen aus, z. B. $CHCl_3 + 3HOH = 3HCl + CH(OH)_3$, $CCl_4 + 4HOH = 4HCl + C(OH)_4$; da aber Verb.

mit mehreren HO-Gruppen an einem C-Atom unbeständig sind, so findet unter H₂O-Abspaltung die Bild. von einbas. Säuren statt, z. B. CH(OH)₂ = H₂O + H⁺CO(OH) (Ameisensäure), C(OH)₄ = 2H₂O + CO₂; jedoch sind Ester der Orthoameisensäure HC(OH)₂ bekannt.

3. Beim Erhitzen mit alkoholischer Alkalilauge (S. 352) werden die Halogenatome als HCl abgespalten, wenn am benachbarten C-Atom noch H-Atome sind, u. es entstehen unges. K.W. (Darst. derselben), z. B. (Monochloräthan) CH₃-CH₂Cl + KOH = KCl + HOH + CH₂=CH₂ (Äthylen).

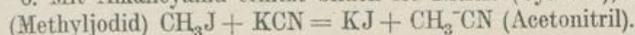
Bei gelinder Einw. von alkoholischer Alkalilauge erhält man hingegen Halogenderivate unges. K.W. (Darst. derselben), z. B. (Dichloräthan) CH₂ClCH₂Cl + KOH = KCl + HOH + CH₂=CHCl (Chloräthylen).

4. Mit Alkalihydrosulfid, bzw. Alkalisulfid erhitzt tauschen sie die Halogenatome gegen HS⁻ bzw. S⁻ aus, z. B.

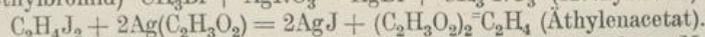


5. Mit NH₃ erhitzt spalten sie die Halogenatome ab unter Bild. von Aminen (s. diese), z. B. CH₃J + NH₃ = HJ + CH₃-NH₂ (Methylamin).

6. Mit Alkalicyanid erhitzt bilden sie Nitrile (Cyanide), z. B.



7. Mit Silbersalzen erhitzt entstehen Ester der betr. Säuren, z. B. (Methylbromid) CH₃Br + AgNO₃ = AgBr + CH₃-NO₃ (Methylnitrat).

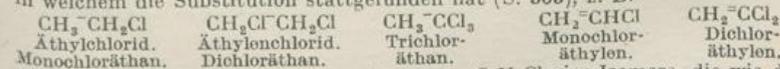


8. Mit vielen Metallen erhitzt geben sie Metallalkyle, bzw. Metallalkylhalide (s. Metallderivate der K.W.), z. B. 2CH₃-J + 2Zn = ZnJ₂ + Zn(CH₃)₂ (Zinkdimethyl); CH₃-J + Mg = J-Mg-CH₃ (Methylmagnesiumjodid).

9. C-reichere K.W. entstehen beim Erhitzen von Halogenalkylen mit Zinkalkylen, z. B. Zn(CH₃)₂ + 2CH₃J = ZnJ₂ + 2CH₃-CH₃, ferner durch Erhitzen von Halogenalkylen mit Zink oder Natrium, z. B. 2CH₃J + Zn = ZnJ₂ + C₂H₆ (Aethan); 2C₂H₄Cl₂ + 4Na = 4NaCl + C₄H₈ (Butylen).

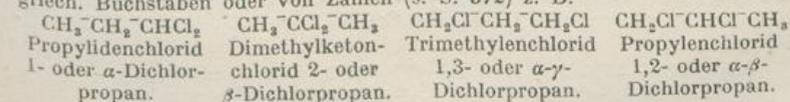
Eigensch. Die meisten Halogenderivate sind flüssig, CH₃Cl, CH₃Br, u. C₂H₅Cl sind bei gew. Temp. gasförmig, solche mit vielen C-Atomen oder Halogenatomen, z. B. C₂J₄, C₂Cl₆, C₁₇H₃₅Cl, sind fest; sie sind in W. ganz oder fast unlösl., leichtlösl. in Wg. u. Ae., die leichtsiedenden riechen ätherisch u. fast alle sind schwer brennbar, meist mit grünesäumter Flamme (S. 340).

Benennung u. Isomerien. Man benennt sie durch Anfügen des Halogennamens an das betr. K.W.-Radikal oder indem man (namentlich bei den Derivaten unges. K.W.) den Halogennamen vor den des Stamm-K.W. setzt, in welchem die Substitution stattgefunden hat (S. 363), z. B.



C₂H₄Cl₂ u. C₂H₂Cl bilden zwei Isomere, C₄H₈Cl vier Isomere, die wie die entspr. Alkohole, als prim., sek., tertiäre Halide unterschieden werden (s. S. 363); für C₄H₆Cl₂ gibt es bereits vier Isomere (s. unten).

Man bezeichnet die isomeren Di-, Trihalogenderivate usw. als Alkylen-, Alkyldenderivate usw. nach S. 364, oder übersichtlicher unter Anw. von griech. Buchstaben oder von Zahlen (s. S. 372) z. B.



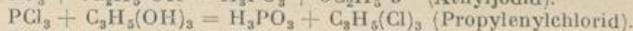
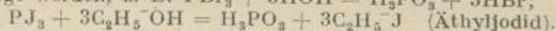
Darst. 1. Direkte Einw. der Halogene auf ges. K.W. ist praktisch selten anwendbar, da meist schwer trennbare Gemenge verschieden substit. Halogenverb. entstehen; Brom wirkt nur langsam ein u. beim Jod findet durch die entstehende HJ Umkehrung des Vorgangs statt, z. B. $\text{CH}_3 + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{J} + \text{HJ}$, weshalb die HJ durch Zusatz von Oxydationsmitteln zerstört werden muß (z. B. durch Zusatz von HgO , HJO_3 , S. 351).

Erwärmen, Sonnenlicht, Katalysatoren (namentlich Eisenhalide) begünstigen die Substitution durch Halogene.

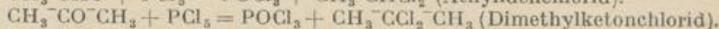
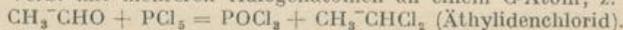
2. Aus Alkoholen durch Einw. von Halogensäuren, wobei aber der Vorgang nur bis zu einem Gleichgewicht verläuft (S. 107), z. B. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HOH}$; nimmt man aber einen Überschuß der Halogensäure oder bindet man das W. durch Zusatz von H_2SO_4 (bzw. verwendet man Halidsalze + H_2SO_4), so verläuft der Vorgang nahezu vollkommen.

Bei der Einw. von HJ auf höherwertige Alkohole entstehen meistens deren sekundäre Monojodide oder Jodide unges. K.W.; Überschuß von HJ ist zu vermeiden oder zu zerstören (Gründe s. Darst. 1).

3. Aus den Alkoholen durch Erhitzen mit Phosphorhaliden (einfacher durch Erhitzen mit P u. den betr. Halogenen), wobei die Alkohole analog dem W. zerlegt werden, z. B. $\text{PBr}_3 + 3\text{HOH} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HBr}$;

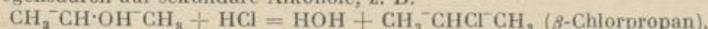


4. Aldehyde u. Ketone (bzw. deren Derivate) geben mit Phosphorhaliden erhitzt Verb. mit mehreren Halogenatomen an einem C-Atom; z. B.

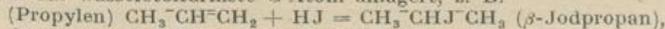


5. Durch Einw. von Halogenen oder Halogenwasserstoffsäuren auf unges. K.W., wobei Addition erfolgt, z. B. (Äthylen) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (Chloräthan); (Acetylen) $\text{CH}\equiv\text{CH} + 4\text{Cl} = \text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ (Tetrachloräthan).

6. Sekundäre Halogenderivate (S. 364) erhält man bei Einw. der Halogensäuren auf sekundäre Alkohole, z. B.



ferner auf die unges. K.W. von 3 C-Atomen an, da sich bei diesen das Halogen stets an das wasserstoffärmste C-Atom anlagert, z. B.



ferner häufig bei der Einw. von HJ auf mehrwertige Alkohole (s. oben 2).

7. Tertiäre Halogenderivate (S. 364) entstehen aus unges. K.W. durch Halogene (s. sek. Derivate), ferner durch Einw. nasz. Halogensäuren auf tertiäre Alkohole: $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{OH} + \text{HBr} = (\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{Br} + \text{HOH}$.

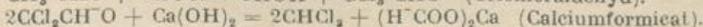
Trichlormethan, CHCl_3 , *Chloroform, Methylenechlorid.

Bild. 1. Durch Einw. von Chlor auf CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 .

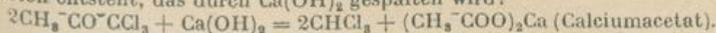
2. Aus Trichloressigsäure durch Dest. mit Alkalilauge: $\text{CCl}_3\text{COOH} + \text{KOH} = \text{CHCl}_3 + \text{KHCO}_3$ (Kaliumhydrocarbonat).

Darst. 1. Durch Dest. von verd. Äthylalkohol (nicht Methylalkohol) oder von Aceton mit Chlorkalk, $\text{CaCl}(\text{OCl})$.

Letzterer oxydiert den Äthylalkohol zu Acetaldehyd nebst etwas Essigsäure, welche aus dem noch unzersetzten Teil des Chlorkalks HOCl frei macht, die dann den Acetaldehyd chloriert; der gebildete Trichloraldehyd (Chloral) wird durch das in Chlorkalk stets vorhandene $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Calciumformicat u. Chloroform gespalten: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CaCl}(\text{OCl}) = \text{CaCl}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$ (Acetaldehyd).



2. Durch Dest. von Aceton, $\text{CH}_3\text{CO}^-\text{CH}_3$, mit Chlorkalk, wobei Trichloracetone entsteht, das durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gespalten wird:



Das noch andere org. Chlorverb. enthaltende Chloroform wird durch wiederholte Dest. mit H_2SO_4 gereinigt.

3. Durch Dest. von Trichloraldehyd (Chloral) mit Alkalilauge erhält man sehr reines, sog. englisches oder Chloralchloroform (Prozeß S. 398).

Eigensch. Charakt. riechende Flüss. vom spez. Gew. 1,5, bei 61° sied., bei -70° krist., wenigl. in W. (*Aqua chloroformiata), leichtl. in Ä., Wg. u. fetten Ölen (*Oleum Chloroformii), schwierig brennbar.

Es dient als Anästhetikum, ferner zum Lösen von Br, J, P., Alkaloiden, Harzen, ferner zu Synthesen (S. 378, 2). Mischungen von Chloroformdämpfen mit Luft bei Gegenwart von offenen Flammen bilden giftiges Kohlenoxychlorid: $\text{CHCl}_3 + \text{O} = \text{COCl}_2 + \text{HCl}$ (Vergiftungen bei Chloroformnarkosen); auch beim Stehen von Chloroform am Licht u. bei Luftzutritt bildet sich COCl_2 ; Aufbewahren im Dunkeln u. Zusatz von Wg. verhindert die Zersetzung, weshalb *Chloroformium etwa 1 Proz. Wg. enthält.

Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge entsteht ameisensaures Kalium: $\text{CHCl}_3 + 4\text{KOH} = 3\text{KCl} + 2\text{HOH} + \text{H}^-\text{COOK}$; beim Erwärmen mit alkoholischer Alkalilauge u. NH_3 entsteht Kaliumcyanid: $\text{CHCl}_3 + \text{NH}_3 + 4\text{KOH} = \text{CNK} + 3\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$; beim Erwärmen mit Anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) u. alkoholischer Alkalilauge entsteht charakt. widerlich riechendes Phenylcarbylamin: $\text{CHCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = 3\text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ (sog. Isonitritreaktion zum Nachweis von Chloroformspuren).

Besonders gereinigt für med. Anw. bildet es das Pictet-, Anschütz- u. Narkosechloroform (*Chloroformium pro narcosi).

Nitrochloroform, CCl_3NO_2 , Chlorpikrin, bei 112° sied., dient als Dampf gegen pflanzliche u. tierische Parasiten.

Trijodmethan, CHJ_3 , Jodoform, Methyleneyljodid.

Darst. 1. Durch Einw. von Jod u. Alkalilauge auf Äthylalkohol (auch auf Aceton u. viele andere Verb., welche Methylgruppen enthalten (nicht aber auf Methylalkohol) bei gew. Temp.

Das aus Jod mit Alkalilauge entstehende Alkaliypoiodid wirkt analog wie bei der Chloroformdarst. das Calciumhypochochlorit des Chlorkalks.

2. Durch Elektrolyse einer Äthylalkohol enthaltenden, wäss. Jodkaliumlös., wobei freies Jod u. KOH entstehen, die wie bei 1 reagieren.

Eigensch. Gelbe, hexagonale Blättchen (*Jodoformium), bei 120° schmelz., charakt. riechend, flüchtig, lösl. in Ä., Wg., Glycerin, Fetten, Ölen, unl. in W.; gegen Chemikalien verhält es sich wie CHCl_3 .

Monochlormethan, CH_3Cl , Methylchlorid, wird durch Erhitzen von Trimethylaminhydrochlorid, $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$, bzw. Melassenschlempe, erhalten (S. 354), ist ein angenehm riechendes Gas, bei -24° flüssig; es dient zur Methylierung u. verflüssigt zur Kälteerzeugung durch Verdunsten.

Monochloräthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, Äthylchlorid, *Aether chloratus, Kelen (Darst. S. 380, 2), ist eine charakt. riechende, betäubende, schon bei 12° sied. Flüss. u. daher auch als Kälteanästhetikum dienend.

Monobromäthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Äthylbromid, *Aether bromatus, entsteht durch Dest. von Äthylalkohol mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KBr}$.

Es ist eine bei 39° sied. Flüss., unlösl. in W., lösl. in Wg., bei Licht- u. Luftzutritt sich zersetzend; es dient als Anästhetikum u. ist nicht zu verwechseln mit dem giftigen Äthylenbromid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

Dijodmethan, CH_2J_2 , Methylenjodid, bei 180° sied., vom hohen spez. Gew. 3,3, dient zur mech. Trennung bei der Mineralanalyse (S. 47).

Dichloräthane, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, sind bekannt Äthylenchlorid, $\text{CH}_2\text{Cl}^-\text{CH}_2\text{Cl}$, der

Halogenester des Äthylenalkohols $\text{CH}_2\text{-OH}\cdot\text{CH}_2\text{-OH}$ u. isomeres Äthylidenchlorid, $\text{CH}_2\text{-CHCl}_2$, das Halogenderivat von Acetaldehyd, $\text{CH}_3\text{-CH=O}$ (S. 380,4).

Äthylenchlorid, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, α - β -Dichloräthan, Elylchlorid, Äthylenum chloratum, entsteht aus gleichen Vol. Äthylen u. Chlor oder durch Erhitzen von HCl mit Glykol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, (s. S. 380,2), ist eine chloroformähnlich riechende u. wirkende Flüss., bei 85° sied., unl. in W.

Es heißt Öl der holländischen Chemiker, Liquor hollandicus, u. da es aus Äthylen erhalten wird, heißt dieses auch ölbildendes Gas.

Äthylidenchlorid, $\text{CH}_2\text{-CHCl}_2$, α - α -Dichloräthan, entsteht durch Einw. von Chlor auf Äthan (s. S. 380,1) oder aus Acetaldehyd mit PCl_5 (S. 380,4) als angenehm riechende, bei 58° sied. Flüss.

Tribrommethan, CHBr_3 , Bromoform, durch Dest. von Äthylalkohol mit Brom u. Alkalilauge erhalten, ist eine bei 148–150° sied., chloroformartig riechende Flüss. (*Bromoformium) vom spez. Gew. 2,9.

Trichloräthan, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, od. $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$, α -Trichloräthan (S. 379), Methylchloroform, bei 75° sied., fand als Aether anaestheticus med. Anw.

Trichlorpropan, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, $\alpha\beta\gamma$ -Glyzerylchlorid, Trichlorhydrin (Darst. S. 380,3), ein Ester des Glyzerins, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, entsteht auch aus Allylchlorid, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$, durch Addition von Chlor u. siedet bei 158°.

Tetrachlormethan, CCl_4 , Tetrachlorkohlenstoff, Benzinoform, entsteht als Endprodukt der Einw. von Chlor auf CH_4 u. dessen Chloridivate, wird dargestellt durch Einw. von Chlor auf siedenden Schwefelkohlenstoff, CS_2 , u. bildet eine bei 78° sied. Flüss. (s. unten).

Hexachloräthan, C_2Cl_6 , Perchloräthan, nach Kampher riechende, bei 184° schmelz. Krist., wird durch Einw. von Chlor auf $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ erhalten, dient als Insektengift u. Kampferersatz bei der Zelluloiddarst.

Tetrachloräthan, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ oder $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$ (Acetylentetrachlorid), u. Pentachloräthan, C_2HCl_5 , ferner Di-, Tri- u. Tetrachloräthylen, werden im Großen durch Einw. von Cl auf Acetylen, C_2H_2 , unter Anw. versch. Katalysatoren, z. B. SbCl_5 , hergestellt.

Dieselben, sowie Tetrachlormethan, bilden kaum entzündliche Flüss. u. finden deshalb u. wegen ihres großen Lösungsvermögens für Fette, Harze, Teere, Zelluloseester, Alkaloide, Phosphor, Schwefel, Jod usw. ausgebreitete Anw. (außer dem festen C_2Cl_6) in der Technik u. den chem. Wäschereien, statt des feuergefährlichen Benzins, Schwefelkohlenstoffs, Äthers usw.

Ges. Kohlenwasserstoffe mit anorg. Säureradikalen als Substituenten.

In anorg. u. org. Sauerstoffsäuren können die HO-Gruppen ganz oder teilweise durch einwert. Atome oder Atomgruppen, also auch durch einwert. K.W.-Radikale ersetzt werden u. man kann diese Verb. als solche der entspr. Säureradikale betrachten; solche Derivate organ. Säuren sind z. B. die Amide, die Säurechloride u. die Ketone, die später betrachtet werden.

Von den entspr. Verb. der anorg. Säuren sind namentlich die der Schwefelsäure u. Salpetersäure bei den zykl. Verb. von Bedeutung, da sie leicht direkt durch Einw. dieser Säuren auf zykl. K.W. entstehen (sog. Nitrierung u. Sulfonierung), u. als Ausgang für die Darst. anderer zykl. Verb. dienen, wie die Halogenverb. aliph. K.W. zur Darst. anderer aliph. Verb.

Diese Verb. kann man auch betrachten als entstanden durch Eintritt der betr. Säureradikale an der Stelle von je einem H-Atom eines ges. K.W., z. B. der Radikale $\text{-SO}_2\text{-OH}$ oder $\text{-SO}_2\text{-}$ der Schwefelsäure $\text{HO}\text{-SO}_2\text{-OH}$, des Radikals -NO_2 der Salpetersäure $\text{HO}\text{-NO}_2$, des Radikals -NO der Salpetersäure $\text{HO}\text{-NO}$.

Sie sind keine neutralen Ester oder Estersäuren, da sie

nicht verseifbar sind (S. 393₂) u. in ihnen das Alkyl nicht an ein O-Atom gebunden ist, sondern an das säurebildende Element; hingegen sind ihnen isomere Ester u. Estersäuren bekannt, z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{O}^-\text{SO}^-\text{OH}$, Methylschweflige Säure, isomer der Methylsulfonsäure, $\text{H}_3\text{C}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$, $\text{H}_5\text{C}_2^-\text{O}^-\text{NO}$ Methylnitrit, isomer dem Nitroäthan, $\text{H}_5\text{C}_2^-\text{NO}_2$.

Wie in sauren Estern sind auch hier in den am säurebildenden Element noch vorhandenen HO-Gruppen die H-Atome unter Bild. von Salzen oder Estern vertretbar, z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{SO}_2^-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$ Methylsulfonsäureäthylester.

Die betr. Säureradikale sind nicht als Ionen abspaltbar u. daher nicht mit den gebräuchlichen Säurereagenzien nachweisbar.

Nitroderivate enthalten Nitrogruppen NO_2 an Stelle von H-Atomen eines K.W. u. entstehen aus Alkyljodiden mit Silbernitrit, z. B. $\text{CH}_3\text{J} + \text{AgNO}_2 = \text{CH}_3^-\text{NO}_2 + \text{AgJ}$; reduziert geben sie Amine, während isomere Nitritester Alkohole bilden, z. B. $\text{CH}_3^-\text{O}^-\text{NO} + 6\text{H} = \text{CH}_3^-\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{HOH}$.

Sie sind neutrale Flüss., den Alkoholen analoge Isomere bildend u. als prim., sekund., tert. Verb. unterschieden. Nitrierung durch Tetranitromethan s. unten.

Prim. Nitroverb. geben mit Salpetersäure (bzw. mit $\text{NaNO}_2 + \text{verd. H}_2\text{SO}_4$) Isonitrosverb., die Nitrolsäuren, z. B. $\text{CH}_3^-\text{CH}_2^-\text{NO}_2 + \text{ON}^-\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3^-\text{C}(=\text{NOH})^-\text{NO}_2$ (Aethylnitrolsäure).

Sekund. Nitroverb. geben so neutrale Nitroverb., die Pseudonitrole, z. B. $\text{CH}_3^-\text{CH}(\text{NO}_2)^-\text{CH}_3 + \text{HNO}_2 = \text{CH}_3^-\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)^-\text{CH}_3 + \text{HOH}$.

Tert. Nitroverb., z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-\text{NO}_2$, werden nicht verändert.

Prim. u. sek. Nitroverb. lösen sich in Alkalilauge unter Bild. von Salzen, indem bei Gegenwart von Basen zuerst die neutralen Nitroverb. sich zu isomeren Nitrosäuren umlagern, z. B. $\text{CH}_3^-\text{CH}_2^-\text{NO}_2 = \text{CH}_3^-\text{CH}=\text{NO}(\text{OH})$; das Metallatom ist also in den betr. Salzen an ein O-Atom gebunden; Säuren scheiden aus den Salzen wieder Nitroverb. ab; solche neutrale Verb., die unter Umlagerung mit Basen Salze bilden, heißen Pseudosäuren.

Auch Nitroalkohole, z. B. $\text{HO}^-\text{CH}_2^-\text{CH}_2^-\text{NO}_2$, Nitroaldehyde u. Nitroamine z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{NH}^-\text{NO}_2$ sind bekannt; bei zykl. Verb. kennt man den Nitroaminen isomere Nitramine (s. Anilin).

Nitrosoderivate enthalten Nitrosogruppen NO an Stelle von H-Atomen eines K.W. u. sind isomer den unbekanntesten Estern der Untersalpetersäure $\text{HO}^-\text{N}^-\text{N}^-\text{OH}$, z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{NO}$, Nitrosomethan, mit $\text{H}_3\text{C}^-\text{O}^-\text{N}^-\text{N}^-\text{O}^-\text{CH}_3$, Methylhyponitrit; sie lagern sich leicht zu Isonitrosverb. (Oximen) um, z. B. $\text{CH}_3^-\text{NO} = \text{CH}_2^-\text{NOH}$ (Formoxim) u. entstehen durch Oxydation der Alkylhydroxylamine.

Sulfonsäurederivate (irreführend Sulfosäurederivate genannt, womit S-Derivate der Säuren bezeichnet werden, z. B. $\text{HS}^-\text{CS}^-\text{SH}$ Trisulfo-kohlensäure) enthalten Sulfonsäuregruppen SO_2^-OH der Schwefelsäure $\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ an Stelle von H-Atomen eines K.W., z. B. Äthylsulfonsäure, $\text{H}_5\text{C}_2^-\text{SO}_2^-\text{OH}$, entstehen durch Oxydation der Mercaptane (Konstitutionsbeweis), z. B. $\text{H}_5\text{C}_2^-\text{SH} + 3\text{O} = \text{H}_5\text{C}_2^-\text{SO}_2^-\text{OH}$, sowie aus Alkyljodiden mit Natriumsulfit, z. B. $\text{CH}_3\text{J} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{H}_3\text{C}^-\text{SO}_2^-\text{ONa} + \text{NaJ}$.

Sie sind dicke, saure Flüss., leicht krist., erhitzt sich zersetzend, unbeständige Salze bildend; sie werden erst beim Schmelzen von Alkalihydroxyden angegriffen u. geben mit nasz. H Thioalkohole, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5^-\text{SO}_3\text{H} + 6\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5^-\text{SH} + 3\text{HOH}$, während die isomeren Alkylschwefligsäuren Alkohole bilden, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5^-\text{O}^-\text{SO}^-\text{OH} + 6\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5^-\text{OH} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{HOH}$ (S. 345).

Mit PCl_3 entstehen Alkylsulfochloride, z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{SO}_2^-\text{Cl}$, welche mit nasz. H Alkylsulfinsäuren bilden (s. unten).

Nitromethan, CH_3^-NO_2 , ist eine gelbe, dicke Flüss.; sein flüss. Chlorderivat $\text{CCl}_3^-\text{NO}_2$ heißt Chlorpikrin.

Tetranitromethan, $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, bildet farbl. Krist., ist in unges. K.W. u. zykl. Verb. gelb lösl. (Nachweis von Doppelbind. der C-Atome); es führt viele org. Verb. ih. alkal. Lös. in Nitroverb. über, die direkt nicht nitrierbar sind.

Oxyäthylsulfonsäure, $\text{HO}^-\text{C}_2\text{H}_4^-\text{SO}_2^-\text{OH}$, Isäthionsäure (S. 385, 1), Äthylsulfonsäure, isomer der Äthylschwefelsäure, $\text{C}_2\text{H}_5^-\text{O}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$, bildet zerfließliche Krist., entsteht aus Äthylchlorhydrin mit Kaliumsulfid.

Taurin, $\text{H}_2\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_4^-\text{SO}_2^-\text{OH}$, Aminoäthylsulfonsäure, fälschlich Aminoisäthionsäure, findet sich im Muskelsafte versch. Tiere, gebunden an Cholsäuren u. Choleinsäuren (s. diese) die schwefelhaltigen Gallensäuren, z. B. die Taurochol- u. Taurocholeinsäure, bildend. Neutrale Prismen, leichtl. in W., bei 240° unter Zersetzung schm., gibt mit HNO_2 Isäthionsäure.

Sulfone enthalten die Sulfongruppe SO_2^- der Schwefelsäure $\text{HO}^-\text{SO}_3^-\text{OH}$ an Stelle von zwei H-Atomen in zwei K.W., z. B. $\text{H}_3\text{C}_2^-\text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5$, Diäthylsulfon; sie werden durch nasz. H. nicht reduziert.

Werden in Sulfonsäuren die HO-Gruppen durch zweiwert. K.W. (Ketonreste) substituiert, so entstehen folgende Schlafmittel, die durch Oxydation der entspr. Acetonmercaptole, z. B. von $(\text{H}_3\text{C})_2^-\text{C}^-(\text{S}^-\text{C}_2\text{H}_5)_2$, gewonnen werden.

Sulfonal, $\text{H}_3\text{C}^-\text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$, als Derivat des Methans betrachtet auch bei 126° schm. $\text{H}_3\text{C}^-\text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ Disulfonäthylmethylmethan benannt;

Trional, $\text{H}_3\text{C}^-\text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$, als Derivat des Methans betrachtet auch bei 76° schm. $\text{H}_3\text{C}_2^-\text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ Disulfonäthylmethyläthylmethan benannt;

Tetronal, $\text{H}_3\text{C}_2^-\text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$, als Derivat des Methans betrachtet auch bei 85° schm. $\text{H}_3\text{C}_2^-\text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ Disulfonäthyläthylmethan benannt.

Diese drei Verb. bilden geruchlose Krist., schwerl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä., mit Kohle erhitzt charakt. Mercaptangeruch gebend.

Sulfinsäuren (Darst. s. Sulfonsäuren) enthalten die einwert. Sulfinsäuregruppe SO^-OH der Schwefligensäure $\text{HO}^-\text{SO}^-\text{OH}$; z. B. Äthylsulfinsäure $\text{H}_3\text{C}_2^-\text{SO}^-\text{OH}$; sie bilden leichtl. Krist. u. geben reduziert Mercaptane, z. B. $\text{H}_3\text{C}_2^-\text{SO}^-\text{OH} + 4\text{H} = \text{H}_3\text{C}_2^-\text{SH} + 2\text{HOH}$ (Konstitutionsbeweis).

Sulfoxyde (Darst. S. 400, 3) enthalten die zweiwert. Sulfogruppe SO^- der Schwefligensäure $\text{HO}^-\text{SO}^-\text{OH}$ an Stelle von je einem H-Atom in zwei K.W., z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{SO}^-\text{CH}_3$ Dimethylsulfoxyd, reduziert geben sie Thioäther, z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{SO}^-\text{CH}_3 + 2\text{H} = \text{H}_3\text{C}^-\text{S}^-\text{CH}_3 + \text{HOH}$ (Konstitutionsbeweis).

Phosphorsäure- u. Arsensäurederivate sind entspr. den drei HO-Gruppen dieser Säuren $(\text{HO})_2^-\text{PO}^-\text{OH}$ u. $(\text{HO})_2^-\text{AsO}^-\text{OH}$ in drei Arten bekannt.

Durch Substit. einer O-Gruppe entstehen die Phosphin- (Phosphon-) säuren, bzw. Arsin- (Arson-) säuren, z. B. $(\text{HO})_2^-\text{PO}^-\text{CH}_3$ u. $(\text{HO})_2^-\text{AsO}^-\text{CH}_3$

Durch Substit. von zwei HO-Gruppen entstehen die Phosphinig- u. Arsinigsäuren, z. B. $(\text{H}_3\text{C})_2^-\text{PO}^-\text{OH}$ u. $(\text{H}_3\text{C})_2^-\text{AsO}^-\text{OH}$.

Durch Substitution von drei HO-Gruppen entstehen die Phosphin- u. Arsinoxyde, z. B. $(\text{H}_3\text{C})_2^-\text{PO}^-\text{CH}_3$ u. $(\text{H}_3\text{C})_2^-\text{AsO}^-\text{CH}_3$.

Methylarsinsäure, $(\text{H}_3\text{C})^-\text{AsO}^-(\text{OH})_2$, Methylarsonsäure, bei 61° schm., entsteht aus Natriumarsenit mit Methyljodid: $\text{NaO}^-\text{As}^-(\text{ONa})_2 + \text{CH}_3\text{J} = \text{NaJ} + \text{H}_3\text{C}^-\text{AsO}^-(\text{ONa})_2$, u. durch Oxydation von Methylarsin $\text{H}_3\text{C}^-\text{AsH}_2$.

Ihr Natriumsalz findet als Arrhenal, Arsinal, Methylarsinat, Arsamon med. Anw., Chlorheptenylarsinsaures Ammonium $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl})^-\text{AsO}^-(\text{OH})_2$ als Solarisol, Methylarsinsaures Quecksilber als Arsenohygroly.

Methylarsinigsäure $\text{HO}^-\text{AsO}^-(\text{CH}_3)_2$, Kakodylsäure, bei 200° unter Zersetz. schm., entsteht durch Oxydation des Kakodyls $(\text{H}_3\text{C})_2^-\text{As}^-(\text{CH}_3)_2$ u. findet nebst dem Na-Salz (Natrium cacodylicum) med. Anw.

Methylarsinoxyd, $\text{CH}_3^-\text{As}^-\text{O}$, ein Derivat der frei unbek. Metaarsenigen-säure $\text{HO}^-\text{As}^-\text{O}$, schmilzt bei 95° , entsteht durch Oxydation von $\text{CH}_3^-\text{AsH}_2$.

Dimethylärsinoxyd, $(\text{CH}_3)_2^-\text{As}^-\text{O}^-\text{As}^-(\text{CH}_3)_2$, Kakodyloxyd, Alkarsin, ein Derivat der unbek. Pyroarsenigen-säure $(\text{HO})_2^-\text{As}^-\text{O}^-\text{As}^-(\text{OH})_2$, ist eine bei 150° sied., unerträglich charakt. riechende Flüss., mit Säuren unter Spaltung Salze bildend, z. B. Dimethylarsinchlorid, $(\text{CH}_3)_2^-\text{As}^-\text{Cl}$ (Kakodylchlorid), oxydiert gibt es Kakodylsäure (s. oben). Es entsteht gemengt mit Kakodyl $(\text{CH}_3)_2^-\text{As}^-\text{As}^-(\text{CH}_3)_2$, als sog. Alkarsin, bei der Dest. von As_2O_3 mit trockenem Acetaten (Nachweis derselben).

Aliph. ges. Kohlenwasserstoffe mit einer HO-Gruppe als Substituenten u. deren Derivate.

1. Einwertige Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}(OH)$.			
Methylalkohol	CH_3O .	Heptylalkohole	$C_7H_{16}O$.
Äthylalkohol	C_2H_5O .	Oktylalkohole	$C_8H_{18}O$.
Propylalkohole	C_3H_7O .	Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$.
Butylalkohole	$C_4H_{10}O$.	Carnaubylalkohol	$C_{24}H_{50}O$.
Amylalkohole	$C_5H_{12}O$.	Cerylalkohol	$C_{26}H_{54}O$.
Hexylalkohole	$C_6H_{14}O$.	Melissylalkohol	$C_{20}H_{42}P$.

sind die wichtigsten Verb. dieser Reihe; Definition der Alkohole s. S. 365.

Vork. u. Bild. Alkohole bis $C_8H_{18}O$ finden sich in äther. Ölen, Ester C-reicher Fettsäuren des Cetylalkohols im Walrat, des Ceryl- u. Melissylalkohols in den Wachsarten.

Methylalkohol, CH_3OH , entsteht bei der trocknen Dest. des Holzes (in dem dabei erhaltenen rohen Holzessig) u. heißt daher auch Holzgeist.

Äthylalkohol, C_2H_5OH , entsteht aus Trauben- u. Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$, bzw. aus diese Zucker enthaltenden Rohstoffen (Melasse, Fruchtsäften usw.), durch Hefegärung u. wird im Großen aus stärkehaltigen Rohstoffen (Kartoffeln usw.) gewonnen, indem man deren Stärke, $C_6H_{10}O_5$, mit dem in gekeimter Gerste vorhandenen Ferment Diastase in gärungsfähigen Zucker überführt; finden solche Rohstoffe Anw., so entsteht zugleich aus deren Eiweißstoffen ein Gemenge von

Propyl-, Isobutyl- u. namentlich Isoamylalkohol, welches Fuselöl heißt, das den Branntweinen ihren charakt. Geschmack u. dem gemeinen Branntwein den Fuselcharakter gibt; es findet techn. Anw. zur Darst. von Estern mit Fruchtgeruch u. -geschmack für Liköre usw.

Benennung. Sie heißen, als Verb. der einwert. K.W.-Radikale (der Alkyle) mit einer HO-Gruppe betrachtet, Alkylhydroxyde oder Alkylalkohole, als monosubstituierte Alkane (S. 374) betrachtet Alkanole (Alkanalkohole).

Isomeren. Aus dem Verhalten der einwertigen Alkohole ergibt sich, daß ein H-Atom in der Mol. eine andere Lagerung haben muß, wie die anderen H-Atome u. daß dieses H-Atom in der HO-Gruppe enthalten ist.

Vom Propylalkohol sind 2, vom Butylalkohol 4, vom Pentylalkohol 8, vom Hexylalkohol 17, vom Octylalkohol bereits 38 Isomere möglich, welche sich durch ihr versch. Verhalten bei der Oxydation, sowie durch ihre versch. Siedepunkte unterscheiden (s. S. 367). Nacherwähnte Alkohole haben, sofern keine Strukturformel angegeben ist, normale Konst. (S. 358).

Eigensch. Die niederen Glieder sind farblose, wasserlös., die mittleren Glieder (vom Butylalkohol, $C_4H_{10}O$, an) sind wenig in W. lösl. Flüss., von weingeistigem oder fuseligem Geruche u. brennendem Geschmacke, die höheren Glieder, vom Dodekylalkohol, $C_{12}H_{26}O$, an, sind kristallin. Massen oder Blättchen, in W. unl., geschmack- u. geruchlos. Oxydation s. S. 367.

1. Alle Alkohole sind neutral, verhalten sich aber insofern wie Basen, als sie mit Säuren unter H_2O -Austritt den Salzen ähnlich konstituierte, neutrale Verb. (Ester) u. saure Verb. (Estersäuren) bilden.

2. Mit konz. H_2SO_4 erhitzt geben prim. u. sekundäre Alkohole Anhy-

dride, die Äther; dieser Vorgang läßt sich nicht als einfache Wasserentziehung durch Schwefelsäure erklären (s. Äthyläther, S. 391).

Beim Erhitzen mit viel konz. H_2SO_4 oder anderen wasserentziehenden Stoffen entstehen die zweiwertigen K.W., z. B. $C_2H_5^{\cdot}OH = C_2H_4 + H_2O$.

3. Halogene wirken nicht substituierend, sondern oxydierend, worauf in den Derivaten Halogenatome eintreten können (s. Chloral, S. 399).

4. Mit Halogenwasserstoffsäuren, leichter mit den Haliden des Phosphors, geben sie einfach chlorierte, bromierte u. jodierte K.W. (S. 380,3), also Halogenester, z. B. $CH_3^{\cdot}OH + HCl = HOH + CH_3^{\cdot}Cl$. Die Darst. der Halogenalkohole muß daher indirekt erfolgen, s. S. 399,7).

5. Nitroderivate entstehen aus Halogenalkoholen durch Silbernitrit, z. B. $C_2H_4(OH)Cl + AgNO_2 = AgCl + C_2H_4(OH)(NO_2)$, Nitroäthylalkohol.

Sulfonsäurederivate entstehen aus Halogenalkoholen mit Alkalisulfiten, z. B. $C_2H_4(OH)Cl + K_2SO_3 = KCl + C_2H_4(OH)^{\cdot}SO_3K$, isäthionsaures Kalium.

6. Aminoalkohole entstehen aus Halogenalkoholen (S. 399) mit NH_3 , z. B. $C_2H_4(OH)Cl + NH_3 = HCl + C_2H_4(OH)NH_2$, Aminoäthylalkohol, oder aus innern Anhydriden mehrwert. Alkohole durch Addition von NH_3 .

7. Mit $CaCl_2$ können sie nicht entwässert werden, sondern bilden krist. Verb., die durch W. zerfallen (Methode der Reinigung, s. Methylalkohol).

8. Alkalimetalle lösen sie, wie HOH, unter H-Entwicklung u. Substitution eines H-Atoms auf, u. es entstehen kristallin. Verb., die Metallalkoholate, z. B. $CH_3^{\cdot}ONa$; dieselben geben mit W. Alkohol u. Alkalihydroxyd (Konstitutionsbeweis für die HO-Gruppe) u. tauschen ihr Metall leicht gegen andere einwert. Elemente usw. aus (Anw. zu Synthesen), z. B.

(Natriummethylat) $CH_3^{\cdot}ONa + CH_3J = NaJ + CH_3^{\cdot}O^{\cdot}CH_3$ (Methyläther).

Darst. primärer Alkohole: 1. Durch Einw. von nasz. H auf Aldehyde, z. B. (Propionaldehyd) $CH_3^{\cdot}CH_2^{\cdot}CHO + 2H = CH_3^{\cdot}CH_2^{\cdot}CH_2(OH)$ (Propylalkohol).

2. Durch Einw. feuchten Silberoxyds (schwerer durch KOH) auf monohalogen substit. K.W.; z. B. $C_2H_5J + AgOH = AgJ + C_2H_5^{\cdot}OH$.

3. Durch Verseifen ihrer Ester (besser der Äthersäuren), z. B. (Äthylacetat) $C_2H_5(C_2H_3O_2) + KOH = K(C_2H_3O_2) + C_2H_5^{\cdot}OH$ (Äthylalkohol).

4. Durch Behandeln primärer Amine mit salpetriger Säure, z. B. (Äthylamin) $C_2H_5^{\cdot}NH_2 + HNO_2 = C_2H_5^{\cdot}OH + N_2 + H_2O$.

5. Magnesiumhalogenalkyle addieren Alkylenoxyde, bzw. Formaldehyd, u. die entstandenen Verb. geben mit W. primäre Alkohole, z. B. $C_5H_{11}^{\cdot}MgCl + CH_2O = C_5H_{11}^{\cdot}CH_2^{\cdot}Mg^{\cdot}O^{\cdot}Cl + HOH = C_5H_{11}^{\cdot}CH_2OH + HO^{\cdot}MgCl$.

Darst. sekundärer Alkohole: 1. Durch Einw. von nasz. H auf Ketone, z. B. (Aceton) $CH_3^{\cdot}CO^{\cdot}CH_3 + H_2 = CH_3^{\cdot}CH(OH)^{\cdot}CH_3$ (Isopropylalkohol).

2. Aus den sekundären Jodiden (S. 380,4) durch Kochen mit KOH, z. B. $CH_3^{\cdot}CHJ^{\cdot}CH_3 + KOH = KJ + CH_3^{\cdot}CH(OH)^{\cdot}CH_3$ (Isopropylalkohol).

3. Magnesiumhalogenalkyle addieren Aldehyde u. diese Verb. geben (außer Formaldehyd, s. oben 4) mit W. sek. Alkohole (Prozeß S. 395,9 u. 398,9).

Darst. tertiärer Alkohole: 1. Aus tertiären Jodiden (S. 380,7) beim Kochen mit W., z. B. $(CH_3)_3^{\cdot}C^{\cdot}J + HOH = HJ + (CH_3)_3^{\cdot}COH$ (Tert. Butylalkohol).

2. Aus Zinkalkylen mit Säurechloriden (bei kurzer Einw. entstehen Ketone, s. diese), z. B. $Zn(CH_3)_2 + CH_3^{\cdot}COCl + HOH = ZnCl(OH) + (CH_3)_3^{\cdot}COH$.

3. Magnesiumhalogenalkyle (s. diese) addieren Ketone u. diese Verb. geben mit W. tertiäre Alkohole (Prozeß S. 395,9 u. S. 398,9).

Methylhydroxyd, $CH_3^{\cdot}OH$, Methylalkohol (Methanol) Holzgeist, Carbinol. *Vork. u. Bild.* Neben Essigsäure u. Aceton im rohen Holzessig, dem wäss. Teil der trocknen Dest. des Holzes (aus dessen Lignin, nicht aus dessen Cellulose); bei der trocknen Dest. der Melassenschlempe (Vinasse, S. 354); als Salicylsäureester (Wintergrünöl) in *Gaultheria procumbens*; in geringer Menge bei der Alkoholgärung vieler Früchte.

Darst. Man neutralisiert rohen Holzessig mit Ätzkalk, um die Essigsäure zu binden, u. destilliert dann den rohen Holzgeist ab.

Der rohe Holzgeist wird mit CaCl_2 versetzt, mit dem er die Verb. $\text{CaCl}_2 + 4\text{CH}_3(\text{OH})$ bildet, welche über 100° erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen, während die flüchtigen Beimengungen entweichen; der Rückstand wird mit W. versetzt, wodurch die Verb. in ihre Bestandteile zerfällt (s. S. 386,7) u. beim Erhitzen der reine Holzgeist abdestilliert.

Eigensch. Bei 67° sied. giftige Flüss., eigentümlich riechend, brennbar u. in W. lösl., vorsichtig oxydiert Formaldehyd, HCH°O , sonst sofort Ameisensäure, $\text{H}^\circ\text{COOH}$, gebend (Nachweis des giftigen Methylalkohols im Äthylalkohol durch Oxydation u. die Formaldehydreaktionen S. 396).

Halogene führen ihn in Halogenäther über (S. 386,2), welche mit W. 2 Mol. HCl u. 2 Mol. Formaldehyd geben: $2\text{CH}_4\text{O} + 6\text{Cl} = \text{CH}_2\text{Cl}^\circ\text{O}^\circ\text{CH}_2\text{Cl} + 4\text{HCl}$.

Äthylhydroxyd, $\text{C}_2\text{H}_5^\circ\text{OH}$, Äthylalkohol, Alkohol, Äthanol, Weingeist. **Vork.** Geringe Mengen frei oder als Ester in einigen Pflanzen, im Harn bei Diabetes u. Alkoholvergiftung, Spuren im Hirn u. der Leber.

Bild. 1. In kleiner Menge bei der trocknen Dest. vieler org. Substanzen; er findet sich daher im Steinkohlen- u. Knochenteer usw.

2. Aus Äthylverb. nach den synth. Methoden S. 386.

3. Läßt man elekt. Funken zwischen Kohlenspitzen überschlagen, so entsteht Acetylen, C_2H_2 ; dieses bildet mit nasz. H Äthylen, C_2H_4 , welches sich in H_2SO_4 zu Äthylschwefelsäure löst, die mit W. erhitzt Wg. abspaltet: $\text{C}_2\text{H}_5^\circ\text{HSO}_4 + \text{HOH} = \text{C}_2\text{H}_5^\circ\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Oder man führt Acetylen unter Mitwirkung von Katalysatoren in Acetaldehyd über: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, u. dann diesen mit nasz. H in Wg. (S. 394).

Da Acetylen billig aus Calciumcarbid herstellbar ist, so dürften beide Methoden bald die Darst. des Wg. durch Gärung verdrängen u. Zucker usw. der Ernährung erhalten bleiben.

4. Aus Trauben- oder Fruchtzucker, beide $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, welche durch das neben anderen Enzymen in Hefepilz (*Saccharomyces*) enthaltene Enzym Zymase, in saurer oder neutraler Lös. (s. Glycerin) in Äthylalkohol u. Kohlendioxyd gespalten (vergoren) werden: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2\text{CO}_2$; auch Rohdiazucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, werden vergoren, nachdem sie vorher durch andere Hefeenzyme in Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ gespalten wurden (s. unten).

Trauben- oder Fruchtzucker zerfällt bei der Gärung anscheinend zuerst in Glycerin u. Brenztraubensäure: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{CH}_3^\circ\text{CO}^\circ\text{CO}^\circ\text{OH}$; das Enzym Carboxylase der Hefe spaltet letztere in $\text{CH}_3^\circ\text{CHO} + \text{CO}_2$, worauf der Acetaldehyd mit H-Atomen des Glycerins Wg. bildet: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$; hierbei entsteht neben Glycerinaldehyd auch Glycerinketon (Dioxyaceton), die beide direkt vergären: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{CO}_2$; in alkal. Lös. erfolgt dieser Prozeß nur langsam, so daß neben Wg. viel Aldehyd u. Glycerin (s. dieses) entsteht.

Darst. 1. Stärkehaltige Rohstoffe (Kartoffeln, Roßkastanien, Getreide) werden zum Sprengen der Stärkezellen mit Wasserdampf behandelt, dann der dünne Brei mit Gerstenmalz erwärmt, wobei dessen Enzym *Dias*tase die Stärke in Malzzucker überführt (S. 390, a), $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, welcher nun durch Zusatz von Hefe, durch deren Enzym *Malt*ase in Traubenzucker gespalten wird: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, der dann durch das Hefeenzym Zymase vergoren wird.

2. Zuweilen verwendet man auch Rübenzuckermelasse, deren Zucker ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) durch das Hefeenzym *Invert*ase in 1 Mol. Traubenzucker + 1 Mol. Fruchtzucker gespalten wird, welche dann vergären können.

3. Auch der Stärke isomere Cellulose (Sägespäne, Torf) wird verwendet, indem man sie mit verd. H_2SO_4 oder H_2SO_3 behandelt, wodurch sie in Traubenzucker übergeht, der nach Neutralisieren der Masse vergoren wird.

Die Ablaugen der Sulfitzellulosefabriken enthalten durch H_2SO_3 auf Cellulose entstandenen Zucker, der durch best. Hefesorten vergärbar ist.

Die vergorene Flüss. (Maische), bis 16 Proz. $\text{C}_2\text{H}_5^\circ\text{OH}$ enthaltend, wird destilliert, wobei der größte Teil des W. u. die nichtflüchtigen Stoffe als sog. Schlempe zurückbleiben. Nebenprodukte der Alkoholgärung s. S. 389.

Kartoffel- oder Getreideschlempe dient als Futtermittel, da sie Eiweißstoffe enthält, Melassenschlempe als Düngemittel u. zur Darst. von K_2CO_3 .

Durch Dest. der Maische gewinnt man den rohen Weingeist (Lutter), bis 45 Volumproz. C_2H_5OH enthaltend, der bei wiederholter Dest. schließlich einen Weingeist mit 4,5 Volumproz. Wasser erhält, der bei $78,1^\circ$ unverändert siedet.

In der Praxis wird Maische in besondern Apparaten nur einmal destilliert u. gibt so den Spiritus des Handels mit 9–10 Proz. H_2O .

Durch Dest. kann man den Rest des W. nicht entfernen, sondern man muß Stoffe zusetzen, die das W. stärker anziehen wie der Wg.; z. B. läßt man ihn mit CaO oder K_2CO_3 stehen u. destilliert dann, so erhält man wasserfreien Alkohol, *Alcohol absolutus (Nachweis eines Gehalts an W. s. $CuSO_4$ S. 273).

Spiritus des Handels, Spiritus, Spiritus Vini rectificatissimus, Sprit, Weinsprit, konz. Spiritus, hat das spezif. Gew. 0,830–0,834.

Denaturierter Spiritus, (vergällter Branntwein), zur steuerfreien Anw. für techn. Zwecke ist mit schwertrennbaren u. zugleich oft ungenießbaren Verb. versetzter Wg., enthält meist eine Lös. von Pyridinbasen in Methylalkohol, zu speziellen Zwecken auch andere Stoffe, z. B. Aceton, äth. Öle, Farbstoffe, Phthalsäureester usw.

Fester Spiritus, Hartspiritus, wird erhalten durch Auflösen von Natronseife oder Stearinsäure oder Zelluloseacetat in 90 Proz. Wg.

Spirituosa medicata, arzneiliche Spirituosen, sind meist farblose Lös. von Arzneistoffen, welche Spiritus als Hauptbestandteil enthalten, z. B. *Spiritus camphoratus, *Spir. Cochleariae, *Spir. Juniperi, *Spir. Lavandulae.

Tinkturen nennt man weingeistige Auszüge heilkräftiger Drogen, aber auch einige med. verwendete weingeistige oder weingeistig-äther. Lös. von anorg. Stoffen, z. B. Tinctura Jodi, Tinct. Ferri chlorati aetherea.

Eigensch. Fast geruchlose Flüss., welche bei $78,5^\circ$ siedet, bei 15° das spez. Gew. 0,79 hat, bei -131° krist.; mit W. mischt sich Wg. in allen Verhältnissen, wobei sich Wärme entwickelt u. Volumverminderung eintritt; er löst viele Harze, Fette, flüchtige Öle, Brom, Jod, viele Salze, Gase usw.

Oxydiert gibt er Acetaldehyd, CH_3CHO , u. dann Essigsäure, CH_3COOH (S. 401,1), bei starker Oxydation kann Ameisen-, Glykol- u. Oxalsäure auftreten; Verhalten gegen Halogene S. 396,3 u. S. 397,7.

Selbst sehr kleine Mengen von Wg. lassen sich nachweisen durch Überführung in Jodoform (charakt. Kristallform u. Geruch, s. S. 381).

Primärer Propylalkohol, $CH_3CH_2CH_2OH$ (Propanol-1) wird aus Fuselöl (s. Leucin) durch frakt. Dest. abgeschieden als angenehm riechende, bei 96° sied. Flüss., die oxydiert Propylaldehyd u. Propionsäure gibt.

Sekundärer Propylalkohol, $CH_3CH(OH)CH_3$, (Propanol-2), Isopropylalkohol, wird als techn. Ersatz des Äthylalkohols durch Einw. von nasz. H auf Aceton, CH_3COCH_3 , dargestellt (s. allgem. Methoden, S. 386) u. ist eine bei 83° sied. Flüss., die gelinde oxydiert Aceton gibt.

Trichlorisopropylalkohol, $CCl_3CH(OH)CH_3$, Isopral, u. Dijodisopropylalkohol, $CH_2JCH(OH)CH_2J$, Jothion, finden med. Anw.

Primärer Butylalkohol, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (Butanol-1). Darst. s. S. 386, entsteht auch aus Glycerin, $C_3H_5O_3$, durch Spaltpilzgärung.

Er riecht angenehm, siedet bei 117° , gibt oxydiert Butylaldehyd u. Buttersäure.

Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CHCH_2OH$, im Fuselöl (s. Leucin), riecht fuselig, siedet bei 107° , gibt oxydiert Isobutylaldehyd u. dann Isobuttersäure.

Isobutyleat findet als Tebelon med. Anw.

Sekundärer Butylalkohol, $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$, synth. erhalten (S. 386), siedet bei 100° , gibt gelinde oxydiert Äthylmethylketon, $CH_3CH_2COCH_3$.

Tertiärer Butylalkohol, $(CH_3)_3COH$, synth. erhalten, bildet rhomb. Krist. u. gibt oxydiert C-ärmere Verb. (S. 368). Sein Trichlorderivat $(CCl_3)(CH_3)_2COH$ findet als Chloreton oder Acetonchloroform Anw.

Pentylalkohole, $C_5H_{11}OH$, sind acht Isomere möglich u. bekannt. Primärer Isopentylalkohol, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$, Isobutylcarbinol (S. 368), gew. Amylalkohol, Gärungsamylalkohol, Alcohol amyli-

aus, findet sich als Ester im äth. Öle der römischen Kamille u. ist der Hauptbestandteil des Fuselöls der Weingeistgärung (s. Leucin).

Er wird namentlich durch frakt. Dest. aus dem Fuselöle von Rübenmelasse- u. Kartoffelspiritus erhalten u. ist eine bei 131° sied., giftige, charakt. riechende, in 40 T. W. lösl. Flüss., deren Dämpfe zum Husten reizen; er gibt oxydiert Isopentylaldehyd u. Isopentylsäure.

Seine Ester werden wegen ihres Fruchtgeruchs u. -geschmacks in der Konditorei, Likörfabrikation usw. verwendet (s. Ester S. 392).

Aktiver Amylalkohol, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, Methyläthylcarbinol, die 1-Modif. entsteht aus Isoleucin neben gew. Amylalkohol bei der Weingeistgärung, siedet bei 128° u. gibt oxydiert die entspr. Methyläthyllessigsäuren.

Tertiärer Amylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, Dimethyläthylcarbinol, *Amylenum hydratum, wird dargestellt, indem man aus Isoamylen, C_6H_{10} (s. Olefine), u. H_2SO_4 erhaltene Amylschwefelsäure mit Basen destilliert: $(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{HSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Kampferähnlich riechende, bei 102,5° sied. Flüss.; sein Isovaleriansäureester findet als Valamin, seine Verb. mit Trichloraldehyd als Dormiol Anw.

Hexylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, siedet bei 157°, ist im Fuselöl u. als Hexylbutyrat im äth. Öle von Heracleumarten enthalten; es sind 17 Isomere möglich.

Heptylalkohol, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$, Önanthylalkohol, siedet bei 175°, bildet als Önanthylmethyläther, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OCH}_3$, den Önanthäther (oinos, Wein), Weinöl, Drusenöl, Kognaköl genannt, welcher den Geruch des Weines verursacht u. aus Weinhefe durch Dest., aber auch künstlich dargestellt wird.

Oktylalkohol, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, ist als Buttersäure-Essigsäureester im äth. Öle von Heracleum- u. Pastinacaarten enthalten, siedet bei 199°.

Cetylalkohol, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$, als Cetylpalmitat der Hauptbestandteil des Walrats, findet sich in der Bürzeldrüse der Gänse u. Enten, schmilzt bei 50°.

Walrat, Cetin, Sperma Ceti, *Cetaceum, krist. aus dem im Schädel des Potwalfisches vorkommenden Walratöl aus, schmilzt bei 54°.

Carnaubylalkohol, $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$, als Ester im Wollfett, schmilzt bei 60°.

Cerylalkohol, $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$, Cerotin, bildet als Cerylcerotinat (Cerotinsäureester) das chinesische Wachs (Pflanzenwachs), schmilzt bei 70°.

Melissylalkohol, $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$, Myricylalkohol, als Melissylpalmitat der Hauptbestandteil des Bienen- (S. 407) u. Karnaubawachses, schmilzt bei 85°.

2. Produkte der Alkoholgärung.

Die Erzeugung äthylalkoholhaltiger Flüss. aus den entspr. Zucker- oder stärkehaltigen Rohprodukten (S. 387) betreibt das Gärungsgewerbe.

Bei der Alkoholgärung bilden sich aus dem Eiweiß der Hefe geringe Mengen Glycerin u. Bernsteinsäure; bei Anw. stärkehaltiger Rohstoffe entstehen aus deren Eiweißstoffen (bzw. deren Aminosäuren) geringe Mengen von Fuselölen, d. h. Gemengen von Propyl-, Isobutyl-, Amylalkohol u. Fettsäuren.

Fuselöle sieden höher wie Äthylalkohol u. destillieren daher nur in geringer Menge mit diesem über; sie verleihen den versch. Spiritussorten, je nach den verwendeten Rohstoffen, einen best. eigentümlichen Geruch u. Geschmack u. werden daher bei Trinkbranntweinen nicht entfernt; sonst geschieht dies, indem man den Wg. mit gleichviel W. mischt, durch Kohle filtriert u. dann das W. wieder durch Dest. entfernt (Rektifikation S. 46).

In der Praxis erzielt man die Konz. des rohen Wg. nicht durch wiederholte Dest. desselben, sondern durch einmalige Dest. der Maische in sog. Kolonnenapparaten oder Dephlegmatoren, d. h. senkrecht stehenden langen Kühlern, deren Ende nur die Wg.-Dämpfe erreichen u. dann überdestillieren können, während das W. in den Kühlern zurückfließt; das zuerst überdestillierende (Vorlauf) enthält namentlich Acetaldehyd u. Ester, das zuletzt überdestillierende (Nachlauf) u. der aus dem Zurückfließenden gebildete Rückstand (Phlegma) enthalten die Fuselöle.

Der Alkoholgehalt wäss. Flüss. wird durch deren spezif. Gew. festgestellt; da beim Mischen von Alkohol mit W. Kontraktion stattfindet, so wurde das spezif. Gew. solcher Mischungen für best. Temp. durch Versuche erforscht u.

in Tabellen niedergelegt; enthält die betr. Flüss. noch andere Stoffe in Lös., so wird der Alkohol abdestilliert u. aus dem spezif. Gew. des Dest. der Alkoholgehalt festgestellt; zur Best. des spezif. Gew. dienen besondere Aräometer, die den Wg.-Gehalt nach Volumproz. (Graden nach Tralles) oder Gewichtsproz. (Graden nach Richter) angeben.

Branntweine bestehen aus durch Dest. (Brennen) erhaltenem Rohweingeist, mit 40–60 Volumproz. W., der je nach dem Darstellungsmaterial durch Fuselöl usw. versch. schmeckt; sie werden auch künstlich nachgeahmt (S. 292).

Branntweine aus stärkehaltigen Rohstoffen sind z. B. Kornbranntwein (*Spiritus Frumenti*) u. Whisky aus Getreide, Arrak (*Spiritus Oryzae*) aus Reis dargestellt oder durch Dest. vergorenen Palmensafts.

Branntweine aus zuckerhaltigen Rohstoffen sind Rum (*Spiritus Sacchari*) aus Rohrzuckermelasse, Bayrum durch Dest. von Rum mit den Blättern von *Pimenta acris* hergestellt, Kirsch-, Zwetschen-, Wachholderbranntwein usw. aus den zuckerhaltigen Früchten, Enzian aus der zuckerhaltigen Wurzel von *Gentiana lutea*; Tresterbranntwein (gew. Franzbranntwein) aus den noch zuckerhaltigen, ausgepreßten Trauben (Weintrestern); Kumys (Kefir) ist durch den Kefirpilz in Alkoholgärung versetzte Kuh- oder Stutenmilch (bzw. deren Milchzucker); der abdestillierte Branntwein heißt Arsa.

Branntweine aus alkoholhaltigen Stoffen sind der Wein- oder echte Franzbranntwein, durch Dest. des Weines erhalten, dessen beste Sorten Kognak (**Spiritus e Vino*) heißen, u. Drusenbranntwein aus Weinhefe.

Liköre sind Lös. von Zucker in verd. Wg., durch äth. Öle, Tinkturen, Ester, Fruchtsäfte, Bitterstoffe usw. aromatisiert u. meist gefärbt.

Weine heißen alkoholhaltige, ausgegorene Flüss., die durch freiwillige Gärung (also ohne Hefezusatz) u. ohne Dest. aus Traubensaft erhalten werden; Wein (**Vinum*) enthält neben Wg. (6–9 Volumproz., Südweine bis 20) u. W. die übrigen Bestandteile des Traubensaftes. Rotweine entstehen, wenn rote Trauben mit der Schale vergären, da diese den Farbstoff enthält.

Schaumweine entstehen durch Gärung des Traubensaftes in verschlossenen Flaschen, billige Sorten durch Einpressen von CO_2 in gesüßte Weine.

Mit Traubenwein erhaltene Lös. oder Pflanzenauszüge sind **Vinum camphoratum*, **Vinum Chinae*, **Vinum stibiatum*, **Vinum Colchici*, **Vinum Pepsini* usw. Maltonweine durch Vergärung von Gerstenmalzwürze (s. unten b) mit Südweihenefen erhalten, haben Südweincharakter. Obst- oder Fruchtweine werden durch Gärung aus den betr. Fruchtsäften erhalten, z. B. Äpfel- u. Heidelbeerwein.

Bier ist eine noch etwas gärende, alkoholhaltige (3–4 Proz.) Flüss., aus stärkehaltigen Stoffen (Gerste, bei Weißbier Weizen) ohne Dest. gewonnen.

Die Hauptoperationen der Bierherstellung sind folgende:

a. Das Malzen, d. h. die Darst. des Enzyms Diastase (S. 387₁₁) durch künstliche Keimung feuchter Gerste (Grünmalz) u. Rösten (Darren) des Produktes (Malz) zur Unterbrechung der Keimung u. Erzeugung des Malzaromas.

b. Das Maischen, d. h. Ausziehung des Malzes mit W. von 70°, wobei Diastase die Stärke des Malzes in Malzzucker u. Dextrin überführt.

c. Das Hopfen u. Kochen. Die beim Maischen erhaltene Lös. (Würze) wird mit Hopfen gekocht, wodurch sie konzentriert wird, die leicht faulenden Eiweißstoffe gerinnen u. nebst der im Hopfen enthaltenen Gerbsäure gefällt werden. Hierdurch klärt sich die Würze, u. die Bestandteile des Hopfens geben dem Biere angenehmen Geschmack u. größere Haltbarkeit.

d. Das Gären wird durch Versetzen der Würze mit Hefe eingeleitet; nach Beendigung der Hauptgärung wird das Jungbier von der Hefe getrennt u. der Nachgärung überlassen. Dann kommt es in die Schenkfässer, wo weitere Gärung stattfindet, aber Hefebild. kaum sichtbar ist; der Spund wird erst einige Wochen vor dem Ausschank verschlossen, damit viel Kohlendioxyd absorbiert u. so Schäumen ermöglicht wird.

3. Äther einwert. Alkohole.

Methoxyd, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, Methyläther (Methanoxy-methan), analog dem Äthyläther dargestellt, ist ein wie dieser riechendes Gas.

Äthyloxyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$, Äthyläther (Äthanoxyäthan).

*Äther (fälschlich Schwefeläther, Äther sulfuricus).

Bild. Durch Erhitzen von Äthyljodid mit Natriumäthylat: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5 + \text{NaJ}$.

Darst. Durch Dest. von 1 T. Wg. u. 2 T. H_2SO_4 , wobei sich zuerst Äthylschwefelsäure bildet: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; diese setzt sich mit dem stets noch vorhandenen freien Wg. (s. Äthylschwefelsäure) zu Äther u. freier Schwefelsäure um: $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HSO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Das gebildete W. u. der Ä. destillieren ab u. H_2SO_4 bleibt zurück; läßt man nun fortwährend Wg. nachfließen, so bleibt die Reaktion im Gange, u. es läßt sich mit wenig H_2SO_4 eine große Menge Wg. in Äther verwandeln, weshalb man früher annahm, die H_2SO_4 wirke nur als Kontaksubstanz (S. 7). Um die infolge von entstehender Kohle auftretende Bild. von Schwefeldioxyd zu verhindern, verwendet man statt H_2SO_4 auch Benzolsulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}$.

Erhitzt man Wg. mit viel H_2SO_4 , so zerfällt die zuerst entstandene Äthylschwefelsäure in Äthylen, C_2H_4 , u. H_2SO_4 .

Eigensch. Eigenartig riechende, leicht entzündliche Flüss., vom spez. Gew. 0,72, welche bei 35° siedet, bei -129° erstarrt. Äther löst leicht Fette, Harze, ätherische Öle, Schwefel, Phosphor, Brom, Jod usw.; in W. ist er wenig lösl., in Wg. in allen Verhältnissen; sein Dampf bildet mit Luft ein explosives Gemenge; eingeatmet erzeugt er Besinnungslosigkeit.

Infolge seiner Flüchtigkeit dient verdampfender Äther zur Erzeugung niederer Temp. u. als lokales Anästhetikum; *Aether pro narcosi, Narkoseäther, ist reinster Äthyläther; *Spiritus aethereus, Hoffmannstropfen, besteht aus 1 T. Äther u. 3 T. Wg.

Allgemeines über Äther (Definition S. 365). 1. Es sind neutrale, sehr beständige Verb., welche durch Halogene nicht oxydiert, sondern substituiert werden. Sie haben schwachbas. Eigensch. u. geben mit HCl u. mit komplexen Säuren salzartige Oxoniumverb. (s. diese), in denen das O-Atom vierwertig auftritt, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{O}^+(\text{H})(\text{Cl})$.

Methyläther ist ein Gas, bei -23° flüssig, die folgenden sind flüchtige (aetherios flüchtig), charakt. riechende Flüss., vom Cetyläther an geruchlose Krist.

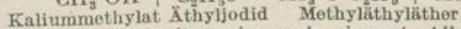
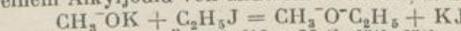
2. Alle H-Atome der Äther zeigen gleiches Verhalten, metallisches Natrium wirkt nicht auf sie ein (S. 386, s), Halogene substituieren.

3. HNO_3 usw. oxydiert sie wie Alkohole, Jodwasserstoffgas spaltet sie in Alkohol u. Halogenalkyle, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{HJ} = \text{CH}_3\text{J} + \text{CH}_3\text{-OH}$, Schwefelsäure in Alkohole u. Estersäuren, z. B. $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CH}_3\text{-OH} + \text{CH}_3\text{-HSO}_4$.

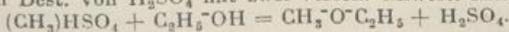
4. Beim Erhitzen mit W. u. etwas Säure unter Druck geben sie wieder die betr. Alkohole, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$.

5. Darst. a. Einfache Äther entstehen durch Erhitzen der Alkohole mit H_2SO_4 oder der Halogenalkyle mit Natriumalkoholaten (s. Äthyläther).

b. Gemischte Äther (S. 365) entstehen durch Erhitzen eines Kaliumalkoholats mit einem Alkyljodid von anderem C-Gehalt, z. B.



oder durch Dest. von H_2SO_4 mit zwei versch. einwert. Alkoholen, z. B.



4. Estersäuren u. Ester einwert. Alkohole.

Äthylschwefelsäure, $(C_2H_5)_2HSO_4$ oder $H_5C_2O^-SO_2^-OH$ entsteht beim Mischen von Wg. mit H_2SO_4 ; die Mischung enthält stets noch H_2SO_4 u. auch Wg. ungebunden, sowohl wenn man die Gewichte gleicher Mol., als auch wenn man H_2SO_4 (s. Äthylen) oder Wg. im Überschuß anwendet, da ein best. Gleichgewicht eintritt (S. 109) $C_2H_5^-OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5^-HSO_4 + HOH$

Eine solche mit viel Wg. hergestellte Mischung heißt *Mixtura sulfurica acida, Hallersches Sauer, Liquor acidus Halleri.

Reindarst. der Äthylschwefelsäure aus dieser Mischung s. unten 4.

Allgemeines über saure Ester oder Estersäuren. (Definition S. 366.) 1. Sie sind sauer reagierende, in W. leichtlösl., geruchlose Flüss., nicht unzersetzt flüchtig, neutrale Ester bildende Salze (Estersalze), von denen auch die des Ca, Ba, Sr, Pb in W. lösl. sind, z. B. $(C_2H_5^-SO_4)_2Ba$, Bariumäthylsulfat.

2. Wichtig sind Alkylschwefelsäuren als Zwischenprodukte bei der Darst. der Äther, ferner zur Darst. unges. K.W. u. zu Synthesen, da sie den Säurerest leicht gegen andere Gruppen, z. B. ^-CN , ^-SH usw. austauschen.

3. Mit W. erhitzt zerfallen sie in den betr. Alkohol u. Säure, z. B. $(C_2H_5)_2HSO_4 + HOH = C_2H_5^-OH + H_2SO_4$, für sich erhitzt in unges. K.W., z. B. $C_2H_5^-HSO_4 = C_2H_4 + H_2SO_4$, mit Alkoholen erhitzt in die betr. Äther u. Säuren, z. B. $(C_2H_5)_2HSO_4 + C_2H_5^-OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$.

4. Darst. a. Alkylschwefelsäuren erhält man durch Einw. der Alkylene auf H_2SO_4 , z. B. $C_2H_4 + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2HSO_4$.

b. Aus Mischungen der Alkohole mit H_2SO_4 (s. oben) erhält man reine Alkylschwefelsäuren, indem man mit $BaCO_3$ neutralisiert, wobei sich freie H_2SO_4 als $BaSO_4$ abscheidet, Bariumalkylsulfat aber gelöst bleibt; letzteres scheidet sich beim Abdampfen der Lös. ab, wird dann mit der berechneten Menge H_2SO_4 zersetzt u. das Filtrat vom $BaSO_4$ im Vakuum verdampft: $(C_2H_5^-SO_4)_2Ba + H_2SO_4 = BaSO_4 + C_2H_5^-HSO_4$.

c. Estersäuren der anderen mehrbas. Säuren erhält man durch Einw. der Halogenalkyle auf die sauren Silbersalze der betr. Säuren, z. B.



Alkylhalogenester, z. B. CH_3^-Cl , s. Halogenderivate ges. K.W. (S. 378).

Alkylsulfide, z. B. $(CH_3)_2S$, u. Alkylhydrosulfide, z. B. CH_3^-SH , sind Ester u. Estersäuren von H_2S (s. Schwefelderivate der Alkohole S. 399); Dichlordiäthylsulfid, $(C_2H_4Cl)_2S$, fand als Kampfgas (Gelbkreuzgas, Senfgas) im Kriege Anwendung.

Äthylacetat, $CH_3^-COO^-C_2H_5$, Essigsäureäthylester, *Äther aceticus, Essigäther, wird erhalten durch Dest. von Äthylalkohol mit Natriumacetat + H_2SO_4 als eine bei 74° sied., erfrischend riechende Flüss.

Alkylester der niederen Fettsäuren bilden die Riech- u. Schmeckstoffe der meisten Früchte; sie dienen synth. dargestellt als Fruchtäther oder Fruchtessenzen zur Likördarst., in der Konditorei usw.; durch Vermischen dieser Ester lassen sich fast alle Fruchtgerüche erhalten; Äthylformicat heißt Rum- oder Arrakessenz, Äthylbutyrat Ananasessenz, Amylacetat Birnenessenz, Amylvalerat Äpfellessenz u. Äpfelöl.

Methylformicat, $H^-COO^-CH_3$, bei 32° sied., ist die Stammverb. von Trichlormethylchlorformicat, $Cl^-COO^-CCl_2$, das als Grünkreuzmunition dient, da es bei der Explosion in 2 Mol. giftiges $COCl_2$ zerfällt.

Äthylnitrit, $C_2H_5^-O^-N=O$, isomer dem Nitroäthan (S. 344), erhält man durch Dest. von salpetriger Säure (bzw. von $KNO_2 + H_2SO_4$) mit Wg. als bei 18° sied., nach Äpfeln riechende Flüss.

Destilliert man Salpetersäure mit Wg., so wird sie von einem Teile des-

selben unter Aldehydbild. zu salpetriger Säure reduziert, u. diese verbindet sich mit noch unzersetzten Wg.: $C_2H_5O + HNO_2 = CH_3CHO + H_2O + HNO_2$. $C_2H_5O + HNO_2 = C_2H_5ONO + H_2O$; das erhaltene Destillat, eine Lös. von Äthylnitrit in Wg., heißt Salpetergeist, *Spiritus Aetheris nitrosi.

Äthylnitrat, $C_2H_5O^+NO_2^-$. Salpetersäure wirkt auf Wg. um so oxydierender, je mehr salpetrige Säure sie enthält (s. Äthylnitrit); destilliert man aber bei Gegenwart von Harnstoff, so wird die salpetrige Säure zerstört, $CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = 3H_2O + CO_2 + 4N$, u. man erhält reines Äthylnitrat. $Sn + HCl$ reduziert Nitratester, unter Abspaltung der Alkohole, zu Hydroxylamin, z. B. $CH_3O^+NO_2^- + 6H = CH_3OH + HOH + NH_2OH$.

Amylnitrit, $C_5H_{11}O^+NO^-$, *Amylium nitrosum, entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in heißen Amylalkohol, wobei Amylnitrit überdestilliert, als gelbliche, bei 98° sied. Flüss., vom spez. Gew. 0,88, fruchtartig riechend, eingeatmet Blutandrang zum Kopfe hervorbringend.

Äthylsulfat, Schwefelsäureäthylester, $(C_2H_5)_2SO_4$, erhält man durch Erhitzen reiner Äthylschwefelsäure im Vakuum (S. 392, 3) oder von Sulfurylchlorid mit Wg.: $SO_2Cl_2 + 2C_2H_5OH = 2HCl + (C_2H_5)_2SO_4$, als aromatisch riech., bei 220° sied. Flüss.

Methylidinnatriumarsenat, $(CH_3)(Na_2)AsO_4$, findet als Metharsan Anw. *Allgemeines über neutrale Ester.* (Definition s. S. 366.) 1. Sie sind meistens Flüss. von niederem Siedepunkt, oft angenehm riechend, neutral, unzersetzt flüchtig, unl. in W.; sie zeigen ähnliche Reaktionsfähigkeit wie die Halogen-derivate u. finden oft wie diese Anw. zu Synthesen; Halogenester sind meist als Halogenderivate der K.W. zu betrachten (S. 378).

2. Durch Erhitzen mit Säuren oder Basen oder durch überhitztes Wasser werden sie wieder unter H_2O -Aufnahme in Säuren u. Alkohole gespalten, z. B. (Äthylacetat) $CH_3COO^+C_2H_5 + KOH = C_2H_5OH + (CH_3COO^-)K$.

Die Spaltung der Ester in Alkohole u. Säuren, bzw. in Alkohole u. Salze heißt Verseifung, weil sie zuerst bei der Seifendarst., d. h. der Spaltung der Fette genannten Fettsäureester mit Alkalilauge, erfolgte; man nennt aber auch jede unter Mitwirkung von H_2O erfolgende Überführung eines Säurederivats in eine Säure Verseifung (s. Amide, Nitrile usw.).

3. Mit NH_3 erhitzt, werden Ester org. Säuren nicht verseift, sondern es entstehen Säureamide u. Alkohole, z. B. (Äthylacetat) $CH_3COO^+C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5OH + CH_3CO^+NH_2$ (Acetamid); ebenso gibt Hydrazin den Amidanalogen Hydrazide (S. 372), Hydroxylamin die Hydroximsäuren (S. 372).

4. Bei Einw. von Natrium (Natriumäthylat, Natriumamid) geben Ester die β -Ketonsäureester (S. 417), ferner bilden sie mit Ketonen die β -Diketone (S. 416), Ameisensäureester aber Oxymethylenketone, z. B. $H^+COO^-C_2H_5 + CH_3CO^+CH_3 = C_2H_5OH + CH(OH)^-CH^+CO^+CH_3$ (Oxymethylenacetone).

5. Orthoester heißen Verb., welche sich von den unbekanntem dreiwert. Verb. $H^+C(OH)_3$, $H_2C^+C(OH)_3$ usw. ableiten lassen, die man als H_2O -Verb. der Ameisensäure, Essigsäure usw. betrachtet u. daher irreführend als Orthoameisensäure, Orthoessigsäure usw. nennt (s. Orthokohlensäureester); sie entstehen aus Natriumalkoholaten mit Trichloralkanen, z. B. $3CH_3O^-Na + CHCl_3 = 3NaCl + HC(O^+CH_2)_3$, Orthoameisensäuremethylester.

6. Darst. a. Alkylsulfate, -halide, -nitrate, s. oben u. S. 379, 7.
b. Ester anderer Säuren entstehen auch durch Mischen der betr. Säuren mit Alkoholen, z. B. $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COO^+C_2H_5 + HOH$; das entstehende W. bewirkt aber einen entspr. Gleichgewichtszustand (s. Äthylschwefelsäure). Destilliert man jedoch Säuren oder Salze mit Alkoholen + H_2SO_4 , oder leitet man bei der Dest. HCl-Gas ein, so wird das W. durch diese Säuren gebunden u. die Reaktion verläuft vollständig (S. 109).

c. Aus Halogenalkylen mit Silbersalzen der betr. Säuren: z. B. $3C_2H_5Cl + Ag_3PO_4 = (C_2H_5)_3PO_4 + 3AgCl$, oder aus Säurechloriden, bzw. -anhydriden mit Alkoholen, z. B. $CH_3COCl + C_2H_5OH = CH_3COO^+C_2H_5 + HCl$.

d. Durch Einw. von K.W. auf Ester d. Chlorkohlensäure (s. dieses).

5. Aldehyde einwert. Alkohole.

Bild. u. Benennung. Aldehyde entstehen durch gemäßigte Oxydation primärer Alkohole u. enthalten die Gruppe $\text{CH}=\text{O}$ (S. 367); sie sind isomer den Ketonen, den ersten Oxydationsprodukten sekund. Alkohole.

Man benennt sie zuweilen nach den Alkoholen, aus denen sie bei der Oxydation entstehen, z. B. CH_3CHO als Äthylaldehyd; diese Bezeichnung ist irreführend, da so benannte Aldehyde die betr. K.W.-Radikale nicht enthalten, weshalb man sie nach den Säuren benennt, die sie bei der Oxydation liefern, indem man deren latein. Stammwort -aldehyd anfügt, z. B. CH_3CHO Acetaldehyd (S. 363).

Bei der internat. Benennung wird dem Stamm -K.W. die Endsilbe -al angehängt, z. B. CH_3CHO Äthanal.

Isomere Aldehyde benennt man analog den entspr. prim. isomeren Alkoholen oder Säuren; z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ Isobutyl- oder Isobutyraldehyd.

Eigensch. Alle sind farblos u. neutral; die C-ärmeren sind stechend riechende, in W. lösl. Flüss. (nur Formaldehyd ist ein Gas); mit steigendem C-Gehalt verlieren sie an Geruch, Löslichkeit usw.; die C-reichsten sind fest, geruchlos u. nur im Vakuum unzersetzt flüchtig.

Da sie sich leicht zu entspr. Säuren oxydieren lassen, sind sie starke Reduktionsmittel u. scheiden daher aus ammoniakalischer Silbersalzlös. Silber ab; da hierbei sich kein Gas entwickelt, so setzt sich das Silber am Glase an, weshalb Aldehyde Silberspiegel erzeugen.

Aus Fehlingscher Lös. fallen sie rotes Cu_2O , aus Nessler's Reagenz rotgelbe Verb., Fuchsinlös., durch SO_2 entfärbt (Schiff'sches Reagenz), wird durch aldehydhaltige Flüss. wieder gerötet.

Nasz. H führt sie wieder in ihre Alkohole über.

Ihre intraradikalen H-Atome sind indirekt (über ihre Acetale S. 395₅) substituierbar; so entsteht z. B. $(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CHO}$ Aminoacetaldehyd oder $(\text{H}_2\text{N}\text{NH})\text{CH}_2\text{CHO}$ Hydrazinacetaldehyd; Halogene substituieren meist direkt, während sie Alkohole oxydieren (S. 386₃).

Ihr O-Atom ist ebenfalls leicht austauschbar; z. B. geben sie mit Hydroxylamin die Aldoxime: $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{N}\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}\text{NOH}$, mit Aryl- u. Alkylhydrazinen die entspr. Hydrazone (S. 398₅), z. B. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{N}\text{NH}\text{CH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}\text{N}\text{NH}\text{CH}_3$ (Nachweis u. Abscheidung von Verb. mit Aldehyd- oder Ketongruppen durch Phenylhydrazin; s. Kohlenhydrate); mit Phosphorhaliden bilden sie Alkylidenhalide.

Sie sind äußerst reaktionsfähig, was namentlich darauf beruht, daß sich ihre einwert. Gruppe $\text{CH}=\text{O}$ leicht in die dreiwert. Gruppe $\text{C}(\text{OH})_2$ umlagert u. so an dem betr. C-Atom zwei freie Valenzen auftreten.

1. Sie polymerisieren sich leicht, namentlich bewirken dies geringe Mengen anorg. Säuren oder Salze (besonders ZnCl_2) bei gew. Temp.; diese polymeren Aldehyde geben nicht mehr die Reaktionen der einfachen Aldehyde, können also die Aldehydgruppe $\text{CH}=\text{O}$ nicht mehr enthalten; durch Dest. mit verd. H_2SO_4 geben sie wieder die einfachen Aldehyde.

2. Sie kondensieren sich leicht, indem zwei Mol. unter Verschiebung eines H-Atoms zu einem Aldol zusammentreten, z. B. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ (Oxybutylaldehyd).

Aldole (Aldehydalkohole) sind im Gegensatz zu den Polymerisationsprodukten nicht wieder in die Aldehyde zerlegbar u. haben nicht deren Eigenschaften; sie gehen durch H_2O -Abspaltung leicht in unges. Aldehyde über, z. B. $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH=O = HOH + CH_3-CH=CH-CH=O$ (Crotonaldehyd).

Bei Gegenwart von Aluminiumalkoholat kondensieren sich 2 Mol. zu Estern, z. B. $2CH_3-CHO = CH_3-COO-CH_2-CH_3$ (Äthylacetat).

3. Mit konz. Alkalilauge erwärmt werden sie (außer Acetaldehyd, der verharzt) zu Alkoholen + Säuren umgelagert, z. B. $2H-CHO + HOH = H-COOH + CH_3-OH$ (Cannizzarische Reaktion).

4. Mit Alkalihydrosulfidlös. geben sie schwerl., kristallin. Verb. (z. B. $CH_3-CH=O + HO-SO_3Na = CH_3-CH(OH)-O-SO_3Na$ (Acetaldehydnatriumsulfid), Acetonbisulfite oder Hydroxylate genannt, aus denen Basen u. Säuren die Aldehyde leicht wieder abspalten (Abscheidung von Aldehyden aus Gemengen); auch mit $Na_2S_2O_4$ geben sie Additionsprodukte (s. Formaldehyd).

5. Mit Alkoholen geben sie entweder unter Addition Monoäther der unbest. Alkohole $R-CH(OH)_2$, Alkoholate genannt (Metallalkoholate s. S. 386, 3), z. B. $CH_3-CH=O + C_2H_5-OH = CH_3-CH(OH)(OC_2H_5)$, od. unter H_2O -Austritt Diäther, die Alkylate, z. B. $CH_3-CH=O + 2C_2H_5-OH = H_2O + CH_3-CH(OC_2H_5)_2$ (Äthylal), mit Säureanhydriden Akyliester (S. 413).

Mit Thioalkoholen geben sie unter H_2O -Austritt Thioacetale oder Mercaptale (S. 397, 3), z. B. $CH_3-CH=O + 2C_2H_5-SH = CH_3-CH(SC_2H_5)_2 + H_2O$.

6. Blausäure addieren sie zu Oxycyaniden (Cyanhydrinen), d. h. Cyaniden (Nitrile, s. Milchsäure) d. entspr. Oxyssäuren, z. B. $CH_3-CH=O + HCN = CH_3-CH(OH)(CN)$, Aldehydcyanhydrin, Milchsäurenitril.

7. Mit NH_3 entstehen in Ä. unl. Aldehydammoniak (Reindarst.), z. B. $CH_3-CHO + NH_3 = CH_3-CH(OH)(NH_2)$, die erhitzt Pyridinbasen bilden.

8. Mit H_2S entstehen Oxymercaptane, z. B. $CH_3-C(OH)(SH)$, die sich zu Trithioaldehyden $(CH_3-CSH)_3$ kondensieren lassen.

9. Mit Magnesiumhalogenalkylen geben sie (außer Formaldehyd), Additionsverb., z. B. $CH_3-CHO + H_3C-MgJ = CH_3-CH(CH_3)-O-MgJ$, die mit W. sek. Alkohole abspalten (S. 386, 3); z. B. $CH_3-CH(CH_3)-O-MgJ + HOH = CH_3-CH(OH)-CH_3 + HO-MgJ$.

Darst. a. Durch gemäßigte Oxydation primärer Alkohole (s. S. 367).

b. Aus den entspr. Säuren, indem man deren Salze mit einem ameisensauren Salze destilliert (s. auch Formaldehyd), z. B. $CH_3-COONa + H-COONa = Na_2CO_3 + CH_3-CH=O$ (Acetaldehyd).

c. Durch Erhitzen mit H_2O aus Dihalogen-K.W. mit den Halogenatomen am endständigen C-Atom (S. 378).

d. Durch Leiten der Dämpfe prim. Alkohole über Kupferpulver bei 300° ; z. B. $CH_3-CH_2-CH_2-OH = 2H + CH_3-CH_2-CHO$.

e. Aus Säurehaliden oder -anhydriden mit $H + Pd$ als Katalysator.

Formaldehyd, CH_2O oder $H-CH=O$, Methylaldehyd (Methanal).

Vork. In Spuren im Kambialsaft der Koniferen u. in vielen Blättern.

Bild. 1. Durch Einw. von H auf CO_2 oder CO bei Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Palladium oder Platin. 2. Durch ultraviolettes Licht auf $CO + H_2$ oder feuchtes CO_2 . 3. Durch Einw. von Ozon auf Methan (Nachweis schlagender Wetter durch die Formaldehydreaktionen, s. unten). 4. Bei der unvollkommenen Verbrennung vieler organ. Stoffe, z. B. Holz, Torf.

Darst. 1. Durch vorsichtige Oxydation von Methan oder Methylalkohol, indem man deren Dämpfe gemischt mit Luft über erhitzte Kupferspiralen leitet, welche dabei erglühen u. den Vorgang ohne weitere Wärmezufuhr im Gang erhalten; durch Einleiten der entweichenden Dämpfe in W. stellt man eine 40 proz. Lös. (*Formaldehydum solutum, Formol, Formalin) her, die meist noch etwas Methylalkohol enthält.

2. Rein durch Erhitzen von krist. Paraformaldehyd (s. unten), sowie

von Formicaten zweiwert. Metalle, z. B. $\text{Ca}(\text{COOH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}^+\text{CHO}$; Formicate einw. Metalle zerfallen erst bei Temp. wo auch Formaldehyd zerfällt.

3. Durch Leiten eines mit einem indifferenten Gase stark verd. Gemisches von Äthylen + O durch glühende Röhren.

Eigensch. Stechend riechendes Gas, leichtl. in W., zu einer bei -20° sied. Flüss. verdichtbar, die nicht wieder vergast, sondern sich schon bei dieser Temp. langsam, bei höherer Temp. explosionsartig zu einer weißen kristallin. Masse polymerisiert; auch beim Abdampfen wäss. Lös. des Formaldehyds bleibt derselbe als krist. polymere Modif. $(\text{CH}_2\text{O})_x$ zurück.

Formaldehyd wird in konz. wäss. Lös. durch schwache Basen zu $(\text{CH}_2\text{O})_x$ polymerisiert, d. h. es entsteht ein Gemenge von Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Die Bild. von Zuckerarten aus Formaldehyd u. dessen Bild. durch Einw. ultravioletter Strahlen auf feuchtes Kohlendioxyd: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ deuten auf die große Bedeutung des Formaldehyds bei der CO_2 -Assimilation der Pflanzenwelt; es entstehen zuerst Hexosen, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, die dann in Polyhexosen, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ (Stärke, Cellulose) übergehen.

Mit NH_3 bildet er nicht Aldehydammoniak (S. 395,7) sondern krist. Hexamethylentetramin: $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (quant. Best.).

Eiweißstoffe verwandelt er in elast., hornartige Stoffe (Galalith, als Celluloid- u. Hartgummiersatz dienend), Leim in spröde, unl. Massen, die gepulvert als Glutol med. Anw. finden; mit Phenolen gibt er Kunstharze, mit Kresolen den künstl. Gerbstoff Neradol.

Formaldehydlös. geben mit Pepton + H_2SO_4 Blaufärbung, mit Morphin + H_2SO_4 rotviolette Färbung u. ferner die allgem. Reaktionen der Aldehyde.

Verb. u. Gemenge des Formaldehyds finden vielfache med. Anw.; Formalith ist mit 40proz. Formaldehydlös. imprägnierter Kieselgur, Ichthoform ist eine Verb. mit Ichthyol, Tannoform mit Tannin, Pithylen mit Holzteer, Phenyform mit Oxybenzylalkohol.

Mit Milchzucker verbunden findet er med. Anw. als Formamint, mit Natronseife als Festoform, mit Seifenlös. gemischt als Lysoform, Sapoform, Formalinseife, Morbizid usw., Formaldehydacetamidlös. als Formicin, Formaldehydschwefligsaures Al als Moronal.

Verb. des Formaldehyds mit unterschwefligsauren Na zeichnen sich, im Gegensatz zu einfachen Salzen der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ durch Haltbarkeit aus u. finden statt diesen als starke Reduktionsmittel Anw. in der Färberei usw., z. B. $2\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Hyraldit (Hydrosulfit, Eradit), Rongalit (Dekrolin).

Polyformaldehyde, $(\text{CH}_2\text{O})_x$, Darst. s. oben, geben erhitzt wieder Formaldehyd (Anw. zur Desinfektion), lösen sich meist in W. unter Rückbild. von Formaldehyd u. werden als Paraformaldehyd (Triformal, Paraform) u. Polyoxymethylene (Trioxymethylene usw.) unterschieden. Trioxymethylen dient mit Gelatine zur Darst. leicht mit W. zerfallender, sog. Gelonidatabletten für Arzneistoffe.

Mit Peroxyden, Permanganaten, Chlorkalk u. anderen O-reichen Verb. gemengt entwickeln sie schon in der Kälte mit W. stürmisch Formaldehyddämpfe (Autan- u. Perautanpastillen zur Desinfektion).

Mit Kohlenpulver zusammengepreßt bilden sie die Carboformalwürfel zur Desinfektion, welche angezündet Formaldehyddämpfe entwickeln.

Acetaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ oder $\text{CH}_3\text{-CHO}$, Äthylidenoxyd (Äthanal).

Bild. Bei der gew. Hefegärung der Zuckerarten, daher im Rohspiritus, in größerer Menge bei der Hefegärung in alkal. Lös. (S. 387,4).

Darst. 1. Durch gelinde Oxydation des Äthylalkohols, z. B. mit $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, worauf der entstandene Äthylaldehyd abdestilliert wird.

2. Synth. durch Erhitzen von Acetaten mit Formicaten (S. 395,a).

3. Durch frakt. Dest. des aus dem Rohspiritus erhalt. Vorlaufs (S. 389).

4. Im großen synth. aus Acetylen durch Einleiten in W. bei Gegenwart von Mercurisalz nebst anorg. Säuren als Katalysatoren: $C_2H_2 + H_2O = C_2H_4O$ (Darst. von Essigsäure, bzw. Aceton u. Kautschuk, sowie von Äthylalkohol aus Acetylen, bzw. Calciumkarbid, s. S. 387).

Eigensch. Eigenartig riechende Flüss., bei 21° siedend, beim Stehen an der Luft sich zu Essigsäure oxydierend, sich leicht polymerisierend, bzw. zu Aldol (S. 394₂) kondensierend; mit Alkalilauge gibt er rote, harzartige, klebrige Massen, lösl. in Wg. (Aldehydharz). Vork. im Harn s. Aceton.

Paraldehyd, *Paraldehydum, $(C_2H_4O)_3$, Struktur S. 346, entsteht durch Einw. von Spuren anorg. Säuren auf Acetaldehyd bei gew. Temp. unter Selbsterwärmung, sowie bei dessen Aufbewahrung, als bei 124° unzersetzt siedende Flüss., lösl. in Wg., Ä., W.; mit Säuren destilliert gibt er wieder gew. Aldehyd (S. 394₁).

Metaldehyd, $(C_2H_4O)_6$, Struktur S. 346, entsteht bei Einw. von Spuren anorg. Säuren auf Acetaldehyd bei Abkühlung unter 0° in weißen Krist., die bei 100°, unter teilweiser Rückbild. von Acetaldehyd sublimieren.

6. Ketone einwert. Alkohole.

Vork. u. Bild. Aceton, CH_3COCH_3 , findet sich im Harn, namentlich Zuckerkranker, Methylonylketon, $CH_3COCH_2C_9H_{19}$, im äth. Rautenöl; Aceton u. seine nächsten Homologen entstehen bei der trocknen Dest. des Holzes.

Ketone, isomer den Aldehyden (S. 394), entstehen durch gemäßigte Oxydation sekund. Alkohole u. enthalten die Carbonylgruppe CO (S. 367).

Benennung erfolgt durch Anfügen von -keton an die Namen der sie bildenden K.W.-Radikale, z. B. $H_3C^COCH_3$ Dimethylketon; seltener durch Anfügen von -on an den lateinischen Wortstamm der sie bildenden Säuren (s. Darst. b), z. B. CH_3COCH_3 Aceton, da aus Essigsäure darstellbar.

Bei der internationalen Benennung wird die Endsilbe -on dem Namen des Stamm-K.W. angehängt, z. B. CH_3COCH_3 Propanon (s. S. 374).

Isomere Ketone benennt man wie isomere Äther (S. 365) nach ihren K.W.-Radikalen oder den Stamm-K.W., z. B. Methylpropylketon oder β -Pentanon, $CH_3COCH_2C_2H_5$, isomer dem Diäthylketon oder γ -Pentanon, $CH_3CH_2COCH_2CH_3$.

Eigensch. 1. Sie entsprechen in ihrem physik. Verhalten den Aldehyden u. ebenso in ihrem chem. Verhalten gegen nasz. H, Halogene, Phosphorhalide, Alkalihydrosulfite, Blausäure, Hydroxylamin, Alkylhydrazine.

Z. B. bildet Aceton das acetonschweflige Natrium (Acetonsulfid) $(CH_3)_2C(OH)OSO^ONa$, ferner Acetoncyanhydrin $(CH_3)_2C(OH)CN$, Acetonphenylhydrazon $(CH_3)_2C=N^NH^C_6H_5$, Acetonchlorid $CH_3CCl_2CH_3$, Dichloraceton $CHCl_2COCH_3$, usw. Abweichend von Aldehyden reagieren sie mit Säuren u. verhalten sich auch anders bei nacherwähnten chem. Vorgängen.

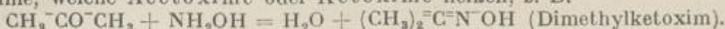
2. Sie können sich nicht polymerisieren, hingegen leicht kondensieren.

3. Sie haben keine reduzierenden Eigensch. wie die Aldehyde (S. 394) u. bei der Oxydation liefern sie, unter Spaltung der Mol., Säuren mit weniger C-Atomen (S. 367).

3. Mit Alkoholen verbinden sie sich nicht, hingegen mit Thioalkoholen (Mercaptanen) unter H_2O -Austritt zu Mercaptalen (S. 395₅) isomeren Mercaptolen, z. B. $CH_3COCH_3 + 2C_2H_5SH = (CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + H_2O$.

4. Mit NH_3 findet keine einfache Addition statt, sondern es verbindet sich 1 Mol. NH_3 mit 2 oder 3 Mol. Keton unter H_2O -Abspaltung zu Ketonaminen, z. B. $2CH_3COCH_3 + NH_3 = H_2O + (CH_3)_2C(NH_2)CH_2COCH_3$.

5. Mit Hydroxylamin bilden sie unter H_2O -Austritt den Aldehyden analoge Oxime, welche Acetoxime oder Ketoxime heißen, z. B.



Mit Aryl- u. Alkylhydrazinen geben sie hingegen, wie die Aldehyde, Hydrazone (S. 394), z. B. $CH_3COCH_3 + H_2N\cdot NH\cdot C_6H_5 = H_2O + CH_3C(=N\cdot NH\cdot C_6H_5)CH_3$ (Acetonphenylhydrazon).

6. Salpetrige Säure führt sie in Isonitrosoketone über, z. B. $CH_3COCH_3 + HNO_2 = H_2O + CH_3COCH=N\cdot OH$ (Isonitrosoaceton).

Die Oximgruppe $=N\cdot OH$ ist austauschbar gegen $=O$ unter Bild. von Ketonaldehyden oder α -Diketonen beim Kochen mit verd. H_2SO_4 .

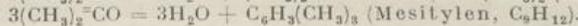
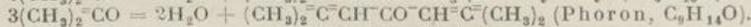
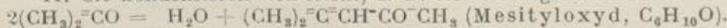
7. Nasz. H führt sie in sekund. Alkohole über; hierbei entstehen als Nebenprodukte zweiwert., ditertiäre Alkohole, die Pinakone (s. S. 412).

8. Mit H_2S bilden sie, aber nur bei Gegenwart von Kondensationsmitteln (HCl usw.) Trithioketone, z. B. zu $(CH_3)_2C(SH)_2$, welche erhitzt unbeständige Thioketone geben. Verhalten gegen Thioalkohole s. S. 397,2.

9. Mit Magnesiumhalogenalkylen geben sie Additionsverb., z. B. $(CH_3)_2CO + CH_3MgJ = (CH_3)_3C\cdot O\cdot MgJ$, welche mit W. tertiäre Alkohole abspalten (S. 386), z. B. $(CH_3)_3C\cdot O\cdot MgJ + HOH = (CH_3)_3COH + HO\cdot MgJ$.

10. Mit (namentlich komplexen) Säuren bilden sie Oxoniumverb. (S. 391,1).

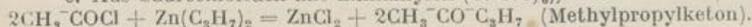
11. Sie kondensieren sich leicht, z. B. Aceton folgendermaßen:



Darst. a. Durch Oxydation sekundärer Alkohole (s. S. 367).

b. Durch trockne Dest. der fettsauren Salze (außer den Formicaten, s. S. 395,2). $2CH_3COONa = CH_3COCH_3 + Na_2CO_3$; nimmt man ein Gemenge zweier Salze, so erhält man gemischte Ketone, z. B. $CH_3COONa + C_2H_5COONa = CH_3CO\cdot C_2H_5 + Na_2CO_3$, mit Formicaten erhält man aber Aldehyde.

c. Aus Säurechloriden mit Zinkalkylen (S. 408,6), z. B.



d. Aus Ketonensäureestern (s. diese) mit verd. Säuren u. Basen.

e. Mit Katalysatoren aus $H_2O + K.W.$ mit einer dreifachen Bindung der C-Atome (außer an Acetylen), z. B. $CH_3C\equiv CH + HOH = CH_3COCH_3$.

f. Durch Erhitzen mit H_2O aus Dihalogen-K.W., welche die Cl-Atome an einem nichtendständigen C-Atom enthalten (S. 378).

Dimethylketon, C_3H_8O oder CH_3COCH_3 , Aceton, Propanon, das Keton des C-ärmsten sek. Alkohols (Isopropylalkohols, S. 388).

Vork. In kleiner Menge im Harn, in größerer im Blut, Harn, Atem Zuckerkranker, oft auch neben Acetaldehyd.

Bild. u. Darst. Bei gelinder Oxydation des Isopropylalkohols, bei der trocknen Dest. von Weinsäure, Citronensäure u. Kohlenhydraten, daher auch im rohen Holzgeist; im großen durch Leiten von Dämpfen d. Essigsäure über erhitzte Metalloxyde: $2CH_3COOH = CH_3COCH_3 + CO_2 + HOH$, oder durch trockne Dest. von rohem Calciumacetat (Graukalk, s. Darst. b) zur Synth. des Kautschuks u. Sulfonals.

Eigensch. Eigenartig riechende, bei 56° sied. Flüss., lösl. in W., Wg., Ä., oxydiert in Essigsäure u. CO_2 zerfallend: $CH_3COCH_3 + 4O = CH_3COOH + H_2O + CO_2$. Es ist ein vorzügliches Lösungsmittel für viele org. Verb., z. B. für Harze, äth. Öle, Schießwolle; mit Chlorkalk destilliert gibt es Chloroform, mit Jodlös. + Alkalilauge Jodoform (S. 380).

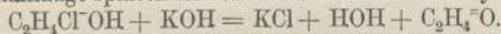
Acetonlös. mit Nitroprussidnatriumlös. u. dann mit Alkalilauge versetzt, wird violett und dann durch Essigsäure rot (Kreatinin wird gelb).

Acetonöl, ein Nebenprodukt der Acetondarst., enthält Aceton, dessen Kondensationsprodukte u. Aldehyde, dient als Lösungsmittel wie Aceton; ein Gemenge C-reicher, synth. erhaltener Ketone findet als Neguvon med. Anw.

Alkylderivate sind Trimethylacetone (Pinakolin), $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_3$, u. Hexamethylacetone, $(CH_3)_6C\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$; weitere Derivate s. S. 397,3 u. oben 8).

7. Halogen- u. Schwefelderivate der Alkohole u. ihrer Derivate.

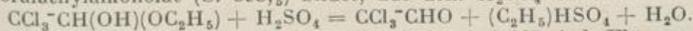
Chloräthylalkohol, C_2H_5ClOH , wird wie alle Halogenalkohole nur indirekt erhalten, da bei direkter Einw. der Halogene zuerst Oxydation der Alkohole erfolgt, während Aldehyde, Ketone u. Äther meist direkt substituierbar sind. Man erhält halogensubst. Alkohole durch Einw. von Halogensäuren auf mehrwert. Alkohole, z. B. $C_2H_4(OH)_2 + HCl = C_2H_4Cl(OH) + HCl$, oder auf deren Anhydride, z. B. $C_2H_4O + HCl = C_2H_4Cl(OH)$ oder durch Einw. von Unterchlorigersäure usw. auf unges. K.W., z. B. $CH_2=CH_2 + HClO = CH_2ClCH_2OH$; man benennt daher die Halogenalkohole als Halogenhydrine (irreführende Anw. dieser Benennung s. S. 366); mit alkoh. Alkalilauge spalten sie HCl ab u. es entstehen Alkylenoxyde, z. B.



Trichloracetaldehyd, C_2HCl_3O oder CCl_3CHO , Chloral.

Darst. Durch Einleiten von Chlor in Äthylalkohol bis zur Sättigung u. Dest. des sich abscheidenden Chloralalkoholats mit H_2SO_4 .

Wirkt Chlor direkt auf Acetaldehyd ein, so findet Bild. von Trichloracetaldehyd nebst Acetylchlorid statt; wirkt hingegen Chlor auf Wg. ein, so erhält man zuerst Acetaldehyd, dann Acetal u. gechlorte Acetale (S. 380) u. schließlich Trichloracetaldehyd, der mit dem noch vorhandenen Wg. krist. Chloraläthylalkoholat (S. 395, 5) bildet, aus dem H_2SO_4 Chloral frei macht:



Eigensch. Eigentümlich riechende, dicke, bei 98° sied. Flüss., welche alle Reaktionen der Aldehyde zeigt; durch HNO_3 wird sie zu Trichloressigsäure, CCl_3COOH , oxydiert, durch Ätzalkalien in Chloroform u. eisensaures Salz zerlegt: $CCl_3CHO + KOH = CCl_3H + HCOOK$.

Letztere Reaktion veranlaßte die Anw. von Chloral als Schlafmittel, da man annahm, daß es im alkal. reagierenden Blute dieselbe Zersetzung erfahren würde; später zeigte sich aber, daß Chloral unzersetzt im Harn, gebunden an Glykuronsäure, als Urochloralsäure abgeschieden wird.

Mit wenig W. gemischt erstarrt sie zu Chloralhydrat, $CCl_2CH(OH)_3$, *Chloralum hydratum, stechend riech. Krist., bei 58° schm., welche das Chloral der Medizin bilden; die wäss. Lös. löst viele in W. unl. org. Verb., z. B. Harze, Stärke usw. H_2SO_4 führt es wieder in Chloral über.

Ebenfalls med. Anw. findet die Verb. von Chloral mit tert. Amylalkohol als Dormiol, u. die Verb. von Chloral mit Formamid, H^CO-NH_2 , als *Chloralum formamidatum, $CCl_3CH(OH)(CO.NH_2)$.

Halogenaldehyde, z. B. Monochloracetaldehyd, CH_2ClCHO , u.

Halogenketone, z. B. β -Dichloraceton, $CH_2ClCOCH_2Cl$, sind bei 90° u. höher sied. Flüss., durch direkte Einw. der Halogene entstehend.

Aldehydhalide, z. B. Aldehydchlorid (Äthylidenchlorid), CH_3CHCl_2 , u.

Ketonhalide, z. B. Acetonchlorid (Chloracetal), $CH_3CCl_2CH_3$, Darst. S. 380, 4, durch Substit. der O-Atome durch Halogene entstehend, entsprechen den Dihalogen-K.W., die beide Halogenatome an einem C-Atom enthalten, u. wurden bei diesen betrachtet (S. 378).

Halogenäther, z. B. Monochlormethyläther, CH_3ClOCH_3 , u. Tetrachloräthyläther, $CH_2ClCHClOCHClCH_2Cl$, durch direkte Einw. der Halogene erhalten, sind bei über 90° sied. Flüss.

Methylhydrosulfid, CH_3SH , Methylmercaptan, Methanthiol, in geringer Menge in den Darmgasen, im Harn nach Spargelgenuß, entsteht bei der trocknen Dest. u. Fäulnis vieler Eiweißstoffe, siedet bei 6° .

Butylhydrosulfid, H_3C_4SH , in den Drüsen des Stinkdachs, siedet bei 98° .

Allgemeines über Thioalkohole oder Mercaptane. 1. Es sind flüchtige, in W. fast unlösl. Flüss. von lauchartigem, widerlichem, durchdringendem Geruche.

2. Sie sind schwache Säuren u. bilden leicht Salze, die sog. Mercaptide.

Im Gegensatz zu Alkoholen ist das H-Atom der SH-Gruppe auch durch Schwermetalle ersetzbar; nach der Verb. $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg}$ erhielten sie ihren Namen (mercurium captans, Quecksilber angreifend).

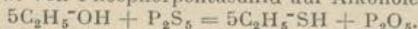
Sie verhalten sich also wie saure Ester von H_2S , werden aber nicht wie andere saure Ester durch W. gespalten (s. S. 392,3).

3. Schwache Oxydation (mit FeCl_3 , S. 351) führt sie in Disulfide über, z. B. $2\text{CH}_3\text{SH} + \text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, starke Oxydation (mit HNO_3) in Sulfonsäuren, z. B. $\text{CH}_3\text{SH} + 3\text{O} = \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

4. Mit Aldehyden bilden sie Mercaptale, z. B. Äthylidenmercaptal, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, s. S. 395,5, mit Ketonen Mercaptole, z. B. Acetonmercaptol, $\text{CH}_3\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$, s. S. 397,3; Mercaptale sind dicke, übelriechende Flüss., die oxydiert Sulfone liefern, z. B. $\text{CH}_3\text{C}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$.

5. Darst. a. Aus Halogenalkylen oder Kaliumalkylsulfaten durch Einw. von KSH (S. 379,4), z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{K} + \text{KSH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{K}_2\text{SO}_4$.

b. Durch Einw. von Phosphorpentasulfid auf Alkohole, z. B.



c. Magnesiumhalogenalkyle geben mit Schwefel erhitzt Verb., z. B. $\text{H}_5\text{C}_2\text{MgJ} + \text{S} = \text{H}_5\text{C}_2\text{S}^-\text{MgJ}^+$, aus denen W. Thioalkohole abspaltet:



Äthylsulfid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, Äthylsulfäther, Äthanthioäthan, in Spuren im Hundeharn, bei 151° sied., widerlich riechend, fast unl. in W.

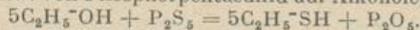
Allgemeines über Thio- oder Sulfäther. 1. Es sind widerlich riechende Verb.

2. Sie bilden mit Alkylhaliden die Sulfoniumverb., in welchen der Schwefel vierwertig auftritt, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{S}(\text{OH})$, s. S. 390 1.

3. Oxydiert geben sie zuerst Sulfoxyde, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ u. dann Sulfone, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ (S. 384).

5. Darst. a. Aus Halogenalkylen oder Kaliumalkylsulfaten durch Einw. von KSH (S. 379,4), z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{K} + \text{KSH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{K}_2\text{SO}_4$.

b. Durch Einw. von Phosphorpentasulfid auf Alkohole, z. B.



Thioaldehyde, z. B. CH_3CHS , u. Thioketone, z. B. CH_3CSCH_3 , s. S. 398,8, sind meist nur als Polymere bekannt, welche geruchlos sind; ein NH -Derivat des Thioaldehyds findet med. Anw. als Thialdin.

8. Säuren einwertiger Alkohole.

Allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Ameisensäure	CH_2O_2	Laurinsäure	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Myristinsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$
Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Palmitinsäure	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Stearinsäure	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$
Valeriansäure	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	Arachinsäure	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$
Capronsäure	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Carnaubasäure	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$
Caprylsäure	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	Cerotinsäure	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$
Caprinsäure	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Melissinsäure	$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_2$

Diese Säuren u. ihre nichterwähnten Zwischenglieder entstehen durch Oxydation einwert., prim., gesätt. Alkohole oder der entspr. Aldehyde u. enthalten die Gruppe $\text{CO}(\text{OH})$ nur einmal, also auch nur eine OH -Gruppe, sind also einwertig u. einbasisch. Allgemeines über Säuren s. S. 368.

Vork. Sie finden sich frei oder gebunden im Tier- u. Pflanzenreich, Capron-, Caprin-, Caprylsäure in allen schweißartig riechenden Stoffen.

Gemischte Glycerinester der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure bilden die Fette (nebst geringen Mengen von Glycerinestern C-ärmerer Fettsäuren), Cerotinsäure u. Melyssylester der Melissinsäure das Bienenwachs.

Cholesterinester der Palmitin- u. Stearinsäure bilden nebst Cerylerotinat das Wollfett (Adeps Lanae), Cetylpalmitat den Walrat.

Benennung. Sie heißen wegen des Vorkommens ihrer höheren Glieder in den Fetten Fettsäuren u. haben Trivialnamen; bei der Radikalbenennung betrachtet man sie als Verb. der Alkyle mit der Carbonsäure-(Carboxyl-)gruppe $\text{CO}(\text{OH})$, z. B. $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})$ Methylcarbonsäure oder Essigsäure; bei der Substitutionsbenennung (aller Säuren) wird das Wort -carbonsäure dem Namen des substit. Stamm-K.W. angehängt, z. B. $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})$ Methancarbonsäure, bei der internat. Benennung aber, die alle Verb. als Derivate ihrer K.W. betrachtet, wird das Wort -säure hinter den betr. K.W. gesetzt u. dementspr. heißt $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})$ Äthansäure, da sie als durch ein O -Atom u. eine OH -Gruppe substituiertes Äthan gilt.

Isomeren. Isomere Fettsäuren werden als prim., sekund., tert. Säuren unterschieden (S. 367), je nachdem das mit der $\text{CO}(\text{OH})$ -Gruppe verbundene K.W.-Radikal prim., sekund. oder tert. ist (S. 364); Säuren mit verzweigter C-Kette heißen Isosäuren.

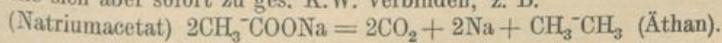
Nacherwähnte Säuren haben eine normale Struktur,

Bezeichnung isomerer Säurederivate mit α -, β -, γ - usw. s. S. 359.

Eigensch. Die niederen Glieder sind bei gew. Temp. ätzende, stechend riechende, in W. lösl. Flüss., die mittleren Glieder riechen schweißartig u. sind wenig in W. lösl.; von $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ an sind sie fest, in W. unlösl., nur im Vakuum unzersetzt destillierbar u. meistens geschmack- u. geruchlos.

Sie sind leichtl. in Wg. u. Ä.; durch Oxydationsmittel werden sie, außer Ameisensäure, schwer angegriffen; mit zunehmendem C-Gehalt nimmt der Säurecharakter ab; Salze C-reicher Säuren werden schon durch W. zum Teil gespalten (Hydrolyse, s. Seifen u. fettsaure Salze). Substit. s. S. 368 u. 409.

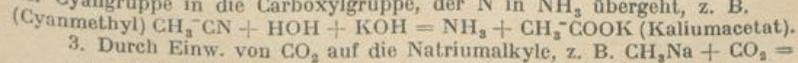
Die Spaltungen ihrer Salze zeigen, daß Fettsäuren Alkyle u. eine Carboxylgruppe enthalten; z. B. durch trockne Dest. mit ameisensauren Salzen (Formicaten) entstehen die Aldehyde der betr. Fettsäuren (s. S. 395); durch trockne Dest. ohne Zusatz entstehen Ketone (S. 398); durch trockne Dest. mit Alkalihydroxyden entstehen ges. K.W., die ein C-Atom weniger enthalten (S. 376); durch den elekt. Strom scheidet sich aus der konz. wäss. Lös. der Alkalisalze am neg. Pole Alkalimetall ab (welches das W. zersetzt), während sich am pos. Pole neben CO_2 die entspr. einwert. Radikale abscheiden, welche sich aber sofort zu ges. K.W. verbinden, z. B.



Darst. 1. Durch Oxydation der prim. einwert. Alkohole, bzw. der entspr. Aldehyde, z. B. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$; durch Oxydation der einwert. sek. u. tert. Alkohole u. der entspr. Ketone entstehen Fettsäuren, welche weniger C-Atome enthalten als diese Alkohole (S. 367).

Zur Seifendarst. usw. stellt man C-reiche Fettsäuren dar aus den Paraffinölen u. festen Paraffinen des Braunkohlenteers (S. 353) durch Oxydation mit Sauerstoff unter Druck u. bei höherer Temp.

2. Durch Verseifen (S. 393, 2) der Alkylcyanide (Nitrile), wobei der C der Cyangruppe in die Carboxylgruppe, der N in NH_3 übergeht, z. B.



3. Durch Einw. von CO_2 auf die Natriumalkyle, z. B. $\text{CH}_3\text{Na} + \text{CO}_2 =$

CH_3COONa (Natriumacetat) oder durch Einw. von CO auf die Alkoholate, z. B. $\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ (Natriumpropionat).

4. Aus Alkylderivaten des Acetessig- bzw. Malonsäureesters (s. diese).

5. Aus Oxyfettsäuren (s. diese) durch Erhitzen mit HJ, z. B. (Glykolsäure) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} + 2\text{HJ} = \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ (Essigsäure).

6. Aus Säurechloriden durch Einw. von W. (Verseifung), z. B.

(Acetylchlorid) $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ (Essigsäure).

7. Aus Säuren der Oxalsäurereihe, welche zwei COOH -Gruppen an einem C-Atom enthalten, durch Erhitzen, z. B.

(Malonsäure) $\text{HOOCCH}_2\text{COOH} = \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ (Essigsäure).

8. Aus Halogen-K.W. mit 3 Halogenatomen an einem C-Atom durch Verseifen (Erhitzen mit W. oder verd. Alkalilauge, S. 393₂).

9. Aus Magnesiumhalogenalkylen entstehen mit CO_2 Halogenmagnesiumalkylcarbonate, z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{Mg}^+\text{Cl} + \text{CO}_2 = \text{H}_3\text{C}^-\text{OOC}^-\text{Mg}^+\text{Cl}$, aus denen HCl die entspr. Säure abspaltet.

10. Aus unges. einbas. u. einwertigen Säuren durch nasz. H, z. B. (Acrylsäure) $\text{CH}_2=\text{CHCOOH} + 2\text{H} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (Propionsäure).

Ameisensäure, CH_2O_2 oder H-COOH, (Methansäure), Acidum formicicum. *Vork.* Frei in den Ameisen u. Prozessionsraupen, aus denen sie durch Dest. mit W. erhalten werden kann, in den Bienenstacheln u. daher im Honig; in Spuren, pathologisch mehr, im Blut, Harn, Schweiß. In den Seifenbaum- u. Tamarindenfrüchten, in den Fichtennadeln u. Brennesseln; im Torfmoor, Brückenaue- u. Weilbacher Mineralwasser.

Bild. 1. Durch Oxydation von Methylalkohol, Methylaldehyd, sowie von Kohlehydraten (z. B. Zucker, Stärke, s. Oxalsäure) u. Eiweiß.

2. Durch Einw. von H oder H_2O auf CO_2 , sowie von H auf CO, unter dem Einfluß der dunklen, elekt. Entladung (S. 122), ferner aus CO_2 mit Natriumhydroxyd: $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{H}^-\text{COONa}$.

3. Ameisensäure Alkalisalze entstehen aus Chloro-, Bromo-, Jodoform mit verd. Alkalilauge (S. 381); ameisensaures Ammonium entsteht beim längeren Stehen der wäss. Lös. der Blausäure: $\text{CNH} + 2\text{HOH} = \text{H}^-\text{COO}(\text{NH}_4)$.

Alle Alkylderivate von CNH (die Isonitrile) geben Ameisensäure neben einem Amin, z. B. $\text{CN}^-\text{CH}_3 + 2\text{HOH} = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2^-\text{CH}_3$.

Darst. 1. Im großen aus Kohlenoxyd (Generatorgas, S. 229) u. gepulv. Alkalihydroxyd unter Druck, z. B. $\text{NaOH} + \text{CO} = \text{H}^-\text{COONa}$, u. Dest. der erhaltenen ameisensauren Alkalisalze mit verd. anorg. Säuren.

2. Im kleinen durch Erhitzen von Oxalsäure bei Anwesenheit von wenig Glycerin: $\text{HOOC}^-\text{COOH} = \text{H}^-\text{COOH} + \text{CO}_2$.

Oxalsäure zerfällt rasch erhitzt (S. 426) zum Teil in $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{HOH}$, zum Teil in $\text{CO}_2 + \text{H}^-\text{COOH}$, bei Gegenwart von Glycerin aber nur in Ameisensäure; hierbei entsteht zuerst Glycerinmonooxalat: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{HOOC}^-\text{COOH} = \text{HOH} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{OOC}^-\text{COOH})$, das in Glycerinmonoformicat übergeht: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{OOC}^-\text{COOH}) = \text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{OOC}^-\text{H})$; setzt man nun wieder Oxalsäure zu, so macht diese Ameisensäure frei, die abdestilliert u. es entsteht aufs neue Glycerinmonooxalat usw.

Auch W. (z. B. Kristallw. der Oxalsäure) zerlegt Glycerinmonoformicat u. es destilliert eine entspr. verd. Ameisensäure.

Man kann also mit wenig Glycerin große Mengen von Oxalsäure in Ameisensäure verwandeln; erhitzt man ohne W. oder weiteren Oxalsäurezusatz, so zerfällt das zuerst entstehende Glycerinmonoformicat weiter in Allylalkohol: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{OOC}^-\text{H}) = \text{C}_3\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{HOH}$.

Eigensch. Stechend riechende, ätzende Flüss., lösl. in W. u. Wg., bei 160° zerfallend in $\text{CO}_2 + \text{H}_2$; sie schmilzt bei 9° , siedet bei 101° .

Sie wirkt reduzierend, wobei sie in Kohlendioxyd übergeht: $\text{H}^-\text{COOH} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; daher fällt sie aus Silbersalzlös. Silber als schwarzes Pulver,

aus Mercurichloridlös. weißes Mercurchlorid (Nachweis); in wäss. Lös. zerfällt sie mit Ruthenium oder Iridium als Kalalysatoren in $\text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Mit konz. H_2SO_4 erwärmt, zerfällt sie: $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, mit Ätzalkalien erhitzt, entwickelt sie H unter Bild. von oxalsaurem Alkali, $2\text{H}^+\text{COONa} = \text{NaOOC}^-\text{COONa} + 2\text{H}$, das weiter erhitzt Alkalicarbonat bildet: $\text{NaOOC}^-\text{COONa} + 2\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}$; viele Oxyde (z. B. As_2O_3) mit Natriumformicat erhitzt, gehen in ihre H-Verb. über (S. 215₃). Das Anhydrid der Ameisensäure (Formyloxyd) ist nicht bekannt.

*Acidum formicicum enthält 25 Proz. Ameisensäure; Ameisenspiritus, *Spir. Formicarum, wird durch Lösen in verd. Wg. dargestellt. Ameisensaure Salze oder Formicate (veraltet Formiate) sind alle in W. lösl. u. kristallisierbar; man erhält sie durch Auflösen der betr. Metalloxyde in der verd. Säure, Abdampfen der Lös. usw.

Ohne Alkalihydroxyd erhitzt (s. oben) zerfallen sie in H, H_2O , CO, CO_2 , Formaldehyd, Methylalkohol usw. Anwend. zur Darst. von Aldehyden s. S. 395; Aluminiumformicat findet als Ormizet med. Anw., sowie Natriumborformicat als Omeisan.

Ammoniumformicat, $\text{H}^+\text{COO}(\text{NH}_4)$, erhält man durch Neutralisieren der Ameisensäure mit NH_3 u. Abdampfen in Krist. Erhitzt zerfällt es in Formamid (S. 409) u. W. $\text{H}^+\text{COO}(\text{NH}_4) = \text{H}^+\text{CO}^-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Ammoniumformicat u. Formamid geben durch H_2O -Abspaltung Cyanwasserstoff (Blausäure, HCN, = Formonitril): $\text{H}^+\text{COO}(\text{NH}_4) = \text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O}$; es geht also durch H_2O -Abspaltung eine ungiftige Verb. über, u. umgekehrt Blausäure allmählich wieder in Ammoniumformat.

Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ oder CH_3COOH , Methancarbonsäure, Äthansäure. *Vork.* In geringen Mengen frei im Kot, Harn, Schweiß, Drüsensaften; pathologisch im Blute u. Magensaften; frei oder als Calcium- u. Kaliumsalz in vielen Pflanzensäften; Triacetin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, in Evonymus europaeus u. Croton Tiglium; Oktylacetat, $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, in den Samen von Hera-cleumarten.

Bild. 1. Durch Oxydation von Äthylalkohol oder Acetaldehyd.

2. Bei Oxydation, Fäulnis, Gärung, trockner Dest. vieler org. Verb.

Darst. 1. Aus Weingeist. Früher ließ man weingeisthaltige Flüss., z. B. Wein, Bier, gegorene Stärkemaische oder Fruchtsäfte, mit etwas Essig lange Zeit an der Luft stehen. Jetzt läßt man diese Flüss. oder 8- bis 15 proz. Wg. über mit Essig befeuchtete Hobelspäne abtropfen, welche in mit durchlöcherten Böden versehenen Fässern eingepreßt sind; durch diese Verteilung des Wg. bietet er der Luft eine große Oberfläche dar u. es findet (unter dem Einflusse des Essigpilzes) rasch Oxydation statt; zur vollständigen Oxydation läßt man die Flüss. noch mehrmals die Fässer passieren (Schnellessigdarst.).

Die so erhaltene Flüss. heißt Essig, bzw. Wein-, Bier-, Fruchtesig; derselbe enthält bis 8 Proz. Essigsäure (da dann die Essigpilze absterben) u. andere org. Stoffe, denen er Aroma, Geschmack u. etwaige Färbung verdankt. *Acetum, Acetum Vini, enthält 6 Proz. Essigsäure.

Wg. wird an der Luft weder für sich, noch mit W. verdünnt, oxydiert; hingegen führen alle Oxydationsmittel, auch Luft bei Gegenwart von Platinschwarz (S. 323), Wg. in Aldehyd u. dann in Essigsäure über.

Gegorene weingeisthaltige Flüss. aber werden, der Luft ausgesetzt, von selbst sauer, wenn sie nicht zuviel Wg. enthalten, da sie auch gewisse Salze u. stickstoffhaltige Verb. enthalten, welche es ermöglichen, daß sich der stets in der Luft vorhandene Essigpils, Bacillus aceticus, in der Flüss. ansiedelt

u. trotz des Wg.-Gehalts derselben weiter entwickelt, wobei dessen Enzym als Sauerstoffüberträger (analog dem Platinschwarz) wirkt; bei dieser Essigdarst. liefern die Hobelspäne das Nährmaterial für den Pilz.

2. Aus Holz. Das wäss. Prod. der trocknen Dest. des Holzes, welches 5—6 Proz. Essigsäure, ferner Methylalkohol, Aceton, Teeröle enthält, ist eine braune Flüss. u. heißt roher Holzeisig, *Acetum pyrolignosum crudum; destilliert bildet dieser eine gelbe Flüss., den gereinigten Holzeisig, *Acetum pyrolignosum rectificatum.

3. Wasserfreie Essigsäure erhält man aus d. versch. Essigsorten durch Sättigen mit Ätzkalk, Abdestillieren der versch. Beimengungen (s. 2.) u. Erhitzen des Rückstandes auf 250°; hierdurch werden darin noch vorhandene org. Stoffe zerstört, während das gebildete Calciumacetat (sog. Graukalk) unverändert bleibt u. wasserfrei wird.

Das durch Umkrist. gereinigte Calciumacetat wird mit H_2SO_4 destilliert:
 $2CH_3COONa + H_2SO_4 = 2CH_3COOH + Na_2SO_4$.

4. Die Darst. aus Acetylen über Acetaldehyd, der unter Mitwirk. von Katalysatoren oxydiert wird (S. 396), verdrängt die anderen Methoden.

Eigensch. Wasserfreie Essigsäure, Acetum glaciale, Eisessig, ist eine kristallin. Masse, die bei 17° schmilzt zu einer stechend riechenden, auf der Haut Blasen erzeugenden, bei 118° sied. Flüss., vom spez. Gew. 1,05; sie löst viele org. Verb., auch S u. P.

Sie ist eine schwache Säure, greift aber bei Luftzutritt doch viele Metalle an u. bildet so z. B. bas. Cupriacetat als sog. Grünspan in Kupfergeschirren (S. 405); gegen Oxydationsmittel ist sie sehr beständig.

*Acidum aceticum enthält 96 Proz., *Acid. acet. dilutum (Acetum concentr.) 30 Proz., Essigsessenz 70 Proz. Essigsäure.

Da Essigsäure mit 4 Proz. W. dasselbe spez. Gew. hat, wie solche mit 30 Proz. W., so ist der Essigsäuregehalt einer wäss. Lös. nicht durch das spez. Gew., sondern nur chem. bestimmbar (durch Titrieren, s. S. 50).

*Acetum Sabadillae u. *Acetum Scillae sind Auszüge der betr. Drogen mit verd. Essigsäure u. Wg., *Acetum aromaticum ist eine Mischung äth. Öle mit verd. Essigsäure. Durch Ausziehen von Gewürzen, Kräutern usw. mit Essig erhält man Gewürz-, Kräutereisig usw.

Essigsäure Salze oder Acetate sind, außer Silber- u. Mercurioacetat u. einigen bas. Acetaten, leichtl. in W.; geglüht hinterlassen sie Metalloxyde oder Metalle, die Alkaliacetate aber Alkalicarbonate. Erhitzt man Acetate mit H_2SO_4 , so entwickelt sich der charakt. Geruch der Essigsäure; setzt man zu diesem Gemisch Wg., so entsteht Äthylacetat, ebenfalls am Geruche kenntlich; trockne Alkaliacetate entwickeln beim Erhitzen mit As_2O_3 charakt. riechendes Alkarsin (S. 384).

Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, *Plumbum aceticum, Bleizucker, wird durch Lösen von Bleioxyd in Essigsäure u. Abdampfen zur Krist. gewonnen, bildet in 2,3 T. W. lösl., giftige Prismen von süßem Geschmack.

Basische Bleiacetate, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + xPbO$. Bleiacetatlös. löst viel Bleioxyd auf unter Bild. bas. Salze, welche aus der Lös. durch Wg. als kristallin. Pulver gefällt werden, die z. B. folgende Strukturen haben: $CH_3COO^-(Pb^+O)_4-Pb^+OOC-CH_3$; die konz. wäss. Lös. heißt

Bleiessig, *Liquor Plumbi subacetici, Plumbum aceticum basicum solutum, deren Mischung mit dest. W. Bleiwasser, *Aqua Plumbi, Aqua plumbica; die Lös. absorbieren CO_2 , trüben sich daher an der Luft, u. ebenso Mischungen von Bleiessig mit gew. W. (Aqua Goulardi), durch Abscheidung von bas. Bleicarbonaten.

Cupriacetat, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, Cuprum aceticum, wird durch Lösen von bas. Cupriacetat (s. unten) oder von CuO in Essigsäure u. Abdampfen der Lös. in grünen, wasserl. Krist. erhalten.

Basische Cupriacetate, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + x\text{CuO}$, den bas. Bleiacetaten analog konstituiert, bilden den Grünspan (Aerugo, Cuprum subaceticum) des Handels; man erhält sie als blaugrünliche, wasserunl., kristallin. Pulver, wenn man Kupferplatten mit Essig oder mit in Essigsäuregärung übergegangenen Weintrestern bei Luftzutritt stehen läßt.

Ähnlich entsteht Grünspan in Kupfergefäßen, wenn darin essighaltige oder gärende Speisen länger aufbewahrt werden. Eder Grünspan s. S. 271.

Kaliumacetat, $\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2$, durch Auflösen von Kaliumcarbonat in Essigsäure u. Abdampfen erhalten, ist ein kristallin., zerfließliches Pulver; *Liquor Kalii aceticus, Kalium aceticum solutum ist eine Lös. in 2 T. W.

Natriumacetat, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, *Natrium aceticum, bildet verwitternde, in 1 T. W. lösl. Krist.; dasselbe dient zur Herstellung von Thermophoren, indem die zum Schmelzen des Salzes verbrauchte große Wärmemenge beim Erstarren desselben allmählich wieder frei wird.

Ammoniumacetat, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_4)\text{O}_2$, bildet leichtl. Krist., zerfällt erhitzt in W. u. Acetamid: $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+ = \text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Aluminiumacetat, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, ist frei unbekannt; die Lös. von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Essigsäure scheidet beim Abdampfen bas. Aluminiumacetat, $\text{HO}^-\text{Al}^+(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, als kristallin. Pulver ab, das als Lenicet med. Anw. findet u. ebenso die wäss. Lös. als *Liquor Aluminiumi aceticus, Aluminium aceticum solutum, Liquor Burowii, Tonerdal; die wäss. Lös. dient auch als Rotbeize in der Färberei u. zum Wasserdichtmachen von Geweben.

Ferroacetat, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, bildet braune Krist., dient als Beize nebst

Ferriacetat, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, braune Krist., aus deren wäss. Lös. beim Kochen alles Eisen als bas. Ferriacetat, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ ausfällt (Trennung des Eisens von anderen Metallen bei der chem. Analyse); eine Lös. von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in der entspr. Menge Essigsäure zu $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_7$, bildet den *Liquor Ferri subaceticus der Apotheken.

Cupriacetometaarsenit, $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 + \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, Schweinfurtergrün, Zwickauer-, Wiener-, Leipziger-, Neuwieder-, Baselergrün, ist eine giftige unl. Malerfarbe, die aus Cupriacetatlös. durch gelöstes As_2O_3 ausfällt.

Zinkacetat, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, *Zincum aceticum, durch Lösen von ZnO in Essigsäure usw. erhalten, bildet in W. u. Wg. lösl. Blättchen.

Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ oder $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. *Vork.* Frei im Harn, Schweiß, Magensaft, in Schafgarbenblüten, Ginkgobaumfrüchten, im Fliegen-schwamm, rohen Holzeisig, versch. Mineralwässern.

Darst. Durch Oxydation des prim. Propylalkohols (S. 388) oder durch Verseifung aus Cyanäthyl (S. 406₂).

Eigensch. Scharfriechende, bei 141° sied. Flüss.; aus ihrer wäss. Lös. wird sie durch Calciumchlorid als obenaufschwimmende Flüss. abgeschieden, daher ihr Name (protos erste, pion Fett, erste fettartige Säure).

Buttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ oder $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, Gärungsbuttersäure. *Vork. u. Bild.* Als Glycerinester in der Butter, im Lebertran, Krotanöl, in den Tamarinden-, Seifenbaum- u. Ginkgobaumfrüchten; als Hexylester in Heracleumarten, als Oktylester in Pastinacaarten.

Frei in ranziger Butter, im Laufkäfersaft, Harn, Schweiß, Käse; als Alkalisalz im Milz- u. Muskelsaft, Kot, pathologisch im Magensaft u. Blut.

Sie entsteht durch Gärung mit best. Spaltpilzen aus Glycerin, Milchsäure, Kohlenhydraten u. findet sich daher im Sauerkraut, Käse, in sauren

Gurken, Gerberlohe usw., ferner bei Fäulnis und Oxydation der Eiweißstoffe, aus deren prim. Spaltling Aminobuttersäure entstanden.

Darst. 1. Nach den allgemeinen Darstellungsmethoden (S. 401).

2. Gew. durch Gärung von Zuckerarten, Stärke, Dextrinen, indem man dieselben mit W., Calciumcarbonat u. faulem Käse bei 30–40° stehen läßt; die Flüss. erstarrt schließlich zu milchsaurem Calcium. (Stärke) $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_3H_6O_3$ (Milchsäure; s. S. 421).

Läßt man noch länger stehen, so tritt Verflüssigung ein, wobei sich CO_2 u. H entwickeln, u. sobald die Gasentw. aufhört, ist alle Milchsäure in Buttersäure, bzw. Calciumbutyrat, übergegangen: $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 4H + 2CO_2$; durch Dest. des durch Abdampfen der Lös. erhaltenen Calciumbutyrats mit verd. H_2SO_4 scheidet man dann die Buttersäure ab.

Die zuerst entstandene Milchsäure geht bei der weiteren Gärung in Acetaldehyd über: $CH_3\text{---}CH(OH)\text{---}COOH + O = CO_2 + HOH + CH_3\text{---}CHO$; dieser wird zu Aldol kondensiert (S. 394, 2), der durch innere Umlagerung Buttersäure gibt: $CH_3\text{---}CH(OH)\text{---}CH_2\text{---}CHO = CH_3\text{---}CH_2\text{---}CH_2\text{---}COOH$.

Die erwähnte Gärung wird durch die Enzyme der Milchsäure- u. Buttersäurespaltpilze hervorgerufen, deren gemischte Sporen im Käse enthalten sind; durch viele freie Säure wird die Gärung aufgehoben, weshalb man sorgt, daß sich neutrale Salze bilden. Verwendet man die reinen Milch- oder Buttersäurebazillen, so entsteht dementspr. sofort nur Milch- oder Buttersäure.

Eigensch. Bei 163° sied. Flüss., besonders verdünnt, ranzig riechend, leichtl. in W.; Calciumbutyrat, $Ca(C_4H_7O_2)_2 + H_2O$, ist in heißem W. weniger lösl. als in kaltem W. (s. Calciumisobutyrat).

Isobuttersäure, $(CH_3)_2\text{---}CH\text{---}COOH$, Dimethylsigsgsäure, findet sich frei in den Fäzes, im faulenden Eiweiß, Johannisbrot, in der Arnikawurzel, als Ester im äth. Römischkamillenöle. Sie ist eine ähnlich der Buttersäure riechende Flüss., bei 154° sied., erst in 5 T. W. lösl. Calciumisobutytrat, $Ca(C_4H_7O_2)_2 + 5H_2O$, ist in heißem W. löslicher als in kaltem.

Isovaleriansäure, $C_5H_{10}O_2$ oder $(CH_3)_2\text{---}CH\text{---}CH_2\text{---}COOH$, Dimethylpropionsäure, Baldriansäure. Sie findet sich frei als Ester im Delphintrane, in der Baldrianwurzel (*Radix Valerianae), Angelikawurzel, in Viburnum opulus, in den Fäzes u. faulem Eiweiß, Käse, Schweiß.

Sie wurde früher durch Dest. der Baldrianwurzel mit Wasser erhalten, jetzt durch Oxydation des Gärungsamylalkohols, wobei der in diesem enthaltene 1-Amylalkohol in 1-Valeriansäure übergeht, die, als Beimengung, sie opt. aktiv macht. Bei 175° sied., nach Käse riechende Flüss.

Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, als Ester in den Ginkgobaumfrüchten, in Heraclium spondylium u. Satyrium hircinum, siedet bei 205°.

Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, ist kristallinisch, schmilzt bei 16°.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, ist kristallin., schmilzt bei 30°.

Capron-, Capryl-, Caprinsäure riechen schweißartig, finden sich als Glycerinester in geringer Menge in der Butter, im Kokosnußöle u. vielen anderen Fetten, frei u. als Ester im Käse, Schweiß, Weinfuselöle, in der Rübenmelasse, in Fettgeschwülsten (Lipomen), ranziger Butter.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, als Glycerinester (Laurin) im Lorbeeröl, Walrat.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, als Glycerinester (Myristin) im Chytusfett, Muskatnußfett, Wollfett, Walrat, schmilzt bei 53°.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, als Glycerinester (Palmitin), in den Fetten, namentlich im Palmöl, Japanwachs (S. 389), als Myricylester im Bienenwachs.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, als Glycerinester (Stearin) namentlich in den festen Fetten (den Talgarten), schmilzt bei 69° (s. Glycerin u. Ölsäure).

Palmitin- und Stearinsäure finden sich frei in zersetztem Eiter, käsiger Tuberkelmasse usw., gebunden an Alkalien oder Calcium in Exkrementen, Eiter, Transsudaten, Leichenwachs (Adipocire) usw.

Stearinkerzen bestehen aus Stearin- u. Palmitinsäure mit etwas Paraffin (s. Ölsäure). Mit Stearinsäure getränkter, erhärteter Gips heißt Elfenbeinmasse.

Die Alkalisalze der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure sind in W. u. Wg. lösl. u. heißen Seifen, die Bleisalze Pflaster (s. Glycerin).

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, Theobromsäure, als Glycerinester im Kakao- u. Erdnußöle (von *Arachis hypogaea*), schmilzt bei 75° .

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$, als Glycerinester im Behenöle, schmilzt bei 76° . Jodbehensaures Calcium (Sajodin), Brombehensäure (Sabromin), chlorarsenbehensaures Strontium (Elarson) finden med. Anw.

Carnaubasäure, $C_{24}H_{48}O_2$, als Ester im Carnaubawachs (S. 389) u. Wollfett.

Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$, frei im Bienenwachs (**Cera flava*, gebleicht **Cera alba*, S. 389), als Cerylester im Japanwachs, schmilzt bei 78° .

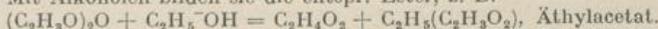
Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$, als Melissylester im Bienenwachs, schm. bei 88° .

9. Anhydride, Halogen- u. Schwefelderivate der Fettsäuren.

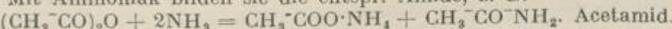
Acetyloxyd. Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$, wird durch Dest. von Acetylchlorid mit Natriumacetat (S. 408,₅), als nach Essigsäure riechende, bei 140° sied. Flüss. erhalten u. dient wie Acetylchlorid zur Einführung von Acetylgruppen in Alkohole u. Amine.

Allgemeines über Säureanhydride (S. 369). 1. Es sind flüss., die C-reicheren feste Stoffe, von neutraler Reaktion, lösl. in Wg. u. Ä., unl. in W., damit aber allmählich (rascher mit Basen) ihre Säuren bildend, z. B. $(CH_3CO)_2O + HOH = 2CH_3COOH$. Ameisensäureanhydrid (Formyloxyd) ist unbekannt.

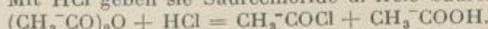
2. Mit Alkoholen bilden sie die entspr. Ester, z. B.



3. Mit Ammoniak bilden sie die entspr. Amide, z. B.



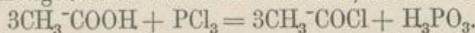
4. Mit HCl geben sie Säurechloride u. freie Säuren, z. B.



5. Darst. Nicht aus Säuren durch Wassersentziehung wie anorg. Säureanhydride, sondern synth. durch Einw. von Säurechloriden auf die Alkalisalze der Säuren, z. B. $CH_3COCl + CH_3COONa = (CH_3CO)_2O + NaCl$.

Keten, $CH_2=CO$, das innere Anhydrid der Essigsäure, ist ein giftiges Gas. *Allgemeines über Ketene* s. S. 370 u. S. 408,₇.

Acetylchlorid, CH_3COCl , entsteht durch Dest. von Phosphor-trichlorid mit Essigsäure als stechend riechende, bei 55° sied. Flüss.:



Es ist ein wichtiges Reagenz zur Erk. der Konstit. von Alkoholen, indem es deren H-Atome der HO-Gruppe durch CH_3CO -Gruppen unter Esterbild. ersetzt (sog. Acetylierung); ob Acetylgruppen in die betr. Verb. eingetreten sind, erkennt man daran, daß dann dieselben bei der Verseifung (S. 393) als Essigsäure abgespalten werden.

Man kann daher durch quant. Best. der Essigsäure die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen u. daraus der Hydroxylgruppen feststellen.

In prim. Aminen treten zwei, in sek. eine, in tert. keine Acetylgruppe ein, was zu deren Unterscheidung dient; gibt z. B. NC_3H_9 mit CH_3COCl keine Reaktion, so hat die Verb. die Struktur $N(CH_3)_3$, nimmt sie eine CH_3CO -Gruppe auf, so hat sie die Struktur $NH(CH_3)(C_2H_5)$, da sie Acetylmethyläthylamin $N(CH_3CO)(CH_3)(C_2H_5)$ bildet.

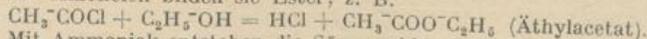
Formylchlorid, $HCOCl$, ist frei unbekannt, scheint aber bei manchen Synth. als Zwischenprodukt aufzutreten (s. zykl. Aldehyde).

Allgemeines über Säurehalide (Acylhalide), S. 368). 1. Es sind stechend riechende Flüss., welche ihr Halogen leicht austauschen lassen.

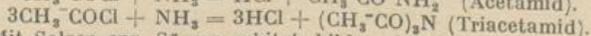
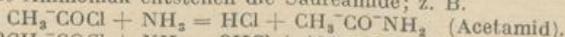
2. Mit HOH oder KOH geben sie die ursprüngliche Säure; z. B. CH_3COCl

+ HOH = CH₃COOH + HCl; daher rauchen sie an feuchter Luft u. können Wasser entziehen. Mit KSH bilden sie Monothiosäuren (s. unten 2), z. B. CH₃COCl + KSH = KCl + CH₃COSH (Monothioessigsäure).

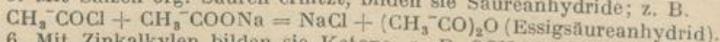
3. Mit Alkoholen bilden sie Ester; z. B.



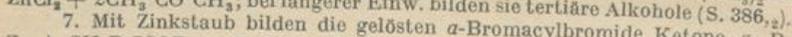
4. Mit Ammoniak entstehen die Säureamide; z. B.



5. Mit Salzen org. Säuren erhitzt, bilden sie Säureanhydride; z. B.



6. Mit Zinkalkylen bilden sie Ketone, z. B. 2CH₃COCl + Zn(CH₃)₂ =



7. Mit Zinkstaub bilden die gelösten α -Bromacylbromide Ketone, z. B.



8. Darst. Analog dem Acetylchlorid aus den betr. Säuren durch Erhitzen mit PCl₃ oder PBr₃; die Jodide aus den Säureanhydriden mit PJ₃.

Chloressigsäuren, CH₂ClCOOH usw., erhält man durch Leiten von Chlor in kochende Essigsäure, wobei nach der Dauer der Einw. die H-Atome der Methylgruppe teilweise oder ganz ersetzt werden. Sie sind stark ätzende Verb., welche durch nasz. H wieder in Essigsäure übergehen.

Monochloressigsäure, CH₂ClCOOH, schmilzt bei 62°.

Dichloressigsäure, CHCl₂COOH, ist über 0° flüssig.

Trichloressigsäure, CCl₃COOH, *Acidum trichloraceticum,

gew. durch Oxydation von Chloral dargestellt, ist zerfließlich, bei 55° schm., mit Alkallauge erhitzt Chloroform abspaltend (S. 381, 2).

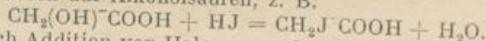
Allgemeines über Halogenfellsäuren (S. 368). 1. Sie sind farblos, flüssig, die C-reicheren fest, den betr. Säuren sehr ähnlich, aber von stärkerem Säurecharakter, mit nasz. H wieder in die betr. Säuren übergehend.

Nach Lagerung der Halogenatome neben der COOH-Gruppe oder entfernter unterscheidet man die Isomeren als α -, β - usw. Säuren (S. 373).

2. Sie tauschen ihre Halogene leicht gegen andere Elemente oder Radikale aus, dienen daher zur Darst. von Säuren mit den Gruppen NO₂, HN₃, OH, CN, HSO₃ usw., z. B. CH₂ClCOOH + KCN = CH₂(CN)COOH + KCl.

3. Beim Erhitzen mit W. oder Basen tauschen α -Halogensäuren -Cl gegen -OH aus u. bilden α -Oxyfetsäuren; β -Halogensäuren spalten HCl ab u. bilden unges. Säuren, z. B. CH₂ClCH₂COOH = HCl + CH₂=CHCOOH; γ -Säuren spalten HCl ab u. bilden ringförmige Lactone (S. 423).

4. Darst. a. Durch direkte Einw. der Halogene auf org. Säuren oder der Halogensäuren auf Alkoholsäuren, z. B.



b. Durch Addition von Halogenen oder Halogensäuren an unges. Säuren, z. B. CH₂=CHCOOH + HCl = CH₂CHClCOOH.

c. Durch Erhitzen der α -Monobromalkylmalonsäuren, z. B. von HOOC-C(CH₂)BrCOOH, entstehen unter COO-Abspaltung α -Halogenfellsäuren, z. B. H₃C-CBrHCOOH, α -Brompropionsäure.

Thioessigsäure, CH₃COSH, Thiocetsäure (Äthanthiolsäure), ist eine bei 100° sied., saure Flüss., nach Essigsäure u. H₂S riechend.

Dithioessigsäure, CH₃CSSH, Methylcarbithiosäure (Äthanthionthiolsäure) ist eine rote Flüss., abscheulich riechend, unlösl. in W.

Allgemeines über Thiosäuren (S. 369). 1. Sie bilden Salze u. Ester; mit HOH erhitzt geben sie Carbonsäuren, z. B. CH₃CO(SH) + HOH = H₂S + CH₃COOH.

2. Darst. Monothiosäuren entstehen aus Säuren durch Einw. von P₂S₅, z. B. 5CH₃COOH + P₂S₅ = 5CH₃COSH + P₂O₅, oder durch Einw. von KSH auf Säurechloride, z. B. CH₃COCl + KSH = CH₃COSH + KCl, oder durch Einw. von COS auf Magnesiumhalogenalkyle, z. B. COS + CH₃MgJ = CH₃COSMgJ, woraus verd. H₂SO₄ die betr. Säuren frei macht.

Dithiosäuren entstehen durch Einw. von CS_2 auf die Magnesiumhalogenalkyle, z. B. $\text{CH}_3\text{MgBr} + \text{CS}_2 + \text{HOH} = \text{HO}^-\text{MgBr} + \text{CH}_3\text{CSSH}$.

10. Ammoniakderivate der Fettsäuren.

Formamid, $\text{H}^-\text{CO}^-\text{NH}_2$, entsteht beim Erhitzen von Ammoniumformiat, siedet bei 200° , zerfällt rasch erhitzt in $\text{CO} + \text{NH}_3$, geht durch H_2O -Abspaltung in sein Nitril $\text{H}^-\text{C}^-\text{N}$ (Blausäure) über (S. 403).

Acetamid, $\text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH}_2$, durch Erhitzen von Ammoniumacetat entstehend (s. unten 7, c) bildet in W. u. Wg. leichtlösl. Krist., bei 82° schmelz. Bromdiäthylacetamid findet als Neuronal med. Anw.

Allgemeines über Amide (s. S. 371). 1. Es sind geruchlose, flüchtige Krist. (außer flüss. Formamid), sekundäre u. tertiäre Amide sind neutrale u. indifferente Verb.; primäre Amide reagieren neutral, bilden aber, da sie die bas. Aminogruppe enthalten, wie Ammoniak, meist direkt mit Säuren salzartige Verbindungen, z. B. $(\text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH}_2)\text{HNO}_2$, die aber W. leicht wieder spaltet.

Andererseits erlangt durch das Säureradikal die Aminogruppe säureartige Eigensch. u. läßt ein H-Atom durch Metalle ersetzen, z. B. $(\text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH})_2\text{Hg}$.
2. Die H-Atome der NH_2 -Gruppen sind wie die der Amine ersetzbar, das O-Atom durch die Imidogruppe N^-H unter Bild. von Amidinen, z. B. Acetamidin, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$, ferner durch den Hydroxylaminrest N^-OH unter Bild. von Amidoximen, z. B. Acetamidoxim, $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}^-\text{OH})\text{NH}_2$.

3. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalilauge zerfallen sie unter H_2O -Aufnahme (im Gegensatz zu den beständigen Aminen) in ihre Komponenten, z. B. $(\text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$.

4. Beim Erhitzen mit H_2O abspaltenden Verb. (P_2O_5) geben sie Nitrile (S. 372), z. B. $\text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CN}$ (Acetonitril).

5. Mit HNO_2 geben sie die entspr. Säuren, z. B. $\text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$; sekund. u. tert. Amide werden nicht verändert (s. Amine).

6. Mit Brom + Alkalilauge geben sie um ein C-Atom ärmere Amine.

7. *Darst.* a. Durch Erhitzen von NH_3 oder Aminen mit Estern (S. 393,3) oder mit Säurehaliden (S. 408,4) oder Säureanhydriden (S. 407,2).

b. Aus ihren Nitrilen (s. oben 4) durch Aufnahme von H_2O , die meist schon beim Lösen des Nitrils in Essigsäure, konz. HCl oder H_2SO_4 erfolgt.

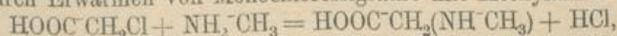
c. Durch trockne Dest. der Ammoniumsalze der org. Säuren, z. B. (Ammoniumacetat) $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH}_2$ (Acetamid).

Aminoessigsäure $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$, Glykokoll, Glycin, Leimsüß; sie wird aus Albuminoiden, namentlich aus Leim (glykos süß, colla Leim), einigen Eiweißstoffen, Hippursäure u. Glykocholsäure durch Kochen mit verd. Säuren oder Basen, aus Harnsäure mit HJ abgespalten. Man erhält sie durch Erwärmen von NH_3 mit Monochloressigsäure: $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{NH}_3 = \text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH} + \text{HCl}$.

Sie bildet bei 260° unter teilweiser Zersetzung schmelz. Krist., unl. in Ä. u. absolutem Wg., lösl. in W. mit süßem Geschmack u. saurer Reaktion; die Lös. wird mit Ferrichlorid intensiv rot.

Die H-Atome der NH_2 -Gruppen der Aminosäuren sind als NH_3 Reste ersetzbar durch Alkyle (s. Sarkosin), Alkylene, ferner durch Säureradikale (s. Hippursäure) oder Aminosäureradikale (s. Polypeptide; die Alkylaminogruppe ist ferner durch die Alkylammoniumgruppe ersetzbar, s. Betain).

Methylaminoessigsäure, $\text{CH}_2(\text{NHCH}_3)\text{COOH}$, Sarkosin, entsteht durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit Methylamin:



sowie aus Kreatin, Theobromin, Kaffein durch Einw. schwacher Basen, z. B.

von Bariumhydroxyd. Sie bildet neutrale, rhombische, wasserlös. Krist., bei 215° schmelz., bei weiterem Erhitzen unzersetzt flüchtig.

α -Aminopropionsäure, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, Alanin, ein Spaltling der Eiweißstoffe, bei 297° unter Zersetzung schmelz.; tritt als l-, d- u. r-Modif. auf (S. 336); ihr Amid ist der Baumstarksehe Harnbestandteil.

Aminoisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, Valin. Die d-Modif., ein Spaltling der Eiweißstoffe, findet sich in Lupinenkeimen, schmilzt bei 286°.

Diaminovaleriansäure, $\text{C}_4\text{H}_7(\text{NH}_2)_2\text{-COOH}$. Die d-Modif. Ornithin, entsteht aus Ornithursäure, sowie aus Arginin u. zerfällt bei der Fäulnis in Putrescin $\text{C}_4\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}_2$; sie bildet alkalische, amorphe Massen.

Aminocaprinsäuren, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, sind Leucin u. Isoleucin.

n-Leucin, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, Norleucin (S. 358), schmilzt bei 265°.

Leucin, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, α -Aminoisobutylessigsäure hat ein asymm. C-Atom u. tritt daher als l-, d- u. r-Modif. auf.

l-Leucin u. d-Leucin finden sich in der Rübenzuckermelasse, in geringer Menge in den Flußkrebse, Spinnen, Raupen, Lupinen-, Wicken-, Kürbiskeimen, im Mutterkorn (hier Clavin genannt), im Fliegenschwamm, Pankreassaft, in allen Parenchymorganen u. Drüsen, im Dünndarm, im alten Käse (daher früher Käseoxyd genannt), pathologisch im Blute u. Harn. Beide sind als Spaltlinge der Eiweißstoffe in den Rohmaterialien der Spiritusdarst., geben bei Hefegärung Isoamyl- u. Amylalkohol, schmelzen bei 270°.

l-Leucin entsteht bei der Fäulnis aller Eiweißstoffe u. bei deren Verdauung u. wird erhalten (neben Glykokoll, S. 409) durch Kochen von Horn mit Alkalilauge oder verd. H_2SO_4 . Es bildet glänzende Kristallblättchen (leukos weißschimmernd) oder charakt. Kugeln, lösl. in W. u. heißem Wg. erhitzt sublimierend; mit salpetriger Säure gibt es Leucinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ (eine Oxycaprinsäure); $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_2)\text{-COOH} + \text{HNO}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})\text{-COOH} + 2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$.

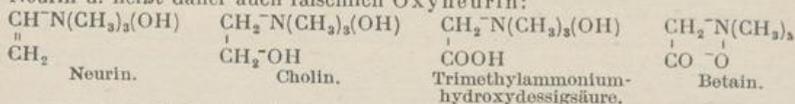
r-Leucin, in d- u. l-Leucin spaltbar, entsteht durch Einw. von Blausäure auf Isovaleraldehydammoniak u. Verseifung der entstandenen Verb. (S. 412,c).

Isoleucin, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, α -Aminomethyläthylpropionsäure, schmilzt bei 280°, hat zwei asym. C-Atome u. tritt daher als d-, l-, r-, i-Modif. auf; es wird synth. aus dem betr. Valeraldehydammoniak, analog dem r-Leucin, dargestellt; d-Isoleucin ist ein Spaltling der Eiweißstoffe.

Diaminocaprinsäuren, $\text{C}_6\text{H}_9(\text{NH}_2)_2\text{-COOH}$. α - ϵ -Diaminocaprinsäure ist als d-Modif. (Lysin) ein Spaltling der Eiweißstoffe u. zerfällt bei der Fäulnis in das Ptomain Cadaverin, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}_2$ (s. Eiweißstoffe).

Trimethylammoniumhydroxydessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (Struktur s. unten) u. alle ähnlich konstituierten Verb. sind unbeständig, da bei ihrer Isolierung, infolge ihres gleichzeitigen Säure- u. Basencharakters, unter H_2O -Abspaltung innere Salzbild. erfolgt; ein solches inneres Anhydrid, bzw. Salz, ist das

Betain, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, fälschlich auch Trimethylglykokoll, hat ringförmige Struktur u. ist der Typus einer Reihe ähnlich konstituierter Verb., welche alle Betaine heißen. Es entsteht bei der Oxydation von Cholin u. Neurin u. heißt daher auch fälschlich Oxyneurin:



Betain findet sich in der Runkelrübe (*Beta vulgaris*) u. daher auch in der Runkelrübenmelasse (s. Rohrzucker), im Bocksdorn u. als ungiftiges Ptomain; es bildet mit 1 Mol. H_2O zerfließliche Krist.; erhitzt entwickelt es Trimethylamin, daher letzteres aus Rübenmelassenschlempe durch trockne Dest. gewonnen wird; mit HCl gibt es eine Verb., welche mit W. wieder HCl abspaltet u. als Acidol med. Anw. findet.

Carnitin, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, Novain, das Anhydrid der Trimethylammoniumhydroxybuttersäure, findet sich im Muskelsaft.

Polypeptide sind komplizierte Säureamide, entstehend durch Ein-

führung eines Aminosäureradikals in die NH_2 -Gruppe einer Aminosäure u. oftmalige Wiederholung dieser Einführung in die vorher erhaltene Verb., z. B. $(\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2^-\text{CO})^-\text{HN}^-\text{CH}_2^-\text{COOH}$, Glycylglycin (Glycin = Aminoessigsäure), $(\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2^-\text{CO})^-(\text{HN}^-\text{CH}_2^-\text{CO})^-\text{HN}^-\text{CH}_2^-\text{COOH}$, Diglycylglycin, $(\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2^-\text{CO})^-(\text{HN}^-\text{CH}_2^-\text{CO})_9^-\text{HN}^-\text{CH}_2^-\text{COOH}$, Dekaglycylglycin.

Man hat so Mol. mit bis zu 20 verketteten Aminosäureradikalen u. bis zum Mol.-Gew. 1287 synth. aufgebaut durch Einw. von Aminofettsäuren auf deren Säurechloride, z. B. $\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2^-\text{COCl} + \text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2^-\text{COOH} = \text{HCl} + \text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2^-\text{CO}^-\text{HN}^-\text{CH}_2^-\text{COOH}$ (Reinigung u. Trennung, s. unten 5).

Diese Verb. heißen wegen ihrer Ähnlichkeit mit den ersten Abbauprodukten der Eiweißstoffe, den Peptonen (die anscheinend Gemenge von Polypeptiden sind), Peptide u. nach der Anzahl der miteinander in der Mol. verknüpften Aminosäureradikalen Di-, Tri-, Polypeptide.

Sie bilden Krist., bei hoher Temp. unter Zersetzung schmelzend, meistens leichtl. in W., schwerl. in Wg., u. werden wie die Eiweißstoffe durch heiße HCl, manche auch durch Pankreasferment, in Aminosäuren gespalten; einige Dipeptide werden auch direkt aus Eiweißstoffen abgespalten.

Sie sind demnach die Baustoffe der Eiweißmolekeln u. das Ausgangsmaterial für die zukünftige Synthese derselben.

Allgemeines über Aminosäuren (S. 372). 1. Sie sind meist kristallisierbar u. geben mit Säuren u. Basen Salze; die dunkelblauen Cuprisalze sind schwerl. in W. Monoaminosäuren reagieren meistens sauer, Diaminosäuren alkalisch. Viele aliph. u. zykl. Aminosäuren entstehen durch Spaltung oder Fäulnis der Eiweißstoffe u. sind als Baustoffe derselben, bzw. von deren Polypeptiden, von großer Bedeutung.

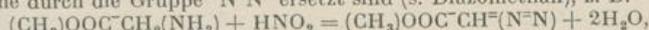
Nach der Lagerung der NH_2 -Gruppe zur Carboxylgruppe unterscheidet man die C-reicheren Isomeren als α -, β - usw. Aminosäuren (s. S. 373).

α -Aminosäuren haben ein asym. C-Atom u. schmecken meist süß.

2. Von den Amidn unterscheiden sie sich dadurch, daß ihre Aminogruppe (wie bei Aminen) durch Kochen mit Alkalilauge nicht abgespalten wird.

3. Salpetrige Säure ersetzt (wie bei Amidn u. Amidsäuren) die $-\text{NH}_2$ -Gruppen der freien Säuren durch HO-Gruppen, so daß Oxyssäuren entstehen, z. B. $\text{CH}_2(\text{NH}_2)^-\text{COOH} + \text{HNO}_2 = 2\text{N} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2(\text{OH})^-\text{COOH}$ (Oxyessigsäure).

4. Wirkt salpetrige Säure aber auf die Ester der Aminosäuren, so entstehen Isodiazofettsäureester, d. h. Fettsäureester, in denen 2H-Atome durch die Gruppe $^-\text{N}=\text{N}^+$ ersetzt sind (s. Diazomethan), z. B.



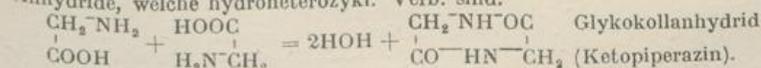
Aminoessigsäuremethylester. Isodiazoessigsäuremethylester.
dieselben sind gelbe, charakt. riechende, sehr reaktionsfähige Flüss., die unter Umlagerung heterozykl. Diazole bilden.

5. Mit HCl u. Alkoholen gehen sie leicht in Estersalze über, die als substit. Ammoniumchloride zu betrachten sind, z. B. in das Hydrochlorid des Äthylaminoacetats, $(\text{Cl})(\text{H})\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2^-\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5$.

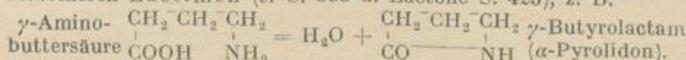
Basen machen daraus die Ester frei, die mit Äther ausgeschüttelt werden u. sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen (Methode der Isolierung der meist anders schwer trennbaren, bei Spaltung der Eiweißstoffe auftretenden Aminosäuren u. ihrer Reindarst. zur Synthese der Polypeptide).

6. Sie spalten leicht H_2O aus der HO- u. NH_2 -Gruppe ab (analoges Verhalten der Oxyssäuren bei deren Anhydridbild., s. S. 413).

2 Mol. α -Aminosäuren spalten 2 Mol. H_2O ab unter Bild. ringförmiger Anhydride, welche hydroheterozykl. Verb. sind.



1 Mol. β -Aminosäure spaltet nicht H_2O , sondern 1 Mol. NH_3 ab unter Bild. unges. Säure, z. B. $CH_2(NH_2)CH_2COOH = NH_3 + CH_2=CHCOOH$ (Acrylsäure).
1 Mol. γ -Aminosäure spaltet 1 Mol. H_2O ab unter Bild. von Lactamen oder tautomeren Lactimen (s. S. 333 u. Lactone S. 423), z. B.



7. Bei der Hefegärung spalten sie um ein C-Atom ärmere Alkohole ab (Bild. der Fuselölalkohole bei der Weingeistgärung).

8. Alkalische Hypochloritlös. führt sie in um ein C-Atom ärmere Aldehyde oder Ketone über (Entstehung aus diesen s. Darst. c).

9. Formaldehyd ersetzt die H-Atome der NH_2 -Gruppe durch $-CH_2-$ u. es entstehen Methylenaminosäuren, z. B. $CH_2(N=CH_2)COOH$; dieselben haben nur sauren Charakter (Sörensen'sche Formoltitrierung von Aminosäuren).

10. Darst. a. Durch Erhitzen der Halogenfettsäuren mit NH_3 (S. 371, 2).
b. Durch Reduktion von Nitrofettsäuren mit nasz. H z. B. (Nitroessigsäure) $CH_2(NO_2)COOH + 4H = CH_2(NH_2)COOH + 2H_2O$.

c. Aus Ketonen oder Aldehyden mit $NH_3 + HCN$ (Blausäure) entstehen Aminonitrile (S. 395, 4), die verseift Aminosäuren liefern, z. B. $CH_3COCH_3 + NH_3 + HCN = CH_3CH(NH_2)CH_2CN + HOH = CH_3CH(NH_2)CH_2COOH + 2HOH$.

Ges. Kohlenwasserstoffe mit zwei HO-Gruppen als Substituenten u. deren Derivate.

1. Zweiwertige Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n}(OH)_2$.

Äthylenglykol $C_2H_6O_2$. Butylenglykol $C_4H_{10}O_2$.

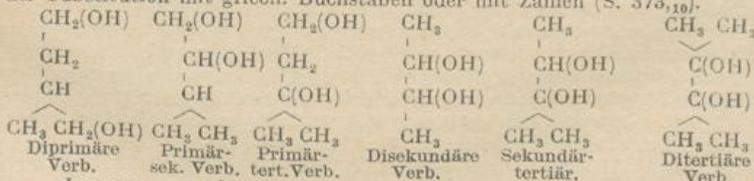
Propylenglykol $C_3H_8O_2$. Amylenglykol $C_5H_{12}O_2$ usw.

Durch Substitution von zwei HO-Gruppen in den ges. K.W., bzw. durch Addition von zwei HO-Gruppen an die unges. K.W. der Alkylenreihe erhält man zweiwertige Alkohole; sie finden sich nicht in der Natur.

Benennung. Sie heißen Alkylenalkohole, bei der internat. Benennung wird dem Namen des Stamm-K.W. -diol angefügt; wegen ihres süßen Geschmackes heißen sie auch Glykole, bzw. Alkylenglykole, z. B. $HO-CH_2-CH_2-OH$ auch Äthylenglykol oder Äthandiol; der Name eines geradwert. unges. K.W.-Radikals am Anfange der Benennung bezeichnet stets eine Additionsverb. des betr. Radikals (s. S. 363).

Isomeren sind dieselben wie bei den Dihalogenderivaten der ges. K.W., jedoch sind Alkohole mit mehreren OH-Gruppen an einem C-Atom, z. B. $CH_2(OH)_2$, nicht bekannt, aber deren Halbäther, die Alkoholate (nicht Meltalkoholate, S. 385), sowie deren Äther, die Acetale (s. S. 413).

Und dementspr. zwei Propylenglykole u. fünf Butylenglykole möglich u. bekannt; neben isomeren normalen oder diprimären Alkylenglykolen kennt man noch isomere primär-sekundäre, primär-tertiäre, diskundäre, sekundär-tertiäre u. auch ditertiäre Glykole (Pinakone, S. 398, 7) u. bezeichnet den Ort der Substitution mit griech. Buchstaben oder mit Zahlen (S. 373, 10).



Isomere zwei- u. höherwert. Alkohole mit mehr als einer HO-Gruppe an einem C-Atom sind unbeständig, bzw. unbekannt; hingegen kennt

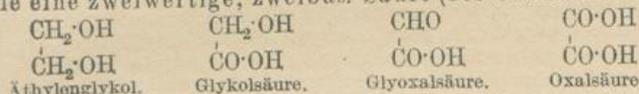
man beständige Derivate derselben; von diesen sind wichtig ihre Halbäther, die Alkoholate (S. 395₅), z. B. $\text{CH}_3\text{-CH(OH)(O-CH}_3\text{)}$, u. ihre Äther, die Acetale oder Alkylale, z. B. $\text{CH}_3\text{-CH(O-CH}_3\text{)}_2$, dann die Alkylidencyanester als Cyanhydrine (S. 395₆), z. B. $\text{CH}_3\text{-CH(OH)(CN)}$ u. die Alkylidencyanide, z. B. $\text{CH}_3\text{-CH(CN)}_2$ u. die diesen entspr. Alkylidenhalogenester, z. B. $\text{CH}_3\text{-CH(OH)Cl}$ u. $\text{CH}_3\text{-CH(Cl)}_2$.

Diesen Derivaten isomer sind die Äther u. Ester mit den Substituenten an zwei versch. C-Atomen, von denen die Chlorhydrine, z. B. $\text{CH}_2\text{(OH)-CH}_2\text{Cl}$, den gechlorten einw. Alkoholen entsprechen (S. 366).

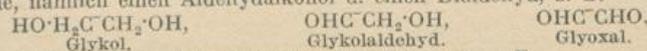
Eigensch. Mit Zunahme der HO-Gruppen nimmt die Löslichkeit der Alkohole in W. zu, die in Wg. u. namentlich in Ä. ab, zugleich tritt Erhöhung der Siedepunkte u. zunehmender süßer Geschmack ein; dementspr. schmecken die Glykole süß (glykos süß); sie bilden dicke Flüss., in W. leichtlöstl., in Ä. wenig lösl. u. sieden um etwa 100° höher als die entspr. einwertigen Alkohole.

Glykole bilden dieselben Derivate wie einwertige Alkohole, jedoch muß jede Funktion, welche einem einwertigen Alkohol einmal zukommt, einem Glykol zweimal zukommen. Durch Substitution von nur einer HO-Gruppe oder von deren H-Atom Verb. entstehen Derivate, welche zugleich alle Eigensch. von Alkoholen haben, z. B. $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$ Oxyäthylamin, $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ Äthylenchlorhydrin (= Chloräthylalkohol, S. 399).

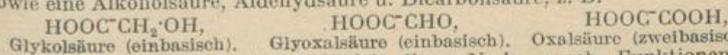
Oxydationsprodukte, welche bei einwert. Alkoholen nur Aldehyde, Ketone u. Monocarbonsäuren sind, treten bei den Glykolen schon in neun Arten auf, welche meistens Verb. mit versch. Funktionen darstellen; jeder primäre Glykol liefert, abgesehen von Zwischenprodukten (s. unten), eine zweiwertige, einbas. Alkoholsäure (der Oxyfett- oder Milchsäurereihe), eine einwertige, einbas. Säure (der Aldehydsäurereihe), sowie eine zweiwertige, zweibas. Säure (der Oxalsäurereihe), z. B.



1. Primäre Glykole geben oxydiert, je nachdem der H_2O -Austritt u. O-Eintritt nur in einer oder in beiden CH_2OH -Gruppen stattfindet, zwei Aldehyde, nämlich einen Aldehydalkohol u. einen Dialdehyd, z. B.

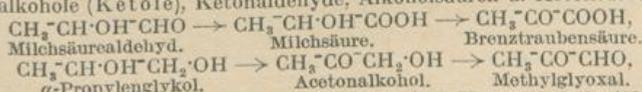


sowie eine Alkoholsäure, Aldehydsäure u. Dicarbonsäure, z. B.

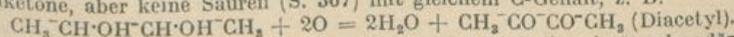


Die Konstitution zeigt, daß viele dieser Verb. versch. Funktionen besitzen (S. 372₉); so ist z. B. Glykolaldehyd ein Aldehydalkohol (s. Aldol, S. 394₂); Verb. mit 2 Aldehydgruppen, wie z. B. Glyoxal, heißen Dialdehyde; Glyoxalsäure ist eine Aldehydsäure, Glykolsäure eine Alkoholsäure usw.

2. Sekundäre Glykole geben oxydiert stets solche sog. gemischte Verb. u. zwar die primär-sekundären Alkohole Aldehydalkohole (Aldole), Ketonalkohole (Ketole), Ketonaldehyde, Alkoholsäuren u. Ketonsäuren, z. B.



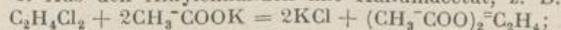
3. Disekundäre Glykole geben oxydiert Ketonalkohole (Ketole) u. Diketone, aber keine Säuren (S. 367) mit gleichem C-Gehalt, z. B.



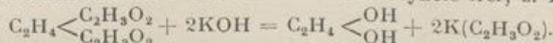
Dementspr. verhalten sich bei der Oxydation auch die primär-sekundären, primär-tertiären, sekundär-tertiären Alkohole usw.

4. Alle Aldole u. Ketole mit Hydroxylgruppen an solchen C-Atomen, welche dem C-Atom der Aldehyd- oder Ketongruppe benachbart sind (also wie in $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CHO}$, nicht aber wie in $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CHO}$) heißen Aldosen u. Ketosen; dieselben besitzen die Eigensch. der natürlichen Zuckerarten u. werden bei diesen besprochen.

Darst. 1. Aus den Alkylhaliden mit Kaliumacetat, z. B.



aus den erhaltenen Acetaten machen Basen die Glykole frei; z. B.



2. Aus den Alkylhaliden durch Kochen mit W. oder schwachen Basen (z. B. PbO), welche die entstehende Halogensäure binden, wodurch die Reaktion beschleunigt wird, z. B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

3. Durch vorsichtige Oxydation der Alkylene (Olefine, C_nH_{2n}) bei Gegenwart von W., z. B. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

4. Durch Einw. von H_2O_2 auf Alkylene, z. B. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

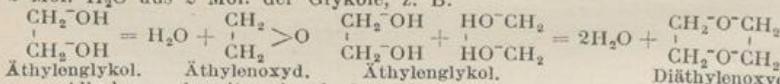
Äthylenglykol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ oder $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, Äthylenalkohol, *Darst.* u. Verhalten bei der Oxydation S. 413, siedet bei 198° , u. findet als Tegoglykol statt Glycerin Anw. Der intraradikale H ist wie bei allen Alkoholen substituierbar, z. B. $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$ Trimethylammoniumhydroxyd-äthylenglykol, Muscarin (s. Ammoniumbasen).

Propylenglykole, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, Propylenalkohole, kennt man $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, α -Propylenglykol, der bei 188° siedet u. dessen Jodid als Alival med. Anw. findet, sowie β -Propylenglykol $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, Trimethylenglykol, der bei 216° siedet u. bei der Spaltpilzgärung des Glycerins neben Butylalkohol entsteht.

Tetramethyläthylenglykol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, Pinakon, *Darst.* S. 398, bildet kristallin. Massen, die sich mit verd. H_2SO_4 zu dem Keton Pinakolin, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, umlagern.

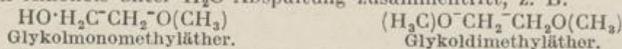
2. Äther zweiwert. Alkohole.

Wie bei zweiwert. Metallbasen kann bei Glykolen schon H_2O -Abspaltung aus einem Mol. erfolgen u. innere Anhydride mit ringförmiger Struktur entstehen, die Glykolanhydride oder Alkylenoxyde heißen. Auch können sich zykl. Äther oder Dialkylenoxyde bilden, unter Abspaltung von 2 Mol. H_2O aus 2 Mol. der Glykole, z. B.

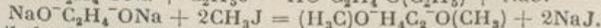
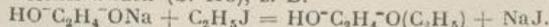


Alkylenoxyde mit mehr als drei Ringatomen sind beständig u. verhalten sich wie gesätt. Verb., während die anderen sich mit H_2O , NH_3 , Säuren usw. unter Aufspaltung des Rings zu gesätt. Verb. vereinigen, z. B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{HCl} = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ (Chloräthylalkohol); $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NH}_3 = \text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ (Aminoäthylalkohol); $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$ Glykolmonoacetat.

Alkoholäther, den Äthern einwertiger Alkohole entspr. konstituiert (S. 365), entstehen, wenn eine Mol. eines Glykols mit 1 oder 2 Mol. eines einwertigen Alkohols unter H_2O -Abspaltung zusammentritt, z. B.



Glykole lösen Na zu Natriumglykolaten oder Dinatriumglykolaten, kristallin. Verb., welche mit Alkylhaliden die Alkoholate u. Acetate genannten Äther bilden (S. 413), z. B.



Methylendimethyläther, $(\text{H}_3\text{C})\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}(\text{CH}_3)$, Methylal, ein Äther des hypothet. Methylenglykols $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, *Darst.* S. 395, findet med. Anw. u. als Extraktionsmittel für Pflanzenriechstoffe, siedet bei 42° .

Äthylidendiäthyläther, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Acetal (S. 395,5). Äthylal,

ein Äther des hypothet. Äthylidenglykols $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})_2$, findet sich im Vorlauf des Rohspiritus, siedet bei 104° , entsteht neben Acetaldehyd bei der Oxydation von Wg., ferner durch Dest. von Natriumäthylat mit Äthylidenbromid: $\text{CH}_3\text{-CHBr}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{-ONa} = \text{CH}_3\text{-CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaBr}$.

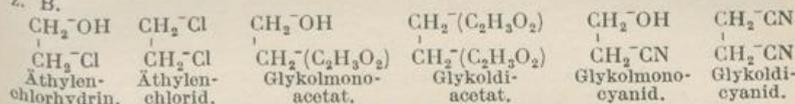
Äthylidendisulfäthyläther, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Thioacetal, Äthylidendiäthylmercaptol (S. 362,3) siedet bei 186° ; Acetondisulfäthyläther, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Acetonäthylmercaptol, ein Thioketonderivat ist der Äther des hypothet. Ketylidenthioiglykols $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SH})_2$.

Äthylenoxyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (Struktur S. 414), Äthylenäther, isomer dem Äthylidenoxyd, $\text{CH}_3\text{-CHO}$ (Acetaldehyd, S. 396), entsteht durch Abspaltung von HCl aus Äthylenchlorhydrin, $\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, mit alkoholischer Alkalilauge.

Äth. riechende, neutrale, bei 14° sied. Flüss., welche sich mit W. mischt u. damit allmählich wieder zu Äthylenglykol verbindet (s. S. 414).

3. Ester u. Estersäuren zweiwert. Alkohole.

Infolge ihrer zwei HO-Gruppen können Glykole mit Säuren zwei Esterreihen (Halbester u. Ester) bilden, entspr. den bas. u. neutralen anorg. Salzen, z. B.



Äthylenchlorhydrin, $\text{Cl}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH}$, ist Monochloräthylalkohol (S. 386,3).

Äthylenchlorid, $\text{Cl}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Cl}$, ist Dichloräthan u. wurde bei den Halogenderiv. der K.W. besprochen.

Glykolschwefelsäure, $\text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$, entsteht beim Erwärmen von Glykol mit H_2SO_4 als dicke Flüss., mit H_2O erhitzt Glykol abspaltend.

Glykolsulfat, $\text{C}_2\text{H}_4\text{=SO}_4$, ist nicht bekannt, hingegen $\text{C}_2\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{NO}_2)_2$.

4. Aldehyde u. Aldehydderivate zweiwert. Alkohole.

Glykonaldehyd, $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CHO}$, nur indirekt durch Kondens. von Form-aldehyd, CH_2O , erhaltbar, ist die einfachste Zuckerart (ein Aldosezucker s. S. 414,4) bildet reduzierende, süße Krist., lösl. in W., bei 96° schmelz.,

Aldol, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, β -Oxybutylaldehyd, leitet sich vom primär-sek. Butylenglykol ab u. entsteht durch Kondens. von Acetaldehyd (S. 394,2) als dicke, geruchlose, sich leicht polymerisierende Flüss., erhitzt unter H_2O -Austritt unges. Crotonaldehyd bildend: $2\text{CH}_3\cdot\text{CHO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-CH=CH}\cdot\text{CHO}$.

Aldol ist kein Zucker, da die O-haltigen Gruppen nicht an benachbarten C-Atomen stehen (S. 414,4).

Glyoxal, $\text{OHC}\cdot\text{CHO}$, Oxalaldehyd, (Äthandial), wird erhalten durch sehr vorsichtige Oxydation von Äthylenglykol, Äthylalkohol oder Paraldehyd, $(\text{OHC}\cdot\text{CH}_2)_3$, in farblosen, amorphen Massen als Polyglyoxal, $(\text{OHC}\cdot\text{CHO})_x$, welches erhitzt einen tiefgrünen Dampf gibt, der sich zu gelben, bei 15° schm. Prismen von Glyoxal verdichtet.

Glyoxalsäure, $\text{OHC}\cdot\text{COOH}$, Glyoxylsäure, Formylameisensäure, findet sich in Blättern u. unreifen Früchten vieler Pflanzen, in Spuren im Äthyläther u. der Essigsäure u. entsteht durch Oxydation von Glykolsäure.

Sie ist eine dicke, saure Flüss., die schwer u. nur mit 1 Mol. H_2O krist., das nicht ohne Zersetzung der Verb. wieder abspaltbar ist, weshalb man die Verb. als Dioxyessigsäure, $(\text{HO})_2\text{HC}\cdot\text{COOH}$ betrachtet. (Solche Verb. mit mehreren HO-Gruppen an einem C-Atom sind selten beständig S. 365.)

Allgemeines über Aldehydsäuren (S. 372). 1. Glyoxalsäure ist das Anfangsglied der Aldehydsäurereihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$; man kann diese Säuren als Fettsäuren betrachten, die eine Aldehydgruppe (Formylgruppe) enthalten u. dementspr. benennen, z. B. $\text{O}^-\text{HC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ als Formyllessigsäure.

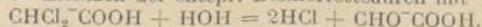
2. Als Säuren vermögen sie Salze, Ester, Amide usw. zu bilden.

3. Als Aldehyde vermögen sie ammoniakalische Silberlös. zu reduzieren, sowie mit Natriumhydrosulfit, Hydroxylamin usw. zu reagieren (S. 394).

4. Reduktion (nasz. H) führt sie in die entspr. Alkoholsäuren (Oxycarbonsäuren), Oxydation in Dicarbonsäuren (s. Oxalsäurereihe) über.

5. Darst. a. Durch vorsichtige Oxydation prim. Alkoholsäuren (S. 369).

b. Durch Erhitzen der entspr. Dichlorfettsäuren mit W., z. B.



c. Ihre Ester entstehen analog den Ketonsäureestern durch Einw. von Na auf Gemische von Alkylcarbonsäureestern mit Formicäureestern, z. B. $\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5 + \text{HCOO-C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} + \text{HCO-CH}_2\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ (s. S. 417).

5. Ketone u. Ketonderivate zweiwert. Alkohole.

Acetonalkohol, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-OH}$, Acetylcarbinol, Acetol, Brenztraubenalkohol, bei 146° sied., steht als Ketonalkohol (Ketol) den Ketosezuckern nahe; Ketonalkohole wirken, im Gegensatz zu Ketonen, reduzierend.

Methylglyoxal, $\text{CH}_3\text{-CO-CHO}$, Brenztraubenaldehyd, ein Ketonaldehyd, ist eine gelbe Flüss. Beide Verb. sind nur schwierig durch Oxydation des entspr. α -Propylenglykols darzustellen (S. 417, 2); Methylglyoxal ist anscheinend ein Zwischenprodukt der Bild. von Milchsäure u. Wg. aus Zucker.

Diacetyl, $\text{CH}_3\text{-CO-CO-CH}_3$, α -Diketobutan, gelbe Flüss. bei 88° sied., u.

Acetylaceton, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, β -Diketopentan, bei 137° sied., u.

Acetonylaceton, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, γ -Diketohexan, bei 194° sied., sind die von diskund. Alkoholen sich ableitenden Diketone.

Allgemeines über Diketone. 1. Ihre Isomeren zeigen je nach der gegenseitigen Stellung (S. 373) der Ketongruppen als α - oder 1,2-Verb. u. als β - oder als 1,3-Verb., sowie als γ - oder 1,4-Verb. usw. große Unterschiede der Eigensch.

2. α -Diketone sind gelbe Flüss., charakt. riechend, die sich beim Behandeln mit Alkallauge unter H_2O -Austritt zu cykl. Chinonen kondensieren.

β -Diketone sind farblose Flüss., in denen Alkallauge die H-Atome der CH_2 -Gruppen durch Alkalimetall (wie bei β -Ketonsäuren) ersetzt; sie werden leicht zu Pyrazol- u. Isoxazolverb. kondensiert.

γ -Diketone sind äth. riechende, farblose Flüss., die leicht zu heterozykl. Furan-, Thiophen- u. Pyrrolverb. kondensierbar sind.

3. Sie bilden Mono- u. Dioxime, Mono- u. Dihydrazone (Osazone, s. S. 394); die Dioxime der α -Diketone u. α -Dialdehyde heißen Glyoxime; Dimethylglyoxim, Diacetylglyoxim, $\text{H}_3\text{C-C(=NOH)-C(=NOH)-CH}_3$, fällt aus Salzen des Nickels eine rote Verb. desselben (Nachweis u. quant. Best.).

4. Darst. Durch Einw. von Ketonen auf Ester entstehen β -Diketone, z. B. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + \text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} + \text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, α -Diketone werden aus Oximen, γ -Diketone aus β -Ketonsäureestern erhalten.

Brenztraubensäure, $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$, Acetylameisensäure, α -Keto-propionsäure entsteht beim Erhitzen von Wein-, Trauben- oder Glycerinsäure, sowie durch Oxydation von Äthylidenmilchsäure (S. 422); sie schmilzt bei 14°, siedet bei 65°, riecht nach Essigsäure, gibt mit nasz. H Äthylidenmilchsäure, zerfällt mit verd. H_2SO_4 erhitzt in $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{-CHO}$ (Acetaldehyd).

Acetylessigsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ oder $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOH}$, Acetessigsäure, Acetoncarbonsäure, β -Ketobuttersäure, erhält man aus ihren Estern (S. 416, e) als dicke Flüss., erwärmt in $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ (Aceton) zerfallend; ihre wäss. Lös. u. ihre Salze u. Ester werden mit Ferrichlorid violett; das Ca- oder Na-Salz findet sich oft im Harn Zuckerkranker.

β -Ketonsäuren reagieren wie β -Diketonen, β -Ketonaldehyde usw. in zwei tautomeren Formen (S. 417).

Acetylpropionsäure, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Lävulinsäure, γ -Keto-valeriansäure (Darst. S. 419, c), entsteht beim Kochen vieler Kohlenhydrate mit verd. Säuren, schmilzt bei 33°; Acetylpropylaldehyd, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$, entsteht bei Einw. von Ozon auf Kautschuk.

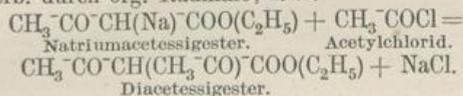
Allgemeines über Ketonsäuren. 1. Die oben betrachteten drei Säuren sind die Anfangsglieder einer der vorerwähnten Aldehydsäurereihe isomeren Ketonsäurereihe der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$; man kann diese Säuren als Fettsäuren betrachten, die ein einwert. Säureradikal enthalten u. dementspr. benennen.

2. Sie sind sowohl Säuren als Ketone; als letztere verbinden sie sich unter H_2O -Abspaltung mit Ammoniak, Hydroxylamin, Alkylhydrazinen usw.
3. Je nachdem die CO-Gruppe benachbart der COOH-Gruppe oder entfernter ist, unterscheidet man α -, β -, γ -Ketonsäuren (S. 373₁₀).
4. Nasz. H verwandelt α - u. β -Ketonsäuren in Alkoholsäuren, z. B. $CH_3COCH_2COOH + H_2 = CH_3CH(OH)CH_2COOH$ (β -Oxybuttersäure).
5. Sie kondensieren sich leicht mit cykl. Verb. zu heterozykl. Verb.; Spaltung der Ketonsäuren u. Synth. mit ihren Estern s. diese unten.
6. Darst. Durch Oxydation der entspr. sekund. Alkoholsäuren (S. 369).
- α -Ketonsäuren entstehen aus den Cyaniden der Säureradikale durch Hydrolyse (S. 401₂), z. B. $CH_3COCN + 2HOH = CH_3COCOOH + NH_3$.
- β -Ketonsäuren entstehen aus ihren Estern durch kalte Verseifung.
- γ -Ketonsäuren (z. B. Lävulinsäure) entstehen aus den β -Ketonsäuren durch Einw. von α -Halogenfettsäuren (S. 419₅).

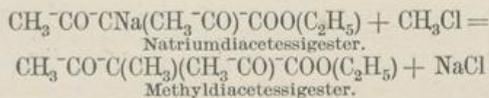
6. Betaketonsäureester.

Acetylessigsäureäthylester, $CH_3COCH_2COO(C_2H_5)$, Acetessigester, β -Ketobuttersäureäthylester (Darst. S. 419) ist eine obstähnlich riechende, neutrale, kaum in W. lösl., bei 181° sied. Flüss.; er tritt in zwei tautomeren Formen auf (S. 333), von denen die obiger Ketonformel entspr. sich mit Ferrichlorid nicht violett färbt. Alle β -Ketonsäuren sind äußerst reaktionsfähig, da sie aber im Gegensatz zu den α - und γ -Ketonsäuren unbeständig sind, so finden an Stelle der β -Ketonsäuren deren beständige Ester Anw.

Alle β -Ketonsäureester haben dementspr. große Bedeutung für die Synthese org. Verb., indem ein H-Atom der Methylengruppe in $COCH_2CO$ durch ein Natriumatom ersetzbar ist u. dieses dann bei d. Einw. org. Halogenverb. durch org. Radikale; z. B.



In so erhaltenen Verb. ist dann auch das zweite H-Atom d. Methylengruppe durch ein Natriumatom ersetzbar u. dieses gegen org. Radikale austauschbar; z. B.



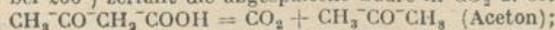
Alle β -Ketonsäureester lassen sich nicht nur in Alkohole u. Ester spalten (verseifen S. 393₂), sondern es läßt sich, im Gegensatz zu anderen Estern, noch eine tiefere Spaltung der bei der Verseifung frei gewordenen β -Ketonsäuren, entweder in CO_2 u. ein Keton, oder in zwei Mol. Fettsäuren, erreichen; auf diese Art lassen sich daher viele Säuren u. Ketone, u. zwar von gewünschter Konstit. darstellen u. ferner gestatten die Natrium- β -Ketonsäureester aus ihnen Isomere herzustellen, die entweder Derivate von Ketonen mit der Gruppe $COCH_2$, oder von unges. tert. Alkoholen mit der Gruppe $COHCH$ sind (s. unten).

Beim Stehen mit verd. kalter Alkalilauge werden β -Ketonsäureester in die betr. Alkohole u. die betr. β -Ketonsäuren (bzw. deren Alkalisalze) gespalten, z. B.

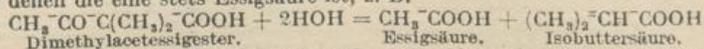


aus dem Alkalisalz wird mit H_2SO_4 die β -Keton säure freigemacht, mit Ä. ausgeschüttelt u. durch Verdunsten desselben erhalten.

Beim Kochen mit verd. Alkalilauge (oder mit verd. H_2SO_4 oder mit W. bei 200°) zerfällt die abgespaltene Säure in CO_2 u. ein Keton, z. B.



Beim Kochen mit konz. Alkalilauge (alkoh. Alkalilauge) zerfällt die abgespaltene Säure in zwei Mol. Fettsäuren (bew. in deren Alkalisalze), von denen die eine stets Essigsäure ist, z. B.



Dimethylacetessigester.

Essigsäure.

Isobuttersäure.

Allgemeines über β -Keton säureester. 1. Sie zeigen wie β -Keton säuren usw. die Erscheinung der Tautomerie (S. 416) u. reagieren bald so, als ob sie die Gruppe $COCH_2$, bald so, als ob sie die isomere Gruppe $C(OH)CH$ enthielten, z. B. Acetessigester, $CH_3COCH_2COO(C_2H_5)$, reagiert auch als isomere Oxyerotonsäureester (Oxyacrylsäureester) $CH_3C(OH)CHCOO(C_2H_5)$; es liegt ein Gemenge dieser beiden Isomeren (Tautomeren S. 332) vor, das ein Gleichgewichtssystem bildet; kühlt man nämlich die alkohol. Lös. auf etwa -80° ab, so scheidet sich die erstere Verb. ab u. dann beim Verdunsten der Mutterlauge im Vakuum die letztere Verb.

Die Entdeckung, daß gew. Glas als Katalysator die Verschiebung dieses Gleichgew. bewirkt, ermöglicht jetzt auch eine Trennung vieler tautomerer β -Keton säureester durch frakt. Dest. in Quarzgefäßen.

Man nennt β -Keton säureester mit der Gruppe $COCH_2$ Ketoverb. u. ihre Struktur Ketostruktur, solche mit der Gruppe $C(OH)CH$ Enolverb. u. ihre Struktur Enol- oder Acistruktur; ersterer Name ist gebildet nach den unges. einwert. Olefin-Alkoholen oder Alkenolen, welche ebenfalls die Gruppe $C(OH)CH$ enthalten; z. B. Äthenol, $CH(OH)CH_2$.

Während die Darst. der isomeren β -Keton säureester nur unter best. Umständen gelingt, sind aus deren Na-Verb. nach Belieben beständige Derivate mit Ketonstruktur oder mit Enolstruktur darstellbar; in ersteren ist der Substituent an das C-Atom, in letzteren an das O-Atom der charakt. Gruppe gebunden (Enolstruktur N-haltiger Verb. s. S. 333).

Läßt man nämlich z. B. auf die Lös. d. Natriumacetessigesters in Alkohol ein Säurechlorid einwirken, so erhält man Derivate von Ketostruktur, z. B. Diacetessigester, $CH_3COCH(CH_3CO)COO C_2H_5$, läßt man aber auf die Lös. d. Natriumacetessigesters in Pyridin ein Säurechlorid einwirken, so erhält man Derivate von Enolstruktur, z. B. Acetyloxycerotonsäureester, $CH_3C(O \cdot COCH_3)CHCOO C_2H_5$.

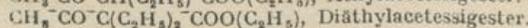
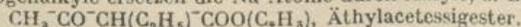
2. Die H-Atome der Methylengruppe sind außer durch Na auch direkt durch Halogene, $\equiv NOH$, $\equiv NH$ usw. ersetzbar; Aldehyde u. Ketone ersetzen beide H-Atome unter Abgabe ihrer O-Atome, z. B. $CH_3COCH(CH_3)COO(C_2H_5)$ Äthylidenacetessigester; alle diese Derivate sind der Keto- oder Säurespaltung fähig.

3. Als Ketone geben sie unter Abspaltung ihres O-Atoms mit Ammoniak, Hydrazin, Hydroxylamin usw. (S. 397) die entspr. Derivate, z. B. $CH_3COCH_2COO(C_2H_5) + NH_3 = H_2O + CH_3C(NH)CH_2COO(C_2H_5)$ (Iminoacetessigester, dem β -Aminocerotonsäureester, $CH_3C(NH_2)CHCOO(C_2H_5)$ tautomer), welche meist leicht in heterozykl. Verb. der Pyridin-, Chinolin- u. Pyrazolgruppe übergehen.

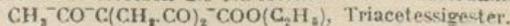
4. Nasz. H führt sie in β -Oxysäuren über, z. B. $CH_3COCH_2COO(C_2H_5) + HOH + H_2 = C_2H_5OH + CH_3CH(OH)CH_2COOH$ (β -Oxybuttersäure).

5. Von den mit beiden Natriumverb. ausführbaren Synthesen sind folgende die wichtigsten; aus den erhaltenen Derivaten lassen sich dann durch Spaltung mit Alkalilauge zahlreiche Ketone oder Säuren darstellen.

a. Halogenalkyle ersetzen die Na-Atome durch Alkyle, z. B.

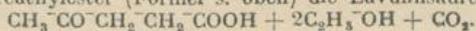


b. Säurehalide ersetzen die Na-Atome durch Säureradikale, z. B.

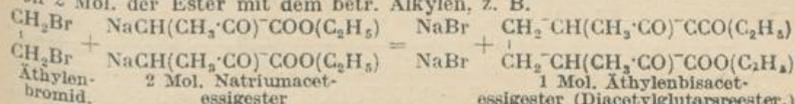


c. Halogenester geben Ester zwei- u. dreibasischer Säuren, z. B.
 $\text{CH}_3\text{CO}^-\text{CHNa}^+\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{Cl}^-\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5 = \text{NaCl} +$
 $\text{CH}_3\text{CO}^-\text{CH}(\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5$ (Acetylbernsteinsäureäthylester).

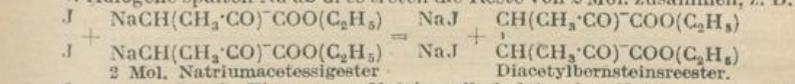
Verwendet man, wie vorstehend, α -Halogenfettsäureester, so erhält man aus den Produkten bei der Säurespaltung γ -Ketonsäuren, z. B. aus Acetylbernsteinsäureäthylester (Formel s. oben) die Lävulinsäure:



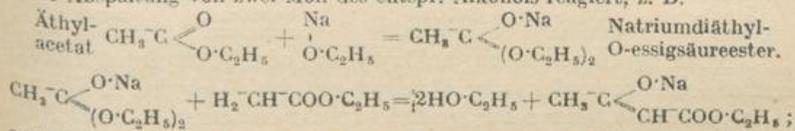
d. Alkylenhalide verknüpfen unter Bild. von Natriumhalid, die Reste von 2 Mol. der Ester mit dem betr. Alkylen, z. B.



e. Halogene spalten Na ab u. es treten die Reste von 2 Mol. zusammen, z. B.



6. Darst. Durch Einw. von Natriumalkoholat oder Natriumamid auf einen Säureester entsteht ein Derivat einer hypothet. Orthosäure mit der Gruppe $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2$ (S. 393, 5), welches mit einer zweiten Mol. des Säureesters unter Abspaltung von zwei Mol. des entspr. Alkohols reagiert, z. B.



auch durch einfaches Lösen von Na in Fettsäureestern erhält man β -Ketonsäureester; dies beruht darauf, daß der in Estern noch stets vorhandene entspr. Alkohol (S. 109) in Natriumalkoholat übergeht.

Die so erhaltenen Natriumketonsäureester spalten mit verd. Säuren die betr. tautomeren β -Ketonsäureester ab, aus welchem dann durch vorsichtige Verseifung die freien β -Ketonsäuren erhalten werden (S. 417, 4).

7. Einbas. Säuren zweiwert. Alkohole.

	Allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$.	
Kohlensäure	CH_2O_3 .	Oxybuttersäuren $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$.
Glykolsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$.	Oxyvaleriansäuren $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$.
Milchsäuren	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.	Oxycaprönsäuren $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ usw.

Vork. u. Benennung. Diese einbas. u. zweiwertigen Säuren der Glykole (S. 369 u. 413) bezeichnet man als Säuren der Milchsäurereihe oder als Oxyfettsäuren, da sie ein O-Atom mehr enthalten wie Fettsäuren, z. B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ Oxyessigsäure statt Glykolsäure; sie heißen auch Alkanoxymonocarbonsäuren u. dementspr. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ Methanoxymonocarbonsäure; entspr. ihre Konstit. sind sie Alkoholsäuren u. werden bei der internat. Benennung als Alkanolsäuren betrachtet, dementspr. heißt CH_2OHCOOH Äthanolsäure als substit. Äthan.

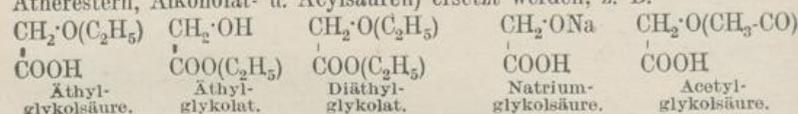
Isomeren. Die Zahl derselben ist größer wie bei Fettsäuren; je nachdem sich die HO-Gruppe der COOH-Gruppe benachbart oder entfernter befindet, unterscheidet man α -, β -, γ -, δ -, usw.-substit. Säuren (S. 373), jedoch wird auch ihren Trivialnamen die Bezeichnung als Alkylen- u. Alkyliidenverb. (nicht verwirrend als Äthylen- u. Äthylidenverb. S. 364) vorgesetzt.

Die zweiwert. Radikale dieser Säuren, d. h. die mit den beiden HO-Gruppen verbundenen Komplexe, enden auf -yl, z. B. CH_2CO^- Glykolyl; isomere Verb. dieser Radikale werden ebenfalls mit α -, β -, γ - usw.,

nach der gegenseit. Stellung der Substituenten, benannt, z. B. $\text{CH}_3\text{CHClCOCl}$ α -Lactylchlorid, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ β -Lactylchlorid; einwert. Säureradikale wie CH_2OHCO^- enden auf -ylo, z. B. $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CO}^-$ Lactylo (S. 424).

Eigensch. Kohlensäure ist frei nicht bekannt, die übrigen Säuren sind farblos u. kristallisierbar, in W. leichter, in Ä. schwerer lösl. als die entspr. Fettsäuren, unzersetzt nur im Vakuum destillierbar; oxydiert geben sie Säuren der Oxalsäurereihe (S. 413).

Entspr. ihrer Struktur als Alkohole u. als Säuren ist der H der COOH-Gruppe leicht durch Metalle, bzw. K.W.-Radikale ersetzbar, wobei Salze, bzw. Ester entstehen, z. B. $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{COOK}$, bzw. $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)$; in dem Hydroxyl der Alkoholgruppe kann wie in wahren Alkoholen das H-Atom der HO-Gruppe ohne Änderung des Säurecharakters durch Alkalimetalle, K.W.-Radikale oder Säureradikale (unter Bild. Äthersäuren, Estern, Ätherestern, Alkoholat- u. Acylsäuren) ersetzt werden, z. B.



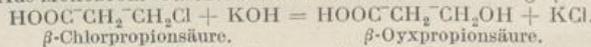
Nitrile der Oxyfettsäuren (die Oxycyanide oder Cyanhydrine (S. 395,6) sind die Additionsprodukte der Blausäure mit den Aldehyden u. Ketonen einw. Alkohole u. dienen zur Synthese der Oxyfettsäuren (s. unten).

Oxyfettsäuren können versch. Arten von Anhydriden bilden, je nach der gegenseitigen Stellung der HO- u. COOH-Gruppen, oder je nachdem an der H_2O -Abspaltung eine oder zwei Mol. der Säuren beteiligt sind; die wahren Säureanhydride, z. B. Glykolsäureanhydrid, $\text{CH}_2\text{OHCO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, sind nicht bekannt (S. 369), die γ - u. δ -Oxyfettsäuren bilden durch H_2O -Abspaltung aus einer Mol. innere cykl. Anhydride (innere Ester), welche Lactone heißen (s. Anhydride der Oxyfettsäuren, S. 422,7).

Darst. von Oxyfettsäuren mit Alkylenstruktur:

a. Durch gemäßigte Oxydation der diprimären Glykole mit verd. Salpetersäure oder durch O bei Gegenwart von Platinschwarz (S. 323).

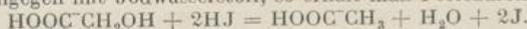
b. Aus Monobrom- od. Monochlorfettsäuren m. Alkalilauge (S. 408,3), z. B.



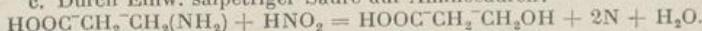
β -Chlorpropionsäure.

β -Oxypropionsäure.

Umgekehrt geben Oxyfettsäuren wieder gebromte Fettsäuren, wenn man sie mit HBr erhitzt (wie Äthylalkohol mit HBr Äthylbromid, S. 386,4): erhitzt man hingegen mit Jodwasserstoff, so erhält man Fettsäuren (S. 402,5):



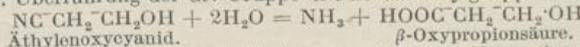
c. Durch Einw. salpetriger Säure auf Aminosäuren:



β -Aminopropionsäure.

β -Oxypropionsäure.

d. Aus den Glykolchlorhydrinen durch deren Überführung in Cyanide u. Überführung der CN-Gruppe in eine Carboxylgruppe durch Verseifung, z. B.



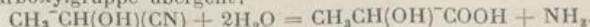
Äthylidenoxycyanid.

β -Oxypropionsäure.

Darst. von Oxyfettsäuren mit Alkyliidenstruktur:

a. Durch gemäßigte Oxydation der primär-sekundären Glykole.

b. Durch Einw. von Cyanwasserstoff (HCN) auf Aldehyde entstehen Oxycyanide (Aldocyanhydrine, S. 395,6), deren Cyangruppe durch Verseifung in die Carboxylgruppe übergeht:

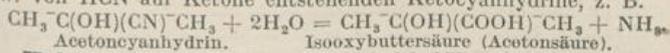


Äthylidenoxycyanid.

Alkyliidenmilchsäure.

c. Durch Einw. von nasz. H auf Ketonensäuren (s. S. 417,4).

Darst. von Isooxyfettsäuren erfolgt durch Verseifung der durch Einw. von HCN auf Ketone entstehenden Ketocyanhydrine, z. B.



Acetocyanhydrin. Isooxybuttersäure (Acetonsäure).

Kohlensäure, CH_2O_3 oder HO-CO OH (S. 231), Oxyameisensäure, wurde schon in der anorgan. Chemie betrachtet; sie ist nur in wäss. Lös., in ihren Salzen u. Estern u. in vielen organ. Derivaten bekannt.

Sie zeigt wegen ihrer sym. Struktur, im Gegensatz zu den anderen Oxyfettsäuren, keine Verschiedenheit im Verhalten der beiden HO-Gruppen u. ist daher eine schwache zweibas. Säure, so den Übergang von einbas. Oxyfettsäuren zu den zweibas. Säuren der Oxalsäurereihe bildend.

Wie in anderen Säuren sind ihre HO-Gruppen durch Halogene, NH_2 -Gruppen usw., ihre O-Atome durch S-Atome ersetzbar (S. 368).

Von Estern sind nur die neutralen beständig; man erhält sie aus Alkyljodiden mit Silbercarbonat, z. B. $2\text{CH}_3\text{J} + \text{Ag}_2\text{CO}_3 = 2\text{AgJ} + (\text{CH}_3)_2\text{CO}_3$ oder aus den Chlorkohlensäureestern mit Alkoholen (S. 423), als äth. riechende Flüss., unl. in W., mit NH_3 Carbamidsäureester (S. 433) bildend.

Außerdem kennt man neutrale Ester (aber keine Salze) der hypothet. Orthokohlensäure, $\text{C}(\text{OH})_4$, z. B. $\text{C}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_4$ (S. 393).

Glykolsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ oder $\text{CH}_2\text{OH}\text{COOH}$, Oxyessigsäure, Äthanol-säure, in unreifen Weintrauben u. Blättern des wilden Weins, schmilzt bei 80° ; HNO_3 oxydiert sie zu Oxalsäure, H_2O_2 zu Glyoxalsäure; Jod- u. Bromderivate des glykolsauren Calciums finden als Calciril med. Anw.

Alkylidenmilchsäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, α -Oxypropionsäure, hat ein asym. C-Atom u. tritt daher in 3 stereoisomeren Modif. auf, nämlich racemisch, rechts- u. linksdrehend (S. 335), welche nur in einigen ihrer Salze versch. Eigensch. haben.

1. Racemische oder inaktive Milchsäure, Gärungsmilchsäure.

Vork. Frei in vielen sauer gewordenen, Kohlenhydrate enthaltenden Stoffen, z. B. im Sauerkraut, saurer Milch, sauren Gurken, Runkelrübensaft, in der Gerberlohe; ferner im Leichenblut, pathol. oft im Magen- u. Darminhalt.

Bild. 1. Sie entsteht durch Einw. von Basen auf Trauben- u. Milchsäure, durch Milchsäurebakterien auf Stärke u. Zuckerarten (Prozeß S. 406).

2. Durch Oxydation des Propylenglykols, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, sowie durch Einw. von HCl auf Acetaldehyd + Blausäure (S. 420,b).

3. Aus Brenztraubensäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, durch Einw. von nasz. H.

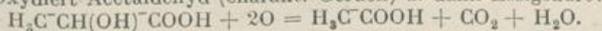
Darst. 1. Im großen durch Gärung von Stärke u. Zuckerarten nach der bei Buttersäure angegebenen Methode (S. 406,₂). Das dabei gebildete Calciumlactat wird durch Zinkchlorid in gut kristallisierendes Zinklactat verwandelt, dieses durch H_2S zersetzt, die vom Schwefelzink abfiltrierte Flüss. auf dem Wasserbade abgedampft u. im Vakuum wiederholt destilliert.

Eigensch. Geruchlos, bei 188° schm., lösl. in W., Wg., Ä., an feuchter Luft zerfließend. *Acid. lacticum, spez. Gew. 1,21 enthält auch etwa 15 Proz. Lactylmilchsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Struktur analog der Glykologlykolsre. S. 423.

Bei gemäßigter Oxydation gibt sie Brenztraubensäure:



stärker oxydiert Acetaldehyd (charakt. Geruch) u. dann Essigsäure:



Bei der Reduktion mit HJ gibt sie Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (s. S. 402,₅); mit H_2SO_4 erhitzt zerfällt sie in Acetaldehyd u. Ameisensäure; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{CH}_2\text{O}_2$, bzw. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Sie ist in d- u. l-Milchsäure spaltbar durch frakt. Krist. ihres Strychnin-salzes; der Bacillus Acidi laevolactici spaltet aus ihr l-Milchsäure ab, da er

die d-Milchsäure verbraucht (S. 339): der Pilz *Penicillium glaucum* spaltet d-Milchsäure ab, indem er die l-Milchsäure verzehrt.

Milchsaure Salze heißen Lactate. Zinklactat, $Zn(C_2H_3O_2)_2$, krist. mit 3 Mol. H_2O , das in Wg. unl. Calciumlactat, $Ca(C_2H_3O_2)_2$ krist. mit 5 Mol. H_2O (Unterschiede von den optisch aktiven Milchsäuren).

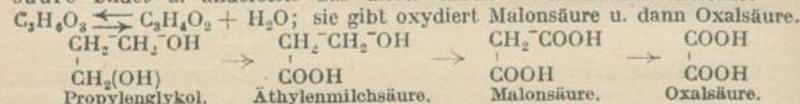
Ferrolactat, $Fe(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$. *Ferrum lacticum u. Calciumnatriumlactat (Calcan) finden med. Anw.; die wäss. konz. Lös. von Calciumlactat dient als Perkaglycerin, die von Natriumlactat als Perglycerin als Ersatz des Glycerins.

2. Rechtsmilchsäure, Fleischmilchsäure, Paramilchsäure, entsteht nebst Linksmilchsäure durch Spaltung der razem. Milchsäure u. findet sich im Darminhalt, Blut, in der Galle u. im Muskelsafte als Alkalisalz; bei angestrenzter Arbeit u. nach Eintritt der Muskelstarre entwickelt sich freie d-Milchsäure, so daß der Muskel sauer reagiert; pathologisch findet sie sich im Harn, Schweiß usw.

3. Linksmilchsäure, in den Kulturen der Cholera- u. Typhusbazillen, wird aus razem. Milchsäure abgespalten (S. 421).

d- u. l-Milchsäure bilden Zinksalze mit 2 Mol. H_2O , Calciumsalze mit 4 Mol. H_2O ; letztere lösen sich in Wg. (s. oben).

Alkylenmilchsäure, $CH_2(OH)CH_2COOH$, β -Oxypropionsäure, Hydracrylsäure, nach S. 420 erhalten, als dicke Flüss., welche erhitzt Acrylsäure bildet u. andererseits aus dieser durch W.-Aufnahme entsteht:



Ihr in W. lösl. Zinksalz krist. mit $4H_2O$, ihr in Wg. unl. Calciumsalz mit $2H_2O$ (Unterschiede von den Äthylidenmilchsäuren).

Oxybuttersäuren, $C_4H_7O_3$, sind fünf Strukturisomere bekannt, von denen drei noch Stereoisomere bilden. β -Oxybuttersäure eine dicke Flüss. kommt als l-Modif. pathologisch im Blut u. Harn vor.

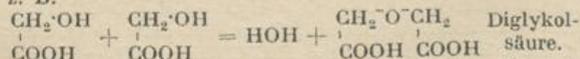
Oxycaprinsäuren, $C_8H_{15}O_3$, sind, außer den Stereoisomeren, neun Strukturisomere möglich. Die l-Modif. der α -Isooxycaprinsäure (Leucinsäure, S. 410), bei 73° schm., entsteht durch Einw. von HNO_3 auf Leucin.

8. Anhydride der Oxyfettsäuren.

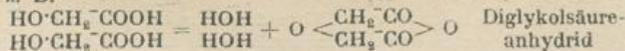
Wie S. 420 erwähnt können Oxyfettsäuren versch. Arten von Anhydriden bilden; die γ - u. δ -Oxyfettsäuren bilden deshalb leicht innere Anhydride, da bei C-reichen Verb. die Annäherung der endständigen C-Atome der Mol. immer größer wird u. dementspr. auch die Annäherung der an diesen vorhandenen HO- u. COOH-Gruppen, wie Figur S. 338 zeigt.

Wahre Säureanhydride von analoger Struktur wie Fettsäureanhydride sind nicht bekannt (s. S. 369 u. S. 420), u. auch die nacherwähnten versch. Arten von Anhydriden sind noch nicht von allen Oxyfettsäuren dargestellt; häufig tritt Anhydridbild. schon beim Erhitzen der betr. Säuren ein, manche werden nur indirekt, bzw. synth. erhalten.

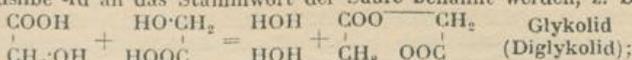
α -Oxyfettsäuren geben durch Austritt von 1 Mol. H_2O , gebildet aus beiden Alkoholhydroxyden zweier Säuremol., die Alkoholanhydride (Äthersäuren), z. B.



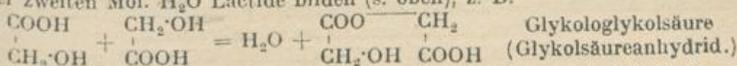
Durch Austritt von 2 Mol. H_2O , gebildet aus beiden Alkoholhydroxyden u. beiden Carboxylgruppen zweier Säuremol., entstehen zykl. Disäureanhydride, z. B.



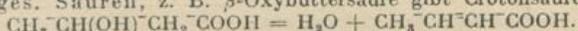
oder es entstehen cykl. Doppellester, die Lactide, welche durch Anfügen der Endsilbe -id an das Stammwort der Säure benannt werden, z. B.



durch Austritt von 1 Mol. H₂O gebildet aus einem Alkoholhydroxyd u. einer Carboxylgruppe zweier Mol., entstehen saure, einfache Ester, fälschlich auch Säureanhydride genannt, welche erhitzt unter Abspaltung von einer zweiten Mol. H₂O Lactide bilden (s. oben), z. B.



β-Oxyfettsäuren geben erhitzt, durch Austritt von 1 Mol. H₂O, gebildet aus dem Alkoholhydroxyd u. einem H-Atom der K. W.-Gruppe einer Mol., unges. Säuren, z. B. β-Oxybuttersäure gibt Crotonsäure:



γ- u. δ-Oxyfettsäuren geben schon bei Abscheidung aus ihren Salzen durch Säuren unter Austritt von 1 Mol. H₂O (gebildet aus dem Alkoholhydroxyd u. der Carboxylgruppe einer Mol.) innere cykl. Ester, die Lactone, deren Namen auch durch Anfügen von -olid an den Namen der Stamm-K.W. gebildet wird, z. B.



Butyrolacton,

Butanolid;

Lactone sind im Gegensatz zu anderen Säureanhydriden chem. sehr indifferent; sie lösen sich in Basen zu Salzen der entspr. γ- u. δ-Säuren; Darst. aus Halogensäuren s. S. 408,3.

9. Halogen-, Schwefel- u. Ammoniakderivate der Oxyfettsäuren.

Chlorkohlensäure, HO⁻CO⁻Cl, Monochlorameisensäure, ist nur in ihren Estern bekannt, die aus COCl₂ mit Alkoholen entstehen, z. B. COCl₂ + C₂H₅OH = HCl + C₂H₅O⁻CO⁻Cl, Chlorkohlensäureäthylester, bei 93° sied., stechend riechend. Diese Ester verhalten sich wie Säurechloride u. dienen daher zur Einführung der Gruppe RO⁻CO⁻ in organ. Verb. (R = K.W.-Radikal).

Dichlorkohlensäure, Cl⁻CO⁻Cl, bei 8° sied., ist Kohlenoxychlorid S. 230.

Monosulfokohlensäure, CH₂O₂S, ist nur in ihren neutralen Salzen u. Estern bekannt, welche sich von der sym. Säure HO⁻CS⁻OH u. der unsym. Säure HS⁻CO⁻OH ableiten; Kohlenoxysulfid gibt mit Kaliumäthylat unsym. Äthylmonosulfocarbonat: COS + C₂H₅OK = KS⁻CO⁻O⁻C₂H₅.

Disulfokohlensäure, CH₂OS₂, ist nur in Salzen u. Estern der sym. Säure HS⁻CO⁻SH u. der unsym. Säure HS⁻CS⁻OH bekannt.

Sym. Disulfokohlensäure bildet nur neutrale Salze, z. B. CS₂ + 2KOH = HOH + KS⁻CO⁻SK, Kaliumdisulfocarbonat, u. neutrale Ester, z. B. C₂H₅S⁻CO⁻S⁻C₂H₅, sym. Disulfokohlensäureäthylester, bei 195° sied.

Unsym. Disulfokohlensäure bildet auch saure Salze sowie prim. Ester, z. B. HS⁻CS⁻O⁻C₂H₅, die sog.

Xanthogensäuren; man erhält sie aus ihren gelben Salzen (xanthos gelb) durch verd. H₂SO₄ als nach Knoblauch riechende, in W. unl. Flüss.

Äthylxanthogensäures Kalium, KS⁻CS⁻OC₂H₅, setzt sich beim Vermischen von CS₂ mit Kaliumäthylat (alkoholischer Kalilauge) in gelben Nadeln ab: CS₂ + C₂H₅OK = KS⁻CS⁻OC₂H₅; mit verd. H₂SO₄ scheidet es Äthylxanthogensäure als ölige Flüss. ab. Es dient zum Vertilgen der Reblaus u. gemischt mit C u. KNO₃ als Sprengpulver (Xanthat).

Trisulfokohlensäure, CH₂S₃, oder HS⁻CS⁻SH, frei bekannt (S. 232) bildet nur neutrale Ester, aus Kaliumsulfocarbonat mit Alkyljodiden darstellbar, z. B. K₂CS₃ + 2C₂H₅J = 2KJ + (C₂H₅)₂CS₃ Trisulfokohlensäureäthylester.

Ammoniakderivate der Kohlensäure werden wegen ihrer großen Anzahl in einem besonderen Kapitel betrachtet (S. 433).

Aminoäthylenmilchsäure, CH₂(OH)CH(NH₂)COOH, α-Amino-β-oxy-Propionsäure, Serin, ist ein Spalling der Eiweißstoffe, z. B. durch Er-

hitzen von Seidenleim mit verd. H_2SO_4 , u. bildet opt. inakt. süße Krist., in d. u. l-Serin spaltbar, bei 246° schm.

Cystein, $CH_2(SH)CH(NH_2)COOH$, α -Amino- β -thioalkylenmilchsäure, Thioserin, tritt als d-, l-, r-Modif. auf; die l-Modif. ist Spaltling der Eiweißstoffe, entstanden aus deren Cystin, u. wird erhalten durch Reduktion von Cystin mit $Sn + HCl$; in alkal. Lös. geht es wieder in Cystin über; es schmilzt bei 140° u. gibt oxydiert Cysteinsäure, die erhitzt Taurin bildet: $CH_2(SO_3H)CH(NH_2)COOH = CO_2 + CH_2(SO_3H)CH(NH_2)$; Cystein u. Cystin mit Alkalilauge + Bleiacetatlös. gekocht, geben Fällung von braunem PbS; Cysteinmercurichlorid findet med. Anw. als Cystinol.

Cystin, $HOOCCH(NH_2)CH_2SCH_2CH(NH_2)COOH$, Dicystein. Die l-Modif. findet sich als Blasen- u. Nierenstein beim Menschen, häufiger beim Hunde, in kleiner Menge im Menschenharn u. ist ein Spaltling der Eiweißstoffe, namentlich der Haare u. anderer Epidermoidalgebilde; der Schwefel der Eiweißstoffe scheint in diesen als Cystin vorhanden zu sein. Es bildet in W., Wg., Ä. unl. Krist., leichtl. in Basen, bei 258° unter Zersetzung schm.; Cysteinlös. wird mit Ferrichloridlös. vorübergehend tiefblau.

10. Zweibas. Säuren zweiwert. Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_4$.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	Azelainsäure	$C_9H_{16}O_4$
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$
Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$	Brassylsäure	$C_{15}H_{24}O_4$
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	Roccellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$
Pimilinsäure	$C_7H_{12}O_4$	Japansäure	$C_{22}H_{42}O_4$

Benennung. Diese zweiwert. u. zweibas. Säuren der Glykole (S. 413 u. S. 420) heißen Säuren der Oxalsäurereihe oder Paraffindicarbonsäuren (Alkandicarbonsäuren) oder nach der internationalen Benennung Alkandisäuren; die Radikalbenennung Alkylendicarbonsäuren ist irreführend, da das Endwort -carbonsäure bei frei vorkommenden K.W.-Radikalen Substitution derselben bedeutet (S. 363).

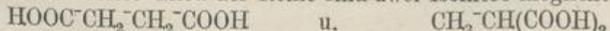
Dementspr. werden auch die einzelnen Säuren neben ihren Trivialnamen benannt, z. B. Malonsäure, $HOOCCH_2COOH$, als Methandicarbonsäure, bzw. Propandisäure (S. 374).

Als ihre Radikale bezeichnet man die mit den beiden Hydroxylgruppen verbundenen Atomgruppen, welche die Endsilbe -yl an den Wortstamm erhalten, z. B. OC^CO -Oxalyl, OC^CH_2CO -Malonyl usw.; ihre einwert. Radikale mit noch einer Carboxylgruppe enden auf -oyl, z. B. $HOOC^CO$ -Oxaloyl, $HOOC^CH_2CO$ -Malonoyl.

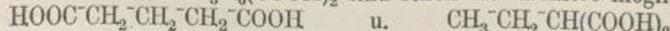
Vork. Oxal-, Malon- u. Bernsteinsäure finden sich in der Natur, ebenso Oxy- u. Ammoniakderivate der Bernsteinsäure u. Brenzweinsäure; die C-reichen Säuren entstehen namentlich bei der Oxydation von Fetten, Kohlenhydraten, Kork usw.

Isomerien. Dieselben u. ihre Benennungen entsprechen denen der Glykole; manche Isomere führen vor ihren Trivialnamen zur Unterscheidung das Wort Alkylen- oder Alkyliden- (s. Milchsäure S. 421).

Für das dritte Glied der Reihe sind zwei Isomere möglich:



Alkylenbernsteinsäure, Alkylidenbernstein- oder Methylmalonsäure.
für das vierte Glied $C_5H_8(COOH)_2$ sind schon vier Isomere möglich:



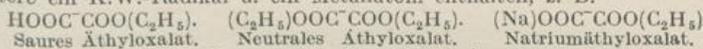
Normalbrenzweinsäure, Glutarsäure, Alkylidenbrenzweinsäure, Äthylmalonsäure.

$\text{H}_3\text{C}^-(\text{COOH})_2-\text{CH}_3$ u. $\text{CH}_2^--\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2^--\text{COOH}$
 Isobrenzweinsäure, Dimethylmalonsäure, Äthylenmethylbernsteinsäure, gew. Brenzweinsäure.
 für das fünfte Glied $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ sind neun Isomere möglich u. bekannt.

Isomere, welche beide COOH-Gruppen an einem C-Atom enthalten, kann man als substit. Malonsäuren benennen (S. 424) u. nennt ihre Struktur auch Malonsäurestruktur.

Eigensch. Sie bilden Krist. u. sind von der Bernsteinsäure an nur im Vakuum unzersetzt flüchtig, von der Korksäure an sind sie fast unl. in W.

Da sie zwei Hydroxylgruppen enthalten, sind sie zweiwertig, u. da sie zwei Carboxylgruppen enthalten, zweibasisch; sie bilden also neutrale u. saure Salze oder Ester, bzw. Estersalze, welche letztere ein K.W.-Radikal u. ein Metallatom enthalten, z. B.



Saures Äthyloxalat. Neutrales Äthyloxalat. Natriumäthyloxalat.

Zersetzt man ihre Kaliumsalze durch den galvanischen Strom, so erhält man Alkylene, z. B. $\text{KOOC}^-\text{C}_2\text{H}_4^-\text{COOK} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{COO} + 2\text{K}$, bei Estersalzen die höheren Säuren, bzw. Ester der Reihe, z. B. $2(\text{Na})\text{OOC}^-\text{CH}_2^--\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)^- = 2\text{Na} + 2\text{COO} + (\text{CH}_2^--\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5)_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)^+\text{OOC}^-\text{CH}_2^--\text{CH}_2^--\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)^-$.

Mit Alkalihydroxyd erhitzt geben sie ges. K.W., z. B. (Korksäure) $\text{HOOC}^-\text{C}_6\text{H}_{12}^--\text{COOH} = 2\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}$ (Hexan; Konstitutionsbeweis).

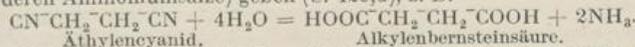
Halogendicarbonensäuren, durch Einw. von Halogenen entstehend, sind wichtig für Synthesen (s. Weinsäure), z. B. $\text{HOOC}^-\text{CHBr}^--\text{COOH}$.

Anhydride, die aus zwei Säuremol. durch H_2O -Austritt entstehen, sind bei mehrbas. Säuren nicht bekannt; innere Anhydride bilden nur die Äthylenbernsteinsäure u. -brenzweinsäure; sind beide COOH-Gruppen an ein C-Atom gebunden (Malonsäurestruktur), so erfolgt beim Erhitzen (auch bei Oxalsäure) CO_2 -Abspaltung unter Bild. von Fettsäuren, z. B. (Malonsäure) $\text{HOOC}^-\text{CH}_2^--\text{COOH} = \text{CO}_2 + \text{CH}_3^--\text{COOH}$ (Essigsäure).

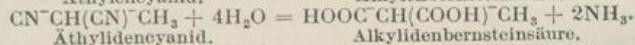
C-reichere Säuren von Äthylenstruktur (besser die betr. Ca-Salze) geben unter Abspaltung von H_2O u. CO_2 oft zykl. Ketone.

Darst. 1. Durch Oxydation der diprimären Glykole, deren Alkoholsäuren (der Oxyfettsäuren), Aldehyde u. Aldehydsäuren; bei diesen Verb. von 4 C-Atomen an entstehen Säuren von Äthylenstruktur (S. 364); ferner entstehen sie bei Oxydation der Säuren der Fettsäure- u. Ölsäurereihe u. deren Estern (den Fetten usw.) mit HNO_3 .

2. Erhitzt man Halogenalkylene mit Kaliumcyanid, so erhält man Äthylen- cyanide, welche beim Kochen mit Säuren oder Alkalilauge die betr. Säuren (bzw. deren Ammoniumsalze) geben (S. 420, d), z. B.

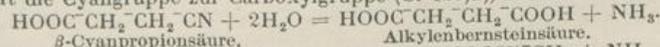


Äthylencyanid. Äthylenbernsteinsäure.

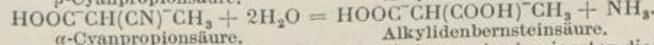


Äthylidencyanid. Äthylidenbernsteinsäure.

3. Man führt die Monohalogenfettsäuren in die Cyanfettsäuren über u. verseift die Cyangruppe zur Carboxylgruppe (S. 420, d), z. B.



β -Cyanpropionsäure. Äthylenbernsteinsäure.



α -Cyanpropionsäure. Äthylidenbernsteinsäure.

4. Aus Malonsäureäthylester entstehen (wie aus Acetessigester die Homologen der Essigsäure) die homologen Säuren von Äthylidenstruktur (S. 364).

5. *Darst.* C-reicherer zweiwert. Säuren aus C-ärmeren durch Elektrolyse der Estersalze s. oben.

Oxalsäure, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ oder HOOC^-COOH , Acidum oxalicum, Klee- oder Zuckersäure des Handels. *Vork.* Als saures Kaliumsalz, C_2HKO_4 , gelöst oder in Krist., namentlich in Rumex- u. Oxalisarten, aus deren Saften sie zuerst dargestellt wurde, als Calciumsalz in Krist. in den meisten Pflanzen, häufig im Harn (gelöst durch saure Alkaliphosphate oder

Alkalioxalate), als Harnsediment, in Raupenexkrementen, als Blasenstein (Maulbeerstein).

Bild. 1. Durch Leiten von CO_2 über geschmolzenes Natrium entsteht Natriumoxalat: $2\text{CO}_2 + 2\text{Na} = \text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$, aus dem anorg. Säuren Oxalsäure frei machen, die durch Abdampfen der Lös. erhalten wird.

2. Aus Fetten, Kohlenhydraten (Zucker, Stärke, Cellulose) u. vielen anderen org. Stoffen durch Oxydation mit HNO_3 ; beim Schmelzen mit Ätzalkalien geben diese Verb. Alkalioxalat (s. unten).

3. Durch starke Oxydation von Äthylalkohol u. durch Verseifung von Oxalonitril (Dicyan): $\text{NC}\equiv\text{CN} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HOOC}\cdot\text{COOH} + 2\text{NH}_3$.

Darst. 1. Durch Erhitzen von nach S. 402,1 im großen hergestellten Alkaliformicat auf etwa 280° , z. B. $2\text{H}\cdot\text{COONa} = \text{NaOOC}\cdot\text{COONa} + 2\text{H}$.

2. Durch Schmelzen von Sägemehl (Zellulose, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) mit Alkali-hydroxyd bei etwa 280° (S. 352), wobei als Zwischenprodukt Alkaliformicat entsteht: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 6\text{NaOH} + \text{HOH} = 6\text{H}\cdot\text{COONa} + 12\text{H}$.

Die Schmelzen werden in W. gelöst, die Lös. mit Calciumhydroxyd gemischt u. das sich abscheidende Calciumoxalat mit H_2SO_4 versetzt, wodurch man unl. Calciumsulfat u. wäss. Oxalsäurelös. erhält.

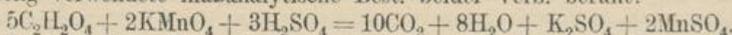
Eigensch. Beim Abdampfen der wäss. Lös. scheiden sich feine, giftige Krist. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, ab, lösl. in W. u. Wg.; bei 101° schmelzen sie u. gehen dabei (oder beim Aufbewahren über konz. H_2SO_4) in wasserfreie Oxalsäure über, die bei 189° sublimiert, beim raschen Erhitzen zerfällt.

Mit Glycerin erhitzt liefert sie Ameisensäure oder Allylalkohol (S. 402,1).

Mit überschüssigem Alkalihydroxyd geglüht, zerfällt sie in H u. Alkali-carbonat: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}$ (s. unten).

Mit konz. H_2SO_4 erhitzt, zerfällt sie in $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (s. S. 229,1).

Von Permanganaten wird sie zu $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ oxydiert, worauf eine vielseitig verwendete maßanalytische Best. beider Verb. beruht:



Gegen Chlor u. HNO_3 ist sie beständig, mit PCl_5 erhitzt gibt sie flüss. Oxalylechlorid, $\text{ClOC}\cdot\text{COCl}$, reduziert gibt sie in Glyoxalsäure, $\text{CHO}\cdot\text{COOH}$.

Oxalsaure Salze oder Oxalate sind, mit Ausnahme der Alkali-salze, nicht oder schwerlös. in W.; geglüht zerfallen Alkalioxalate in Alkali-carbonate: $\text{C}_2\text{K}_2\text{O}_4 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$, die anderen Oxalate in CO u. Metall-oxyde oder CO_2 u. Metalle. Oxalsäureester sind unzersetzt flüchtig.

Kaliumoxalate. Kaliumhydroxalat, $\text{C}_2\text{HKO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, Kalium bi-oxalicum u. Kaliumoxalat, $\text{C}_2\text{K}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, bilden Krist. (s. Oxalsäure), Kaliumtetraoxalat oder Kleesalz des Handels ist $\text{C}_2\text{HKO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$: es entfernt Rostflecken, da es lösl. Kaliumferrooxalat bildet.

Ammoniumoxalat, $\text{C}_2(\text{NH}_4)_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, im Peruguano, bildet rhombische Krist., leichtlös. in W., beim Erhitzen in W. u. Oxamid zerfallend $(\text{H}_4\text{N})\text{OOC}\cdot\text{COO}(\text{NH}_4) = 2\text{H}_2\text{O} + (\text{H}_2\text{N})\text{OC}\cdot\text{CO}(\text{NH}_2)$.

Ammoniumhydroxalat, $\text{C}_2\text{H}(\text{NH}_4)\text{O}_4$, bildet in W. schwerl. Krist., gibt erhitzt Oxamidsäure: $\text{HOOC}\cdot\text{COO}\cdot\text{NH}_4 = \text{HOOC}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Ferrooxalat, C_2FeO_4 , dient als $\text{FeK}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ als fotogr. Entwickler (S. 134).

Ferrioxalat, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, dient für fotogr. Blaudrucke u. Platindrucke, indem dasselbe durch Licht zu Ferrooxalat reduziert wird (s. S. 134).

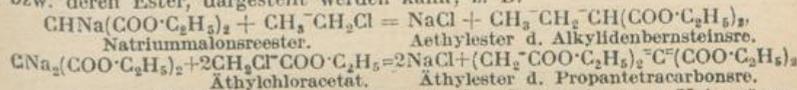
Calciumoxalat, $\text{C}_2\text{CaO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Vork. S. 425), fällt aus Calciumsalzlös. durch Oxalsäure oder Oxalate als kristallin. Pulver, unlös. in Essigsäure (Nachweis der Oxalsäure, bzw. der Calciumverb.).

Malonsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ oder $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, als Calciumsalz in den

Runkelrüben, entsteht durch Oxydation von Alkylmilchsäure (S. 422) u. Äpfelsäure (S. 429), aus Kohlensuboxydgas mit W. (s. unten).

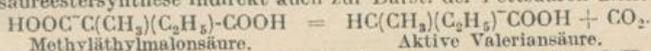
Sie schmilzt bei 132° u. zerfällt weiter erhitzt in $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ (S. 425); mit P_2O_5 erhitzt entsteht aus ihr das doppelte Anhydrid Kohlensuboxyd: $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\text{COOH} = 2\text{HOH} + \text{OC}=\text{C}=\text{CO}$ (ein Keten, S. 370).

Malonsäurediäthylester, $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Malonester u. andere neutrale Ester der Malonsäuren dienen wie β -Ketonsäureester (S. 417) zu zahlreichen Synthesen, indem die H-Atome der Methylengruppe ebenfalls durch Natrium ersetzbar sind u. dieses dann gegen Radikale ausgetauscht werden kann, so daß z. B. auf diese Art eine große Anzahl C-reicherer, mehrbas. Säuren, bzw. deren Ester, dargestellt werden kann; z. B.



Durch Alkallauge werden sie aber, im Gegensatz zu β -Ketonsäureestern, nur wie andere Ester in Alkohol u. Säure gespalten (s. S. 417).

Da alle so erhaltenen Säuren an dasselbe C-Atom gebundene COOH-Gruppen enthalten u. daher beim Erhitzen CO_2 abspalten (S. 425), so kann die Malonsäureestersynthese indirekt auch zur Darst. der Fettsäuren dienen, z. B.



Gew. Bernsteinsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ oder $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ Alkylidenbernsteinsäure (S. 364 u. 422), Acidum succinicum (Butandisäure) ist isomer der synth. erhaltenen Alkylidenbernsteinsäure.

Vork. Im Bernstein (Succinum, fossiles Koniferenharz), im äth. Öl einiger Koniferen, in Braunkohlen, im Lattich, Wermut, Mohn; in der Thy-mus- u. Schilddrüse, Milz, Hydrozele- u. Echinokokkenflüss., zuweilen im Blut, Harn, Eiter, saurer Milch, im Kot u. faulem Fleisch.

Bild. In geringer Menge bei der Äthylalkoholgärung aus der Glutaminsäure anwesender Eiweißstoffe (S. 428) u. bei der bakteriellen Zersetzung von Eiweißstoffen u. Kohlenhydraten, sowie bei der Oxydation von Fettsäuren, bzw. Fetten u. Paraffinen (S. 426₂).

Darst. 1. Durch trockne Dest. von Bernstein oder durch Gärung von äpfelsaurem Calcium mit faulendem Käse bei 30–40°.

2. Durch Erhitzen von Äpfel- u. Weinsäure mit HJ (S. 430).

3. Durch Reduktion von Fumar- u. Maleinsäure (S. 429).

4. Nach den allgemeinen Darst.-Methoden (S. 426).

Eigensch. Schwach sauer u. unangenehm schmeckende Krist., gegen Oxydationsmittel sehr beständig, lösl. in W. u. Wg.

Sie schmilzt bei 182° u. siedet bei 235°, wobei sie teilweise in W. u. Bernsteinsäureanhydrid, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$, zerfällt (s. S. 425).

Mit Brom erhitzt gibt sie Mono- u. Dibrombernsteinsäure, $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_4$, u. $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$, zur Synthese der Äpfel- u. Weinsäure dienend.

Salze u. Ester der Bernsteinsäure heißen Succinate.

Normale Brenzweinsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, Glutarsäure, Alkylidenbrenzweinsäure (S. 364), eine der vier Isomeren (S. 424), im Wollschweiß, Rübensaft, Eiter, ist aus Glutaminsäure u. Glutamin darstellbar, schmilzt bei 97°.

Gew. Brenzweinsäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, Methylbernsteinsäure (S. 425). Die r-Modif. entsteht durch trockne Dest. der Weinsäure (S. 430), schmilzt bei 112° u. zerfällt bei höherer Temp. in H_2O u. ihr inneres Anhydrid.

11. Ammoniakderivate der Oxalsäurereihe.

Entspr. den zwei Carboxylgruppen bilden Dicarbonsäuren außer Aminosäuren u. Diamiden auch Monamide, die saure Amide oder Amid-

sie in Oxyglutarsäure (s. unten) u. dann in Bernsteinsäure; die r-Modif. wird synth. erhalten u. aus dieser durch gewisse Schimmelpilze die l-Modif.

Glutamin, $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO(NH}_2\text{)}$, Glutaminsäuremonamid. Die d- u. l-Modif. findet sich neben Asparagin in vielen Pflanzen, namentlich in den Rüben; sie schmilzt erhitzt unter Zersetzung u. gibt, wie Glutaminsäure, mit HNO_2 Oxyglutarsäure, $\text{HOOC-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, bei 72° schm., welche mit 2HJ in Glutarsäure übergeht (S. 427).

12. Oxyderivate der Oxalsäurereihe.

Die wichtigsten Derivate dieser Gruppe sind Oxybernsteinsäure, $\text{HOOC-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$, Äpfelsäure, Dioxybernsteinsäure, $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$, Weinsäure, Carboxyloxybrenzweinsäure, $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$, Zitronensäure, (Oxypropantri-carbonsäure).

Diese 3 Säuren sind eigentlich (wie auch die Oxymalonsäuren) Derivate drei- u. vierwert. Alkohole. Sie zeigen chem. große Ähnlichkeit u. sind im Pflanzenreich, frei u. als Salze sehr verbreitet, l-Äpfelsäure namentlich in sauren, unreifen Früchten, d-Weinsäure im Traubensaft u. als saures Kaliumsalz (Weinstein) in den Weinfässern, Citronensäure in sauren, reifen Früchten, namentlich in Zitronen u. Apfelsinen; Äpfelsäure tritt, entspr. ihrem einem asym. C-Atom, in drei Stereoisomeren, Weinsäure entspr. ihren zwei asym. C-Atomen, in vier Stereoisomeren auf.

Oxymalonsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$ oder HOOC-CH(OH)-COOH , Tartronsäure, krist. mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , schmilzt unter Zersetzung bei 184° , entsteht durch Oxydation aus dem betr. dreiwert. Alkohol (Glycerin), sowie aus Weinsäure.

Dioxymalonsäure, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_6$ oder $\text{HOOC-C(OH)}_2\text{-COOH}$, ist anscheinend die Mesoxalsäure, HOOC-CO-COOH , da sie nur mit 1 Mol. H_2O darstellbar ist (wie auch die Glyoxalsäure S. 415); sie ist zerfließlich, schmilzt bei 115° , zerfällt schon in wäss. Lös. erhitzt in $\text{HOOC-COOH} + \text{CO}$ u. entsteht durch Einw. von Barytw. auf Dibrommalonsäure oder Alloxan (S. 437).

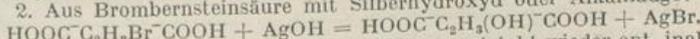
Äpfelsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ oder $\text{HOOC-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$, Oxybernsteinsäure, Oxyäthandicarbonsäure, Acidum malicum (Butanoldisäure) ist eine dreiwert. u. zweibas. Säure des Tetraglycerins $\text{C}_4\text{H}_7(\text{OH})_3$.

Vork. Die l-Modif. ist frei, sowie als Ca- u. K-Salz im Pflanzenreich sehr verbreitet, namentlich in den meisten unreifen Früchten.

Darst. 1. Aus unreifen Äpfeln oder Vogelbeeren, deren Saft man durch Eindampfen konzentriert u. daraus mit Bleiacetat äpfelsaures Blei fällt, das durch H_2S zerlegt wird: $\text{C}_4\text{H}_4\text{PbO}_5 + \text{H}_2\text{S} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 + \text{PbS}$; man filtriert dann das PbS ab u. dampft das Filtrat bis zur Krist. ein.

Bild. 1. Aus d-, l-, r-Asparagin oder Asparaginsäure entstehen mit salpetriger Säure die entspr. Modif. Umwandlung von d- in l-Äpfelsäure s. S.350.

2. Aus Brombernsteinsäure mit Silberhydroxyd oder Alkalilauge:



Erhitzt man Äpfelsäure mit HJ (S. 430), so entsteht wieder opt. inaktive Bernsteinsäure, ebenso beim Gären von äpfelsaurem Calcium.

3. Durch vorsichtige Reduktion der Weinsäuren mit HJ entstehen wieder die entspr. Modif. der Äpfelsäure (S. 430).

4. Durch Oxydation des Tetraglycerins, $\text{C}_4\text{H}_7(\text{OH})_3$, s. S. 442.

Eigensch. Zerfließliche, angenehm saure Krist., bei 100° schm.; weiter erhitzt zerfällt sie in W. u. die stereoisomeren, zweibas., unges. Säuren Fumar- u. Maleinsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ oder HOOC-CH=CH-COOH , die beim Erhitzen mit H_2O wieder Äpfelsäure, mit nasz. H aber Bernsteinsäure bilden.

Vorsichtig oxydiert gibt sie Oxalelessigsäure (Oxalylelessigsäure); $\text{HOOC-CO-CH}_2\text{-COOH}$, stark oxydiert Malonsäure, $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$.

Äpfelsäure Salze oder Malate sind, mit Ausnahme des Bleimalats,

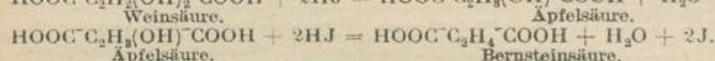
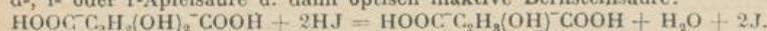
in W. lösl. Ferro- u. Ferrimalat finden sich im "Extractum Ferri pomati", durch Lösen von Eisen im Preßsaft saurer Äpfel erhalten.

Weinsäure, $\text{HOOC}^-\text{CH}(\text{OH})^-\text{CH}(\text{OH})^-\text{COOH}$ oder $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, Dioxybernsteinsäure, Dioxyäthandicarbonsäure, Oxyäpfelsäure ist eine vierwert., zweibas. Säure des Erythrits, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_4$.

Sie hat zwei asym. C-Atome u. tritt daher in 4 stereoisomeren Modif. auf, nämlich als Rechtsweinsäure, Linksweinsäure, inaktive spaltbare Traubensäure u. inaktive nichtspaltbare Mesoweinsäure (S. 336); dieselben verhalten sich chem. sehr ähnlich u. sind ineinander überführbar.

Die Mischung einer Lös. von gleichviel d- u. l-Weinsäure abgedampft gibt r-Weinsäure (Traubensäure); d- oder l-Weinsäure mit W. auf 170° erhitzt oder mit überschüssiger Alkalilauge gekocht, werden inaktiv, indem die eine Hälfte der betr. Säure (Gleichgewichtszustand S. 107) in die entgegengesetzt drehende Modif. übergeht u. daher beim Abdampfen die inaktive spaltbare r-Weinsäure (bzw. deren Alkalisalz) erhalten wird.

Gemenge von Trauben- und Mesoweinsäure entstehen beim Kochen von Bromäpfelsäure oder Dibrombernsteinsäure mit feuchtem Silberoxyd (S. 429, 2). Beim Erhitzen mit HJ geben andererseits alle vier Weinsäuren zuerst wieder d-, l- oder r-Äpfelsäure u. dann optisch inaktive Bernsteinsäure:



Oxydiert geben alle Weinsäuren zuerst unges. Dioxymaleinsäure $\text{HOOC}^-\text{C}(\text{OH})^-\text{C}(\text{OH})^-\text{COOH}$, dann hypothet. Dioxyweinsäure (s. diese) $\text{HOOC}^-\text{C}(\text{OH})_2^-\text{C}(\text{OH})_2^-\text{COOH}$ (bzw. $\text{HOOC}^-\text{CO}^-\text{CO}^-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$), dann Tartronsäure, $\text{HOOC}^-\text{CH}(\text{OH})^-\text{COOH}$ (S. 429), u. schließlich Ameisensäure.

Auf etwa 175° erhitzt u. dann erkaltet geben die Weinsäuren isomere amorphe, zerfließliche Metaweinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, weiter erhitzt entstehen wenig gekannte Anhydride, z. B. lösl. Weinsäureanhydrid oder Tartrelsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, u. unl. isomeres Weinsäureanhydrid, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, die alle beim Kochen mit W. wieder die ihnen entspr. Weinsäure bilden.

Stark erhitzt geben Weinsäuren einen Geruch wie verbrannter Zucker, u. es tritt (bei Luftabschluß) Verkohlungen ein unter Bild. von Isobrenzweinsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, nebst Brenztraubensäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ (S. 416).

Mesoweinsäure, Antiweinsäure. *Darst.* Aus Dibrombernsteinsäure (neben Traubensäure, s. oben), durch Erhitzen von d-Weinsäure mit W. auf 165° . *Bild.* Durch Oxydation von i-Erythrit, i-Sorbit, Maleinsäure, Phenol (s. diese).

Eigensch. Verwitternde, reguläre Tafeln mit 1 Mol. H_2O , ein leichtl., saures Kaliumsalz bildend; sie schmilzt bei 143° , ist opt. inaktiv u. läßt sich nicht direkt in aktive Weinsäuren zerlegen (S. 336), wohl aber durch Erhitzen mit W. auf 170° in spaltbare Traubensäure überführen (s. oben).

Traubensäure, Acidum racemicum, Paraweinsäure. *Darst.* Aus den Mutterlauge des Weinstein, da beim Abdampfen der Lös. des Weinstein sich aus diesem kleine Mengen des sauren Kaliumsalzes der Traubensäure bilden.

Bild. 1. Durch Abdampfen der Lös. von gleichviel d- u. l-Weinsäure.

2. Durch Oxydation von r-Erythrit, Mannit, Dulcit, Schleim- u. Fumarsäure.

3. Synth. aus Dibrombernsteinsäure (neben Mesoweinsäure) u. aus Glyoxal mit Cyanwasserstoff (S. 395, 6):

Eigensch. Opt. inaktive, trikline, verwitternde Krist. mit 1 Mol. H_2O , bei 206° schmelz., in W. schwerer lösl. wie d- u. l-Weinsäure; CaCl_2 fällt die freie Säure, im Gegensatz zu den anderen Weinsäuren, aus ihrer Lös.

In wäss. Lös. ist Traubensäure in d- u. l-Weinsäure zerfallen, welche sich trennen lassen: Man sättigt die Hälfte einer Traubensäurelös. mit NH_3 , die andere Hälfte mit NaOH , mischt diese Lös. u. läßt krist.; man erhält so zweierlei Krist. $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}(\text{NH}_3)\text{O}_6$, von denen die einen gewisse Flächen auf der rechten, die anderen auf der linken Seite besitzen (S. 339).

Sondert man diese Krist., so findet man, daß erstere das betr. Salz der d-Weinsäure, die anderen das betr. Salz der l-Weinsäure enthalten.

Linksweinsäure. Darst. Bringt man zu Traubensäurelös. die Pilzkultur von *Penicillium glaucum*, so verbraucht diese zu ihrer Entw. nur die d-Weinsäure, so daß aus der Flüss. beim Abdampfen l-Weinsäure auskrist. (S. 339); Darst. aus der wäss. Lös. der Salze der Traubensäure s. oben.

Eigensch. Abgesehen vom opt. Verhalten u. der Kristallgestalt der Salze (S. 430) verhält sie sich wie Rechtsweinsäure, schmilzt bei 170°.

Rechtsweinsäure, gew. Weinsäure, **Acidum tartaricum*.

Vork. Frei u. als saures Kaliumsalz, $C_4H_5KO_6$, im Pflanzenreiche, namentlich im Traubensaft. Durch den bei der Gärung des Traubensaftes entstandenen Wg. wird das saure Kaliumsalz allmählich an den Wänden der Weinfässer in grauen oder roten kristallin. Krusten, welche auch weinsaures Calcium, Hefeteile usw. enthalten, abgeschieden (Roher Weinstein, *Tartarus crudus*). Das Mus der Tamarindenfrüchte (**Pulpa Tamarindorum*) ist reich an Weinstein, Äpfel-, Wein- u. Citronensäure.

Bild. Durch Oxydation aus d-Erythrit u. d-Zuckersäure.

Darst. Roher Weinstein wird mit W. u. HCl gekocht, wodurch eine Lös. freier Weinsäure entsteht, aus welcher man letztere durch Calciumhydroxyd als weinsaures Calcium fällt: $C_4H_5KO_6 + HCl = C_4H_5O_6 + KCl$; $C_4H_5O_6 + Ca(OH)_2 = C_4H_4CaO_6 + 2H_2O$; der Niederschlag wird durch verd. überschüssige H_2SO_4 zersetzt, das sich dann abscheidende Calciumsulfat abfiltriert u. das Filtrat zur Krist. abgedampft.

Eigensch. Monokline Prismen, bei 170° unter Zersetzung schm. (s. S. 430), stärker erhitzt unter Karamelgeruch verkohlend, leichtl. in W. u. Wg.

Die weinsauren Salze heißen Tartrate u. sind, außer den Ca- u. sauren K-Salzen, lösl. in W.

Saures Kaliumtartrat, $C_4H_5KO_6$, **Tartarus depuratus*, *Cremor Tartari*, Kalium bitartaricum, Kalium hydrotartaricum, Gereinigter Weinstein, durch Umkrist. des rohen Weinst. (s. oben) erhalten, ist ein kristallin., in kaltem W. schwerlösl. Pulver; es fällt beim Vermischen konz. Kaliumsalzlös. mit überschüssiger Weinsäurelös. aus (S. 246_s).

Kaliumtartrat, $2C_4H_4K_2O_6 + H_2O$, *Kalium tartaricum, Weinsaures Kalium, bildet in 0,7 T. W. lösl., neutrale Krist.

Kaliumnatriumtartrat, $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$, **Tartarus natronatus*, Seignettesalz, Kalium-Natrio tartaricum, erhält man durch Sättigen von Weinsteinlös. mit Natriumcarbonat u. Abdampfen in großen, rhomb. Krist.

Versetzt man Cuprisalzlös. mit Seignettesalz, so wird daraus durch Alkalilauge kein $Cu(OH)_2$ gefällt, da eine Lös. von komplexem Cuprinatriumkaliumtartrat $O^{\cdot}HC^{\cdot}COOK$ entsteht; diese Lös. gemischt mit Alkalilauge heißt $Cu \begin{matrix} \diagup \\ O^{\cdot}HC^{\cdot}COONa \end{matrix}$ Fehlingsche Lös., u. dient als Reagenz auf Zucker (S. 272).

**Pulvis aërophorus* (Brausepulver) enthält Weinsäure, Natriumbicarbonat, Zucker. **Pulv. aërophorus anglicus* besteht aus zwei Pulvern, das eine ist Weinsäure, das andere Natriumbicarbonat. **Pulv. aërophorus laxans*, *Pulv. aëroph. Seidlitzensis*, enthält noch dem Natriumbicarbonat Natriumkaliumtartrat beigemischt. Beim Lösen dieser Pulver in W. entsteht weinsaures Natrium u. CO_2 , das teils gelöst bleibt.

**Saturationes* heißen flüssige Mischungen von Säuren mit Carbonaten, zur Vermeidung von CO_2 -Verlust in verschlossener Flasche bereitet, z. B. **Potio Riverii*, eine Mischung von Citronensäurelös. u. Na_2CO_3 .

Antimonykaliumtartrat, $2C_4H_4K(SbO)_6 + H_2O$, Brechweinstein, **Tartarus stibiatus*, *Tartarus emeticus*, *Stibium Kaliotartaricum*. In dieser Verb. ist das H-Atom der einen Carboxylgruppe des Weinst. durch die einwertige Gruppe Antimonyl, SbO, vertreten (S. 221); man erhält sie durch Kochen von Weinstein, Antimonoxyd u. W., u. Abdampfen der Lös. zur Krist. in Brechen erregenden Krist., lösl. in 17 T. W., auch in Wein (**Vinum stibiatum*) $2C_4H_5KO_6 + Sb_2O_3 = 2C_4H_4K(SbO)_6 + H_2O$.

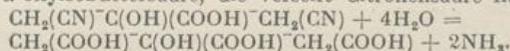
Calciumtartrat, $C_4H_4CaO_6 + 4H_2O$, fällt aus neutralen Tartratlös. durch $CaCl_2$ als kristallin. Pulver; Alkalilauge löst es; beim Kochen der Lös. wird es wieder gefällt (Trennung von Äpfel- u. Citronensäure).

Aluminiumacetotartrat, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{OH})_2$, essigweinsäure Tonerde, Alsol, ist eine amorphe Masse; die wäss. Lös. heißt *Liquor Aluminii acético-tartarici. Aluminiumborotartrat findet als Boral, Aluminiumborotannitartrat als Cutol med. Anw.

Citronensäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, oder $\text{HOOC}^-\text{CH}_2^-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})^-\text{CH}_2^-\text{COOH}$, β -Oxypropan- α - β - γ -tricarbonsäure, Acidum citricum, ist eine vierwert. u. dreibas. Säure des unbek. Hexatetrts, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_4$, u. kann auch als carboxylierte Oxybrenzweinsäure (S. 427) betrachtet werden.

Vork. Frei im Saft der Zitronen, Apfelsinen, Johannis-, Preisel-, Stachelbeeren u. vieler anderer saurer Früchte, oft neben Äpfelsäure; als Calciumsalz in den Runkelrüben, in geringer Menge in der Milch u. einigen Kaffeesorten.

Bild. Dichloraceton, $\text{CH}_2\text{Cl}^-\text{CO}^-\text{CH}_2\text{Cl}$, gibt mit HCN Dichloracetoncyanhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl}^-\text{C}(\text{OH})(\text{CN})^-\text{CH}_2\text{Cl}$ (S. 397), u. dieses Dichlor- α -oxyisobuttersäure $\text{CH}_2\text{Cl}^-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})^-\text{CH}_2\text{Cl}$, (S. 420,d); mit KCN bildet letztere die Dicyan- α -oxyisobuttersäure, die verseift Citronensäure liefert:



Darst. 1. Citronensaft wird mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neutralisiert u. erhitzt, worauf sich Calciumcitrat abscheidet; dieses wird mit verd. H_2SO_4 zersetzt, das unl. Calciumsulfat abfiltriert u. das Filtrat zur Krist. abgedampft.

2. Aus Traubenzuckerlös. durch Gärung mit best. Schimmelpilzen (Citromycesarten): $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{O} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ usw. wie bei 1.

Eigensch. Rhombische Prismen mit 1 Mol. H_2O , bei 130° das Kristallw. verlierend, bei 153° schm., weiter erhitzt unter H_2O -Abspaltung unges.

Aconitsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$, bildend u. dann unter CO_2 Abspaltung Itacon- u. Citraconsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, zwei isomere, unges., zweibas. Säuren.

Sie ist leichtlösl. in W. u. Wg., unl. in Äther, ihre Salze heißen Citrate u. sind meistens in W. lösl., als tert. Alkohol zerfällt sie bei der Oxydation, wobei namentlich Oxalsäure, Essigsäure, Aceton entstehen.

HJ reduziert sie zu Propantricarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ oder $\text{C}_3\text{H}_5(\text{COOH})_2$ (S. 445); sie ist also eine Oxypropantricarbonsäure, auch ihr Spaltprodukt Aconitsäure gibt mit nasz. H die Propantricarbonsäure.

Itacon- u. Citraconsäure geben mit nasz. H Brenzweinsäure: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, (Beziehungen der Citronensäure zur Brenzweinsäure).

Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 entsteht Acetondicarbonsäure $\text{HOOC}^-\text{CH}_2^-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})^-\text{CH}_2^-\text{COOH} = \text{CO} + \text{HOH} + \text{HOOC}^-\text{CH}_2^-\text{CO}^-\text{CH}_2^-\text{COOH}$.

die beim weiteren Erhitzen Aceton, $\text{H}_3\text{C}^-\text{CO}^-\text{CH}_3 + 2\text{CO}_2$, bildet.

Citronensäure Salze oder Citrate, die med. Anw. finden, sind Silbercitrat (Itrol), Cupricitrat (Cusylol), Magnesiumcitrat mit NaHCO_3 , Zitronensäure, Zucker als Brausemagnesia (Magnesium citricum effervesens), Ferricitrat (Ferrum citricum oxydulatum) u. sein Doppelsalz mit Ammoniumcitrat als Ferrum citricum ammoniatum.

Methylencitronensäure findet als Na-Salz (Citarin) u. als Hexamethylentetraminsalz (Helmitol, Neu-Urotropin) med. Anw.

Ammoniumcitrat, $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, dient zur Analyse der Superphosphate.

Calciumcitrat, $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, ist in kaltem W. schwerl., in heißem unlösl., weshalb seine kaltges. Lös. beim Kochen alles Calciumcitrat abscheidet (Erkennung der Citronensäure neben Äpfel- u. Weinsäure).

Ferricitrat, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) + 3\text{H}_2\text{O}$, geht am Lichte in Ferrocitrat über; mit Ferricitrat u. Kaliumferricyanid bestrichenes Papier wird daher beim Belichten blau (Photogr. Blaudruck) u. dann durch verd. HCl fixiert.

Hexadekylcitronensäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_7$ oder $\text{C}_6\text{H}_7(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{O}_7$, Agaricinsäure (*Agaricinum), der Bitterstoff des Lärchenschwamm (Agaricus) schm. bei 140° .

Allgemeines über Bitterstoffe. Bitterstoffe nennt man eine Reihe chem. ganz versch. Verb., welche bitter schmecken, nur aus C, H, O bestehen u. den wirksamen Bestandteil vieler Pflanzenstoffe u. Harze bilden.

Sie sind farblose oder gelbliche Krist., sich weder mit Säuren noch mit

Basen verbindend; fast alle werden durch deren Einw. zersetzt; in W. sind fast alle schwerl., hingegen leichtl. in Wg. u. Ä.

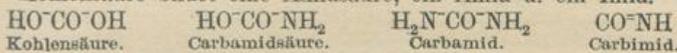
Bitterstoffe bekannter Konst., z. B. Aloin, Cantharidin, Santonin, werden bei ihren Stammverb. besprochen.

Unbekannter Konst. sind Arnicin, $C_{30}H_{30}O_4$, in den *Flores Arnicae, Humulon, $C_{20}H_{32}O_5$, Humulinsäure, $C_{15}H_{24}O_4$, z. Lupulinsäure, $C_{25}H_{36}O_4$, im Hopfen (Humulus lupulus) u. Harzbitterstoffe, Cascarillin, $C_{12}H_{18}O_4$, in der *Cortex Cascarillae, Capsaicin $C_9H_{14}O_2$, im span. Pfeffer.

Ferner Picrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$, in den Kokkelfrüchten (spaltbar in Picrotoxinin, $C_{15}H_{18}O_6$ u. Picrotin, $C_{15}H_{18}O_7$), Columbin, $C_{21}H_{24}O_7$, in der *Radix Colombo, Cicutoxin, $C_{15}H_{24}O_8$, das Gift der Schierlings (Cicuta virosa).

13. Ammoniakderivate der Kohlensäure.

Kohlensäure bildet eine Amidsäure, ein Amid u. ein Imid.

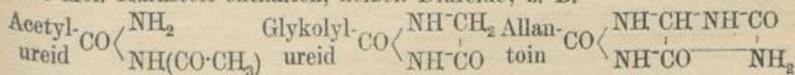


Von diesen Verb. leiten sich zahlreiche weitere Derivate ab durch Ersatz des O-Atoms durch S oder NH, ferner durch Ersatz der H-Atome der NH_2 -Gruppen durch K.W.-Radikale, Säureradikale, Säurereste, von denen die des Carbamids (Harnstoffs) die wichtigsten sind.

Harnstoff, $H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2$ (Urea), in versch. tierischen Flüss., namentlich im Harn, ist daraus durch Abdampfen darstellbar; er wurde zuerst aus Ammoniumcyanatlös. durch Abdampfen erhalten, wobei molekulare Umlagerung erfolgt: $NCO\text{-}NH_4 = H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2$ (erste Synth. einer natürlichen org. Verb. durch Wöhler 1828); er wird jetzt als Düngemittel im großen direkt durch Erhitzen von Kohlendioxyd mit überschüssigem Ammoniak unter Druck gewonnen: $CO_2 + 2NH_3 = H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2$, u. entsteht auch nach den zur Darst. der Säureamide dienenden Methoden (S. 409).

Iminoharnstoff, $H_2N\text{-}C(NH)\text{-}NH_2$, Guanidin, findet sich im Pflanzen- u. Tierreich, namentlich im Guano; Methylguanidinessigsäure, $H_2N\text{-}C(NH)\text{-}N(CH_3)(CH_2\text{-}COOH)$ Kreatin, findet sich nebst dessen innerem Anhydrid Kreatinin in versch. tierischen Flüss. namentlich im Muskelsaft.

Amiden analoge Säurederivate des Harnstoffs, die Ureide, sind zum Teil Oxydationsprodukte der Harnsäure u. finden auch med. Anw. als Schlafmittel, z. B. als Adalin, Veronal, Nirvanol; Säurederivate, die zwei Mol. Harnstoff enthalten, heißen Diureide; z. B.



Als Diureide betrachtete man früher auch die Harnbestandteile Hypoxanthin, Xanthin, Harnsäure, welche man jetzt als Oxyde der kondens. heterozykl. Verb. Purin $C_5H_4N_4$ betrachtet (S. 439).

Carbamidsäure, $H_2N\text{-}COOH$, Carbaminsäure, Aminoameisensäure, nur in ihren Salzen u. Estern bekannt, findet sich als Ca-Salz im Blut u. Harn der Pferde, im Harn der Menschen u. Hunde bei viel Ca-Aufnahme.

Die Ester der Carbaminsäure heißen Urethane u. entstehen durch Einw. von Kohlensäureestern auf Ammoniak, z. B. $(C_2H_5)^+O\text{-}CO\text{-}O(C_2H_5) + NH_3 = H_2N\text{-}CO\text{-}O(C_2H_5) + C_2H_5\text{-}OH$, oder durch Erhitzen von Harnstoff mit dem betr. Alkohol, z. B. $CO(NH_2)_2 + C_2H_5\text{-}OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2N\text{-}COO\text{-}C_2H_5$.

Äthylurethan findet als Urethan, Methylpropylcarbinolurethan als Hedonal, Amylenurethan als Aponal, Phenylurethan als Euphorin,

Acetyloxyphenylurethanacetat als Neurodin, Dichlorisopropylurethan als Aleudrin, Chloralurethan als Uralin med. Anw.

Carbamidsaures Ammonium, $H_2N^+COO^-NH_4$, findet sich im käuflichen Ammoniumcarbonat (S. 254) u. entsteht aus trockenem Ammoniak mit Kohlendioxyd: $2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons H_2N^+COO^-NH_4$; es bildet krist. Massen, mit W. erhitzt Ammoniumcarbonat gebend: $H_2N^+COO^-NH_4 + H_2O = H_2N^+O^-COO^-NH_4$; beim Erhitzen zerfällt es in $2NH_3 + CO_2$, beim Erhitzen unter Druck entsteht sein Amid, das Carbamid, $H_2N^+COO^-NH_2$ (Harnstoff).

Carbimid, $O=C^-NH$, Isocyanäure ist nur in ihren Estern bekannt, die bei den Cyanverb. besprochen werden.

Semicarbazid, $H_2N^+CO^-NH^-NH_2$, ein halbes Amid u. Hydrazid (S. 372) der Kohlensäure, ist eine einsäurige Base, bei 96° schm., die mit Aldehyden u. Ketonen schwerl. Verb., die Semicarbazone (semi halb) bildet.

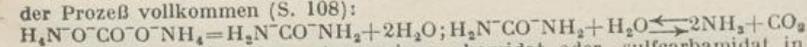
Thiocarbaminsäure, $H_2N^+COSH^-$, ist nur in ihren Salzen u. Estern bekannt; ihre Ester heißen Thiourethane (Xanthogenamide). Ihr Ammoniumsalz entsteht durch COS auf die Lös. von NH_3 in Wg. u. gibt erhitzt Carbamid: $H_2N^+COS^-NH_4 = H_2N^+CO^-NH_2 + H_2S$.

Dithiocarbaminsäure, $H_2N^+CSSH^-$, fällt durch Säuren aus ihrem Ammoniumsalz (s. unten) als dicke, rote Flüss., die leicht zerfällt: $H_2N^+CSSH^- = H_2S + NCSH$. Ammoniumdithiocarbamidat entsteht durch CS_2 auf die Lös. von NH_3 in Wg. in gelben Nadeln u. gibt erhitzt Thiocarbamid (Sulfoharnstoff): $H_2N^+CSS^-NH_4 = H_2S + H_2N^+CS^-NH_2$.

Carbamid, CN_2H_4O oder $H_2N^+CO^-NH_2$, Harnstoff, Urea (s. S. 433).

Vork. Im Harn des Menschen (3–4 Proz.), der Säugetiere, Vögel, nackten Amphibien; geringere Mengen im Blute, in der Leber, Niere, Lymphe, Milch, einigen Pilzen usw., größere in den Quermaulfischen, sehr große bei Urämie in allen tierischen Geweben u. Flüss.

Bild. 1. Entspr. der Bild. anderer Amide durch Einw. von NH_3 auf Kohlensäureester, Carbamidsäureester (Urethane, Prozeß S. 433) oder Carbo-nylchlorid (S. 409, 6), z. B. $COCl_2 + 2NH_3 = HCl + H_2N^+CO^-NH_2$; $(C_2H_5)_2CO_2 + 2NH_3 = 2C_2H_5OH + H_2N^+CO^-NH_2$; Ammoniumcarbonat bildet wie andere org. Ammoniumsalze das entspr. Amid, den Harnstoff, aber der Prozeß verläuft nur bis zu einem best. Gleichgewicht, da das abgespaltene W. den Harnstoff wieder teilweise zersetzt; bei Anwesenheit von überschüssigem NH_3 verläuft der Prozeß vollkommen (S. 108):

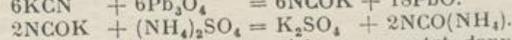
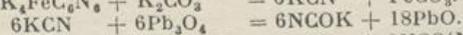
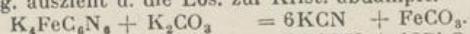


2. Beim Erhitzen von Ammoniumcarbamidat oder -sulfcarbamidat in verschlossenen Gefäßen durch H_2O - oder H_2S -Abspaltung (s. oben).

3. Als hydrolytisches Spaltprodukt des Guamins u. seiner Derivate u. des Diureids Allantoin, als Oxydationsprodukt von Xanthin, Harnsäure u. versch. Eiweißstoffen.

Darst. 1. Beim Abdampfen der wäss. Lös. von Ammoniumcyanat: $NCO(NH_4)$, wodurch sich dasselbe zu Harnstoff, $H_2N^+CO^-NH_2$, umlagert.

Man schmilzt Ferrocyankalium mit Pottasche u. setzt Mennige oder Mangansuperoxyd zu, wodurch sich aus dem zuerst entstandenen Kaliumcyanid (KCN) Kaliumcyanat (NCOK) bildet, das man in W. löst, dann Ammoniumsulfat zusetzt, wobei Ammoniumcyanat entsteht, u. zur Trockne abdampft. Der Rückstand besteht nun aus Kaliumsulfat u. Harnstoff, welchen man durch Wg. auszieht u. die Lös. zur Krist. abdampft.



2. Man verdunstet Harn zur Sirupdicke u. versetzt dann mit HNO_3 , worauf schwerl. Harnstoffnitrat auskrist.; dieses erwärmt man mit Bariumcarbonat u. W., wodurch sich Bariumnitrat u. Harnstoff bildet, dampft ein u. entzieht dem Rückstand den Harnstoff mit Wg.

3. Im großen (aussichtsvolle Darst. als Düngemittel) durch Erhitzen von Kohlendioxyd mit überschüssigem Ammoniak unter Druck: $CO_2 + 2NH_3 = H_2N^+CO^-NH_2 + H_2O$ (s. Bild. 1) oder indem man aus Kalkstickstoff Cyanamid

abspaltet u. dieses mit W. u. Katalysatoren (MnO_2) erhitzt: $NC^-Na + HOH + CO_2 = CaCO_3 + NC^-NH_2$; $NC^-NH_2 + HOH = H_2N^-CO^-NH_2$.

Eigensch. Neutrale Krist., leichtl. in W. u. Wg., bei 132° schm., bei etwas höherer Temp. Biuret gebend: $2NH_2^-CO^-NH_2 = NH_2^-CO^-NH^-CO^-NH_2 + NH_3$; löst man dann in W., setzt Alkalilauge u. einige Tropfen Cuprisulfatlös. zu, so erhält man violette Färbung (Biuretreaktion); weiter erhitzt bildet Biuret mit noch unverändertem Harnstoff schwerl. Cyanursäure: $C_2N_3H_5O_2 + CN_2H_4O = C_3N_3H_3O_3 + 2NH_3$.

Beim Erhitzen mit W. über 100° , ferner beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, zerfällt Harnstoff in Kohlendioxyd u. Ammoniak: $CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$; dieselbe Zersetzung erleidet Harnstoff (namentlich im Harn) bei gew. Temp. durch gewisse Spaltpilze.

Salpetrige Säure zerlegt Harnstoff analog anderen Amidn: $CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO_2 + 3H_2O + 4N$ (S. 409, 5); ebenso wirkt Natriumhypobromit oder Chlorkalk: $CO(NH_2)_2 + 3NaBrO = CO_2 + 2H_2O + 2N + 3NaBr$; ist dabei A kalilauge im Überschuß, so wird alles CO_2 absorbiert, u. es entwickelt sich nur N, aus dessen Volum sich der zersetzte Harnstoff berechnen läßt (Quant. Harnstoffbest. nach Knop-Hüfner).

Harnstoff ist eine einsäurige Base; er verbindet sich wie NH_3 durch Addition mit Säuren, aber auch mit Basen u. Salzen.

Harnstoffnitrat, $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, ist lösl. in W., aber fast unlösl. in HNO_3 ; Harnstoffoxalat, $(CO \cdot N_2H_4)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 2H_2O$, ist in kaltem W. wenig lösl. (Nachweis des Harnstoffs in konz. wäss. Lös. mit konz. HNO_3 oder Oxalsäurelös.; die Niederschläge zeigen charakt. Kristallformen).

Mercurinitrat bildet mit Harnstoff eine unl. Verb., welche bei best. Konz. der Harnstofflös. konstante Zusammensetzung hat (frühere Methode der quant. Harnstoffbest. nach Liebig-Pflüger).

Aus Harn fällt eine Lös. von $BaCl_2 + Ba(OH)_2$ alle N-Verb. außer Harnstoff, worauf im Filtrat der N quant. bestimmt (S. 341) u. aus demselben der Harnstoff berechnet wird (Harnstoffbest. nach Mörner-Sjöquist).

Xanthhydrol (s. Dibenzopyron) fällt Harnstoff aus seinen Lös. als Verb. konstanter Zusammensetzung, so daß man aus der gewogenen Fällung den Harnstoff berechnen kann.

Med. Anw. finden Verb. des Harnstoffs mit $CaBr_2$ als Ureabromin, mit CaJ_2 als Jodfortan, mit $CaCl_2$ als Afenil, Harnstoffacetylsalicylat als Diafor, mit Chininhydrochlorid als Ureochinin, mit Salizylsäure als Ursal, mit Chinasäure als Ural; reiner Harnstoff findet als Urea pura, seine krist. Verb. mit H_2O_2 als Ortizon u. Perhydrit med. Anw. (S. 167).

a. Sulfo- u. Iminoderivate des Harnstoffs.

Thiocarbamid, $CS(NH_2)_2$, Thioharnstoff. Wie Ammoniumcyanat beim Erwärmen in isomeres Carbamid übergeht (S. 435), so Ammoniumsulfocyanat in isomeres Sulfocarbamid: $NCS(NH_4) = NH_2^-CS^-NH_2$.

Es bildet in W. u. Wg. lösl. Nadeln, bei 172° schm.; es verbindet sich direkt mit Säuren u. gibt alkylierte Sulfocarbamide, aus CS_2 mit primären Aminen entstehend, z. B. $CS_2 + 2NH_2^-CH_3 = CS(NH^-CH_3)_2 + H_2S$.

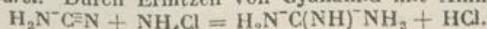
Allylthiocarbamid, $NH_2^-CS^-NH(C_2H_5)$, Allylthioharnstoff, Thiosinamin, bei 74° schm., lauchartig riechend, entsteht aus der Lös. von Isothiocyanallyl (Senföls, $SCN^-C_3H_5$), beim Abdampfen mit NH_3 (Nachweis u. quant. Best. des Senföls). Thiocarbimidester s. Isosulfocyanse.

Thiosinamin-Natriumsalicylat findet als Fibrolysin, Thiosinaminjodäthyl als Thiophysen med. Anw.

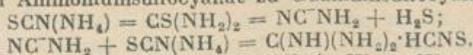
Guanidin, CH_5N_3 oder $NH_2^-C(NH^-)NH_2$, Iminocarbamid, Imino-harnstoff, ist ein Amidin (S. 409).

Vork. u. Bild. In den Wickenkeimen, im Rübensafte, im Guano; es bildet sich bei der Oxydation des Guanins (S. 439) u. als sekund. Spaltprodukt der Eiweißstoffe (aus deren Arginin S. 436).

Darst. Durch Erhitzen von Cyanamid mit Ammoniumchlorid:



Gewöhnl. durch Erhitzen von Ammoniumsulfocyanat auf 180°, wobei zuerst Sulfoharnstoff u. dann Cyanamid entsteht, welches sich mit dem noch unzersetzten Ammoniumsulfocyanat zu Guanidinsulfocyanat verbindet:



Eigensch. Stark bas. Krist., leichtl. in W. u. Wg., zerfließlich, erhitzt unter Zersetzung schm.; verbindet sich wie NH_3 direkt mit Säuren, z. B. $(\text{CH}_3\text{N}_2) \cdot \text{HNO}_3$, Guanidinnitrat, $(\text{CH}_3\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$, Guanidincarbonat.

Durch Hydrolyse zerfällt es in NH_3 u. Harnstoff: $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_3$, bzw. weiter in $\text{CO}_2 + \text{NH}_3$.

Wie im Harnstoff (s. unten) können für H-Atome Säureradikale, Säurereste u. Alkyle eintreten u. so z. B. nachfolgende Verb. entstehen.

Methylguanidin, $\text{H}_2\text{N}^-\text{C}(\text{NH})^-\text{NH}^-\text{CH}_3$, findet sich als Ptomain (s. Eiweißstoffe) in Cholerabazillenkulturen u. im faulen Fleische, bildet leichtl. Krist.

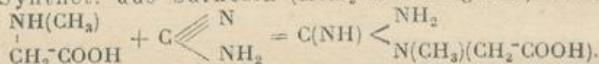
Arginin, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ oder $\text{H}_2\text{N}^-\text{C}(\text{NH})^-\text{NH}^-\text{C}_4\text{H}_7(\text{NH}_2)^-\text{COOH}$, Guanidylaminovaleriansäure, in vielen Pflanzenkeimen, entsteht bei der Eiweißspaltung u. zerfällt beim Kochen mit Basen in Harnstoff u. Ornithin (S. 410).

Es ist als d-, l- u. i-Arginin bekannt u. bildet leichtl. Krist.

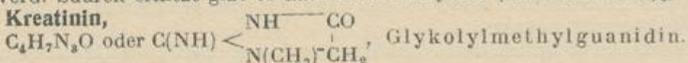
Kreatin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ oder $\text{H}_2\text{N}^-\text{C}(\text{NH})^-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{COOH})$, Methylguanidyllessigsäure, Methylglykocyamidin. *Vork.* Im Muskelsaft, selten im Harn, geringe Mengen im Blut, Hirn usw.

Darst. 1. Man extrahiert Fleisch mit kaltem W., fällt aus dem Auszug Eiweiß u. Phosphate durch Bleiacetat, filtriert u. dampft das durch H_2S entbleite Filtrat stark ein, worauf nach dem Erkalten Kreatin auskrist.

2. Synthet. aus Sarkosin (Methylaminoessigsäure) mit Cyanamid:



Eigensch. Es bildet mit 1 Mol. H_2O neutrale Prismen, schwerl. in W. u. verbindet sich mit Säuren u. Salzen. Beim Kochen mit Bariumhydroxydlös. zerfällt es in Sarkosin u. Harnstoff: $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$; mit verd. Säuren erhitzt gibt es das innere Anhydrid (Lactam S. 412, 6).



Vork. Im Harn, in geringer Menge im Muskelsaft u. in der Milch.

Darst. 1. Gew. durch Erhitzen von Kreatinlös. mit verd. Säuren.

2. Aus der Mutterlauge des Kreatins bei dessen Darst. aus Fleisch, indem man es aus derselben mit Zinkchlorid (s. unten) ausfällt.

Eigensch. Neutrale Prismen, lösl. in W., Fehlingsche Lös. reduzierend, mit Säuren u. Salzen sich verbindend; mit Basen geht es beim Erwärmen, unter H_2O -Aufnahme, wieder in Kreatin über; wichtig ist Kreatininzinkchlorid, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$, welches aus Kreatininlös. durch ZnCl_2 in charakt. Nadelbüscheln ausfällt (Best. im Harn; Trennung von Kreatin).

Spuren von Kreatinin lassen sich in Lös. nachweisen durch die rubinrote Färbung, welche mit verd. Natriumnitroprussidlös. u. folgendem Zusatz von Alkalilauge auftritt, u. durch überschüssige Essigsäure verblaßt (s. Aceton).

Carbamidylguanidin, $\text{H}_2\text{N}^-\text{C}(\text{NH})^-\text{NH}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)$ (s. Carbamidsäure S. 433). Iminobiuret, unrichtig Guanidylharnstoff, Dicyandiamidin genannt, bildet eine schwerl., gelbe Nickelverb. u. dient als Großmanns Reagenz zum Nachweis von Nickel neben Kobalt u. zu deren quant. Trennung.

b. Alkyl- u. Säurederivate des Harnstoffs.

Wie in NH_3 können im Harnstoff die H-Atome durch Alkyle, Säureradikale u. Säurereste ersetzt werden.

Aminen analoge Alkylderivate des Harnstoffs heißen Ureine oder zusammengesetzte Harnstoffe; sie entstehen aus Aminen mit Isocyan säureestern, z. B. $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NCO} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^-\text{CO}^-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ Triäthylharnstoff oder Triäthylurein; sie sind in großer Zahl bekannt u. verhalten sich wie Harnstoff.

Amidsäuren analoge Säurederiv. des Harnstoffs heißen Ureidsäuren, Aminosäuren analoge Säurederiv. Ureinosäuren.

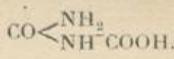
Amiden analoge Säurederivate des Harnstoffs heißen Ureide, von 1 Mol. Harnstoff sich ableitende Monoureide, von 2 Mol. Harnstoff sich ableitende Diureide; mit schwachen Basen erwärmt geben sie unter Aufnahme von W. Ureidsäuren, bzw. Ureinosäuren.

Viele Ureide verhalten sich wie Säuren, obwohl sie keine Carboxylgruppen enthalten; der Säurecharakter wird durch die Carbonylgruppen bewirkt, welche die bas. Eigensch. der benachbarten Imidogruppe NH derart modifizieren, daß deren H-Atom durch Metall ersetzbar wird.

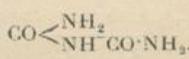
Diese 3 Gruppen von Verb. können aus Harnstoff u. den betr. Säuren unter Anw. wasserentziehender Mittel (gew. von POCl_3) dargestellt werden, viele entstehen bei der Spaltung der natürlich vorkommenden Diureide u. haben zur Klarstellung von deren Konstitution beigetragen.

Viele Ureide enthalten heterozykl. Atomringe (S. 331) u. können dementspr. auch betrachtet werden als Diazolderivate, z. B. Hydantoin, Allantoin, Parabansäure, oder als Diazinderivate, z. B. Uracil, Barbitur- u. Dialursäure.

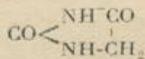
Allophansäure, Ureinoameisensäure, ist einbas. u. nur als krist. Ester u. Salze bekannt, die synthetisch erhalten werden.



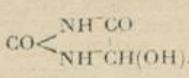
Biuret, das Amid der Ureinoameisensäure, entsteht aus Harnstoff bei $150-170^\circ$ u. bildet leichtl. neutrale Nadeln (s. S. 435), bei 190° schmelzend.



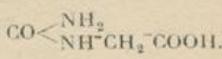
Hydantoin, Glykolyureid (Glykolsäure $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$), entsteht durch HJ auf Allantoin oder Alloxan, bildet neutrale Nadeln, bei 216° schm. Phenyläthylhydantoin findet als Nirvanol Anw.



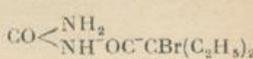
Hydantoin gibt oxydiert amorphe, zweibas. Allantursäure, Glyoxalylureid (Glyoxalsäure, $(\text{HO})\text{CH}(\text{OH})^- \text{COOH}$).



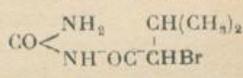
Mit schwachen Basen erhitzt (s. oben) gibt es zweibas., krist. Hydantoinensäure oder Ureinoessigsäure.



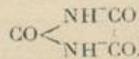
Bromdiäthylacetureid, (Essigsäure $\text{CH}_3^- \text{COOH}$) bei 116° schm., findet als Adalin med. Anw.



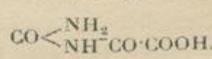
Bromisovalerianureid, (Bromisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2 \text{CH}^- \text{CHBr}^- \text{COOH}$) findet als Bromural, die entspr. Jodverb. als Jodival med. Anw.



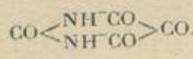
Parabansäure, Oxalylureid, entsteht durch starke Oxydation von Harnsäure, Alloxan, Guanin, ist zweibas., bildet Prismen, gibt mit schwachen Basen



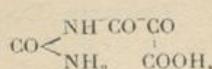
Oxalursäure, Ureidoxalsäure (Oxalsäure $\text{HOOC}^- \text{COOH}$) die einbas., kristallin. ist.



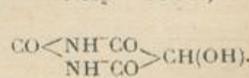
Alloxan, Mesoxalylureid, durch mäßige Oxydation von Harnsäure, Alloxanthin, Xanthin erhalten bildet mit $2\text{H}_2\text{O}$ saure, Haut rötende zweibas. Prismen, die mit schwachen Basen übergehen in



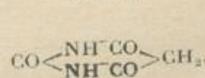
Alloxansäure (Ureidmesoxalsäure) u. dann in Mesoxalsäure, $\text{HOOC}^- \text{CO}^- \text{COOH}$, u. Harnstoff. Gelinde Reduktion verkettet zwei Mol. Alloxan



unter Aufnahme von zwei H-Atomen zu Alloxanthin (S. 438), starke Reduktion führt es über in Dialursäure (Oxybarbitursäure), das Ureid der Oxymalonsäure, $\text{HOOC}^- \text{CH}(\text{OH})^- \text{COOH}$.



Barbitursäure, Malonylureid (Malonsäure $\text{HOOC}^- \text{CH}_2^- \text{COOH}$) entsteht durch Reduktion der Dialursäure, sowie beim Erhitzen von Harnstoff mit Malonsäure, ist zweibas., bildet mit $2\text{H}_2\text{O}$ saure Prismen.



Med. Anw. finden *Diäthylbarbitursäure als Veronal, Veronalnatrium als Medinal, Dipropylbarbitursäure als Proponal, Dibrompropyl-diäthylbarbitursäure als Diogenal, Phenyläthylbarbitursäure als Luminal, Aminobarbitursäure als Uramil, Diallylbarbitursäure als Dial.

Uracil, $C_4H_4N_2O_2$, Acrylylureid, ein Spaltprodukt der Nukleoproteide, wird, nebst seinen Derivaten, bei den m-Diazinen besprochen. Es enthält das

$$CO \left\langle \begin{array}{c} NH \cdot CO \\ NH \cdot CH \end{array} \right\rangle CH.$$

Allantoin, $C_4H_6N_2O_3$, Hydantoinharnstoff, das Diureid des dreiwert. Radikals CH^-CO^- der Glyoxalsäure, $\text{CH}(\text{OH})_2\text{COOH}$, Struktur S. 433, aus Harnsäure durch Oxydation mit KMnO_4 entstehend, findet sich im Harne Neugeborener, Schwangerer, in der Allantoisflüss., in den Trieben der Platanen usw., bildet neutrale Prismen, durch Alkalilauge in Harnstoff u. Allantursäure zerfallend.

Alloxanthin, $C_8H_6N_4O_8$, ein Diureid, enthält 1 Mol. Alloxan u. 1 Mol. Dialursäure als Oxoniumverb. (S. 391) u. wird von schwachen Basen in beide Verb. gespalten. Es entsteht aus Harnsäure durch Abdampfen mit verd. NHO_3 , aus Dialursäure (s. Alloxan) durch Oxydation, aus Alloxan durch Reduktion. Es krist. mit $3H_2O$, wird durch NH_3 -Spuren rot, i. Lös. durch $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_3$ tiefblau.

Tetramethylalloxanthin, $C_8H_2(\text{CH}_3)_4N_4O_8$, Amalinsäure, entsteht durch Einw. von Chlorw. auf Xanthin u. seine Derivate in farblosen Krist., durch Alkalilauge blauviolett werdend (Weidelsche Reaktion).

Iminoalloxanthin, $C_8H_6N_4O_6(\text{NH})$, Purpursäure, ist zweibas., entsteht durch vorsichtige Oxydation der Harnsäure- u. Xanthinderivate mit HNO_2 als orangerotes Pulver, das mit NH_3 befeuchtet tiefrotes, saures Ammoniumpurpurat (Murexid), $C_8H_5(\text{NH}_4)N_4O_7(\text{NH})$, bildet, das mit wenig Alkalilauge blau wird (Murexidreakt.).

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, das Diureid des vierwertigen Radikals $\text{CO}^-\text{C}^-\text{C}^-\text{C}^-\text{NH}$ der hypothet. Trioxyacrylsäure, $\text{HO}\cdot\text{OC}^-\text{C}(\text{OH})^-\text{C}(\text{OH})_2$, wird richtiger als Purinderivat betrachtet.

$$CO \left\langle \begin{array}{c} NH \cdot CO \cdot C \cdot NH \\ NH \quad \quad C \cdot NH \end{array} \right\rangle CO$$

c. Harnstoffderivate mit Purinstruktur.

Purin	$C_5H_4N_4$.	Adenin	$C_5H_3(\text{NH}_2)N_4$.
Hypoxanthin	$C_5H_4N_4O$.	Guanin	$C_5H_3(\text{NH}_2)_2N_4O$.
Xanthin	$C_5H_4N_4O_2$.	Theobromin	$C_7H_8(\text{CH}_3)_2N_4O_2$.
		Coffein	$C_8H_{10}(\text{CH}_3)_3N_4O_2$.
Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$.	Carnin	$C_5H_2(\text{CH}_3)_2N_4O_3$.

Diese Verb. wurden früher auf Grund ihrer Oxydationsprodukte (Alloxan, Alloxanthin, Allantoin usw.) als Diureide betrachtet.

Ungezwungener u. übersichtlicher lassen sie sich von dem synth. u. aus Harnsäure erhaltenen K.W. Purin, $C_5H_4N_4$, ableiten, der aus zwei kond. heterozykl. Atomringen besteht, so daß er nebst seinen Derivaten auch bei den heterozykl. Verb. besprochen werden könnte.

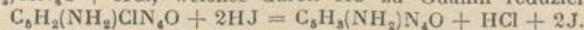
Die Verb. der Gruppe (außer Harnsäure) sind Basen u. verbinden sich mit Säuren unter Addition; sie haben auch schwachen Säurecharakter, d. h. ein oder zwei H-Atome sind durch Metalle ersetzbar.

Hypoxanthin, Xanthin, Adenin, Guanin heißen auch Purin- oder Nukleïnbasen, da sie sich aus den Nukleoproteide genannten Eiweißstoffen, bzw. aus deren Bestandteilen, den Nukleinsäuren, abspalten lassen; außer Hypoxanthin, Adenin, Purin geben diese Verb. die Murexidreaktion, Xanthin u. seine Derivate geben außerdem die Weidelsche Reaktion (s. Alloxanthin).

Direkte Oxydation des Purins zu seinen Oxyden bis zur Harnsäure oder Reduktion der Harnsäure zu Xanthin, Hypoxanthin, Purin ist nicht gelungen, jedoch ist letztere über Trichlorpurin möglich u. so eine billige Darst. von Theobromin u. Coffein aus der Harnsäure des Guanins möglich.

7-Aminohypoxanthin findet sich als Epiguanin in Spuren im Harn.

Bild. Trichlorpurin gibt mit Alkallauge Dichlorhypoxanthin (S. 439) u. dieses mit alkohol. NH_3 -Lösung Chlorguanin: $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O} + \text{NH}_3 = \text{C}_5\text{H}_2(\text{NH}_2)\text{ClN}_4\text{O} + \text{HCl}$, welches durch HJ zu Guanin reduziert wird:



Darst. 1. Aus Perugano neben Harnsäure (s. diese S. 441).

2. Aus der wäss. Lös. von Fleischextrakt (s. Hypoxanthin).

Eigensch. Kristallin. oder amorphes, in W., Wg., Ä. unlösl. Pulver, erhitzt unter Zersetzung schm., das sich mit Säuren u. Basen verbindet.

Oxydiert zerfällt es in Guanidin u. Parabansäure: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} + 3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_5\text{N}_3 + \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$, salpetrige Säure führt es in Xanthin über: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} + \text{HNO}_2 = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 + 2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$; Reaktion mit HNO_3 s. S. 438.

Xanthin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$, 2,6-Dioxyapurin (Struktur S. 439).

Vork. Selten als Harnstein, sonst stets mit Hypoxanthin (s. dieses), Methylxanthin (Heteroxanthin) in Spuren im Harn.

Bild. 1. Durch Einw. von salpetriger Säure auf Guanin (s. oben).

2. Trichlorpurin gibt mit Natriumäthylat 2,6-Dioxyäthyl-8-Chlorpurin, $\text{C}_5\text{H}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ClN}_4$, welches beim Erhitzen mit HJ die Äthylgruppen abspaltet u. das Cl gegen H austauscht, so daß 2,6-Dioxyapurin = Xanthin entsteht: $\text{C}_5\text{H}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ClN}_4 + 6\text{HJ} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HCl} + 6\text{J}$.

Darst. Die bei der Darst. des Hypoxanthins aus Fleischextrakt erhaltene Lös. von Xanthinsilbernitrat wird mit H_2S zerlegt usw.

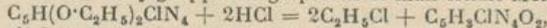
Eigensch. Mikrokristallin., unl. in W. u. Wg., erhitzt sich zersetzend, gibt mit Säuren u. Basen Salze, ist leicht in Theobromin u. Coffein überführbar.

Oxydiert gibt es Alloxan u. Harnstoff; mit HNO_3 abgedampft, gibt es gelben Rückstand (xanthos gelb), in Alkallauge rotviolett lösl. (S. 438).

Theobromin, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$, 3,7-Dimethylxanthin (Struktur S. 439).

Vork. In den Kakaobohnen (von Theobroma cacao), Spuren im Harn neben 1,7-Dimethylxanthin (Paraxanthin), 1,3-Dimethylxanthin (Theophyllin), in den Teeblättern, findet als Theocin med. Anw.

Bild. 1. Erhitzt man 2,6-Dioxyäthyl-8-Chlorpurin (s. Xanthin) mit HCl, so werden nur die Äthylgruppen abgespalten u. man erhält Monochlorxanthin:



welches mit 2 Mol. Jodmethyl Chlortheobromin, $\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{ClN}_4\text{O}_2$, mit 3 Mol. Jodmethyl Chlorcoffein, $\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{ClN}_4\text{O}_2$, gibt, die von HJ zu Theobromin, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$, bzw. Coffein, $\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{N}_4\text{O}_2$, reduziert werden.

2. Aus der alkalischen Lös. des Xanthins fällt Bleiacetat Xanthinblei, $\text{C}_5\text{H}_2\text{PbN}_4\text{O}_2$, das mit Methyljodid erhitzt Theobromin u. Bleijodid bildet.

3. Bei Einw. von Jodalkylen auf eine Lös. von Harnsäure in sehr verd. Alkallauge werden die H-Atome der Harnsäure leicht durch Alkylgruppen ersetzt; so erhaltene Trimethylharnsäure gibt mit POCl_3 Chlortheobromin u. Tetramethylharnsäure gibt Chlorcoffein; z. B. $3\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{N}_4\text{O}_2 + \text{POCl}_3 = 3\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{ClN}_4\text{O}_2 + \text{PO}(\text{OCH}_3)_3$; HJ spaltet aus diesen Chlorverb. Theobromin, bzw. Coffein, ab (s. Xanthin).

Darst. Kakaobohnen werden gepulvert mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gemischt u. das so freigemachte Theobromin durch heißen Wg. entzogen.

Eigensch. Kristallin., neutrales Pulver, schwerl. in Wg., Ä., Chloroform, erhitzt sublimierend, von schwach bas. Charakter, oxydiert Methylalloxan u. Methylharnstoff gebend. Seine Salze werden schon durch W. in Säure u. Theobromin zerlegt; Reaktion mit Chlor s. Alloxanthin S. 438.

*Theobromino-Natrium-salicylicum, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa} + \text{C}_5\text{H}_2\text{NaN}_4\text{O}_2$ (Diuretinum) u. Theobrominnatrium-natriumacetat, (Agurin) sowie Theobrominnatrium-natriumformat (Theophorin) u. Theobrominacetylsalicylat (Theacylon) sind in W. leichtl. kristallin. Pulver.

Coffein, $\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{N}_4\text{O}_2$, 1,3,7-Trimethylxanthin (Struktur S. 439), *Coffeinum, Thein, Guaranin, Kaffein.

Vork. Im Kaffee, Tee, Paraguaytee, in der Guaranapasta, den Kolanüssen.

Bild. 1. Theobromin in NH_3 gelöst gibt mit AgNO_3 Fällung von Theobrominsilber, $\text{C}_5\text{HAg}(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$, welches mit CH_3J erhitzt Coffein bildet.

*Ges. Kohlenwasserstoffe mit drei HO-Gruppen
als Substituenten u. deren Derivate.*

1. Dreiwertige Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-1}(OH)_3$.

Glycerin $C_3H_8O_3$.

Tetraglycerin $C_4H_{10}O_3$ usw.

Vork. u. Benennung. Diese Alkohole mit drei HO-Gruppen heißen nach ihrem wichtigsten Glied Glycerine u. einzeln nach der Zahl ihrer C-Atome Tetraglycerin usw., nach der internat. Benennung haben sie die Endung -triol an dem ihnen entspr. K.W., z. B. Butantriol, $C_4H_7(OH)_3$; verwirrend ist die veraltete Benennung als Alkenylalkohole (S. 361). Nur Glycerin findet sich als Ester versch. Fettsäuren in der Natur. Die dreiwert. Radikale heißen Glyceryl, Tetraglyceryl usw.

Isomeren. Da sich nur eine HO-Gruppe an einem C-Atom anlagern kann, kennt man dreiwertige Alkohole nur von drei C-Atomen an, u. dementspr. kann Glycerin, $CH_2\cdot OH\cdot CH\cdot OH\cdot CH_2\cdot OH$, nur eine Strukturformel haben.

Vom Tetraglycerin an sind Strukturisomeren möglich, die denen der Trihalogenderivate ges. K.W. entsprechen u. wie die zweiwert. Alkohole als primärsekundäre usw. unterschieden werden. Die Bezeichnung der Isomeren als Alkylglycerine ist verwirrend, z. B. Butylglycerin, $CH_3\cdot CH\cdot OH\cdot CH\cdot OH\cdot CH_2\cdot OH$, u. Äthylglycerin, $C_2H_5\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH)_2$, da Butylglycerin substit. Glycerin $C_4H_9\cdot CH\cdot OH\cdot CH\cdot OH\cdot CH_2\cdot OH$ bedeuten kann usw. Vom Tetraglycerin an tritt in der Mol. ein asym. C-Atom u. dementspr. Stereoisomerie auf.

Eigensch. Sie sind dicke, süße, meist in W. lösl. Flüss. von hohem Siedepunkt, nur chem. rein unzersetzt im Vakuum destillierbar. Die drei- u. höherwert. Alkohole u. manche andere org. Verb. mit mehreren HO-Gruppen verhindern die Fällung anorg. Metallsalze durch Basen (s. Fehlingsche Lös.).

Die Fähigkeit, gemischte Verb. zu bilden (S. 413), tritt bei den Alkoholen mit Zunahme der HO-Gruppe immer mannigfaltiger auf u. dementspr. leiten sich von denselben immer mehr Verb. mit gemischten Funktionen ab, z. B. vom Glycerin als diprimärsekundären Alkohol schon 12 Derivate:

$CH_2\cdot OH\cdot CH\cdot OH\cdot CH_2\cdot OH$	$CHO\cdot CH\cdot OH\cdot COOH$	$CHO\cdot CO\cdot CHO$
Glycerin	Tartronsäurehalbaldehyd	Mesoxaldialdehyd
$CH_2\cdot OH\cdot CH\cdot OH\cdot CHO$	$COOH\cdot CH\cdot OH\cdot COOH$	$CH_2\cdot OH\cdot CO\cdot COOH$
Glycerinaldehyd	Tartronsäure	Oxybrenztraubensäure
$CHO\cdot CH\cdot OH\cdot CHO$	$CH_2\cdot OH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$	$CHO\cdot CO\cdot COOH$
unbekannt	Dioxyacetone	Mesoxalsäurehalbaldehyd
$CH_2\cdot OH\cdot CH\cdot OH\cdot COOH$	$CH_2\cdot OH\cdot CO\cdot CHO$	$COOH\cdot CO\cdot COOH$
Glycerinsäure	unbekannt	Mesoxalsäure

Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$ oder $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$, Ölsüß,
*Glycerinum, Glycerylalkohol, Propantriol.

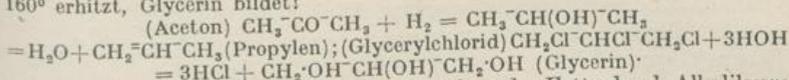
Vork. Dieser einzige in der Natur vorkommende, dreiwertige Alkohol findet sich als Glycerintriacetat im Spindelbaum u. bildet als Ester der Palmitin-, Stearin- u. unges. Ölsäure ($C_{18}H_{34}O_2$) den Hauptteil fast aller tierischen u. pflanzlichen Fette; er entsteht auch bei alkoholischer Gärung u. findet sich daher in kleiner Menge frei im Wein u. Bier (s. Darst. 3).

Komplizierte Ester des Glycerins, welche durch Basen in vorerwähnten Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure u. Cholin (eine org. Ammoniumbase) gespalten werden, finden sich im Tier- u. Pflanzenreich verbreitet als Lecithine (Phosphatide).

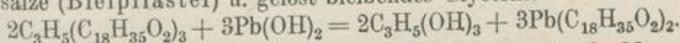
Bild. 1. Durch vorsichtige Oxydation von Allylalkohol: $CH_2=CH\cdot CH_2\cdot OH + H_2O + O = CH_2\cdot OH\cdot CH\cdot OH\cdot CH_2\cdot OH$.

2. Acetylen, C_2H_2 , gibt leicht Acetaldehyd, C_2H_4O (S. 397,4) u. dieser oxydiert Essigsäure; Calciumacetat liefert erhitzt Aceton u. dieses reduziert

Isopropylaldehyd, der durch H₂O-Abspaltung Propylen liefert; dieses führt Chlor in Propylendichlorid u. dann in Glycerylchlorid über, welches mit W. auf 160° erhitzt, Glycerin bildet:



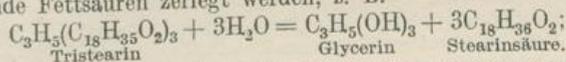
Darst. 1. Als Nebenprodukt beim Spalten der Fette durch Alkalilauge (Seifenbereitung) oder durch Bleihydroxyd (Pflasterbereitung), wobei die Fette als fettsaure Ester des Glycerins (S. 445), analog anderen Estern zerlegt werden. Beim Kochen der Fette mit Bleihydroxyd entstehen unl., fettsaure Bleisalze (Bleipflaster) u. gelöst bleibendes Glycerin:



Beim Kochen der Fette mit Kalilauge entstehen weiche Massen, aus fettsaurem Kalium u. Glycerin gebildet, welche Seifenleime heißen u. als Kali- oder Schmierseife Anw. finden:

$3\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3 + 3\text{KOH} = \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{KO}_2$; beim Kochen der Fette mit Natronlauge entstehen feste Massen, aus fettsaurem Natrium nebst Glycerin gebildet, welche feste Seifenleime heißen u. als Leimseifen Anw. finden; setzt man gegen das Ende der Verseifung Kochsalz zu, so werden in diesem unl. reine feste Natronseifen abgeschieden, bzw. die vorhandene Kaliseifen dadurch in Natronseifen übergeführt, während das Glycerin in die wäss. Salzlös. übergeht.

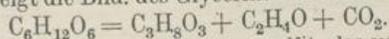
2. Als Nebenprodukte bei der Stearinkerzenfabrikation; hierbei werden die Fette mit überhitztem Wasserdampf behandelt, oder mit Schwefelsäure erwärmt oder mit gemahlenen Pflanzensamen, die fettspaltende Fermente enthalten (namentlich mit Ricinussamen) bei Gegenwart verd. Säuren schwach erwärmt, wodurch sie unter W.-Aufnahme in Glycerin u. sich abscheidende Fettsäuren zerlegt werden, z. B.



Statt Schwefelsäure wird meist der Twitschelsche Fettspalter verwendet, welcher aus der Sulfonsäure des Benzolstearinats, C₆H₄(SO₃H)(C₁₈H₃₅O₂) besteht.

Die nach 1 u. 2 erhaltenen Lös. des Glycerins werden nach dem Neutralisieren, bzw. Fällen des gelösten Bleioxyds durch H₂S, abgedampft, dann von den abgeschiedenen Salzen abfiltriert u. das Rohglycerin durch Dest. mit überhitzten Wasserdampf gereinigt.

3. Erfolgt die Alkoholgärung durch Hefe, statt wie gew. in saurer Lös., in alkal. Lös., so steigt die Bild. des Glycerins von 2—3 Proz. auf 30—35 Proz.



Man vergärt unter Zusatz von Natriumsulfit, das vom entstehenden CO₂ in Natriumhydrosulfit übergeführt wird, welches dann mit dem zugleich entstehenden Acetaldehyd, C₂H₄O, eine sich abscheidende Verb. bildet (S. 387, 4).

Eigensch. Dicke, süße (glykys süß) Flüss. vom spez. Gew. 1,27, wasserfrei bei 0° krist., bei 290° sied., lösl. in W. u. Wg., unl. in Ä., Chloroform u. fetten Ölen; es löst die Hydroxyde der Alkali- u. Erdalkalimetalle u. viele Metalloxyde auf, indem es entspr. Metallalkoholate bildet (S. 386, 8).

Mit wasserentziehenden Stoffen gibt es charakt. riechendes Acrolein (CH₂=CH·CH=O, s. dieses); auch stark erhitzt gibt es teilweise Acrolein.

Oxydiert gibt es Glycerinaldehyd, bzw. Glycerinketon, dann Glycerinsäure, CH₂OH·CH(OH)·COOH u. schließlich, je nach den Be-

dingungen, Säuren mit gemischten Funktionen (S. 442). Mit best. Spaltpilzen vergärt es zu Butylalkohol u. Buttersäure, mit Oxalsäure erhitzt bildet es aus dieser Ameisensäure, bzw. Allylalkohol (S. 402₂).

Da Glycerin drei Hydroxylgruppen besitzt, bildet es drei Reihen von Estern (Glyceride), von gemischten Äthern, Aminen usw.

Die Äther u. org. Ester enden wie Glycerin bei der Benennung auf -in.

Glycerintrinitrat, $C_3H_5(NO_3)_3$, fälschlich Nitroglycerin genannt, ist namentlich gemischt mit Kieselgur als Dynamit ein wichtiger Explosivstoff.

Tetraglycerin, $CH_2(OH)CH(OH)CH_2CH_2OH$, Butantriol, Butenylalkohol, irreführend Butylglycerin genannt, ist isomer dem Methylglycerin, $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_2OH$, siedet bei 175° u. liefert als eines der Zwischenprodukte seiner Oxydation Äpfelsäure, $HOOCCH(OH)CH_2COOH$.

2. Äther, Ester, Estersäuren dreiwert. Alkohole.

Glycerinäther, erhält man aus Kaliumalkoholaten mit Haloidestern des Glycerins als ätherisch riechende Flüss., z. B. Triäthylin, $C_9H_{19}(O.C_2H_5)_3$, Diäthylin, $C_9H_{19}(O.C_2H_5)_2(OH)$, Äthylin, $C_9H_{19}(O.C_2H_5)(OH)_2$.

Glycerinanhydrid, OCH_2CHCH_2OH , Glycidalkohol, ein cykl. Alkoholäther, entsteht aus Monochlorhydrin mit $Ba(OH)_2$, siedet bei 162°; seine HCl-Verb. dient als Epichlorhydrin als Lösungsmittel.

Glycerinchloride. Glycerinmonochlorid $CH_2ClCH(OH)CH_2(OH)$, Monochlorhydrin, u. Glycerindichlorid $CH_2ClCHClCH_2(OH)$, Glycerindichlorhydrin, entstehen durch Einw. von HCl auf Glycerin (S. 366).

Glycerintrichlorid, $CH_2ClCHClCH_2Cl$, fälschlich Trichlorhydrin genannt (S. 366), entsteht aus Glycerin mit PCl_3 (S. 380₃).

Diese Chloridester sind Glycerin ähnliche Flüss., die nebst Epichlorhydrin als schwerentzündl. Lösungsmittel Anw. finden.

Glycerinnitrate. Durch Eintropfen von Glycerin in abgekühlte HNO_3 , bzw. in Gemenge von $HNO_3 + H_2SO_4$, entstehen je nach deren Konz. Glycerinmononitrat, $C_3H_5(NO_3)(OH)_2$, Glycerindinitrat, $C_3H_5(NO_3)_2(OH)$ u.

Glycerintrinitrat, $C_3H_5(NO_3)_3$; dieses ist eine dicke, giftige Flüss. (Nobels Sprengöl, Nitroglycerin), bei -20° krist., wenigl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä., angezündet ruhig verbrennend, auf 237° erhitzt oder durch Schlag explodierend; es findet auch med. Anw. als Glycerinum trinitricum, Glonoinum; gemengt mit Kieselgur (S. 234) bildet es einen zähen Teig, das Dynamit, welches nur durch Initialzündung explodiert (s. ferner S. 121).

Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5(OH)_2(H_2PO_4)$, die Stammverb. der Phosphatide kommt im Harn vor u. bildet eine zähflüssige Masse; sie findet nebst ihrem Calciumsalz (Calcium glycerino-phosphoricum) auch med. Anw.

Phosphatide oder Lecithane sind als Fettsäureester u. Phosphorsäureester des Glycerins komplizierte Verb., welche bei der Hydrolyse zerfallen in höhere Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure u. Amin- bzw. Ammoniumbasen; sie werden nach der Zahl der Phosphorsäurereste unterschieden als Mono- u. Diphosphatide, nach der Zahl der Aminbasen usw. als Monamin-, Diaminphosphatide usw.

Sie finden sich im Gehirn als Kephaline u. Myeline, gemengt mit Cerebrosiden als Protagone, in Fettgeschwülsten (Lipomen), ferner gebunden an Eiweiß (s. unten); sie sind wachsartige, neutrale, in Wg. u. Ä. lösl. Massen die sich leicht zersetzen u. mit Säuren und Basen verbinden.

Natürliche Ester von fettähnlichen Eigensch., wie Phosphatide, Wacharten, Wollfett, heißen in der Biochemie gemeinsam Lipoide (lipos Fett).

Lecithine heißen solche Phosphatide, welche bei der Hydrolyse das Ammoniumderivat Cholin, $(HO.H_4C_2)N(CH_2)_3(OH)$, abspalten u. daher folgende Konstit. haben: $(C_{2n}H_{2n-1}O_2)_2.C_3H_5.HPO_4.C_2H_4.N(CH_2)_3.OH$; sie finden sich gebunden an Eiweiß als Lecithoproteine (s. diese) in allen Zellen.

Lecithin findet med. Anw. als Lecithol u. Derivate desselben als Lecisanol, Lecithibromin, Leciglobin, Lecithinkupfer (Lecetyl), Glykocithin usw.

Glycerinacetat, $C_9H_{19}(C_2H_5O_2)_3$, Triacetin, Vork. S. 442, siedet bei 258°. Ein Gemenge von Glycerinmono-, -di- u. -triacetat dient als Acetin als Lösungsmittel für viele org. Verb.

Glycerylpalmitat, Palmitin, $C_{37}H_{75}(C_{16}H_{33}O_2)_3$, bei 83° schm. u.

Glycerylstearat, Stearin, $C_{39}H_{79}(C_{18}H_{35}O_2)_3$, bei 67° schm., können synthet. aus Glycerin mit den betr. Säuren erhalten werden u. bilden nebst Glycerinoleat den Hauptteil der Tier- u. Pflanzenfette (s. unten).

3. Aldehyde u. Ketone dreiwert. Alkohole.

Aldehydalkohole (Aldole) u. Ketonalkohole (Ketole) der drei- u. höherwert. Alkohole, in deren Mol. die Aldehyd- bzw. Ketongruppen direkt mit den Alkoholgruppen verketten sind, wie z. B. im Glycerinaldehyd u. Glycerinketon (s. unten, also nicht wie z. B. im 1. 3. 5. Pentaglycerinaldehyd, $CH_2OH-CH_2-CHO-CH_2-CH_2OH$) heißen Aldosen u. Ketosen u. haben die Eigensch. der natürlichen Zuckerarten (S. 414, 4).

Glycerinaldehyd, $C_3H_6O_3$ oder $CHO-CH(OH)-CH_2OH$, Aldotriose, der Aldehydalkohol, bildet wenig süße Krist. u. enthält ein asym. C-Atom.

Glycerinketon, $CH_2OH-CO-CH_2OH$, Dioxyaceton, Ketotriose, der Ketonalkohol, bildet süße Krist., bei 78° schm.

Beide Verb. werden bei vorsichtiger Oxydation des Glycerins als schwer trennbares Gemenge (Glycerose genannt), rein werden sie synthet. erhalten, z. B. (Acroleindibromid) $C_3H_5Br_2O + Ba(OH)_2 = BaBr_2 + C_3H_4O_3$ (Glycerinaldehyd).

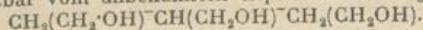
4. Säuren dreiwert. Alkohole.

Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$ oder $CH_2OH-CH(OH)-COOH$, Dioxypropionsäure, enthält ein asym. C-Atom u. bildet daher eine d-, l-, r-Modif.; letztere entsteht durch Oxydation von Glycerin mit verd. HNO_3 als dicke Flüss., lösl. in W. u. Wg.; sie gibt erhitzt Brenztraubensäure: $C_3H_6O_4 = H_2O + C_3H_4O_3$.

Tartronsäure, $C_3H_4O_5$ oder $HOOC-CHOH-COOH$, Oxymalonsäure, ist das nächste Oxydationsprodukt des Glycerins (S. 429 u. S. 442).

Mesoxalsäure, $C_2H_2O_5$ oder $HOOC-CO-COOH$, ist das letzte Oxydationsprodukt des Glycerins, der Glycerin- u. Tartronsäure (S. 442).

Propanttricarbonsäure, $C_3H_5(COOH)_3$, fälschlich Allyltricarbonsäure oder Tricarballysäure genannt (Allyl, C_3H_5 , ist ein unges. einwert. Radikal) u. ableitbar vom unbekanntem triprimären Hexaglycerin,



Sie findet sich in den unreifen Runkelrüben u. im Absatz der Rübenzuckerfabrikation, entsteht durch Reduktion von Citronen- u. Aconitsäure (S. 432), schmilzt bei 164°.

5. Fette und Fettprodukte.

Fette sind Gemenge von Glycerylpalmitat (Palmitin), Glycerylstearat (Stearin) u. Glycerinoleat (Oleïn), $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ u. werden als Talgarten (fest), Schmalzarten (halbweich) u. Öle (flüssig) unterschieden; Talgarten enthalten vorwiegend Stearin (stearos fest), Öle hingegen Olein; hingegen besteht das Leberfett der Haifische aus unges. K.W. $C_{30}H_{50}$ usw.

Pflanzenfette gewinnt man durch Auspressen oder Ausziehen durch Ä., Schwefelkohlenstoff usw., Tierfette durch Ausschmelzen oder Auskochen mit W. aus den betr. Stoffen. Fette sind rein farb-, geruch- u. geschmacklos, neutral, unl. in W., leichtl. in Ä., Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol schwerl. (außer Rizinusöl) in Wg.; sie sind leichter wie W., auf Papier geben sie durchscheinende Flecke, die beim Erwärmen nicht verschwinden; über 300° erhitzt zerfallen sie, u. es entstehen versch., meist unangenehm riechende Produkte, besonders Acroleïn, C_3H_4O (S. 441); von Osmiumtetroxyd werden sie geschwärzt (S. 426).

Manche flüss. Fette (Glyceride der unges. Leinölsäure, s. diese) bilden an der Luft allmählich harte, durchsichtige Massen, u. heißen daher trocknende Öle; zu diesen gehören Hanföl, Kottonöl (Baumwollsamensöl), Krotonöl, Leinöl, Mohnöl, Nußöl, Ricinusöl (s. unten).

Die übrigen Fette halten sich rein unverändert; da sie jedoch meist Beimengungen, namentlich Eiweißkörper, enthalten, so werden sie allmählich ranzig, d. h. sie bekommen unangenehmen Geschmack u. Geruch, sowie saure Reaktion; dies beruht auf dem durch Luftsauerstoff u. Licht bewirkten Entstehen von C-ärmeren, unges. freien Fettsäuren, welche den Fetten ihren unangenehmen Geruch u. Geschmack mitteilen.

Überhitzter Wasserdampf, starke Säuren, das Ferment der Bauchspeicheldrüse u. Ricinussamens zerlegen Fette in Glycerin u. Fettsäuren, Basen spalten Fette in Glycerin u. fettsaure Salze (S. 443).

Flüss. Fette werden durch H bei Gegenwart von gepulvertem Nickel oder Palladium in halb feste oder feste Massen verwandelt, indem die Oleine in Stearine übergehen (sog. Härten der Fette zur techn. Darst. aus billigen flüss. Fetten).

Trocknende Fette werden, außer Krotonöl u. Ricinusöl, mit HNO_2 nicht fest, im Gegensatz zu nichttrocknenden Fetten (Elaidinprobe zum Nachweis von trocknenden neben nichttrocknenden Ölen in Gemengen).

a. Fette u. Öle.

Butter, durch Schütteln der Milch hergestellt, wobei sich ihre Fettkügelchen vereinigen, enthält bis 12 Proz. Glyceride niederen Fettsäuren.

Kunstbutter oder Margarine erhält man, indem man Rinderfett durch Pressen vom Stearin befreit, u. das abfließende Olein u. Palmitin (Oleomargarin) mit Milch unter Erwärmen schüttelt; analog wie beim Butterprozeß scheidet sich dann die Kunstbutter aus, welche gelb gefärbt u. mit Buttersäureester u. Sesamöl (s. S. 447) versetzt wird.

Schweinefett, *Adeps suillus oder Axungia Porci; es wird mit 1 Proz. Benzoesäure versetzt (*Adeps benzoatus) schwer ranzig.

Hammeltalg, *Sebum ovile, bildet mit 2 Proz. Salicylsäure gemischt den Salicyltalg, *Sebum salicylatum.

Kakaobutter, *Oleum Cacao, aus den Kakaosamen gepreßt, besteht aus Olein, Palmitin, Stearin, theobromsaurem Glycerin (S. 407).

Muskatnußöl, *Oleum Nucistae, aus den Muskatnüssen (*Semen Myristicae) gepreßt, enthält äth. Öl, Myristin (S. 406), Olein (S. 445).

Kokosnußöl, Kopralfett, Palmin, Pflanzenbutter, aus den Samen der Kokospalme, besteht aus Laurin, Myristin, Palmitin.

Baumöl, Olivenöl, Provenceröl, *Oleum Olivarum, aus den Olivenfrüchten gepreßt. Mit 6 Proz. Ölsäure findet es als Lipanin med. Anw.

Mandelöl, *Oleum Amygdalarum, wird aus den Mandeln gepreßt.

Mohnöl, Oleum Papaveris, wird aus den Mohnsamen gepreßt.

Leinöl, *Oleum Lini, aus den Leinsamen (*Semen Lini) gepreßt, dient zur Darst. von Ölfirnissen (s. Manganoborat S. 309); Ölkitt sind Mischungen von Leinölfirnis mit Kreide (Glaserkitt), Bleioxyden usw.

Palmöl, Palmkernöl, Palmbutter, wird aus dem Fruchtfleisch der Ölpalme gepreßt, dient zur Darst. der Seifen u. Stearinkerzen.

Knochenöl wird aus Knochen durch Ausziehen mit Benzin erhalten.

Erdnußöl, *Oleum Arachidis, aus Arachis hypogaea gepreßt.

Kottonöl, Oleum Gossypii, wird aus Baumwollsamens gepreßt; seine Lös. in Amylalkohol mit einer Lös. von S in CS_2 erhitzt wird rot (Halphen'sche Reaktion), mit alkohol. Silbernitratlös. erhitzt tritt Schwärzung ein (Becchische Reaktion); diese Reaktionen dienen zum Nachweis des Kottonöls in anderen Ölen.

Lorbeeröl, *Oleum Lauri, aus den reifen Lorbeerfrüchten (*Fructus Lauri) gepreßt, besteht namentlich aus Laurin.

Rüböl, *Oleum Rapae*, aus den Samen der Brassicaarten.

Ricinusöl, **Oleum Ricini*, aus den Samen von *Ricinus communis*, enthält vorwiegend das Glycerid der Rizinusölsäure; es trocknet sehr langsam ein u. ist daher als Schmiermittel brauchbar. Es ist im Gegensatz zu den meisten Ölen unl. in den dickflüss. Paraffinen; länger auf 300° erhitzt wird es darin lösl. u. findet so als *Dericin* u. *Florizin* med. u. techn. Anw.

Krotonöl, **Oleum Crotonis*, aus den Samen von *Croton Tiglium* gepreßt, enthält als wirksamen abführenden Stoff Krotonharz, $C_{13}H_{18}O_4$; Crotonsäure enthält es nicht, Crotonolsäure ist keine chem. Verb.

Lebertran, **Oleum Jecoris Aselli*, wird aus den Lebern des Kabliaufisches erhalten; seine Lös. in Chloroform wird durch H_2SO_4 violett u. dann braun (Unterschied von nicht aus Lebern dargestellten Tranen).

Sesamöl, **Oleum Sesami*, aus den Samen von *Sesamum indicum* gepreßt, muß in Deutschland der Kunstbutter, behufs leichter Erk. derselben zugesetzt werden, da es mit Furool + rauchender HCl geschüttelt, letztere rötet (Baudouinsche Reaktion); seine Lös. in Petroläther mit $SnCl_2$ erwärmt wird rot (Soltsiensche Reaktion). Brom- u. Jodadditionsprodukte (s. Ölsäure) finden als *Bromipin* u. *Jodipin* med. Anw.

b. Seifen, Pflaster, Salben, Emulsionen.

Seifen heißen die beim Kochen der Fette mit Alkalilaugen entstehenden Alkalisalze der Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure; Natronseifen (Haus- oder Kernseifen) bilden harte, Kali- oder Schmierseifen weiche Massen; reine fettsaure Kaliumsalze sind ebenfalls fest, aber an feuchter Luft zerfließend. Verfälschung der Seifen mit Wasserglas S. 249, mit Harzseifen S. 448.

Auch aus nach S. 443,2 erhaltenen Fettsäuren durch Kochen mit Lös. von Soda oder Pottasche stellt man Seifen her.

Alle anderen Salze erwähnter Fettsäuren sind unl. in W.; daher bildet kalksalzreiches W. (hartes W.) in Seifenlös. Niederschläge von fettsaurem Calcium u. eignet sich nicht zum Waschen.

Seifen sind in W. u. Wg. kolloid lösl., in Kochsalzlös. unlösl. (S. 443,1); sie bewirken die Löslich- bzw. Emulgierbarkeit vieler für sich in W. unl. Stoffe, z. B. der K.W., Harze, Phenole, Fette (s. Lysol).

Seifen werden durch W. allmählich (weshalb Alkalihydroxyd nicht in zu großer, hautreizender Menge auftritt) u. nur teilweise in Alkalihydroxyd u. Fettsäuren zerlegt, welche letzteren mit unzersetzter Seife unl. saure, fettsaure Alkalisalze bilden; die reinigende Wirkung der Seife beruht darauf, daß das freiwerdende Alkalihydroxyd u. die sich abscheidenden sauren fettsauren, schaubildenden Alkalisalze die Fettschichten, welche das Haftmittel des Schmutzes sind, in Emulsionsform überführen u. der Schaum durch Einhüllen des Schmutzes zu dessen Entfernung beiträgt.

**Sapo medicatus* ist reine Natronseife; **Sapo kalinus venalis* ist unreine Kaliseife u. deren Lös. in Wg. der **Spiritus Saponis kalini*; **Sapo kalinus* ist reine Kaliseife u. deren Lös. in Wg. ist der **Spiritus saponatus*; **Sapo jalapinus* ist *Sapo medicatus* mit Jalapenharz gemengt.

Seifen finden gemengt mit vielen Stoffen med. Anw., z. B. Schwefel-, Kresol-, Formaldehyd-, Tannin-, Teer-, Sublimatseife usw., ferner

Seife mit Salicylsäure u. deren Estern als *Dermasan*, *Rheumasan*, *Esterdermasan*, mit Formaldehyd u. Tribromnaphthal als *Providoform* **Linimentum saponato-camphoratum*, *Opodeldok*, ist eine gallertige Lös. von Natronseife u. Kampher in Wg., mit Ammoniak u. äth. Ölen versetzt; **Spiritus saponato-camphoratus*, flüssiger *Opodeldok*, ist eine alkoh. Lös. von Kaliseife u. Kampher usw.

**Linimentum ammoniatum* ist eine Mischung von Öl mit Ammoniak; gemischt mit Kampheröl heißt es **Linim. ammoniato-camphoratum*.

Mollin, eine Salbengrundlage, ist überfettete (d. h. noch Fett enthaltende) Seife, gemischt mit Glycerin. *Tetrapol*, eine Lös. von Seife in Tetrachlorkohlenstoff, dient in der Technik als Fettlösungsmittel.

Alaunseifen (auf dem Gewebe erzeugt) dienen zum Wasserdichtmachen von Geweben, Harzseifen, die Alkalisalze der Harzsäuren (s. Harze), dienen zum Leimen des Papiers (s. Cellulose) u. als Seifenzusatz (S. 447).

Pflaster. Die Bleisalze der Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure heißen Bleipflaster (**Emplastrum Lithargyri seu Plumbi*) u. werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd u. W. erhalten.

Durch Vermischung des Bleipflasters mit versch. Stoffen erhält man die anderen Pflaster, z. B. Seifenpflaster (**Empl. saponatum*), Heftpflaster (**Empl. adhaesivum*), Quecksilberpflaster (**Empl. Hydrargyri*), Gummipflaster (**Empl. Lithargyri compositum*) usw.

Auch klebende Mischungen aus Harzen, Wachs, Öl mit med. wirksamen Stoffen heißen Pflaster, z. B. *Empl. Cantharidum*; Kautschukpflaster, *Collemplastra*, enthalten als Grundmasse Kautschuk, Wollfett; engl. Pflaster ist mit Klebstoff überzogene Seide.

Salben (**Unguenta*) nennt man in der Heilkunde halbweiche Mischungen von Fetten oder Ölen mit Wachs, Harz usw., denen öfter auch med. wirksame Stoffe beigemischt werden (*Paraffinsalbe* S. 378).

Emulsionen. Wird Pflanzenschleim, Eiweiß, Gummi, Seife usw. in W. aufgelöst, die diesem schleimige Beschaffenheit verleihen, so bleiben mit solchen Lös. innig gemischte Öle darin dauernd als äußerst kleine Tröpfchen suspendiert u. die Flüss. erhält ein milchiges Aussehen.

Solche Mischungen finden med. Anw. als Emulsionen (**Emulsiones*, s. kolloid. Lös. S. 87); Milch ist eine natürliche Emulsion, welche Fett durch gelöstes Eiweiß in feinsten Verteilung enthält.

c. Lacke, Firnisse, Ölfarben.

Lacke u. Firnisse sind Flüss., welche an der Luft erhärten u. so damit überzogenen Gegenständen ein glattes Aussehen geben.

Lacke sind meist Lös. von Asphalt, künstl. oder natürl. Harzen in Wg., Terpentinöl usw. (*Zaponlack* S. 462, *Japanlack* s. Enzyme), Firnisse bestehen aus versch. vorbehandelten trocknenden Ölen; um diesen Firnischarakter zu geben, kocht man sie, wodurch sie dicker werden u. beschleunigt diesen Vorgang durch Zusätze von PbO_2 oder MnO_2 , wobei gelöste leinölsäure Metallsalze entstehen oder man setzt harzsaures oder leinölsäures Mangan, Blei, Kobalt zu, welche als O-Überträger rascheres Eintrocknen bewirken; solche Oxyde oder Metallsalze heißen *Sikkatife* (S. 309).

Öllacke sind Gemenge von Firnissen mit Lacken, Leinölfirnis mit Kreide gemengt bildet den *Glaserkitt*, mit feinstem Ruß gemengt die *Buchdruckerschwärze*, ein Gemenge von Leinölfirnis, Korkmehl, Farbstoff usw. auf Jute aufgewalzt bildet das *Linoleum*, nur den Namen gemeinsam mit Lacken haben die *Tonerdelacke* (S. 284) u. *Krapplacke* (s. *Alizarin*).

Ölfarben sind innige Verreibungen von anorg. Farbstoffen mit Leinölfirnis.

Ges. Kohlenwasserstoffe mit vier bis sechs HO-Gruppen als Substituenten u. deren Derivate.

Vork. Von den vier- u. mehrwertigen Alkoholen kommen nur die niedersten in der Natur vor, also die vierwert. Alkohole mit 4 C-Atomen, die fünfwert. Alkohole mit 5 C-Atomen u. die sechswert. mit 6 C-Atomen, u. von diesen nur diejenigen Isomeren, welche normale Struktur besitzen (S. 358), nämlich Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$, Pentit, $C_5H_7(OH)_5$, Mannit, $C_6H_8(OH)_6$; oxydiert geben sie Aldehyd- oder Ketonalkohole, welche Zuckerarten sind, dann die entspr. einbas. Säuren u. schließlich Säuren mit gemischten Funktionen (S. 442).

Isomerien. Da diese Alkohole alle asym. C Atome besitzen, können sie Stereoisomere bilden, deren Anzahl mit den asym. C-Atomen u. dem unsym. Aufbau der Mol. immer mehr zunimmt (s. S. 337 usw.).

Bei ihren homologen Alkoholen ist die Zahl der möglichen Strukturisomeren noch größer wie bei den dreiwert. Alkoholen (S. 442).

Benennung dieser Alkohole nach den in ihnen enthaltenen K.W.-Radikalen findet nicht statt, da auch für letztere keine systematische Benennung existiert; sie erhalten an den Wortstamm des griech. Zahlwortes, welches die Anzahl der HO-Gruppen im Mol. angibt, die Endsilbe -it (gebildet nach dem vierwert. Alkohol Erythrit) u. heißen dementspr. allgemein Tetrite, Pentite, Hexite, Heptite usw., oder sie werden als substit. K.W. benannt, indem die Anzahl der in diese eingetretenen HO-Gruppen durch Anhängen der Wörter tetrol, pentol, hexol usw. bezeichnet wird; z.B. $C_4H_8(OH)_4$ Tetril oder Butantetrol; $C_5H_8(OH)_4$ Pentantetrol; $C_5H_7(OH)_5$ Pentil oder Pentanpentol; $C_6H_8(OH)_6$ Hexil oder Hexanhexol (nicht Butanol, Pentanol usw. S. 374).

Ihre Aldehyd- u. Ketonalkohole heißen als Zuckerarten Tetrosen usw., bzw. Aldotetrosen u. Ketotetrosen usw., von denen aber nur die mit 6C-Atomen vergären (S. 454).

Ihre einbas. Säuren heißen dementspr. Tetrone-, Pentonsäuren usw. **Eigensch.** Sie sind krist. süße Stoffe, nicht ohne Zersetzung schmelzbar u. stehen durch ihre Aldehyde u. Ketone in naher Beziehung zu den Zuckerarten, von denen sie sich dadurch unterscheiden, daß sie nicht reduzieren (s. Dulcit).

Sie werden erhalten durch Reduktion ihrer Aldehyde u. Ketone (also auch der entspr. Zuckerarten, S. 454) oder ihrer einbas. Säuren durch nasz. H (Natriumamalgam); andererseits geben sie vorsichtig oxydiert (z. B. mit Bromw.) die entspr. Aldosen u. Ketosen u. dann die entspr. ein- u. mehrbas. Säuren.

Ihre Derivate sind denen der zwei- u. dreiwert. Alkohole vollkommen analog in Eigensch. u. Darst. Nachstehend werden nur die Alkohole mit normaler Struktur u. von der kaum überschaubaren Anzahl von Oxydationsprodukten nur die besprochen, welche größeres Interesse haben.

1. Vierwertige Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}(OH)_4$.

Tetril, $C_4H_{10}O_4$ oder $HOH_2C\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}CH_2OH$, Erythrit, Butantetrol, hat zwei asym. C-Atome in einer sym. Mol. u. bildet daher 4 Stereoisomere (S. 454), nämlich d-, l-, r-, i-Erythrit.

i-Erythrit, Phycit, die opt. inaktive, nicht spaltbare (i-) Modif., findet sich frei im Protococcus vulgaris, in einigen Algen u. Flechten als Ester (Erythrin, s. diesen), u. wird durch Alkalilauge aus diesem abgeschieden.

Er bildet große, in W. leichtl., in Wg. schwerl. Krist., bei 126° schm.; beim Erwärmen mit HJ wird er zu sekund. Butyljodid reduziert: $C_4H_8(OH)_4 + 7HJ = C_4H_9J + 4H_2O + 6J$ (S. 380₂), Salpeterschwefelsäure verwandelt ihn in explodierendes Erythritnitrat, $C_4H_8(NO_3)_4$, (Erythrolum nitricum).

2. Aldehyde und Ketone vierwert. Alkohole.

Aldotetrose, $C_4H_8O_4$ oder $OH\text{---}H_2C\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}CHO$, Erythrose, Erythritaldehyd, hat zwei asym. C-Atome in einer unsym. Mol. (S. 337) u. bildet daher 4 opt. aktive u. zwei r-Stereoisomere, teils synth., teils durch Oxydation der Erythrite als dicke Flüss. von Zuckercharakter erhalten.

Ketotetrose, $C_4H_8O_4$ oder $HOH_2C\text{---}CO\text{---}CH(OH)\text{---}CH_2OH$, Erythritketose, ist bis jetzt nicht sicher bekannt.

3. Säuren vierwert. Alkohole.

Tetrone, $C_4H_8O_5$ oder $HO\text{---}H_2C\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}COOH$, Erythronsäure, Trioxybuttersäure; hat zwei asym. C-Atome in einer unsym. Mol. u. bildet dementspr. vier opt. aktive u. zwei r-Stereoisomere.

Sie entstehen durch Oxydation der Tetrone, Aldotetrosen sowie, der Ketose $C_6H_{12}O_6$ (Fructose) u. bilden kristall., zerfließliche Massen.

Weinsäure, $C_4H_6O_6$ oder $HOOC\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}COOH$ (S. 430), Dioxynbernsteinsäure, das nächstbekannte Produkt der Oxydation der Erythrite, bildet wie diese 4 Stereoisomere.

Dioxyweinsäure, $C_4H_6O_6$ oder $HOOC\text{---}CO\text{---}CO\text{---}COOH$, bei 98° schm., das letzte Oxydationsprodukt der Erythrite, wurde nur durch Oxydation von Weinsäure, $C_4H_6O_6$, erhalten, stets gebunden an 2 Mol. H_2O ; diese lassen sich nicht ohne Spaltung der Mol. austreiben, weshalb man sie als Dioxyweinsäure, $HOOC\text{---}C(OH)_2\text{---}C(OH)_2\text{---}COOH$ betrachtet u. benennt.

Citronensäure, $C_6H_8O_7$, ableitbar von dem unbekanntem Hexatetrit $HO\text{---}H_2C\text{---}CH_2\text{---}C(OH)(CH_2\text{---}OH)\text{---}CH_2\text{---}CH_2\text{---}OH$, wurde schon S. 432 besprochen.

4. Fünfwertige Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-3}(OH)_5$.

Pentit, $C_5H_{12}O_5$ oder $HOH_2C\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}CH_2OH$, hat ein pseudoasym. u. zwei asym. C-Atome in einer sym. Mol. (S. 337) u. bildet dementspr. 5-Stereoisomere, nämlich d-, l-, r-Arabit, i-Adonit, i-Xylit.

Xylit, $C_5H_7(OH)_5$, entsteht aus d-Xylose $C_5H_{10}O_5$, durch Anlagerung von 2 H-Atomen; hierbei geht deren unsym. Mol. in eine sym. über, in welcher die Anordnung der Atome an den asym. C-Atomen derart ist, daß diese opt. inaktive, nicht spaltbare Modif. entsteht (S. 336).

Adonit, $C_5H_7(OH)_5$, findet sich in Adonis vernalis u. entsteht aus d-Ribose, $C_5H_{10}O_5$, analog wie i-Xylit aus d-Xylose.

Methylpentit, $C_5H_8(CH_3)(OH)_5$, Rhamnit. Es wurden versch. Stereoisomere aus den entspr. Methylaldopentosen durch nasz. H erhalten.

5. Aldehyde und Ketone fünfwert. Alkohole.

Ketopentose, $C_5H_{10}O_5$ ist bis jetzt nicht bekannt.

Aldopentose, $C_5H_{10}O_5$ oder $OHC\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}CH_2OH$, hat drei asym. C-Atome in einer unsym. Mol. u. bildet daher 12 Stereoisomere, nämlich die d-, l-, r-Modif. der Arabinose, Xylose, Ribose, Lyxose, r-Xylose, d-Ribose, d-Lyxose sind Bestandteile einiger Nukleoproteide.

Sie bilden süße Krist. von den Eigensch. der anderen Zuckerarten u. geben beim Dest. mit verd. anorg. Säuren Furol: $C_5H_{10}O_5 = 3HOH + C_5H_4O_2$, was zu ihrer quant. Best. neben anderen Zuckerarten dient; beim Erwärmen mit Phloroglucin + HCl geben sie kirschrote Lös. u. ebenso alle Verb., welche beim Erwärmen mit HCl Pentosen abspalten, z. B. Holz, Stroh, Kirschgummi.

Pentösane ($C_5H_8O_4$)_x, Anhydride der Arabinose, Xylose in vielen Pflanzen, bilden auch manche Pflanzenschleime, Pektinstoffe u. Gummiarten; sie geben beim Erwärmen mit verd. anorg. Säuren (s. oben) die betr. Aldopentosen, beim stärkeren Erhitzen Furol (Nachweis der Pentösane in Futtermitteln usw. durch die Furolreaktion (Rotfärbung mit Anilin + HCl).

d-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, Gummizucker, entsteht beim Kochen von Kirschgummi, arabischem Gummi, Rübenschnitteln mit verd. Säuren aus deren Pentosan Araban. r-Arabinose (Harnpentose) kommt zuweilen im Harn vor.

d-Xylose, $C_5H_{10}O_5$, Holzzucker, entsteht beim Kochen vieler Hölzer, Rinden usw. mit Säuren aus deren Pentosan Xylan (Holzgummi). d-Ribose findet sich in Pankreas u. in den Leberproteiden.

Methylaldopentose, $C_5H_9(CH_3)O_5$. Stereoisomere derselben sind Rhamnose (Isodulcit) in versch. Glykosiden, z. B. im Xanthorhamin, Hesperidin, Quercitrin, ferner Chinovose im Glykosid Chinovin, Rhodoseose im Glykosid Convolvulin u. Jalapin, Fucose aus Seetang durch Hydrolyse erhalten.

6. Säuren fünfwert. Alkohole.

Pentonsäure, $C_5H_{10}O_6$ oder $HOOC\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}CH_2OH$, bildet, entspr. den 3 asym. C-Atomen in einer unsym. Mol. (s. Pentit), 8 aktive u. 4 r-Stereoisomere, nämlich die d-, l-, r-Modif. der Arabon-, Xylon-, Ribon-, Lyxonsäure, welche durch gemäßigte Oxydation der Pentite, bzw. der Aldopentosen, entstehen u. Krist. bilden, die leicht Lactone geben.

Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, od. $HOOC\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}CH(OH)\text{---}COOH$, eine zweibas. u. fünfwert. Säure, hat drei asym. C-Atome in einer sym. Mol. u. bildet daher (wie Pentite) 5 krist. Stereoisomere, alle durch Oxydation der Pentite, Aldopentosen u. Pentonsäuren entstehend.

Methylpentonsäuren, $C_6H_{12}O_6$ oder $CH_3(CH_2OH)_4COOH$, entstehen durch Oxydation d. entspr. Methylpentite oder Methylaldopentosen.

Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$ oder $CH_2OHCH_2(CH_2OH)_3COOH$, isomer d. Methylpentonsäure, leitet sich von dem unbek. fünfwert. Alkohol $C_6H_9(OH)_5$ ab u. tritt auch in Struktur- u. Stereoisomeren auf, die durch Einw. von $Ca(OH)_2$ auf die Hexosen Galactose, Glukose, Fructose durch Atomverschiebung entstehen.

Sie sind nur in ihren Salzen beständig u. gehen frei über in ihre inneren Anhydride (Lactone) die Saccharine, $C_6H_{10}O_5$, nicht zu verwechseln mit dem Süßstoff Saccharin.

7. Sechswertige Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-4}(OH)_6$.

Hexit, $C_6H_{14}O_6$ od. $HOH_2C^*CH(OH)^*CH(OH)^*CH(OH)^*CH(OH)^*CH_2OH$, enthält vier asym. C-Atome in einer sym. Mol. (S. 337) u. bildet daher 14 Stereoisomere, nämlich die d-, l-, r-Modif. von Mannit, Idit, Sorbit, Talit, sowie i-Dulcit u. i-Allodulcit.

d-Mannit, $C_6H_{14}(OH)_6$, findet sich namentlich in der Lärche u. Mannaesche (u. deren eingetrockneten Saften, der *Manna), im Sellerie, Zuckerrohr, in der Schwarzwurzel, Queckenwurzel, den Oliven, im Hundeharn.

Er entsteht auch bei der schleimigen Gärung (S. 355) der Zuckerarten u. durch Einw. von nasz. H auf die Aldosen d-Mannose u. l-Fructose.

Er bildet in W. u. Wg. lösl. Nadeln, bei 166° schm., gibt oxydiert die Aldose d-Mannose, $C_6H_{12}O_6$, oder die Ketose l-Fructose, $C_6H_{12}O_6$, dann Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$, u. schließlich Mannozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Dulcit, Melampyrit, $C_6H_{14}(OH)_6$, in der Madagaskarmanna, in Skrophularia-, Rhinanthusarten usw., entsteht durch Einw. von nasz. H auf seinen Aldehydalkohol d-Galactose, $C_6H_{12}O_6$ (Ursache der Bild. einer i-Modif. aus einer aktiven, s. i-Xylit S. 450) oder neben d-Mannit auf Milchzucker. Er schmilzt bei 188° , gibt oxydiert d- u. l-Galactose, $C_6H_{12}O_6$, dann Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$, u. dann Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$; er ist der einzige Alkohol, welcher alkalische Cuprioxydlös. reduziert.

d-Sorbit, $C_6H_{14}(OH)_6$, in den Vogelbeeren u. Rosaceenfrüchten, entsteht durch nasz. H auf seine Ketonalkohole d-Sorbinose u. d-Fructose, neben d-Mannit auf seinen Aldehydalkohol d-Glukose.

Er krist. mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , schmilzt bei 75° u. gibt oxydiert d-Glukose, $C_6H_{12}O_6$, dann d-Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$, dann d-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

8. Aldehyde und Ketone sechswert. Alkohole.

Aldohexose, $OH^*C^*CH(OH)^*CH(OH)^*CH(OH)^*CH(OH)^*CH_2OH$ oder $C_6H_{12}O_6$ hat vier asym. C-Atome in einer unsym. Mol. u. bildet daher 16 aktive u. 8 r-Stereoisomere; von diesen kennt man die l-, d-, r-Modif. von Mannose (aus den Manniten), von Galactose (aus Dulcit, s. oben), von Glukose (aus Sorbiten, s. oben), von Idose, Talose, Gulose (synth. erhalten).

Sie bilden Krist. u. geben oxydiert die entspr. Hexonsäuren.

Ketohexose, $HOH_2C^*CO^*CH(OH)^*CH(OH)^*CH(OH)^*CH_2OH$, oder $C_6H_{12}O_6$, bildet entspr. den drei asym. C-Atomen in einer unsym. Mol. acht aktive u. vier r-Stereoisomere, von denen die d-, l-, r-Modif. von Fructose u. Sorbose (Sorbinose), beide aus Sorbiten entstehend (s. oben) u. von Tagatose (synth. erhalten) bekannt sind.

Bei der Oxydation geben sie, wie alle Ketone, Säuren mit weniger C-Atomen.

Aldohexosen, Ketohexosen u. deren Kondensationsprodukte werden als wichtigste Zuckerarten gesondert betrachtet (452).

9. Säuren sechswert. Alkohole.

Hexonsäure, $C_6H_{12}O_7$ oder $HOOC^*(CH_2OH)_4^*CH_2OH$, bildet entspr. ihren 4 asym. C-Atomen in einer unsym. Mol. (S. 337) 16 aktive u. 8 r-Stereoisomere, von denen die d-, l-, r-Modif. der Mannon-, Galacton-, Glukon-, Idon-, Talon-, Gulonsäure bekannt sind; diese entstehen durch gemäßigte Oxydation der entspr. Hexite u. Aldohexosen als dicke Flüss. oder Krist.

Glukuronsäure, $C_6H_{10}O_7$ oder $HOOC(CH\cdot OH)_4CHO$, das nächste theoretische Oxydationsprodukt der Hexite, bildet entspr. ihrer Struktur dieselben Stereoisomeren wie Hexonsäure, die nur zum Teil bekannt sind.

d-Glukuronsäure (d-Glykuronsäure) entsteht durch nasz. H aus d-Zuckersäure, wird aus Euxanthinsäure dargestellt (s. unten), u. ist eine in W. u. Wg. lösl., dicke, reduzierende Flüss.

Sie findet sich im Harn u. Blut nach dem Genusse vieler org. Verb., wie Kampfer, Chloral, Naphthalin, Terpentinöl, gebunden an diese u. wird aus diesen sog. gepaarten Glukuronsäuren, welche nicht reduzieren u. linksdrehend sind, durch Säuren abgespalten. (Ähnliches Verhalten des Glykokolls, z. B. Bild. von Acetursäure, $CH_3NH(CO\cdot CH_3)$, s. auch Hippursäure.)

Sie findet sich auch gebunden im Glycyrrhizin (S. 466) sowie in dem aus dem Harn indischer Kühe gewonnenen Farbstoff Indischgelb (Piuri) als euxanthinsaures Magnesium, welches mit HCl Euxanthinsäure, $C_{19}H_{18}O_{11}$, abspaltet, die bei 125° in Euxanthon, $C_{13}H_8O_4$ (s. Pyronderivate) u. d-Glukuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, zerfällt.

Hexantetraoxydicarbonsäuren, $C_6H_{10}O_8$ oder $HOOC(CH\cdot OH)_4COOH$, haben 4 asym. C-Atome in einer sym. Mol., bilden daher 14 krist. Stereoisomere (S. 337), nämlich die d-, l-, r-Modif. von Mannozeucker-, Idozeucker-, Zucker-, Talitsäure, i-Schleim- u. i-Alloschleimsäure.

Zuckersäure entsteht bei der Oxydation von Rohrzucker, Glukose, Stärke als zerfließliche kristallin. Masse, bei weiterer Oxydation Weinsäure gebend, je nach dem Ausgangsmaterial erhält man d- oder l-Zuckersäure.

i-Schleimsäure entsteht durch Oxydation von Duleit, Laktose, Pflanzenschleim u. gewissen Gummiarten mit Salpetersäure als kristallin., in W. fast unlösl. Pulver; weiter oxydiert gibt sie Traubensäure, $C_4H_8O_6$.

Ges. Kohlenwasserstoffe mit sieben u. mehr HO-Gruppen als Substituenten u. deren Derivate.

Allgemeine Formeln $C_nH_{2n-5}(OH)_7$ usw.

Die Zahl der möglichen Stereoisomeren wächst bei Verb. mit mehr wie vier asym. C-Atomen in der Mol. zu einer nicht mehr überschaubaren Größe; von diesen Verb. sind bis jetzt nur wenige in stereoisomeren Modif. erhalten worden; dieselben verhalten sich chem. wie die Hexite u. deren Derivate.

Die Alkohole entstehen durch nasz. H auf deren synth. aus Hexosen darstellbare Aldohexosen u. bilden süße Krist.; sie geben oxydiert die entspr. Säuren, welche ebenfalls aus den Hexosen synth. erhalten werden (S. 455).

Heptit, $C_7H_{13}(OH)_7$ oder $HOH_2C(CH\cdot OH)_5CH_2OH$. Man kennt d-Perseit (Mannoheptit) in den Früchten von Laurus persea, ferner l- u. r-Perseit, d-Volemit im Giftpilz Lactarius volemus, sowie d-, l- u. r-Gluukoheptit, die synth. erhalten wurden (s. oben).

Sie geben oxydiert die entspr. Glukoheptosen, $C_7H_{14}O_7$, dann die einbas. Glukoheptonsäuren, $C_7H_{14}O_8$ u. zweibas. Pentaoxydicarbonsäuren, $C_7H_{12}O_9$.

Oktit, $C_8H_{16}(OH)_8$ oder $HOH_2C(CH\cdot OH)_6CH_2OH$. Man kennt d-, l-, r-Gluukookit, von dem sich d-, l-, r-Gluukookitose, $C_8H_{16}O_8$, die einbas. d-, l-, r-Gluukookitonsäure, $C_8H_{16}O_9$, u. die zweibas. Hexaoxydicarbonsäuren $C_8H_{14}O_{10}$ ableiten.

Nonit, $C_9H_{17}(OH)_9$ oder $HOH_2C(CH\cdot OH)_7CH_2OH$. Man kennt d-, l-, r-Gluukononit, von dem sich d-, l-, r-Gluukononose, $C_9H_{18}O_9$, u. die einbas. d-, l-, r-Gluukonononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$, u. die zweibas. Heptaoxydicarbonsäuren, $C_9H_{16}O_{11}$, ableiten.

Ges. Kohlenwasserstoffe mit HO-Gruppen nebst einer Aldehyd- oder Ketongruppe als Substit. u. deren Derivate.

Kohlenhydrate sind ges. mehrwert. Alkohole mit einer Aldehyd- oder einer Ketongruppe, sowie die aus diesen Verb.

durch Zusammentreten mehrerer Mol. unter H_2O -Abspaltung entstehenden ätherartigen Derivate (s. unten u. Glykoside).

Aber nur Aldehyd- oder Ketonalkohole, welche die Gruppen an benachbarten C-Atomen enthalten, z. B. als $\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{CHO}$ oder $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, haben die Eigensch. der Kohlenhydrate. Der Name Kohlenhydrate rührt daher, daß alle diese Verb. H u. O in demselben Verhältnisse enthalten wie Wasser, ein Verhältnis, das aber auch bei vielen anderen Verb. vorhanden u. daher für Kohlenhydrate nur bei Berücksichtigung von deren Konstit. charakt. ist.

Die große Zahl der Kohlenhydrate mit 6 C-Atomen u. deren Derivate erfordert eine gesonderte Betrachtung, während Kohlenhydrate mit weniger wie 6 oder 7, 8, 9 C-Atomen schon bei ihren Alkoholen betrachtet wurden.

Vork. Trotzdem zahlreiche Kohlenhydrate theoretisch möglich sind u. auch synth. erhalten wurden, finden sich in der Natur nur Pentosen u. Hexosen; sie sind frei im Pflanzenreiche sehr verbreitet u. einige bilden wichtige Bestandteile aller Pflanzen; im Tierreiche finden sich versch., teils unter normalen, teils unter pathologischen Verhältnissen.

Gebunden an organ. Atomgruppen finden sie sich im Pflanzen- u. Tierreich als Glykoside, sowie in den Nukleoproteiden u. Glykoproteiden. Baeyersche Theorie der Bild. d. Kohlenhydrate in den Pflanzen s. S. 396.

Benennung. Nach der Anzahl der in der Mol. vorhandenen C-Atome heißen sie Triosen ($C_3H_6O_3$, S. 445), Tetrosen ($C_4H_8O_4$, S. 449), Pentosen ($C_5H_{10}O_5$, S. 450), Hexosen ($C_6H_{12}O_6$, S. 451), Heptosen ($C_7H_{14}O_7$), Oktosen ($C_8H_{16}O_8$), Nonosen ($C_9H_{18}O_9$, S. 452).

Nach ihrer Konstitution heißen sie Aldotriosen, Ketotriosen usw. Hexosen u. aus ihnen durch Vereinigung mehrerer Mol. unter Austritt von Wasser entstehenden Verb. heißen Kohlenhydrate im engeren Sinne oder Saccharide. Saccharide der Formel $C_6H_{12}O_6$ heißen Hexosen oder Monosaccharide, der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ Dihexosen oder Disaccharide, der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ Trihexosen oder Trisaccharide, der Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ Polyhexosen oder Polysaccharide.

Man nennt irreführend Monosaccharide auch Monosen, Disaccharide Biosen, Trisaccharide Triosen usw. (s. oben).

Isomeren. Kohlenhydrate von $C_3H_6O_3$ an können (außer den struktureisomeren Acyl-, Aryl-, Alkylderivaten usw.) zahlreiche Stereoisomere bilden, da sie in der Mol. (außer Ketotriose) ein oder mehrere asym. C-Atome enthalten, die mit der Zahl der C-Atome in der Mol. zunehmen; daher können z. B. Kethexosen, entspr. ihren drei asym. C-Atomen, in 8 aktiven u. 4 razem. Modif. auftreten, u. Aldohexosen, entspr. ihren vier asym. C-Atomen, in 16 aktiven u. 8 razem. Modif., die als l-, d-, r-Modif. unterschieden werden. Aber nicht alle theoretisch möglichen Stereoisomeren sind bekannt.

Man bezeichnet verwirrend meist die stereoisomeren Kohlenhydrate nicht nach der Art ihrer opt. Drehung mit l- oder d- (S. 336), sondern die aus l- oder d-Verb. gewonnenen Kohlenhydrate, selbst wenn sie anders drehen, z. B. die aus d-Dextrose gewonnene, linksdrehende Fructose als d-Fruktose.

Eigensch. Mono-, Di-, Trihexosen sind die eigentlichen Zuckerarten u. dementspr. süßschmeckende, krist. Verb., lösl. in W.

Polyhexosen sind nichtsüß, amorph oder organisiert, von denen Cellulose u. Lignin in W. unl., Stärke erst nach längerem Kochen lösl. ist.

Natürlich vorkommende, in W. lösl. Kohlenhydrate sind opt. aktiv, aus opt. inakt. Verb. erhaltene sind ebenfalls opt. inaktiv, können aber in opt. akt. Modif. zerlegt werden (S. 336 u. 339); die einzelnen stereoisomeren Modif. haben versch. Schmelzpunkte.

Quant. Best. der Zuckerarten in ihren Lös. aus dem opt. Drehungsvermögen (z. B. im Rübensaft, Harn) s. S. 94, Änderung des opt. Drehungsvermögens der Lös. (Mutarotation) s. S. 94 u. S. 457.

Entspr. der Alkoholnatur der Kohlenhydrate ist das H-Atom der HO-Gruppe durch Metalle vertretbar u. da mehrere HO-Gruppen in den Mol. vorhanden sind, so lösen sich auch Oxyde u. Hydroxyde der Schwermetalle in den wäss. Lös. der Kohlenhydrate auf, u. es entstehen den Metallalkoholaten (S. 386, 8) entspr. Saccharate, welche durch CO_2 zerlegt werden (s. Rohrzucker); ferner können die H-Atome der HO-Gruppen durch org. Radikale vertreten werden unter Aetherbild. (s. Glykoside S. 466).

Mit Säuren bilden sie wie Alkohole Ester, z. B. Aldohehexosepentaacetat $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{-COO})_5(\text{CH-CH}_2\text{-COO})_4\text{-CHO}$, (s. Cellulose).

Ester finden auch med. Anw., z. B. Glykosephosphorsäure, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{H}_2\text{PO}_4)$, Saccharophosphorsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ u. deren Salze als Hesperonal, Candiolen; auch können HO-Gruppen durch NH_2 -Gruppen ersetzt werden u. so Aminozucker entstehen, z. B. Aminoglukose, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{NH}_2)$.

Zuckerphosphorsäureester finden sich als Lactacidogene im Blute, so genannt weil ihr Zucker im Tierkörper leicht abgespalten u. in Milchsäure verwandelt wrd.

In Hexosen lassen sich O-Atome durch S-Atome ersetzen (Thiohexosen).

Die Aldehyd- oder Ketonnatur der Kohlenhydrate zeigt sich direkt bei den Hexosen; sie alle reduzieren u. werden selbst von nasz. H zu den entspr. Hexiten reduziert; z. B. entsteht aus d-Mannose u. d-Fruktose der d-Mannit nebst d-Sorbit; mit Alkalilauge werden sie gelb u. dann braun u. verharzen. Alle addieren HCN unter Bild. von Cyanhydrinen, (S. 395, 8), verbinden sich mit Hydroxylamin zu Oximen (S. 398, 8), mit Phenylhydrazin zu leichtl. Hydrazonen oder unl. Dihydrazonen (Osazonen, S. 394); letztere dienen zur Trennung der synthet. nebeneinander erhaltenen Hexosen u. ihre Schmelzpunkte sind charakt. für die sie bildenden Hexosen.

Di- u. Polyhexosen zeigen diese Reaktionen nur dann, wenn bei ihrer Bild. die Keton- oder Aldehydgruppen in der Mol. erhalten blieben, wie im Milchzucker, in der Maltose u. Cellose.

1. Zersetzungen der Kohlenhydrate.

Bei Luftabschluß erhitzt zersetzen sie sich unter Abscheidung von Kohle.

Durch Oxydation geben Aldohehexosen Hexonsäuren, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$, durch stärkere Oxydation Zuckersäuren, Manno- oder Schleimsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$; Ketohehexosen geben C-ärmere Säuren, bei sehr starker Oxydation (Schmelzen mit Ätzalkalien usw.) liefern alle Oxalsäure. Mit verd. Säuren erhitzt gehen die Di-, Tri- u. Polyhexosen unter H_2O -Aufnahme in Monohexosen über u. diese Spaltung erleiden sie auch durch versch. Enzyme (s. unten); mit konz. HCl erhitzt geben sie Lävulinsäure (S. 416) u. Huminstoffe, mit HNO_3 bilden sie, je nach deren Konz. u. Temp., entweder explosive Nitrate oder werden zu Oxalsäure oxydiert (s. Fruchtzucker).

Kohlenhydrate mit 3, 6, 9 C-Atomen erleiden durch best. Enzyme tiefgehende Spaltung, welche Gärung heißt (S. 354) u. nach Art des Enzyms als Hauptprodukt Weingeist (bzw. Wg., Acetaldehyd u. Glycerin) oder

Milchsäure oder Buttersäure liefert. Jedes best. Enzym spaltet nur Kohlenhydrate best. Konfiguration (S. 354,7), z. B. vergärt das Hefeenzym Zymase nur rechtsdrehende Hexosen u. linksdrehende Fructose, Di- u. Trihexosen müssen erst von anderen (meist ebenfalls in der Hefe vorhandenen) Enzymen in gärungsfähige Hexosen zerlegt werden usw.; bei razem. Modif. (S. 336) bleibt eine der diese bildenden akt. Modif. unvergoren zurück (S. 339).

2. Darst. u. Synthesen der Kohlenhydrate.

Die Darst. erfolgt aus den natürlichen Rohprodukten, die Synthese hat keine prakt. Bedeutung, da die Natur billiger arbeitet; aus Di-, Tri-, Polyhexosen lassen sich durch Hydrolyse (durch Enzyme oder durch Kochen mit verd. Säuren) Monohexosen abspalten.

Durch Synthese wurden bis jetzt nur Hexosen u. daraus die ihnen nahestehenden, in der Natur nicht vorkommenden Kohlenhydrate mit 7-9 C-Atomen, sowie die Dihexosen Isomaltose u. Isolactose erhalten.

1. Gemenge von Hexosen wurden bis jetzt nur Hexosen u. daraus die ihnen nahestehenden, in der Natur nicht vorkommenden Kohlenhydrate mit 7-9 C-Atomen, sowie die Dihexosen Isomaltose u. Isolactose erhalten.

1. Gemenge von Hexosen (namentlich r-Fruktose = a-Akrose enthaltend) werden erhalten durch Einw. schwacher Basen auf Paraformaldehyd als Methylenitan, auf Formaldehyd als Formose (S. 396), auf Glycerinaldehyd, bzw. auf Dibromacrolein, als α-Acrose (S. 445).

2. Hexosen u. ihnen verwandter Zucker mit 2-9 C-Atomen erhält man durch vorsichtige Oxydation der betr. Alkohole u. Abscheidung als Osazone, aus welchen sie dann, wie unten 6 erwähnt, frei gemacht werden.

3. C-reichere Aldosen werden beide mit Blausäure in Cyanhydrine überführt (S. 395,8) u. diese dann in die entspr. Säuren (S. 420):

Z. B. $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}\cdot\text{OH})_4\text{CHO} + \text{HCN} = \text{CH}_2\cdot\text{OH}(\text{CH}\cdot\text{OH})_4\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{CN}$
Traubenzucker Dextrosecyanhydrin

+ 2HOH = $\text{NH}_3 + \text{CH}_2\cdot\text{OH}(\text{CH}\cdot\text{OH})_4\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{COOH}$, Glukoheptonsäure.

Solche Alkoholsäuren geben durch H₂O-Abspaltung innere Anhydride (Lactone) u. diese mit nasz. H die entspr. Aldosen, z. B. Glukoheptonsäure das

Glukoheptonsäurelacton $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}(\text{CHOH})_4\text{CHO}\cdot\text{CO}$, u. dieses reduziert Aldoheptose $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}(\text{CHOH})_5\text{CHO}$. So kann man aus Hexosen Aldoheptosen, C₇H₁₄O₇, -oktosen C₈H₁₆O₈ u. -nonosen, C₉H₁₈O₉, erhalten.

4. C-ärmere Aldosen werden aus C-reicheren Aldosen folgendermaßen erhalten: Behandelt man eine durch Oxydation der betr. Aldose erhaltene einbas. Säure mit H₂O₂ (u. Ferriacetat als Katalysator), so

entsteht ein Zucker, der ein C-Atom weniger enthält, z. B.:

(Glukonsäure) $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}(\text{CH}\cdot\text{OH})_5\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{COOH} + \text{O} =$
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}(\text{CH}\cdot\text{OH})_4\text{CHO}$ (Arabinose)

Aldosen geben mit Hydroxylamin Oxime (S. 398,5) u. diese durch H₂O-Abspaltung (mit Essigsäureanhydrid) Nitrile, welche mit ammoniak. Silberlös.

in Blausäure u. C-ärmere Aldosen zerfallen, z. B.

(Glukose) $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}(\text{CH}\cdot\text{OH})_4\text{CHO} + \text{NH}_2\cdot\text{OH} = \text{H}_2\text{O} +$
 $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}(\text{CH}\cdot\text{OH})_4\text{CH}\cdot\text{NOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}(\text{CH}\cdot\text{OH})_4\text{CN} =$
 $\text{HCN} + \text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}(\text{CH}\cdot\text{OH})_3\text{CHO}$ (Arabinose);

so hat man aus Hexose Aldopentosen, -tetrosen usw. erhalten.

5. Ketosen lassen sich in Aldosen nach 3 verwandeln oder man führt die Ketosen mit nasz. H in die betr. Alkohole über u. diese durch vorsichtige Oxydation in einbas. Säuren, die man durch H₂O-Abspaltung in

innere Anhydride (Lactone, S. 423) u. diese mit nasz. H in Aldosen verwandelt:

(Ketose → Alkohol → Säure → Lacton → Aldose).

Aldosen lassen sich nach 3 u. 6 c. in Ketosen verwandeln.

6. Die Trennung der nach vorstehenden Methoden erhaltenen Zuckerarten von den Nebenprodukten durch Umkristallisieren usw. gelingt nicht, da Zuckerarten unrein sehr schwer kristallisieren; die Reindarst. erfolgt daher durch vorherige Überführung in unl., krist. Phenylhydrazone (Osazone).

a. Hexosen geben als Aldehyde oder Ketone mit 1 Mol. Phenylhydrazin

unter H_2O -Austritt leichtl. farblose krist. Phenylhydrazone (S. 398,5), z. B.
 $C_6H_{12}O_6 + H_2N^+NH(C_6H_5) = C_6H_{12}O_5^+N^+NH(C_6H_5) + H_2O$
 d-Glukose Phenylhydrazin d-Glukosephenylhydrazon

b. Phenylhydrazin im Überschuß führt die entstandenen Phenylhydrazone über in wasserunl., gelbe, krist. Phenylidihydrazone (Osazone), z. B. (d-Glukosephenylhydrazon) $C_6H_{12}O_5^+N^+NH(C_6H_5) + H_2N^+NH(C_6H_5) = H_2O + H_5C_6^+HN^+(C_6H_{12}O_4^+)N^+NH(C_6H_5)$ (d-Glukoseosazon = Glukosazon).

Daß Kohlenhydrate, trotzdem sie nur eine CO^- oder CHO -Gruppe enthalten, doch Dihydrazone bilden, beruht darauf, daß die der Keton- oder Aldehydgruppe benachbarte $\text{CH}\cdot\text{OH}$ -Gruppe der zuerst entstehenden Phenylhydrazone durch eine zweite Mol. Phenylhydrazin in die CO^- Gruppe übergeführt wird: $\text{CH}\cdot\text{OH} + H_2N^+NH(C_6H_5) = \text{CO}^- + NH_3 + NH_2(C_6H_5)$, worauf eine dritte Mol. Phenylhydrazin die Bild. des Dihydrazons bewirkt.

c. Während aus Phenylhydrazonen durch Säuren leicht wieder die entspr. Hexosen abgespalten werden, ist dies bei den Phenylidihydrazonen nur mit folgender Methode möglich, wobei, gleichviel ob sie aus einer Aldose oder Ketose entstanden sind, stets Ketosen erhalten werden, wodurch auch die gleiche Konfiguration beider Verb. bewiesen wird:
 (Aldose \rightarrow Osazon \rightarrow Oson \rightarrow Ketose).

Phenylidihydrazone (Osazone) zerfallen mit konz. HCl erwärmt unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O in Phenylhydrazin u. Osone, z. B.

$C_6H_{10}O_4(=N^+NH^+C_6H_5)_2 + 2H_2O = C_6H_{10}O_6 + 2H_2N^+NH^+C_6H_5$
 d-Glukosazon d-Glukoson Phenylhydrazin
 Osone sind Ketonaldehydalkohole mit 2 H-Atomen weniger als der Zucker, aus dem das Osazon entstand, u. geben mit nasz. H Ketosen, z. B.
 $OHC\text{CO}^-(CH\cdot OH)_3CH_2\text{OH} + H_2 = HO\text{H}_5C\text{CO}^-(CH\cdot OH)_3CH_2\text{OH}$
 d-Glukoson Fructose (linksdrehende)

d. Zerlegung der nach vorstehenden Methoden erhaltenen, etwaigen razem. Modif. in die sie aufbauenden opt. akt. Modif. s. S. 339.

3. Hexosen $C_6H_{12}O_6$.

Traubenzucker. Fruchtzucker.
Galactose. Sorbinose. Mannose.

Hexosen oder Monosaccharide enthalten 5HO-Gruppen, finden sich zum Teil in der Natur, zum Teil werden sie synth. erhalten. Die synth. dargestellten Zuckerarten mit 3—9 Atomen gehören ihren Eigensch. nach zu dieser Gruppe. Hexosane (S. 457) entsprechen den Pentosanen (S. 450).

Sie enthalten 2 Atome H weniger als die entspr. sechswert. Alkohole, können durch nasz. H in letztere übergeführt werden u. sind also deren Aldehyde oder Ketone; alle wirken reduzierend (Ketone weil sie hier neben Alkoholgruppen vorhanden sind) u. fällen daher aus alkal. Cuprisalzlös. (S. 272) rotes Cuprooxyd, aus ammoniakalischer Silbersalzlös. (S. 275) Silber als Spiegel, aus alkal. Wismutsalzlös. (S. 299) schwarzes Wismut; mit Alkalihydroxyden erwärmt werden sie gelb, dann braun u. verharzen (s. S. 395); weitere Eigensch. s. S. 453.

Fruchtzucker u. Sorbinose sind stereoisomere Kethexosen, die anderen stereoisomere Aldohexosen (S. 451).

Traubenzucker, d-Glukose, Dextrose, Glykose (Strukt.) (S. 451) ist die Aldose des d-Sorbit (S. 451). *Vork.* Nebst Fruchtzucker in den meisten süßen Früchten u. im Honig (*Mel); in geringer Menge in einigen tierischen Flüss., patholog. im Harn (bis 10⁰/₀ als Harnzucker); gebunden in vielen Glykosiden.

Bild. Neben Fruchtzucker aus Rohrzucker, neben d-Galaktose aus

Milchzucker, ferner aus Malzzucker, Stärke, Cellulose, bei Einw. von best. Enzymen oder von verd. Säuren.

Darst. Durch Kochen von Stärkemehl mit verd. H_2SO_4 , bis Jod nicht mehr gebläut wird, worauf die H_2SO_4 durch $CaCO_3$ neutralisiert wird u. beim Abdampfen als $CaSO_4$ ausfällt; dann dampft man in Vakuumpfannen zum Sirup ein (Stärkesirup, Kapillärsirup), der nach weiterer Konz. kristallin erstarrt (Stärkezucker, Kartoffelzucker).

Eigensch. Kristallin. Massen mit 1 Mol. H_2O , bei 86° wasserfrei werdend, bei 146° schm., lösl. in gleichviel W., halb so süß wie Rohrzucker, sich nicht wie dieser mit kalter, konz. H_2SO_4 schwärzend.

Die wäss. Lös. dreht frisch doppelt so stark rechts, als eine ältere Lös. (S. 94), was auf der allmählichen Bild. linksdrehender Fruktose bis zu einem Gleichgewicht beruht. Mit nasz. H. geht d-Glukose in d-Sorbit neben d-Mannit über (s. Fruchtzucker), als Aldose gibt sie oxydiert Säuren von gleichem C-Gehalt, nämlich Glukonsäure, $C_6H_{12}O_7$, u. Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Innere A hydride der Glukose sind Laevoglukosan u. Dextroglukosan (S. 456), die durch vorsichtiges Erhitzen von Glukose, Zellulose, Stärke usw. entstehen u. keine Aldehydgruppe mehr enthalten.

Amino-d-glukose, $C_6H_{11}O_5(NH_2)$, Glukosamin (S. 454), bildet gebunden an Eiweiß versch. Glykoproteide, wird durch Kochen von Chitin mit konz. HCl erhalten, schmilzt unter Zersetzung bei 111° .

Chitin, $C_{18}H_{30}O_{12}N_2$, der Hauptteil der Zellwände der Pilze, der Körperdecken der Schalltiere u. Insekten, der Krebs- u. Hummerschalen, wird aus letzteren durch Behandeln mit verd. HCl u. dann mit verd. Alkalilauge als amorphes Pulver erhalten; es ist spaltbar in Essigsäure u. Chitosan: $C_{18}H_{30}O_{12}N_2 + 2HOH = 2C_6H_4O_2 + C_{14}H_{26}O_{10}N_2$, das sich weiter in Essigsäure u. Glukosamin (Chitosamin) zerlegen läßt: $C_{14}H_{26}O_{10}N_2 + 2HOH = C_2H_4O_2 + 2C_6H_{11}O_5(NH_2)$.

Amino-d-glukose-glukuronsäure, $C_{12}H_{21}O_{11}N$, Chondrosamin, $C_6H_{11}O_5N^+CH(CH_2OH)_4COOH$, Chondrosin (S. 452), entsteht durch Hydrolyse aus dem amorphen Chondroitin: $C_{18}H_{27}O_{14}N + 3HOH = C_{12}H_{21}O_{11}N + 3C_2H_4O_2$; dieses findet sich in der Knorpelsubstanz als Chondroitinschwefelsäure, $C_{18}H_{26}O_{13}(SO_2 \cdot O \cdot OH)N$, u. gebunden an Eiweiß in versch. Glykoproteiden (S. 466).

Fruchtzucker, l-Fruktose, Schleimzucker (Struktur S. 451), ist die Ketose des Mannits; er wird wegen seiner Darst. aus d-Glukosazon auch d-Fruktose genannt, trotzdem er links dreht.

Vork. In der Nesselfaser, neben Traubenzucker in den meisten süßen Früchten u. im Honig, in geringer Menge in einigen tierischen Flüss.

Darst. 1. Aus Rohrzucker (neben d-Glukose) durch Einw. des Hefe-enzym Invertase oder durch Kochen mit verd. anorg. Säuren.

2. Gew. durch Erhitzen von Zichorienwurzeln mit verd. HCl, wobei deren Polysaccharid, das Inulin (S. 463), in Fruchtzucker übergeht.

Eigensch. Er schmilzt bei 95° u. bildet meist zerfließliche Massen, da er schwer krist., ist in W. schwerer, in Wg. leichter lösl. wie Traubenzucker; er wirkt, wie alle Ketosen reduzierend u. findet med. Anw. als Diabetin.

Mit nasz. H gibt er d-Mannit nebst d-Sorbit; daß kein l-Hexit entsteht (S. 451), beruht darauf, daß durch Überführung der Gruppe CO^- in die Gruppe CH_2OH ein viertes asym. C-Atom auftritt u. dadurch die Bild. von zwei neuen Stereoisomeren möglich wird. Oxydiert gibt er als Ketose C-ärmere Glykolsäure, $C_2H_4O_3$ u. Traubensäure $C_4H_6O_6$; KJO oxydiert ihn nicht (Unterschied von Glukose).

d-Galactose, Cerebrose, die Ketose des Dulcits, bei 166° schm., ein Bestandteil der Cerebroside (S. 465), entsteht neben d-Glukose aus Milchzucker, sowie aus d-Gummisorten mit verd. Säuren; mit nasz. H gibt sie i-Dulcit, oxydiert Galaktensäure, $C_6H_{12}O_7$, u. dann Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.

l-Sorbinose, Sorbin, Sorbose, die Ketose des Sorbits, bei 154° schm.

findet sich im Saft der Vogelbeere, ist mit Hefe nicht gärunsfähig, wird durch Säuren nicht verändert, gibt mit nasz. H d-Sorbit, $C_6H_{14}O_6$ (S. 451), oxydiert C-ärmere Trioxylglutarsäure, $C_5H_8O_7$.

d-Mannose, Seminose, entsteht neben 1-Fruktose durch vorsichtige Oxydation des d-Mannits, durch Kochen mit verd. Säuren aus der Cellulose (dem Semin) der Steinnuß, u gibt mit nasz. H Mannif, $C_6H_{14}O_6$, oxydiert als Aldose Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$ (S. 451); sie ist amorph. leichtl. in Wasser.

Glukal, $C_6H_{10}O_4$, ein Dihydrofuranerivat, durch Reduktion von Hexosen entstehend, geht durch H_2O -Aufnahme leicht in Mannose über.

4. Dihexosen, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker. Milchzucker. Malzzucker.
Melibiose. Mykose. Isomaltose. Cellobiose.

Dihexosen oder Disaccharide enthalten 8 HO-Gruppen u. sind die Anhydride zweier, meist versch. Hexosen (daher ihr Name); über ihre allgem. Eigensch. u. Spaltung s. S. 454.

Milchzucker, d-Glukose-d-Galaktoseanhydrid, in der Milch enthalten, wird durch Abdampfen der Molken erhalten. Malzzucker, d-Glukoseanhydrid, entsteht durch Einw. des Enzyms Diastase auf Stärke u. ist daher von Bedeutung bei der Darst. weingeisthaltiger Flüss. (S. 390).

Rohrzucker, Saccharose, Rübenzucker, ist d-Glukose-d-Fruktoseanhydrid, das keine Keton- u. Aldehydgruppen enthält; durch Hefe oder verd. Säuren wird er in ein Gemenge von Trauben- u. Fruchtzucker zerlegt, das Invertzucker heißt.

Vork. Im süßen Saft vieler Pflanzen, z. B. der Dattelpalme, Zuckerhirse, Birke, Erdbeere, Ananas, Aprikose; in größerer Menge (15—20 Proz.), im Saft des Schilfrohrs, des Zuckerrohrs u. der Runkelrübe, aus welchem er durch Abdampfen u. Reinigen (Raffination) ausschließlich gewonnen wird.

Darst. Zuckerrohrraft gibt durch Abdampfen im Vakuum fast reinen Zucker, während derselbe aus Runkelrübensaft erst auf Umwegen rein erhalten wird; die bei der Zuckerdarst. erhaltenen braunen, dicken Mutterlaugen heißen Melasse u. enthalten noch gegen 50 Proz. Zucker, dessen Auskrist. vorhandene org. Kolloide hindern.

Runkelrübensaft wird mit Kalkmilch erwärmt, wodurch Pflanzensäuren (welche den Zucker spalten würden) neutralisiert u. nebst Eiweiß- u. Farbstoffen gefällt werden; hierbei bildet ein Teil des $Ca(OH)_2$ mit dem Zucker gelöstes Calciumsaccharat (S. 454), das durch CO_2 zerlegt wird (sog. Sättigung), wodurch Calciumcarbonat u. mit diesem die meisten Fremdstoffe ausfallen (Scheideschlamm, als Düngemittel dienend).

Das Filtrat wird nun in Vakuum bis zur Bild. eines Kristallbreis abgedampft (sog. Kochen auf Korn) u. der beim Erkalten sich abscheidende Rohzucker durch Zentrifugieren von der Mutterlauge (Melasse) getrennt.

Der gelbe Rohzucker aus Rüben, Zuckerrohr usw. (ersterer schmeckt unangenehm) wird raffiniert, indem man ihn in W. löst u. die heiße Lös. durch Knochenkohle filtriert, welche die noch vorhandenen Farbstoffe u. einen Teil der Salze adsorbiert (S. 74).

Die gereinigte Zuckerlös. wird bis zur beginnenden Krist. im Vakuum abgedampft u. so der Meliszucker erhalten, der entweder in Formen gegossen den Hut-, Brot-, Würfelzucker bildet, oder beim raschen Erkalten sich in kleinen Krist. als Kristallzucker, beim langsamen Erkalten an eingehängten Schnüren in großen Krist. als Kandiszucker abscheidet; fein gemahlener Meliszucker heißt Farinzucker.

Rohrzuckermelasse, *Sirupus hollandicus*, *Sir. communis*, schmeckt rein süß, wird wie Zucker verwendet oder auf Rum verarbeitet.

Rübenzuckermelasse wird verfüttert oder auf Wg. vergoren. Meist wird aber der noch in ihr vorhandene Zucker gewonnen, indem man mit Strontiumhydroxyd kocht, wobei sich der Zucker als Strontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} + SrO$, ausscheidet, welches sich rasch absetzt u. durch CO_2 in Strontiumcarbonat u. kristallisierbaren Zucker zerlegt wird.

Oder man entfernt die das Auskrist. des Zuckers hindernden Kolloide u. Salze durch Dialyse (Osmoseverfahren, S. 459); das erste Dialysat enthält die Salze, das zweite den Zucker u. wird bis zum Krist. desselben abgedampft.

Melassenschlempe, die Rückstände der vergorenen oder entzuckerten Melasse, werden durch trockne Dest. noch weiter verarbeitet (S. 354).

Eigensch. Kristallin. Stücke oder kristallin. Pulver (*Saccharum), beim langsamen Verdunsten seiner wäss. Lös. große, monokline Prismen (Kandiszucker) bildend. Er schmeckt stärker u. reiner süß als Traubenzucker, löst sich in verd. Wg., leichter in W., zu einer rechtsdrehenden Flüss. (*Sirupus Sacchari, *Sir. simplex).

Bei 160° schmilzt er u. erstarrt erkaltet zu einer amorphen Masse (Gerstenzucker, Bonbons), welche allmählich wieder kristallin. wird. Durch das Hefeenzym Invertase oder Kochen mit verd. Säuren (selbst mit org., daher Neutralisierung derselben bei der Zuckerdarst.) zerfällt er in ein Gemenge von Traubenzucker u. Fruchtzucker, das Invertzucker heißt u. linksdrehend ist, da Fruchtzucker stärker links dreht als eine gleiche Menge Traubenzucker rechts: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$; Invertzucker ist süßer wie Rohrzucker, krist. schwer u. findet Anw. als flüß. Raffinade u. parfümiert u. gefärbt als Kunsthonig (Erk. s. Furol).

Auf 190–200° erhitzt verwandelt er sich in Karamel, eine amorphe, nicht mehr süße, gärungsunfähige, braune Masse, leichtl. in Wg. (Zuckerkulör, Tinctura Sacchari); weiter erhitzt entwickelt er brennbare Gase u. hinterläßt poröse Kohle (Zuckerkohle). Karamel enthält namentlich einen vierwert. Alkohol Karamelan, $C_{12}H_{18}O_9$, u. findet als Karamose auch med. Anw.

Rohrzucker mit Alkalilauge erhitzt bräunt sich nicht, im Gegensatz zum Trauben- u. Milchzucker. Konz. H_2SO_4 verkohlt ihn schon in der Kälte; beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht Zuckersäure: $C_{12}H_{22}O_{11} + 6O = 2C_6H_{10}O_8 + H_2O$, beim Kochen damit Oxalsäure: $C_{12}H_{22}O_{11} + 18O = 6C_2H_2O_4 + 5H_2O$.

*Sirupi, Sirupe, nennt man konz. Zuckerlös., durch Lösen von Rohrzucker in Fruchtsäften, Pflanzenabkochungen, Emulsionen usw. erhalten, z. B. *Sirupus Althaeae aus Eibischwurzelzug. Zur Honigdicke eingedampfte süße Obstsaften heißen Obstmus, Obstkraut usw.

Milchzucker, Lactose, Lactobiase, ist d-Glukose-d-Galaktoseanhydrid mit noch einer Aldehydgruppe.

Vork. In der Milch, Amniosflüss., im Harn säugender Tiere, pathol. in tierischen Sekreten, selten im Pflanzenreich.

Darst. Von Kasein u. Fett befreite Milch (Molke) wird zur Krist. abgedampft u. der ausgeschiedene Milchzucker durch Umkrist. gereinigt.

Eigensch. Er bildet mit 1 Mol. H_2O kristallin. Massen oder Pulver (*Saccharum Lactis), bei 204° schm., fast unl. in verd. Wg., lösl. in 7 Tln. W. zu einer schwach süßen, rechtsdrehenden, dünnen Flüss.

Beim Erwärmen mit HNO_3 wird er zu Schleimsäure ($C_6H_{10}O_8$), beim Kochen damit zu Oxalsäure oxydiert; von kalter, konz. H_2SO_4 wird er nicht zersetzt (Unterschied von Rohrzucker); Silberlös. reduziert er schon in der Kälte, alkalische Kupferlös. erst beim Erhitzen (Unterschied von Glukose).

Verd. Säuren führen Milchzucker beim Kochen in d-Galaktose u. d-Glukose über; mit nasz. H gibt er d-Mannit u. i-Dulcitol; durch gewisse Spaltpilze erleidet er, besonders in der Milch, die Milchsäuregärung.

Durch die Enzyme gewisser Hefepilze (Kefir, Tyrocola, Yoghurt) wird er zum Teil in Milchsäure verwandelt, zum Teil in seine Komponenten gespalten u. diese in Wg. u. CO_2 verwandelt, so daß diese Produkte nebeneinander in den betr. Milchpräparaten vorkommen. Gew. Hefe zerlegt ihn nicht.

*Granula heißen aus Zucker oder Milchezucker u. arabischem Gummi hergestellte, zur Aufnahme von Arzneistoffen bestimmte Körner.

Malzucker, Maltose, Maltobiose, ist d-Glukoseanhydrid, das die Aldehydgruppen beider Glukosenmol. enthält.

Vork. u. Darst. Er findet sich im Dünndarminhalte, pathol. im Harn, wurde synth. aus d-Glukose neben Isomaltose erhalten, entsteht bei der Bierdarst. (S. 390) durch Einw. des Malzenzyms Diastase auf Stärke als deren Abbauprodukt (neben dem Zwischenprodukt Dextrin):

$3C_6H_{10}O_5$ (Stärke) + $H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose) + $C_6H_{10}O_5$ (Dextrin).
Malzextrakt, durch Abdampfen des wäss. Gerstenmalzauszuges (der Maische, S. 390) gewonnen, enthält bis 70 Proz. Maltose.

Eigensch. Er bildet mit 1 Mol. H_2O mikrokrist., harte Massen, ist stärker rechtsdrehend u. schwerer in Wg. lösl. als Dextrose, die Lös. zeigt steigende Multirotation (S. 94); er wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 , in 2 Mol. d-Glukose gespalten u. vergärt nur mit Hefe, welche das Enzym Maltase enthält, durch das er zuerst in 2 Mol. d-Glukose gespalten wird; er reduziert alkal. Cuprioxyd- u. Silbersalzlös.

Durch HNO_3 wird er zu d-Zuckersäure ($C_6H_{10}O_8$) bzw. Oxalsäure, oxydiert; nasz. H führt ihn in d-Mannit u. d-Sorbit über (s. Fruchtzucker).

Isomaltose, stereoisomer der Maltose, in Spuren im Harn u. Blut, wurde synth. aus d-Glukose erhalten; sie entsteht aus Stärke neben Maltose durch Diastase, reduziert schwächer wie Maltose, ist aber nicht vergärbar u. bildet daher den Hauptbestandteil der Kohlenhydrate des Biers.

Melibiose, stereoisomer dem Milchezucker, entsteht aus Raffinose.

Mycose, Trehalose, stereoisomer der Maltose, die Zuckerart der nicht grünen Pflanzen, des Mutterkorns u. der Trehalamanna, u. wird durch das Enzym Trehalase (in *Aspergillus niger*) in 2 Mol. d-Glukose gespalten.

Cellobiose, Cellulose, stereoisomer der Maltose, Darst. s. Celluloseacetate (S. 462), ein Zwischenprodukt des Abbaus der Cellulose zu d-Glukose, ist schwach süß u. wird von den Enzymen Emulsin u. Cellase (in *Aspergillus*- u. Kephirarten) in zwei Mol. d-Glukose gespalten.

5. Trihexosen, $C_{18}H_{32}O_{16}$.

Raffinose. Gentianose. Melezitose.

Trihexosen oder Trisaccharide sind die Anhydride je einer Mol. der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ u. $C_{12}H_{22}O_{11}$, u. zerfallen mit verd. Säuren dementspr.; sie enthalten keine Keton- oder Aldehydgruppe; allgem. Eigensch. s. S. 454.

Raffinose, Melitriose, Gossypose, Melitose, ist Fruktose-Melibioseanhydrid, findet sich in den Baumwollsamensamen u. Zuckerrüben.

Da sie löslicher ist als Rübenzucker, sammelt sie sich in dessen Melasse; ihre Gegenwart im Rübenzucker erteilt diesem, da sie stärker rechtsdrehend ist, größeres Drehungsvermögen (Pluszucker der Zuckerfabriken); sie reduziert nicht, gärt mit Hefe, krist. mit $5H_2O$, ist geschmacklos.

Gentianose, in der Wurzel von *Gentiana lutea* ist Fructose-Maltoseanhydrid u. bildet rechtsdrehende Krist.

Melezitose, im Saft der Lärche (*Meléze*), ist Glukose-Turanoseanhydrid, krist. mit 2 Mol. H_2O , ist rechtsdrehend; Turanose ist weiter spaltbar in 2 Mol. Glukose.

6. Polyhexosen ($C_6H_{10}O_5$)_z.

Cellulose. Lignin. Stärke. Inulin.
Glykogen. Lichenin. Dextrin. Arabin.
Pflanzenschleime. Pectinstoffe.

Polyhexosen oder Polysaccharide sind komplizierte Anhydride nur einer Hexose oder einer Pentose + Hexose.

Im Gegensatz zu anderen Kohlenhydraten sind sie geschmacklos u. außer Inulin amorph, bzw. kolloid, u. ferner treten Stärke u. Cellulose organisiert auf; allgem. Eigensch. s. S. 454. Stärke findet sich fast in allen

Pflanzen in charakt. geformten Körnern u. wird durch Jodlös. tiefblau; durch Enzyme oder verd. Säuren geht sie in Dextrin über u. dann in Dextrose oder Maltose; Dextrin entsteht auch durch gelindes Rösten der Stärke (Bild. beim Plätten u. Brotbacken) u. dient als Klebstoff.

Cellulose, Zellstoff, Lignose, ist ein Kondensationsprodukt der Cellobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (S. 460). *Vork.* Mit Lignin (S. 462) u. Pentosanen (S. 450) als Rohfaser den Hauptbestandteil der Zellwände aller Pflanzen bildend; im Tierreich in den Tunikaten (hier Tunicin genannt).

Darst. Pflanzenfaser (Baumwolle, Espartogras, Filtrierpapier) wird nacheinander mit verd. Alkalilauge, verd. H_2SO_4 , W., Wg., Ä. behandelt, wodurch alle Beimengungen entzogen werden u. reine Cellulose zurückbleibt.

Eigensch. Amorphes Pulver, nur in ammoniakalischer Lös. des Cuprioxys (Schweizers Reagenz) unverändert lösl. u. aus dieser linksdrehenden Lös. durch Säuren wieder fällbar (Anw. zur Darst. von Kunstseide S. 462).

Kalte konz. H_2SO_4 verwandelt Cellulose bei kurzer Einw., ohne sie zu lösen, in eine kolloide Modif., welche durch Jod gebläut wird, u. daher Amyloid heißt (Nachweis von Cellulose), bei längerer Einw. löst sie sich ohne Schwärzung u. aus dieser Lös. fällt W. kolloide Cellulose.

Wirkt kalte konz. H_2SO_4 länger ein, so entsteht Dextrin; versetzt man hierauf mit W. u. kocht, so bildet das Dextrin Traubenzucker.

Beim Kochen mit HNO_3 oder Schmelzen mit Ätzalkalien wird sie zu Oxalsäure oxydiert (s. S. 426). Mit kalter HNO_3 bildet sie Nitratester, von denen Cellulosemono- u. -dinitrat, $C_6H_9O_4(NO_3)$ u. $C_6H_8O_3(NO_3)_2$, Kollodiumwolle heißen; diese dient zur Darst. von Kunstseide, Celluloid, Zaponlack, als Aufsaugemittel für Glycerintrinitrat, u. bildet gelöst in Ätheralkohol das Kollodium; Cellulosetrinitrat, $C_6H_7O_2(NO_3)_3$, ist explosibel u. findet als Schießwolle, gekörnt als rauchloses Schießpulver Anw.

Durch Einw. von Zinkchlorid auf Cellulose (Papierabfälle usw.) erhält man ein lederartiges Produkt (vulkanisierte Faser, Vulkanfaser), das zur Darst. von Koffern usw. dient.

Bei der Cellulosefäulnis entstehen Fettsäuren, CO_2 u. CH_4 , ebenso bei der Darmfäulnis aus der Cellulose der Nahrung.

Hydrocellulosen sind durch Einw. von HCl oder H_2SO_4 best. Konz. entstehende Verb. der Cellulosen mit W. (Hydratationsprodukte), $(C_6H_{10}O_5)_xH_2O$; auf ihrer Bild. beruht der Zerfall von Säuredämpfen ausgesetztem Papier.

Taucht man ungeleimtes Papier kurze Zeit in schwach verd. H_2SO_4 , so wird es an seiner Oberfläche in Hydrocellulose verwandelt, welche sich beim nachfolgenden Waschen mit W. auf dem Papier unlösl. abscheidet u. so dasselbe undurchlässig für W. u. sehr fest macht (Pergamentpapier).

Oxycellulosen, $(C_{24}H_{40}O_{21})_x$, sind Oxydationsprodukte der Cellulosen mit H_2O_2 , $KMnO_4$, Chlorkalk usw., welche neben Carboxyl- auch Aldehyd- u. Ketongruppen enthalten u. als Methyläther in Pflanzen vorkommen.

Hemicellulosen heißen der Cellulose ähnliche Pflanzenstoffe, welche bei der Hydrolyse namentlich d-Mannose, d-Galaktose u. d-Fruktose liefern.

Celluloseprodukte. Gereinigte Baumwolle (**Gossypium depuratum*) u. Filtrierpapier sind fast reine Cellulose. Gewebe aus Baumwolle dienen als Verbandmull (Tela depurata), Cambrik, Gaze) oder imprägniert mit Arzneistoffen als Verbandmittel.

Gespanntes Baumwollgewebe nimmt beim Behandeln mit konz. Alkalilauge Seidenglanz an (sog. Mercerisieren), druckt man die Lauge nur an best. Stellen des Gewebes auf, so schrumpfen diese u. die nicht bedruckten Stellen kräuseln sich (Creponstoffe).

Papier ist Cellulose (Holzschliff, Espartogras, Stroh, seltener Lumpen aus Pflanzenfasern), welche vom Lignin usw. durch Erhitzen mit konz. Alkalilauge oder Alkalisulfidlös. oder Calciumbisulfidlös. unter Druck befreit, dann meist gebleicht u. zuletzt auf Filz gepreßt u. getrocknet wird; Schreibpapier wird geleimt, indem man es in eine Lös. von harzsaurem Alkali u. dann von Alaun taucht; Packpapier u. Pappdeckel sind gepreßtes, mechan. zersetztes Holz (Holzschliff), also noch Lignin enthaltend u. daher am Lichte dunkler werdend (Nachweis von Lignin s. S. 463).

Die gebrauchte Calciumbisulfidlös. (Sulfittlauge) der Papierfabriken enthält außer Lignin die Hexosen, Harze, Gerbstoffe usw. der Rohfaser; sie wird nach dem Neutralisieren auf Wg. vergoren (S. 387,3) oder dient als Düngemittel oder in der Gerberei u. findet als Lignosulfid auch med. Anw.

Celluloseacetate, z. B. $C_6H_9O_4(CH_3 \cdot COO)$, $C_6H_7O_2(CH_3 \cdot COO)_2$, Acetylcellulosen, entstehen bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Cellulose, bei Gegenwart von konz. H_2SO_4 , als amorphe, glasartige durchsichtige Massen, nicht wie die Cellulosenitrate explosibel oder leicht entzündlich u. daher an deren Stelle als Cellon (Cellit) zu Films, elekt. Isolatoren, Kunstseide, Celluloidersatz, Anw. findend. Sie lösen sich in Chloroform, Tetrachloräthan, Aceton usw., die Lös. findet als Cellonlack Anw. Celluloseoctylacetat spaltet mit Alkalilauge Cellobiose ab (S. 460).

Cellulosenitrate, fälschlich Nitrocellulosen genannt, entstehen, wenn kalte HNO_3 auf Cellulose, z. B. Baumwolle, einwirkt; je nach Einwirkungs-dauer u. Stärke der HNO_3 erhält man Mono-, Di-, Trinitrate.

Mit Ätzalkalien oder Calciumsulfid usw. behandelt geben sie nicht wieder Cellulose, sondern Oxycellulose, so daß sie jedenfalls deren Ester sind.

Schießbaumwolle, Schießwolle, Pyroxylin, ist Cellulose-trinitrat, $C_6H_7O_2(NO_3)_3$; sie entsteht durch konz. HNO_3 (bzw. $HNO_3 + H_2SO_4$), verbrennt ohne Explosion, explodiert aber heftig durch starkes Erhitzen, Schlag, Knallquecksilber (S. 121); sie ist unl. in Ä. u. Wg. u. deren Mischung, sowie in Glycerintrinitrat, lösl. in Nitrobenzol, Aceton u. findet Anw. als rauchloses Schießpulver u. für Sprengstoffe (S. 206).

Kollodiumwolle, Colloxylin, ist Cellulosenitrat, $C_6H_9O_4(NO_3)$, neben Cellulosedinitrat, $C_6H_8O_3(NO_3)_2$; sie entsteht mit Salpetersäure geringerer Konz., ist nicht explosiv, findet aber Anw. als Zusatz zu Sprengstoffen; sie ist unl. in Ä. u. Wg., lösl. in deren Mischung, ferner in Aceton, Amylacetat, Glycerintrinitrat.

*Kollodium, die Lös. in Äther-Alkohol, hinterläßt beim Verdunsten Colloxylin als durchsichtige Schicht (Celloidin). *Collodium cantharidatum enthält den äth. Auszug von spanischen Fliegen, *Collodium elasticum etwas Ricinusöl; Zaponlack (Brassoline, Viktorialack) ist eine Lös. in Aceton oder Amylacetat u. heißt gemischt mit Metallpulvern Galvanolack.

Celluloid, Zellhorn ist eine feste Lös. von Campher oder Nitronaphthalin in Kollodiumwolle, bildet eine amorphe Masse u. findet Anw. als Ersatz für Hartgummi, Schildpatt, Elfenbein, ist leicht brennbar.

Viskose entsteht durch Einw. von Natronlauge + Schwefelkohlenstoff auf Cellulose als klebender Sirup, ist das Natriumsalz der Xanthogensäure (S. 423) u. dient zur Darst. von Kunstseide.

Kunstseide, künstl. Roß- u. Menschenhaar, wird erhalten, indem man Viskose oder Lös. von Cellulose oder deren Estern durch feine Löcher in W. bzw. Flüss. preßt, welche die gelösten Stoffe fällen, worauf die erhaltenen Fäden, falls sie aus leichtentzündl. Cellulosenitrat bestehen, durch Calciumhydrosulfidlös. zu Oxycellulose reduziert werden, falls sie aus anderen Cellulosepräparaten bestehen aber direkt versponnen werden.

Films für kinematogr. Zwecke usw. werden wie Kunstseide erhalten, indem man die betr. Lös. durch einen engen Spalt in die fallende Flüss. preßt.

Lignin, Holzstoff, Xylogen, inkrustierende Substanz, enthält Methoxyl-, Acetyl-, Formylgruppen u. ist jedenfalls ein Derivat der Cellulose, neben der es der Hauptbestandteil des Holzes ist u. bei dessen trockner Dest.

Methylalkohol u. Aceton liefert; es löst sich leicht unter Zersetzung in $\text{HNO}_3 + \text{KClO}_3$, ferner in Lös. von KOH, KSH u. Calciumbisulfit (S. 462).

Lignin enthaltendes Papier wird durch Luft u. Licht, sowie durch Anilinsulfatlös. gelb, durch eine Lös. von Phloroglucin in konz. HCl rot (Nachweis).

Stärke, Amylum, ist ein Kondensationsprodukt der Maltose.

Vork. Fast in allen grünen Pflanzen, jedoch nicht jederzeit, in mikroskopischen, oft konzentrisch geschichteten Körnern, deren Größe u. Gestalt bei den einzelnen Pflanzenarten meistens verschieden ist.

Darst. Kartoffeln, Weizen, Mais usw. werden auf Sieben unter Wasserzufluß verrieben, wobei die Stärkekörner mit dem W. durch die Siebmaschen gehen u. bei Kartoffeln deren Fasern (Pulpe, als Futter dienend), beim Weizen u. Reis deren Fasern nebst dem wertvollen Klebereiweiß (s. dieses) zurückbleiben; die Stärke läßt man hierauf absetzen u. befreit sie durch Zentrifugieren u. Trocknen vom W.

Eigensch. Zartes, geruchloses Pulver, lösl. in wässriger Chloralhydratlös., unl. in kaltem W., Wg., Ä., an der Luft viel W. anziehend; beim Übergießen mit kochendem W. quillt Stärke zu einer schleimigen Masse, welche beim Abkühlen geseht (Kleister) u. bald eintrocknet; kocht man längere Zeit mit W. oder Glycerin, so wird viel Stärke kolloid gelöst u. aus der filtrierten Lös. durch Wg. als amorphes, wasserl. Pulver (lösl. Stärke, Amidulin) gefällt, das in W. rechtsdrehend lösl. ist.

Erhitzt gibt Stärke Dextrin (s. unten), mit verd. Säuren gekocht lösl. Stärke, dann Dextrin u. Traubenzucker; Malzdiastase führt sie in lösl. Stärke, dann in Dextrin u. Malzzucker über.

Konz. H_2SO_4 löst zu Stärkemehlschwefelsäure, die Salze bildet.

Konz. HNO_3 löst zu Stärkenitrat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}(\text{NO}_3)_4$, welches beim Verdünnen mit W. ausfällt u. als Sprengstoff (Xyloidin S. 121) dient.

Mit HNO_3 gekocht oder mit Alkalihydroxyd geschmolzen wird Stärke zu Oxalsäure oxydiert. Charakt. ist für gelöste u. feste Stärke die tiefblaue Färbung, welche sie mit wäss. Jodlös. (S. 189) geben; sie verschwindet beim Erhitzen, kehrt aber beim Erkalten wieder.

Manche Salzlös., z. B. von CaCl_2 , ZnCl_2 , wirken schon in der Kälte verkleisternd auf Stärke; eine Mischung von KJ-Lös. mit verd. Stärkekleister dient als Jodkalistärkekleister, ein durch Kochen mit Zinkchlorid hergestellter u. mit Zinkjodid gemischter Stärkekleister, welcher haltbarer ist, dient als Jodzinkstärkekleister als Reagenz auf J, bzw. auf J freimachende Verb.

Stärkekörner bestehen aus Amylose (Stärkegranulose), die durch Jodlös. gebläut wird, u. aus 20–15 Proz. Amylopektin (Stärkecellulose), das durch Jodlös. nicht gefärbt wird u. die Quellung der Stärke bedingt; Amylose gibt beim Kochen mit W. immer einfachere Mol. ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_x, die dementspr. immer löslicher in W. werden (lösl. Stärke).

Kapseln aus Stärkemehl, *Capsulae amylaceae, dienen zur Einhüllung schlecht schmeckender Arzneistoffe.

Wichtigste Stärkearten sind Weizenstärke (*Amylum Triticum), Kartoffelstärke (Amylum Solani), Arrowroot, Reisstärke (*Amylum Oryzae), Tapioka u. Sago aus tropischen Pflanzen.

Brot wird aus Getreidemehl mit Hefe, W. u. Kochsalz hergestellt. Das im Mehl enthaltene Cerealienenzym führt im Brotteig einen Teil der Stärke in Zucker über, welcher dann durch die Hefe in Wg. u. CO_2 gespalten wird, die als Gase entweichen u. den Brotteig lockern, worauf beim Backen die noch unzersetzten Stärkekörner gesprengt, verkleistert u. zum Teil in Dextrine verwandelt u. so leichter verdaulich werden.

Inulin, ein Kondensationsprodukt der Fructose, nur gelöst in vielen Kompositen vorkommend, tritt amorph u. krist. auf, wird durch Jodlös. gelb, ist in heißem W. linksdrehend lösl., gibt mit verd. Säuren Fructose (S. 457).

Glykogen, Leberstärke, tierische Stärke, ein Kondensationsprodukt der Glukose, findet sich gelöst in allen Tierzellen, in vielen Pilzen u. einigen höheren Pflanzenarten, in größerer Menge in der Leber u. im Pferdefleisch.

Es ist ein amorphes Pulver, in heißem W. rechtsdrehend lösl.; die

opalesz. Lös. wird mit Jodlös. charakt. rotbraun (Erk. von Pferdefleisch im wäss. Auszug von Fleischwaren); es geht beim Erwärmen mit verd. Säuren, sowie im Tierkörper nach dessen Absterben, rasch in Traubenzucker über.

Lichenin, Moosstärke, ein Kondensationsprodukt der Glukose, findet sich in vielen Flechten, z. B. im *Lichen islandicus, ist amorph, wird durch Jod nicht gefärbt, ist inaktiv, in heißem W. lösl.

Isolichenin, neben Lichenin vorkommend, in kaltem W. lösl., wird durch Jodlös. blau u. ist rechtsdrehend; bei Hydrolyse geben beide Traubenzucker.

Dextrine, Stärkegummi, Leikome heißen bei der Umwandlung von Stärke in Malzzucker entstehende Zwischenprodukte mit kleineren Mol.-Gew. wie die Stärke, von denen nur Amylo-, Erythro-, Maltodextrin, sowie drei Achroodextrine, näher bekannt sind.

Bild. Aus Stärke durch gelindes Rösten, sowie durch kurze Einw. von Malzdiastase (Vork. im Bier) oder Speichel.

Darst. Stärke wird auf 160–200° erhitzt (Röstgummi); wird sie mit verd. HCl oder HNO₃ befeuchtet, so erfolgt Dextrinbild. schon bei 110° (Dextrin-gummi), wobei sich die zugesetzte Säure verflüchtigt.

Eigensch. Gelbe, reduzierende, amorphe oder kristall. klebende Massen, rechtsdrehend in W. lösl. (Dextrinleim des Handels), unl. in Wg.

Sie werden durch verd. Säuren in Dextrose, durch Diastase in Maltose übergeführt; oxydiert liefern sie nur Oxalsäure; Jod färbt Amylodextrin violett, Erythroextrin rot, die Achroodextrine nicht (Achroos farblos).

Krist. Dextrin durch Einw. von Bacillus macerans auf Stärkekleister erhalten, ist ein aus vier Mol. Glukose gebildetes Anhydrid.

Arabin, Gummi, der Hauptbestandteil der in vielen Pflanzen vork. Gummiarten, ist amorph, in W. leichtl., in Wg. unl.; die wäss. Lös. ist rechts- oder linksdrehend, reduziert nicht, wird durch bas. Bleiacetat gefällt.

Durch verd. Säuren gibt linksdrehendes Gummi l-Arabinose u. ist also ein Pentosan, rechtsdrehendes Gummi gibt d-Galaktose, Holzgummi in Laubhölzern gibt d-Xylose, Kirschgummi der Obstbäume gibt d-Arabinose.

*Gummi arabicum besteht aus Calcium-, Kalium- u. Magnesiumverb. eines Arabinsäure genannten Arabins. *Mucilago Gummi arabici, Gummischleim, ist seine dicke kolloide Lös. in W.

Tierisches Gummi, im Mucin versch. Organe, im Chondrin, in der Gehirnmasse usw., ist ein Gemenge von stickstoffhalt. Kohlehydraten (S. 457).

Pflanzenschleime finden sich in vielen Harzen, Samen, Knollen, Wurzeln, z. B. in Quittenkernen, *Semen Lini, *Tubera Salep, *Radix Althaeae u. bilden den Hauptbestandteil des Traganthgummis (*Tragacantha, Bassorin), des Kirsch- u. Pflaumengummis.

Sie zeigen die allg. Eigensch. des Arabins, von welchem sie sich namentlich unterscheiden, daß sie in W. fast unl. sind u. darin nur zu einer schleimigen, nicht filtrierbaren Flüss. aufquellen; in Alkalien lösen sie sich; sie sind amorph, spaltbar in Pentosen oder Hexosen oder in beide.

Pectinstoffe, Pflanzengallerten, Pektine (pektos geronnen) heißen in allen festen Pflanzenteilen, namentlich in Früchten, Moosen, fleischigen Wurzeln u. Baumrinden enthaltene amorphe Verb., die aus der wäss. Lös. durch Wg. gallertartig gefällt werden u. die Ursache des Erstarrens der Abkochungen vieler Früchte zu Gallerten (Fruchtgelees) sind, indem sie durch ein in vielen Pflanzen verbreitetes Ferment, die Pectase, gefällt werden.

Sie stehen den Pflanzenschleimen nahe, und sind anscheinend Abkömmlinge der Galacturonsäure C₆H₁₀O₇ (S. 452); sie sind leicht veränderlich u. entstehen beim Reifungsprozeß aus der, neben Cellulose das Mark vieler Früchte usw. bildenden, in W. unlösl. Pectose.

Pectose wird durch verd. Säuren in Pentosen oder Hexosen sowie in Pectinsäuren gespalten, welche den Oxycellulosen chem. nahe stehen.

7. Glykoside.

Glykoside (irreführend auch Saccharide, S. 453) heißen in Pflanzen, selten in Tieren, vorkommende Verb. der Zuckerarten, welche entstehen, in-

dem H-Atome ihrer Hydroxylgruppen durch org. Atomkomplexe ersetzt werden, also Äthern, bzw. Estern, ähnlich konstit. Verb. sind.

Beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Basen, oft schon mit W., sowie durch gewisse Enzyme, werden sie unter Aufnahme einer oder mehrerer Mol. H_2O in die betr. Zuckerarten u. eine oder mehrere andere org. Verb. (Aglykone) gespalten.

Aglykone sind Alkohole, Aldehyde, org. Säuren, Phenole, Phenolalkohole, Phenolsäuren, Anthracenderivate u. Flavone, seltener stickstoffhaltige Verb., z. B. Cyan- u. Sulfoeyanverb., Purinderivate u. Eiweißstoffe; auch die Di- u. Polypentosen u. -hexosen kann man als Glykoside der Pentosen u. Hexosen selbst betrachten. Aglykone sind nur wenige aliph. Verb. (z. B. im Jalapin, Sinigrin, Scillain) u. heterocarbozyl. Verb. (z. B. in den Glykoproteiden u. Glykoalkaloiden), die meisten sind isocarbozyl. Verb.

Glykoside unterscheidet man nach den abspaltbaren Zuckerarten als Glukoside, Galaktoside, Maltoside, Rhamnoside usw.; alle enthalten keine Aldehyd- oder Ketongruppen mehr; versch. wurden synth. erhalten.

Sie sind farb- u. geruchlos, nicht ohne Zersetzung flüchtig, optisch aktiv, meist kristallisierbar, bitter, lösl. in W. u. Wg., fällbar durch bas. Bleiacetat. Man gewinnt sie durch Ausziehen der Pflanzenteile usw. mit warmem W. oder Wg., fällen der Lös. mit Tannin u. zerlegen der Tannate mit Bleioxyd; bei Anwesenheit von Bitter-, Gerb-, Farbstoffen, fällt man diese aus den betr. Lös. zuerst mit Bleiacetat u. aus dem Filtrat die Glykoside mit bas. Bleiacetat, worauf man letztere Fällung mit H_2SO_4 zerlegt u. die Glykoside aus Wg. umkristallisiert.

Mit Hilfe von Enzymen (S. 354) u. auch auf rein chem. Wege sind zahlreiche Glykoside (z. B. der Purin- u. Pyrimidingruppe) u. auch bereits einige, die in der Natur vorkommen, synth. dargestellt worden.

Anthocyane, die blauen u. violetten Farbstoffe vieler Blüten u. Früchte zerfallen in d-Glukose u. Phenylbenzopyronderivate (Anthocyanidine).

Absinthiin, $C_{20}H_{40}O_8$, in *Herba Absinthii, zerfällt in d-Glukose u. ein Derivat des Phloroglucins, $C_8H_8(OH)_3$.

Achillein, $C_{20}H_{38}O_{15}N_2$, in der Schafgarbe (Achillea millefolium), zerfällt in das Alkaloid Achillein, $C_{11}H_{17}O_4N$, d-Glukose, NH_3 , u. Harze.

Adonidin, $C_{22}H_{40}O_{10}$, in Adonis vernalis, zerfällt in d-Glukose u. Harze.

Apiin, $C_{25}H_{42}O_{14}$, im Sellerie, Apium petroselinum usw., zerfällt in das Trioxyflavon Apigenin, $C_{15}H_{10}O_5 + 2C_6H_{10}O_5$ (Apiose).

Äsculin, $2C_{16}H_{16}O_9 + 3H_2O$, in den Roßkastanien (Aesculus hippocastanum), zerfällt in das Dioxycumarin Äsculetin, $C_9H_6O_4 + C_8H_{12}O_6$ (d-Glukose).

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, nebst Methyларbutin in *Folia Uvae Ursi, zerfällt in Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_{12}O_6$; Cellotropin ist Benzoylarbutin.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}O_{11}N$, in den bitteren Mandeln (Amygdalae) usw., s. Blausäure, zerfällt in Benzaldehyd, $C_6H_5CHO + HCN + 2C_6H_{12}O_6$.

Acorin, $C_{25}H_{40}O_8$, Acoretin, in *Rhizoma Calami (von Acorus Calamus) zerfällt in drei Mol. eines Terpens, $3C_{10}H_{18} + C_6H_{12}O_6$ (d-Glukose).

Barbaloin, $C_{20}H_{38}O_9$, in der Barbadosaloe, zerfällt in Aloëmodin, $C_{15}H_{10}O_5 + C_5H_{10}O_5$ (Arabinose); s. ferner Aloine.

Cerebroside sind Cerebrin (Phrenosin) $C_{60}H_{100}O_{15}N_2$, Enkephalin $C_{102}H_{206}O_{19}N_4$, Homocerebrin (Kerasin) $C_{80}H_{138}O_{14}N_2$, Phrenosin, $C_{42}H_{92}O_9N$; sie finden sich in der Gehirn- u. Nervensubstanz, zerfallen in Galactose, wenig bekannte organ. Basen u. Fettsäuren.

Cymarın, $C_{29}H_{42}O_8$, im ind. Hanf, zerfällt in Strophantidin (S. 467), $C_{22}H_{30}O_4 + C_7H_{14}O_4$ (Cymarose = Methyl-digitoxose S. 466).

Cnicin, $C_{42}H_{56}O_{15}$, in *Herba Cardui benedicti (von Cnicus benedictus) zerfällt in Hexose, Fettsäuren, phenol- u. aldehydartige Verb.

Colocynthin, $C_{56}H_{84}O_{23}$, der wirksame Stoff der *Fructus Colocynthidis, zerfällt in Colocynthein, $C_{44}H_{64}O_{18} + 2C_6H_{12}O_6$ (d-Glukose).

Condurangin, $C_{36}H_{56}O_{14}$, in *Cortex Condurango, zerfällt in Condurangetin, $C_{30}H_{40}O_9$ + $C_6H_{12}O_6$ (d-Glukose).

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8$ + $2H_2O$, in der Schwarzwurzel, im Spargel u. Koniferensaft, zerfällt in Glukose u. Coniferylalkohol, $C_{10}H_{12}O_3$ + $C_6H_{12}O_6$.

Convallamarin, $C_{23}H_{44}O_{12}$, in Convallaria majalis, findet med. Anw.

Convolvulin, $C_{54}H_{96}O_{17}$, im *Resina Jalapae, zerfällt in Rhodose, $C_6H_{12}O_5$ (S. 450), d-Glukose, $C_6H_{12}O_6$, Methyläthylsigsäure, $C_5H_{10}O_2$, Oxylaurinsäure, $C_{12}H_{24}O_3$, Decylensäure, $C_{10}H_{18}O_2$ u. Convolvulinolsäure, $C_{15}H_{30}O_4$.

Chinovin, $C_{30}H_{48}O_8$, in *Cortex Chinae, zerfällt in Chinovasäure, $C_{24}H_{36}O_4$ + $C_6H_{12}O_5$ (Chinovose, eine Methylpentose, S. 450).

Digitalisglykoside der *Folia Digitalis sind Digitonin, $C_{27}H_{46}O_{14}$, spaltbar in Digitogenin, $C_{15}H_{24}O_3$ + $2C_6H_{12}O_6$ (Glukose u. Galaktose), ferner Digitalin, $C_{35}H_{56}O_{14}$, spaltbar in Digitalose, $C_7H_{14}O_5$ (= Äthylpentose) + Digitaligenin, $C_{22}H_{30}O_3$ + $C_6H_{12}O_6$ (Glukose); ferner Digitoxin, $C_{32}H_{54}O_{11}$ (= Digalen), spaltbar in Digitoxenin, $C_{32}H_{50}O_4$ + $2C_6H_{12}O_6$ (Digitoxose, eine Tetrose), sowie die Glykoside Digitophyllin, Digitalein, Gitin, Gitonin, Gitalin (Verodigen), alle wenig gekannt.

Daphnin, $C_{15}H_{16}O_8$ + $2H_2O$, im Seidelbast (Daphne mezereum), isomer dem Äsculin, zerfällt in das Dioxycumarin Daphnetin, $C_9H_6O_4$ + $C_6H_{12}O_6$.

Ericolin, $C_{26}H_{34}O_3$, in den *Folia Uvae Ursi (s. Arbutin), zerfällt mit 5 Mol. H_2O in 2 Mol. Ericinol, $C_{10}H_{16}O$, u. Glukose.

Erythrocentaurin, $C_9H_{14}O_5$, in *Herba Centaurii, ist wenig gekannt.

Frangulin, $C_{21}H_{20}O_9$, der wirksame Stoff von *Cortex Frangulae, zerfällt in das Anthracenderivat Emodin, $C_{15}H_{10}O_5$ + $C_6H_{12}O_5$ (Rhamnose). Cathartinsäure ist ein Gemenge von Frangulin mit Gerbstoffen.

Gentianaglykoside in der *Radix Gentianae sind Gentiin, $C_{25}H_{28}O_{14}$, zerfällt in Gentiennin, $C_{14}H_{10}O_5$ + $C_5H_{10}O_5$ (Xylose S. 450) + $C_6H_{12}O_6$, sowie Gentiopikrin, $C_{16}H_{20}O_8$, zerfällt in Gentiogenin, $C_{10}H_{10}O_4$ + $C_6H_{12}O_6$.

Glykotannoide finden sich in vielen Pflanzen (s. Gerbstoffe).

Glykoproteide sind in Glukosamine (S. 454) u. Eiweißstoffe spaltbar.

Glycyrrhizinsäure, $C_{44}H_{64}O_{19}$, findet sich als saures Kalium- u. Calciumsalz (Süßholzzucker, Glycyrrhizin) in der *Radix Liquiritiae (von Glycyrrhiza glabra) u. zerfällt in Glycyrrhetin, $C_{32}H_{46}O_8$ u. 2 Mol. Glukuronsäure, $C_6H_{10}O_7$.

Helleborusglykoside sind Helleborein, $C_{27}H_{36}O_{18}$, zerfällt mit 5 Mol. H_2O in Helleboretin, $C_{19}H_{30}O_5$ + $3C_6H_{12}O_6$ (d-Glukose), ferner Helleborin, $C_{36}H_{42}O_8$, zerfällt mit 4 Mol. H_2O in Helleborescin, $C_{30}H_{38}O_4$ + $C_6H_{12}O_6$.

Hesperidin, $C_{60}H_{80}O_{27}$, in Apfelsinen, Citronen, Pomeranzen, zerfällt in 2 Mol. Hesperitin, $C_{16}H_{14}O_6$ + $C_6H_{12}O_5$ (Rhamnose) + $2C_6H_{12}O_6$ (d-Glukose).

Indican, $C_{14}H_{17}NO_6$, in den Indigoferarten (s. Indigo), nicht zu verwechseln mit Harnindican, zerfällt in Indoxyl, C_8H_7ON + $C_6H_{12}O_6$.

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, in der Veilchenwurzel (*Rhizoma Iridis), zerfällt in Iridenin, $C_{18}H_{16}O_8$ (ein Polyoxyketon) + $C_6H_{12}O_6$.

Jalapin, $C_{34}H_{56}O_{16}$, im *Resina Jalapae, zerfällt in die Oxyhexadekylsäure Jalapinolsäure, $C_{16}H_{30}O_3$ + $3C_6H_{12}O_6$ (d-Glukose).

Menyanthin, $C_{23}H_{30}O_{14}$, in den *Folia Trifolii fibrini (von Menyanther trifoliata) zerfällt in Menyanthol, $C_{21}H_{24}O_6$ + $2C_6H_{12}O_6$.

Nucleinsäuren (s. Nucleoproteide) zerfallen in Hexosen u. Phosphorsäureverb. d. Purin- u. Pyrimidingruppe.

Ononisglykoside der *Radix Ononidis sind wenig gekanntes Pseudoonin u. Onon, ferner Ononin, $C_{26}H_{26}O_{11}$, spaltbar in d-Glukose $C_6H_{12}O_6$ + Formonetin, $C_{19}H_{16}O_6$ (Ameisensäureester des Ononetins, $C_{15}H_{14}O_4$).

Peristaltin, $C_{21}H_{24}O_{11}$, in der Cascara Sagradarine, zerfällt in das Anthrachinonderivat Cascarol, $C_{15}H_{10}O_5$ + $C_6H_{12}O_5$ (Rhamnose, S. 450).

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10}$ + $2H_2O$, in den Wurzelrinden der Obstbäume, zerfällt in das Phloroglucinderivat Phloretin, $C_{14}H_{14}O_5$ + $C_6H_{12}O_6$.

Populin, $C_{13}H_{17}(C_6H_5CO)_7$ + $2H_2O$, Benzoylsalicin, in der Zitterpappel, zerfällt in Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$ (S. 467) + C_6H_5COOH (Benzoesäure).

Pseudostrophanthin, $C_{40}H_{60}O_{16} + H_2O$, im *Semen Strophanthi, zerfällt in Pseudostrophanthidin, $C_{28}H_{40}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}$ (Mannose-Rhamnoseanhydrid).

Quercitrin, $C_{21}H_{32}O_{12}$, in der Rinde von Quercus tinctoria, in den Roßkastanienblüten, Zwiebelschalen, dient als gelbe Farbe (Quercitron), ist spaltbar in das Flavonderivat Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{12}O_5$ (Rhamnose).

Ruberythrin, $C_{26}H_{38}O_{13}$, in der Krappwurzel, bildet gelbe Nadeln, ist spaltbar in das Anthracenderivat Alizarin, $C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6$.

Salicin, $C_{15}H_{16}O_7$, Saligeninlucose, in der Rinde der Weiden u. Pappeln, ist spaltbar in Salicylalkohol (Saligenin), $C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$ (d-Glucose); oxydiert gibt es Helicin, $C_{13}H_{16}O_7$ (Salicylaldehydlucose).

Saponin, $C_{17}H_{26}O_{11}$ u. dessen Homologe, sind im Pflanzenreich sehr verbreitet, z. B. in den Seifenwurzeln (Radix Saponariae) als Sapoalbin u. Saporubin, in der *Radix Senegae als Senegin, in der Seifenrinde (*Cortex Quillariae) als Quillariasäure, in den *Folia Digitalis als Digitonin, in der *Radix Sarsaparillae als Smilacin (Parillin), Sarsasaponin, Smilasaponin.

Sie bilden amorphe, meist neutrale, kratzend schmeckende Pulver, zum Niesen reizend, deren wäss. Lös. beim Schütteln noch in größter Verdünnung schäumend (daher ihr Name u. ihre Anw. als Waschmittel u. schaumgebendes Mittel); beim Kochen mit verd. Säuren zerfallen sie in wenig bekannte Sapogenine, $C_{14}H_{22}O_2$, u. Pentosen oder Hexosen.

Sie sind zum Teil giftig u. heißen dann Sapotoxine; zu diesen gehört die Agrostemmasäure, das Quillariasapotoxin u. Ophiotoxin (Gift der Cobraschlange); mit Cholesterinen bilden sie ungiftige Verb.

Sinalbin, $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$, im weißen Senfsamen zerfällt Oxybenzylsenföl, $C_6H_4(OH)CH_2NCS$, Sinapinhydrosulfat, $C_{16}H_{24}O_5NHSO_4$, u. $C_6H_{12}O_6$.

Sinigrin, $C_{10}H_{16}NS_2O_6K$, im schwarzen Senfsamen (von Sinapis nigra), zerfällt in Isosulfocyanallyl (Allylsenföl) $C_3H_5NCS + KHSO_4 + C_6H_{12}O_6$.

Solanin, $C_{52}H_{93}NO_{18}$, in den Keimen der Kartoffeln (Solanum nigrum), zerfällt mit 4 Mol. H_2O in das Alkaloid Solanidin, $C_{40}H_{61}O_2N + 2C_6H_{12}O_6$.

Strophantusglykoside sind Strophantin, $C_{30}H_{46}O_{12} + 9H_2O$, in Stroph. gratus u. Strophantin, $C_{40}H_{66}O_{19}$, in Stroph. Kombé, u. Strophantin, $C_{20}H_{34}O_{10}$, in Stroph. hispidus; sie zerfallen in Strophantidine (s. Cymarin S. 465) u. Derivate der Rhamnose u. Mannose.

Scillain, $(C_6H_{10}O_3)_2$, Scillitoxin, im *Bulbus Scillae, ist wenig bekannt.

Xanthorhamnin, $C_{34}H_{42}O_{20}$, Rhamnin, Rhamnegin, in den *Fructus Rhamni catharticae vorkommend, zerfällt in Rhamnetin, $C_{16}H_{12}O_7$ (s. Flavon), u. Rhamninose, $C_{18}H_{32}O_{13}$ (Birhamnose-Galaktoseanhydrid).

Ges. Kohlenwasserstoffe mit Metallatomen als Substituenten.

Diese Verb. heißen Organometalle oder metallorganische Verb.; Metalle können nur mit einer Valenz in die Mol. eines ges. K.W. eintreten, es sind also nur Verb. der Metalle mit Alkylen bekannt. Ihre Zusammensetzung entspricht fast stets derjenigen der höheren Chloride der betr. Metalle, z. B. Aluminiumtriäthyl, $Al(C_2H_5)_3$ entspricht $AlCl_3$, $Hg(CH_3)_2$ (Quecksilberdimethyl) entspricht $HgCl_2$.

Auch Verb. der Metalle mit Alkylen nebst Halogenen sind bekannt, z. B. Methylquecksilberchlorid, $Hg(CH_3)(Cl)$, die sich meist wie Salze verhalten u. daher mit Alkalilauge Metallalkylhydroxyde abscheiden, z. B. Methylquecksilberhydroxyd, $Hg(CH_3)(OH)$, welche oft stärkere Basen sind wie die entspr. Metallhydroxyde.

Da Metallalkyle u. Halogenmetallalkyle leicht unzersetzt in Gasform übergehen, so ermöglicht die Best. ihrer Gasdichte die Wertigkeit der betr. Metalle (S. 28), sowie deren Atomgewicht, festzustellen (S. 21,2).

Sie spalten leicht die Alkyle ab u. dienen daher zu deren Einführung in

andere Verb., ferner zur Synthese sekund. u. tert. Alkohole, wozu namentlich Halogenmagnesiumalkyle Anw. finden (S. 386).

Darst. 1. Durch direkte Einw. des betr. Metalls auf Jodalkyle, wobei Metallalkyljodid entsteht, welches beim stärkeren Erhitzen in Metalljodid u. Metallalkyl zerfällt, z. B. $C_2H_5^-Zn^-J + C_2H_5^-Zn^-J = ZnJ_2 + Zn(C_2H_5)_2$ (Zinkdiäthyl).

2. Durch Einw. der Zink-, Quecksilber- oder Magnesiumhalogenalkyle (s. unten) auf Metallchloride, z. B. $SnCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Sn(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2$.

Eigensch. Unzersetzt flüchtige Flüss., die sich entweder sofort an der Luft entzünden sowie mit H_2O heftig zersetzen (z. B. die Alkalimetallalkyle $NaCH_3$ usw.), oder gegen Luft u. H_2O beständig sind (z. B. die Quecksilber-, Blei- u. Zinnalkyle $Hg(CH_3)_2$, $Pb(C_2H_5)_4$ usw.).

Magnesiumalkyle, z. B. $Mg(CH_3)_2$, dienen nicht zu Synthesen, sondern die Magnesiumhalogenalkyle, welche ohne Isolierung direkt in ihren leicht darstellbaren äth. Lös. Anw. finden (Grignardsche Synthese).

Man erhält sie durch Eintragen von Magnesiumpulver in die Lös. der Halogenalkyle in Äther; aus der entstehenden klaren Lös. lassen sich durch Verdunsten die Magnesiumhalogenalkyle als sog. Aetherathe amorph oder krist. abscheiden; ihre große Reaktionsfähigkeit scheint der Äther als Katalysator zu verursachen; sie geben z. B. folgende Reaktionen:

1. Mit H_2O , NH_3 Alkoholen, prim. u. sekund. Aminen spalten sie ges. K.W. ab; z. B. $C_2H_5^-Mg^-J + HOH = C_2H_6 + HO^-Mg^-J$ (S. 376,2).

2. Mit Metallchloriden bilden sie Alkylverb. der betr. Metalle, z. B. $4C_2H_5^-Mg^-J + SnCl_4 = 2MgCl_2 + 2MgJ_2 + Sn(C_2H_5)_4$ (Zinntetraäthyl).

3. Mit CO_2 , COS , CS_2 , SO_2 , addieren sie sich zu Halogenmagnesiumsalzen der entspr. Säuren, z. B. $C_2H_5^-Mg^-J + CO_2 = C_2H_5^-COO^-Mg^-J$, die dann mit verd. Säuren die entspr. org. Säuren abspalten (S. 402,9).

4. Mit Alkylenoxyden geben sie Verb., die mit H_2O prim. Alkohole abspalten, mit Aldehyden geben sie Verb., die mit H_2O sek. Alkohole, mit Ketonen geben sie Verb., die mit H_2O tert. Alkohole abspalten (S. 386).

5. Mit O, bzw. S, geben sie Verb., z. B. $C_2H_5^-Mg^-J + O = C_2H_5^-O^-Mg^-J$ (Jodmagnesiumalkoholat), aus denen W. die entspr. Alkohole, bzw. Thioalkohole abspalten.

Ges. Kohlenwasserstoffe m. drei- u. höherwert. Metalloidatomen, bzw. mit Resten derer H-Verb., als Substituenten.

Alle Metalloide u. auch die Reste ihrer H-Verb. können H-Atome der K.W. substituieren; die entspr. Derivate der ein- u. zweiwert. Metalloide (der Halogen- u. Sauerstoffgruppe) wurden bereits betrachtet; drei- u. höherwertige Metalloide, sowie die Reste ihrer H-Verb., substituieren aber nur mit einer ihrer Valenzen ein H-Atom in einer K.W.-Molekel, z. B. $CH_3^-N(CH_3)_2$, $CH_3^-NH^-CH_3$, so daß Verb. wie $CH=P$ oder $CH_2=PH$ unbekannt sind.

Nur das dreiwert. N-Atom kann auch in eine K.W.-Molekel eintreten, z. B. $CH=N$ (Blausäure), sowie der zweiwert. Rest $=NH$, aber dieser nur dann, wenn er zwei H-Atome an zwei versch. C-Atomen ersetzen kann, z. B.

Äthylenimin $\left. \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \right\} NH$, wodurch Verb. mit Atomringen entstehen, welche bei den heterozykl. Verb. betrachtet werden.

Fast alle diese Verb. lassen sich als H-Verb. der betr. Metalloide betrachten (also als NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , SiH_4 usw.), in denen die H-Atome ganz, oder bei vielen N-, P-, As-Verb. auch nur teilweise, durch einwert. K.W.-Radikale vertreten sind; diese Verb. des N, P, As, Sb, z. B. $NH_2(CH_3)$, $PH(CH_3)_2$, $As(CH_3)_3$, $Sb(C_2H_5)_3$ heißen Amine, Phos-

phine, Arsine, Stibine u. je nachdem ein, zwei oder drei K.W.-Radikale vorhanden sind, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, Phosphine usw.

Ihnen schließen sich die Derivate an, die sich durch Substitution von vier H-Atomen in den hypothet. Verb. $\text{NH}_4\text{-OH}$, $\text{PH}_4\text{-OH}$ usw. ableiten, z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-OH}$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{-OH}$ usw., u. Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Stiboniumbasen heißen.

1. Stickstoff als Cyangruppe enth. Kohlenwasserstoffe.

Diese Verb. enthalten das einwert. Radikal Cyan (CN) u. man kann sie auch betrachten als Derivate des K.W. CH_4 , in dem drei H-Atome durch ein dreiwert. N-Atom ersetzt wurden, also als Derivate von CHN, d. h. von Cyanwasserstoff; die Bindung des Cyanradikals, bzw. die Substitution des H-Atoms des Cyanwasserstoffs, kann durch K.W.-Radikale, Metalle, Halogene u. Atomgruppen (z. B. durch -OH , -SH , -NH_2) erfolgen.

Das Cyanradikal ist in mancher Beziehung den Halogenen ähnlich, z. B. bildet es mit H eine Säure, mit Metallen u. K.W.-Radikalen Verb., die denen ihrer Halogene ähnlich sind; als einwert. Radikal ist es frei nicht existenzfähig, sondern verdoppelt sich, freigemacht, zu Dicyan $(\text{CN})_2$.

Die meisten Cyanverb. bilden auch polymere Modif., welche sich als Derivate der heterocarbozyklischen Verb. Triazin ($\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$, s. dieses) betrachten lassen. Als Material zur Darst. der anderen Cyanverb. dienen Kaliumferrocyanid ($\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$) u. Kaliumcyanid (KCN).

Cyanverb. leiten sich von zwei versch. Cyanradikalen CN ab, indem das C-Atom entweder vierwertig die Cyangruppe $\text{N}=\text{C}^-$, oder zweiwertig die Isocyangruppe C^-N bildet, so daß die gebundenen Atome usw. entweder am C- oder am N-Atom haften, z. B. $\text{C}^-\text{N}=\text{H}$ oder $\text{N}=\text{C}^-\text{H}$.

Freies Dicyan, sowie Cyanverb. mit -H , -OH , -SH , -NH_2 , -Cl usw. können im Sinne der einen oder der anderen Cyanformel reagieren, jedoch ist meist nur eines der beiden Isomeren frei bekannt (Tautomerie, S. 332); beide Isomere kennt man bei Derivaten der K.W. (S. 473d).

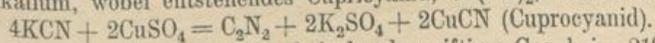
a. Dicyan u. Cyanwasserstoff.

Dicyan, C_2N_2 oder $\text{N}=\text{C}^-\text{C}^-\text{N}$, Oxalonitril, Cyangas.

Bild. u. Vork. Frei in geringer Menge im Hochofen- u. Leuchtgas, anscheinend durch direkte Verb. beider Elemente bei der hohen Temp. entstanden.

Durch Erhitzen von Ammoniumoxalat oder Oxamid mit P_2O_5 , das H_2O abspaltet: $(\text{NH}_4)_2\text{OOC}\text{-COO}(\text{NH}_4) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (S. 428); es ist demnach das Nitril der Oxalsäure $\text{HOOC}\text{-COOH}$ u. hat die Struktur $\text{N}=\text{C}^-\text{C}^-\text{N}$; in wäss. Lös. bildet es dementspr. allmählich unter H_2O -Aufnahme wieder Ammoniumoxalat.

Darst. Durch Glühen von Silber- oder Quecksilbercyanid: $\text{Hg}(\text{CN})_2 = \text{C}_2\text{N}_2 + \text{Hg}$; einfacher durch Erhitzen einer Lös. von Cuprisulfat mit Cyankalium, wobei entstehendes Cupricyanid, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, weiter zerfällt:



Eigensch. Charakt. stechend riechendes, giftiges Gas, bei -21° flüssig, angezündet mit blauvioletter Flamme zu $\text{CO}_2 + \text{N}$ verbrennend.

W. löst 4 Vol., Wg. 23 Vol.; Kalium verbrennt darin zu Kaliumcyanid, KCN; Kalilauge löst es zu Kaliumcyanid u. Kaliumcyanat: $2\text{KOH} + \text{C}_2\text{N}_2 = \text{KCN} + \text{NCOK} + \text{H}_2\text{O}$, mit H gibt es bei 500° HCN.

Cyanwasserstoff, $\text{H}^-\text{C}\equiv\text{N}$, Formonitril, Blausäure, Acidum hydrocyanicum. *Vork.* Frei in Spuren in einigen tropischen Pflanzen, im Hochofen- u. Leuchtgas (s. Bild. 2), im Tabakrauche; gebunden im Glykosid Amygdalin in den Pomaceen u. Prunaceen, namentlich in bitteren Mandeln, Kirschchlorbeerblättern, Rangoonbohnen.

In manchen anderen Pflanzen finden sich meist wenig gekannte Glykoside, welche wie Amygdalin Blausäure abspalten.

Bild. 1. Beim Stehen der erwähnten Pflanzenteile mit W. wird deren Amygdalin durch ein zugleich vorhandenes Ferment Emulsin unter Aufnahme von W. in Blausäure, Zucker u. Benzaldehyd zerlegt (S. 465); so erhaltene sehr verdünnte Blausäure (1 pro Mille HCN) heißt Bittermandelwasser, *Aqua Amygdalarum amararum.

2. Beim Erhitzen von P_2O_5 mit Ammoniumformicat: $\text{H}^-\text{COO}^-\text{NH}_4 \rightleftharpoons \text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O}$; Blausäure ist also das Nitril der Ameisensäure.

3. Aus seinen Elementen bei hoher Temp. (s. Darst. 2), bzw. aus Acetylen (C_2H_2) + Stickstoff oder aus Ammoniak + Kohle bei hoher Temp.

4. Beim Erhitzen von Ammoniak mit Chloroform unter Druck: $\text{HCCl}_3 + \text{NH}_3 = 3\text{HCl} + \text{HCN}$ (Beweis, daß das N-Atom an das C-Atom gebunden ist).

Darst. 1. Als wäss. Lös. durch Dest. von Metalleyaniden mit verd. anorg. Säuren: $2\text{KCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCN}$, meist durch Dest. von Kaliumferrocyanid mit verd. H_2SO_4 (s. S. 473). Verwendet man konz. H_2SO_4 , so wird HCN zu Ammoniumformicat verseift (s. Bild. 2), das sofort unter Entw. von CO zerfällt: $\text{H}^-\text{COO}^-\text{NH}_4 = \text{CO} + \text{HOH} + \text{NH}_3$. Wasserfreie Blausäure entsteht, wenn man die wasserhaltigen Dämpfe über Calciumchlorid leitet u. die entweichenden Dämpfe abkühlt.

2. Im großen, zur Darst. von Alkalicyaniden, durch trockne Dest. von Melassenschlempe, wobei aus deren Betain zuerst Trimethylamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, entsteht, das dann zerfällt in $\text{NCH}_3 + 2\text{CH}_4$ (S. 410).

Oder Gemische von Sumpfgas (CH_4) + N, oder von H + N, oder von $\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O}$ werden über stark glühende Kohle geleitet (s. Bild. 3).

Eigensch. Furchtbar giftige, eigenartig riechende Flüss., bei 27° sied., bei -15° krist. u. zuweilen explodierend; sie ist in W. gelöst (S. 177) eine sehr schwache Säure u. ihre Dämpfe brennen angezündet mit blauvioletter Flamme (kyanos stahlblau); in wäss. Lös. geht sie als Nitril der Ameisensäure (s. Bild. 3) bald in Ammoniumformicat über, hingegen ist die Lös. bei Gegenwart von geringen Mengen anorg. Säuren beständiger; mit nasz. H bildet sie Methylamin (Strukturbeweis): $\text{N}=\text{CH} + 4\text{H} = \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_3$, mit Wasserstoffperoxyd ungiftiges Oxamid: $2\text{NCH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{N}-\text{OC}-\text{CO}-\text{NH}_2$ (S. 428), mit heißer konz. H_2SO_4 Kohlenoxyd (s. Darst.).

Sie kann sich zu kristallin. Trieyanwasserstoff, $(\text{NCH})_3$ polymerisieren, der anscheinend Aminomalonsäurenitril, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CN})_2$, ist.

Ihre Salze heißen Cyanide (S. 469); ihre Alkylderivate leiten sich von $\text{H}^-\text{C}\equiv\text{N}$ sowie von $\text{C}^-\text{N}^+\text{H}$ ab u. sind keine Ester.

Erkenn. 1. Die zu prüfende Flüss. wird mit Alkalilauge u. etwas Ferro- u. Ferrisalzlös. versetzt, hierauf erwärmt u. angesäuert; ist Blausäure vorhanden, so entsteht Kaliumferrocyanid, welches mit der Ferrisalzlös. einen tiefblauen Niederschlag von Berlinerblau gibt (S. 473).

2. Verdampft man die zu prüfende Flüss. mit Schwefelammonium

zur Trockne, so entsteht Ammoniumthiocyanat, welches in W. gelöst mit Ferrisalzlös. eine blutrote Färbung gibt (S. 476).

3. Aus ihren unlösl. Verb. wird sie durch Dest. mit verd. Schwefelsäure frei gemacht u. im Destillate nachgewiesen.

b. Einfache Metallcyanide.

Einfache Metallcyanide werden durch Einw. von Blausäurelös. auf Metalloxyde oder Metallhydroxyde u. Abdampfen der Lös. erhalten.

Cyanide der Leichtmetalle sind in W. lösl. u. entwickeln mit verd. Säuren Blausäure (selbst mit Kohlensäure der Luft, weshalb sie nach Blausäure riechen); hingegen sind sie in der Glühhitze sehr beständig; mit konz. H_2SO_4 erhitzt, entwickeln sie Kohlenoxyd (S. 470).

Alle löslichen Cyanide sind furchtbare Gifte.

Die Cyanide der Schwermetalle sind, außer Mercuricyanid, unl. in W., werden nur durch starke Säuren zerlegt u. zerfallen beim Glühen meistens in Cyangas u. Metalle. Sie werden am einfachsten durch Fälln. der betr. gelösten, überschüssigen Metallsalze (S. 472, c) mit Cyankaliumlös. gewonnen, z. B. $AgNO_3 + KCN = KNO_3 + AgCN$.

Natriumcyanid, NaCN, findet in der Technik usw. Anw. statt

Kaliumcyanid, KCN, Kalium cyanatum, Cyankalium, KCN.

Darst. Dieselbe erfolgt im großen, da Alkalicyanide zur Goldgewinnung u. Galvanostegie bedeutende Anw. finden.

1. Durch Schmelzen von Alkaliferrocyanid (s. dieses S. 472) für sich oder mit Alkalicarbonat, z. B. $K_4FeC_6N_6 = 4KCN + FeC_2 + 2N$; das Kohlenstoffeisen, FeC_2 , läßt man absetzen, u. gießt das Alkalicyanid ab.

2. Durch Leiten von Ammoniakgas über eine glühende Mischung von Kaliumcarbonat u. Holzkohle: $2NH_3 + K_2CO_3 + C = 2KCN + 3H_2O$.

3. Durch Einleiten von im großen dargestellter HCN in Alkalilauge.

4. Magnesium- oder Calciumnitrid wird mit Alkalicarbonat u. Kohle geglüht, z. B. $Mg_3N_2 + K_2CO_3 + C = 2KCN + 3MgO$.

5. Ammoniakgas wird über eine Schmelze von Natriummetall mit Kohle geleitet; hierbei entsteht Natriumamid, das mit Kohle Natriumcyanamid u. bei Erhöhung der Temp. Natriumcyanid bildet: $2NH_2Na + C = Na_2N_2C + 4H$; $Na_2N_2C + C = 2NaCN$.

6. Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) gibt mit W. Dicyandiamid (S. 475), das beim Schmelzen mit Alkalicarbonat u. Kohle in Alkalicyanid übergeht: $(NC:NH_2)_2 + K_2CO_3 + 2C = 2KCN + NH_3 + H + 3CO + N$.

Eigensch. Kristalle oder kristallin. Massen, sehr giftig, lösl. in W. mit alkalischer Reaktion (S. 84) u. verd. Wg.; es ist ein wichtiges Reduktionsmittel, da es sich mit O u. auch mit S direkt verbindet; verd. Säuren, auch CO_2 der Luft, machen daraus HCN frei, weshalb es nach dieser riecht.

Die wäss. Lös. bräunt sich bald unter Bild. von Kaliumformicat (S. 470): $KCN + 2H_2O = NH_3 + HCOOK$; aus den Lös. der Schwermetalle fällt es deren Metallcyanide, die sich in überschüssigem Kaliumcyanid lösen; diese Lös. finden ausgebreitete Anw. in der Galvanostegie (S. 128). Seine wäss. Lös. löst feinverteiltes Gold, weshalb große Mengen zur Trennung des Goldes (s. dieses) von den Gesteinsarten verbraucht werden.

Silbercyanid, AgCN, fällt aus Silbersalzlös. durch Kaliumcyanid als weißer, käsiger Niederschlag, der sich am Lichte nicht schwärzt (S. 275).

Mercuricyanid, $Hg(CN)_2$, Quecksilbercyanid, *Hydrargyrum cyana-

tum, durch Lösen von HgO in HCN u. Abdampfen in Krist. erhalten, ist leichtlös. in W. u. Wg. (S. 471).

c. Komplexe Metallcyanide.

Die in W. unl. Cyanide der Schwermetalle lösen sich in wäs. Alkali- cyanidlös. u. beim Abdampfen erhält man krist. wasserlös. Verb., z. B. $\text{AgCN} + \text{KCN} = \text{KAg}(\text{CN})_2$. Da diese Verb. nicht mehr die Reaktionen geben, welche den Ionen der sie bildenden Salze zukommen, so können sie keine Doppelsalze sein, sondern sind komplexe Salze, welche ein komplexes Anion enthalten (S. 83), z. B. $\text{Ag}(\text{CN})_2'$, u. zwei Gruppen bilden.

Die Salze der einen Gruppe sind giftig u. werden durch verd. anorg. Säuren gespalten, unter Abscheidung des unl. einfachen Metallcyanids u. Bild. von Blausäure, z. B. $\text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{HCN} + \text{AgCN}$.

Die Salze der anderen Gruppe sind ungiftig u. spalten mit verd. anorg. Säuren komplexe Säuren ab (s. unten), sind also Salze dieser Säuren; hierher gehören die aus Ferro- u. Ferri-, Mangan- u. Mangani-, Kobalti-, Chromicyaniden mit Alkali- cyaniden entstehenden komplexen Salze mit den Anionen $(\text{MC}_6\text{N}_6)'''$ u. $(\text{MC}_6\text{N}_6)''''$, z. B. das aus $\text{Fe}(\text{CN})_3 + 3\text{KCN}$ entstehende Kaliumferricyanid, $\text{K}_3(\text{FeC}_6\text{N}_6)$, u. das aus $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{KCN}$ entstehende Kaliumferrocyanid, $\text{K}_4(\text{FeC}_6\text{N}_6)$.

Platinocyanwasserstoffsäure, $\text{H}_2(\text{PtC}_4\text{N}_4)$, bildet Salze mit prachtvollen Farben; Bariumplatinocyanid, BaPtC_4N_4 , macht Röntgenstrahlen sichtbar.

Ferrocyanwasserstoffsäure, $\text{H}_4(\text{FeC}_6\text{N}_6)$, (sechs kondensierte Blausäure- mol., in denen zwei H-Atome durch ein Ferroatom vertreten sind), fällt aus der konz. wäss. Lös. von Ferrocyanid durch anorg. Säuren als weißes, kristallin. Pulver: $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + 4\text{HCl} = \text{H}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + 4\text{KCl}$.

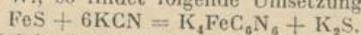
Von ihren Salzen, den Ferrocyaniden, dient das Kalium- salz zur Erkenn. der Ferri- u. Cupri- verb. (S. 473).

Kaliumferrocyanid, $\text{K}_4(\text{FeC}_6\text{N}_6)$, Kaliumeisencyanür, gelbes Blut- laugensalz, Kalium ferrocyanatum flavum.

Bild. 1. Aus Ferrosalzlös. fällt Cyankalium Ferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_2$, welches sich in überschüssigem Kaliumcyanid löst zu Kaliumferrocyanid: $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{KCN} = \text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$, das beim Abdampfen der Lös. auskrist.

2. Durch Lösen von Eisenpulver oder FeS in Kaliumcyanidlös. unter Luftzutritt: $\text{Fe} + 6\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + 2\text{KOH}$.

Darst. 1. Früher durch Glähen stickstoffhaltiger Abfälle (Blut, Horn, Lederabfälle usw.) mit Kaliumcarbonat u. Eisenpulver; Kohlenstoff u. Stickstoff geben hierbei mit Kaliumcarbonat Cyankalium (da sich bei der hohen Temp. Kaliumferrocyanid nicht bilden kann, s. S. 471,1), während der in den Abfällen enthaltene Schwefel mit Eisen Schwefeleisen bildet; behandelt man die Schmelze mit W., so findet folgende Umsetzung statt:



2. Aus der Reinigungsmasse der Leuchtgasfabriken, welche neben Ferrihydroxyd Schwefel, Schwefelverb., Ammoniumcarbonat u. den größten Teil des bei der Steinkohlendest. entstehenden Cyans als Sulfocyanammonium u. als eine komplexe Eisencyanverb. (als Berlinerblau, S. 473) enthält.

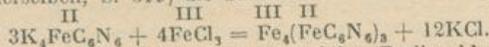
Um Leuchtgas von beigemengtem H_2S , CS_2 , CO_2 , NH_3 u. Cyanverb. zu reinigen, genügt nicht das Leiten durch W., sondern das Gas wird dann noch über Ferrihydroxyd geleitet; die so erhaltene Gasreinigungsmasse wird durch Auslaugen mit W. vom Ammoniumcarbonat u. -sulfocyanat befreit, hierauf mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhitzt, wodurch das Berlinerblau in Ferrocyancalcium übergeht, dessen Lös. in W. mit K_2CO_3 Ferrocyanid bildet, das durch Abdampfen erhalten wird.

Der Rückstand wird auf S, bzw. SO_2 (s. diese), verarbeitet.

Eigensch. Es bildet mit 3 Mol. H_2O große gelbe, in W. lösl. Prismen.

Geschmolzen gibt es Kaliumcyanid (S. 471₁), mit verd. H_2SO_4 erhitzt Blausäure: $K_4(FeC_6N_6) + 3H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 6HCN$; da aber das hierbei entstandene Ferrosulfat mit einem Teil des Kaliumferrocyanids beständiges Kaliumferroferrocyanid, $K_2Fe(FeC_6N_6)_2$, sog. Everittsalz, bildet, so geht nur die Hälfte des vorhandenen Cyans in HCN über; mit konz. H_2SO_4 erhitzt bildet es CO: $K_4FeC_6N_6 + 6H_2O + 6H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$. HNO_3 führt es in Nitroprussidwasserstoffsäure über (s. unten).

Ferri-ferrocyanid, $Fe_4(FeC_6N_6)_3$, Berlinerblau (Pariserblau, Neublau, Preußischblau), fällt durch Kaliumferrocyanidlös. aus der Lös. von Ferrisalzen (Erkenn. derselben, S. 319) als dunkelblauer Niederschlag:



Auch aus Ferrosalzlös. fällt Kaliumferricyanidlös. Berlinerblau (hier auch Turnbullsblau genannt); die Reaktion tritt hier ein, da Ferrosalze Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid reduzieren u. dabei Ferrisalze bilden.

Alkalilauge zerlegt Berlinerblau in Ferrocyanalkali u. Ferrihydroxyd; lösliches Berlinerblau ist eine kolloide wäss. Lös. desselben.

Cupri-ferrocyanid, $Cu_2(FeC_6N_6)_2$, fällt aus Cuprisalzlös. durch Kaliumferrocyanid als brauner, in verd. Säuren unl. Niederschlag (Hatchettsbraun).

Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3(FeC_6N_6)$ (in sechs kondensierten Blausäuremol. sind drei H-Atome durch ein Ferriatom vertreten).

Es scheidet sich beim Versetzen einer konz., wäss. Ferricyankaliumlös. mit einer anorg. Säure in bräunlichen, zerfließlichen Krist. ab (Prozeß S. 472).

Von ihren Salzen, den Ferricyaniden, dient das Kaliumsalz zur Erkenn. der Ferroverb. (s. oben Berlinerblau).

Kaliumferricyanid, $K_3(FeC_6N_6)$, Kaliumeisencyanid, rotes Blutlaugensalz, entsteht durch Einleiten von Chlor in wäss. Ferrocyanalkaliumlös. u. Abdampfen der Lös.: $K_4FeC_6N_6 + Cl = K_3FeC_6N_6 + KCl$.

Es bildet tiefrote Prismen, leichtl. in W., u. wirkt bei Gegenwart von Basen oxydierend; Säuren zersetzen es wie Kaliumferrocyanid.

Mit Bariumsuperoxyd usw. bei Gegenwart von W. entwickelt es O unter Bild. v. Bariumkalium-ferrocyanid: $BaO_2 + 2K_3FeC_6N_6 = BaK_6(FeC_6N_6)_2 + O_2$.

Nitroprussidwasserstoffsäure, $H_2Fe(NO)C_5N_5$, entsteht durch Einw. von HNO_3 auf die wäss. Lös. der Ferrocyanalze u. ist frei nicht bekannt:

$K_4(FeC_6N_6) + 5HNO_3 = H_2Fe(NO)C_5N_5 + 4KNO_3 + CO_2 + NH_3$;
durch Neutralisieren der Lös. u. Abdampfen erhält man ihre Salze in dunkelroten Prismen; die Lös. derselben färben Metallsulfidlös. violett (Nachweis).

d. Alkylcyanide u. Alkylisocyanide.

Während für Blausäure u. Metalleyanide nur eine der beiden möglichen isomeren Verb. frei bekannt ist, kennt man bei Alkylcyaniden beide Isomere, nämlich die Alkylcyanide oder Nitrile, z. B. $N \equiv C \cdot CH_3$, welche äth. riechende, ungift. Flüss. sind, sowie die Alkylisocyanide oder Isonitrile, z. B. $C \equiv N \cdot CH_3$, welche widerlich riechende, giftige Flüss. sind.

Diese Verb. sind keine Ester, da sie durch Basen nicht in die entspr. Alkohole u. Säuren, sondern andersartig gespalten werden (s. unten).

Nitrile, Alkylcyanide, Carbonitrile, enthalten ein vierwertiges C-Atom, so daß die Alkyle durch die noch freie vierte Wertigkeit des C-Atoms gebunden sind (S. 469).

Man benennt sie als Cyanide der Alkyle, die sie enthalten, oder als Nitrile der Säuren, aus deren Ammoniumsalzen sie durch H_2O -Abspaltung entstehen (S. 474₁) z. B. $N \equiv C \cdot CH_3$, Acetonitril, Methylcyanid, ferner $N \equiv C \cdot CH_2 \cdot C \equiv N$ Malonitril, Methylencyanid, sowie $N \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH(C \equiv N) \cdot CH_2 \cdot C \equiv N$ Tricarballylonitril, Propylenylcyanid.

Eigensch. Sie sind wenig giftige, ätherisch riechende, neutrale Flüss. oder feste Stoffe; die C-arnen sind lösl. in W.

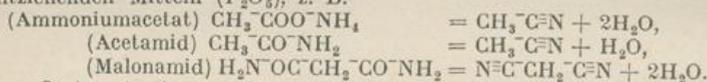
Beim Erhitzen mit W. über 100° , ferner mit Säuren oder Basen, wird das

N-Atom als NH_3 abgespalten u. es entstehen Säuren, indem das C-Atom der CN-Gruppe in die COOH-Gruppe übergeht, z. B. $\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{HOH} = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{OH} + \text{NH}_3$. (Wichtige Reaktion zur Darst. C-reicherer Säuren aus C-ärmeren, indem man deren Ammoniumsalze zuerst in Nitrile verwandelt, s. unten Darst. 1.)

Mit nasz. H geben sie primäre Amine, z. B. $\text{N}^-\text{C}^-\text{CH}_3 + 4\text{H} = \text{H}_2\text{N}^-\text{CH}_2^-\text{CH}_3$. Diese Umsetzungen ergeben die Bindung des Alkyls an das C-Atom.

Mit Aminen bilden sie Amidine (S. 409) z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{CN} + \text{NH}_2^-\text{CH}_3 = \text{H}_3\text{C}^-\text{C}(\text{NH})^-\text{NH}^-\text{CH}_3$ Methylacetamidin, mit Hydroxylamin geben sie Amidoxime, z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{CN} + \text{NH}_2^-\text{OH} = \text{H}_3\text{C}^-\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})^-\text{NH}_2$ Acetamidoxim.

Darst. 1. Durch Dest. der Ammoniumsalze oder der Amide mit wasserentziehenden Mitteln (P_2O_5), z. B.



2. Aus Kaliumcyanid mit Jodalkyl, z. B. $\text{NCK} + \text{CH}_3\text{J} = \text{KJ} + \text{NC}^-\text{CH}_3$ (s. Isonitrile Darst. 2).

Mit Di- u. Trihaliden erhält man Nitrile mit 2 u. 3 C^-N -Gruppen.

Isonitrile, Alkylisocyanide, Carbylamine, enthalten ein zweiwert. C-Atom, so daß die Alkyle durch die dritte Wertigkeit des N-Atoms gebunden sind, z. B. $\text{C}^-\text{N}^-\text{CH}_3$, Methylcarbylamin, Methylisocyanid.

Eigensch. Sie sind sehr giftige, charakt. widerlich riechende, schwach basisch reagierende Flüss., schwerl. oder unl. in Wasser.

Beim Erhitzen mit W., durch verd. Säuren schon in der Kälte, jedoch nicht durch Basen, wird ein C-Atom stets als Ameisensäure abgespalten u. es entsteht ein primäres Amin, das ein C-Atom weniger enthält wie das betr. Isonitril, z. B. $\text{CH}_3\text{N}^-\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$.

Mit nasz. H geben sie sekund. Amine, z. B. $\text{CH}_3\text{N}^-\text{C} + 4\text{H} = \text{CH}_3\text{NH}^-\text{CH}_3$.

Diese Umsetzungen ergeben die Bindung des Alkyls an das N-Atom.

Darst. 1. Durch Erwärmen von Chloroform u. primären Aminen mit alkoholischer Ätzalkalilös., z. B. $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CHCl}_3 = \text{CH}_3\text{N}^-\text{C} + 3\text{HCl}$. (Hofmanns Carbylamingeruchsprobe oder Isonitrilreaktion zum Nachweis prim. Amine, bzw. von Chloroform, s. S. 581).

2. Durch Einwirkung der Alkyljodide auf Silbercyanid, z. B. $\text{CH}_3\text{J} + \text{AgNC} = \text{CH}_3\text{N}^-\text{C} + \text{AgJ}$. (Nach dieser Reaktion enthält Silbercyanid, abweichend vom Kaliumcyanid, die Gruppe N^-C .)

Mit Di- u. Trihaliden erhält man die Isonitrile mit 2 u. 3 N^-C -Gruppen.

e. Cyansäure u. deren Derivate.

Theoretisch möglich sind die isomeren Verb. Cyansäure, $\text{N}^-\text{C}^-\text{OH}$ (Cyanhydroxyd), u. Isocyanensäure, $\text{HN}^-\text{C}^-\text{O}$ (Carbimid), u. Knallsäure, $\text{C}^-\text{N}^-\text{OH}$ (Carboxim), sowie deren S-Derivate; frei bekannt sind aber nur Cyan-, Knall- u. Thiocyanensäure, $\text{C}^-\text{N}^-\text{SH}$, sowie Disulfocyan, $\text{C}^-\text{N}^-\text{S}^-\text{S}^-\text{N}^-\text{C}$; ferner bilden nur Isocyan- u. Isothiocyanensäure esterähnliche Verb., die verseift Amine geben, z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{NCO} + \text{HOH} = \text{H}_3\text{C}^-\text{NH}_2 + \text{CO}_2$; Thiocyanensäure bildet echte Ester, die also verseift in Säuren u. Alkohole zerfallen, z. B. $\text{NCS}^-\text{CH}_3 + \text{HOH} = \text{NCSH} + \text{CH}_3\text{OH}$.

Isothiocyanensäureester heißen Senföle, weil das Senföl zu ihnen gehört; sie gehen mit NH_3 in substit. Thioharnstoffe über, z. B. $\text{SCN}^-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CS}^-\text{NH}_2$ (S. 435).

Cyansäure, NCOH , läßt sich nicht aus ihren Salzen abscheiden, da sie beim Freiwerden zerfällt: $\text{NCOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{NH}_3$, oder Cyanursäure bildet.

Sie wird durch Erhitzen der Cyanursäure erhalten (S. 475) u. ist eine flüchtige, stechend riechende, giftige Flüss., welche schon über 0° unter heftigem Aufbrausen übergeht in weißes, amorphes Cyamelid, $(\text{NCOH})_x$.

Kaliumcyanat, NCOK , dient zur Darst. der übrigen Cyanate, welche man daraus durch doppelte Umsetzung erhält. Es entsteht beim Erhitzen von Kaliumcyanid mit leicht reduzierbaren Metalloxyden; gew. stellt man es durch Schmelzen von Kaliumcyanid mit Mennige dar (s. „Harnstoff“).

Es bildet leichtl., wenig giftige Blättchen; die wäss. Lös. zersetzt sich bald: $\text{NCOK} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{KHCO}_3 + \text{NH}_3$; Verhalten gegen Säuren s. oben.

Ammoniumcyanat, $\text{NCO}(\text{NH}_4)$, entsteht durch Einw. von Cyansäure-dämpfen auf trocknes Ammoniakgas als kristallin. Pulver.

Beim Erwärmen auf 60° oder beim Abdampfen seiner wäss. Lös. geht es in isomeren Harnstoff über (Wöhler 1828): $\text{NCO}(\text{NH}_4) = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Cyanursäure, $(\text{NCOH})_3$, ein Derivat des heterozykl. Triazins, ist isomer der Isocyanursäure, $(\text{HNCO})_3$, welche nur in ihren Estern bekannt ist.

Sie entsteht beim Erhitzen von Harnstoff, bzw. Biuret (S. 435), sowie durch W. auf Cyanurchlorid, $\text{N}_3\text{C}_3\text{Cl}_3$; Essigsäure scheidet aus den Lös. von Kaliumcyanat primäres cyanursäures Kalium, $\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_2\text{K}$, ab, aus welchem anorg. Säuren Cyanursäure freimachen; diese bildet mit 2 Mol. H_2O große Krist., beim Erhitzen in Cyansäure zerfallend.

Cyanamid, NC^-NH_2 , kann nicht (analog anderen Amiden) aus Ammoniumcyanat durch W.-Abspaltung erhalten werden; es entsteht aus Calciumcyanamid (s. unten) u. durch Einw. von NH_3 auf Cyanchlorid als bei 40° schmelz. Krist., die bald in Carbodiimid, $\text{HN}^=\text{C}=\text{NH}$ übergehen; seine H-Atome sind durch Metalle ersetzbar, z. B. $\text{NC}^-\text{N}Ag_2$, Silbercyanamid.

Es gibt als Nitril des carbamidsäuren Ammoniums, $\text{H}_2\text{N}^-\text{COO}^-\text{NH}_4$ mit verd. Säuren erwärmt das Amid der Carbamidsäure, den Harnstoff (S. 434).

Calciumcyanamid, $\text{NC}^-\text{N}Ca$, wird im großen durch Leiten von N über glühendes Calciumcarbid dargestellt u. dient als Düngemittel (Kalkstickstoff), da es im Ackerboden mit H_2O Cyanamid abspaltet, das dann unter Mitwirkung von Bakterien über Harnstoff in NH_3 übergeht (S. 435).

Calciumcyanamid gibt mit kaltem W. eine Lös. von Cyanamid, mit warmen Wasser von Dicyandiamid: $2\text{NC}^-\text{N}Ca + 4\text{HOH} = 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{NC}^-\text{NH}_2)_2$, mit überhitztem Wasserdampf NH_3 (Indirekte Anw. des Luftstickstoffs zur Darst. von NH_3 u. KCN über Calciumcyanamid, s. S. 194 u. S. 471,6).

Dicyandiamid, $(\text{NC}^-\text{NH}_2)_2$, Darst. s. oben, schmilzt bei 250° u. wurde früher fälschlich als Cyanguanidin, $(\text{NC}^-\text{N}^-\text{C}(\text{NH}_2)_2$, betrachtet.

Carbodiimid, $\text{HN}^=\text{C}=\text{NH}$, isomer dem Cyanamid, ist nur in seinen Alkyl- u. Acylderivaten bekannt, z. B. $(\text{H}_3\text{C})\text{N}^=\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)$ Carbodimethylimid.

Cyanuramid, $(\text{NC}^-\text{NH}_2)_3$, Tricyantriamid, Melamin, ein Derivat des cykl. Triazins (s. dieses), entsteht aus Cyanamid beim Erhitzen, bildet Krist.

Cyanchlorid, NC^-Cl , das Säurechlorid der Cyansäure, in die es durch Alkalilauge übergeht, entsteht durch Leiten von Cl in eine wäss. Lös. von HCN oder Mercuricyanid: $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{Cl} = \text{HgCl}_2 + 2\text{NC}^-\text{Cl}$. $\text{HCN} + 2\text{Cl} = \text{HCl} + \text{NC}^-\text{Cl}$. Bei 15° sied., stechend riechend u. zu Tränen reizend.

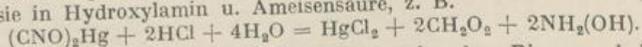
Cyanurchlorid, $(\text{NC}^-\text{Cl})_3$, ein Derivat des heterozykl. Triazins, entsteht beim Aufbewahren von Cyanchlorid, sowie durch Einleiten von Chlor in wasserfreie Blausäure im Sonnenlicht, bildet bei 145° schm. Krist.

Knallsäure, $\text{C}^-\text{N}^+\text{OH}$, Fulminursäure, Carboxim (S. 394) entsteht durch Säuren aus ihren Salzen, den Fulminaten, u. aus Methylenitrosäure (S. 383) als giftiges Gas von Blausäuregeruch, das sich über 0° zu fester Metafulminursäure $(\text{C}^-\text{N}^+\text{OH})_3$ polymerisiert.

Knallsilber, $\text{C}^-\text{N}^+\text{O}Ag$, Silberfulminat, explodiert durch Erhitzen oder Stoß mit großer Gewalt u. dient zu Knallerbsen u. Knallbonbons.

Knallquecksilber, $(\text{C}^-\text{N}^+\text{O})_2\text{Hg}$, Mercurifulminat, explodiert weniger heftig, ist ein wichtiger Initialzünder u. dient zum Füllen der Zündhütchen.

Man erhält beide Verb., wenn man die Lös. der Metalle in HNO_3 allmählich mit überschüssigem Wg. versetzt, worauf sie auskristallisieren; mit HCl zerfallen sie in Hydroxylamin u. Ameisensäure, z. B.



Disulfocyan, $\text{N}^-\text{CS}^-\text{SC}^-\text{N}$, Rhodan, analog dem Dicyan erhalten, ist reaktionsfähig wie Chlor u. bildet farblose Krist.

Thiocyansäure, $\text{N}^-\text{C}^-\text{SH}$, Rhodanwasserstoffsäure, Sulfocyan-säure, findet sich frei im Magensaft der Hunde u. Katzen, als Natriumsalz im Nasenschleim, Harn, Speichel des Menschen u. in der Kuhmilch.

Sie entsteht durch Dest. ihres Mercurisalzes (s. unten) mit HCl im Vakuum u. beim Erwärmen von Thiocarbaminsäure: $\text{H}_2\text{N}^-\text{CSSH} = \text{N}^-\text{C}^-\text{SH} + \text{H}_2\text{S}$, als stechend riechende Flüss., die bei 5° krist. u. bald in

Thiocyanursäure, $(\text{NCSH})_2$, eine gelbe amorphe Masse übergeht.

Thiocyanate geben mit verd. H_2SO_4 eine wäss. Lös. von Thiocyanensäure, welche erwärmt zerfällt in Kohlenoxysulfid u. Ammoniak: $\text{NCSH} + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{NH}_3$. Thiocyanensäure sowie ihre Salze färben Ferrisalzlös. selbst in größter Verdünnung rot durch Bild. von lösl. Ferrithiocyanat, $(\text{NCS})_2\text{Fe}$; daher der Name Rhodan (rhodon Rose).

Kaliumthiocyanat, NCSK, Rhodankalium, wird durch Schmelzen von S mit KCN in Prismen erhalten, lösl. in W. u. Wg.

Ammoniumthiocyanat, $\text{NCS}(\text{NH}_4)$, Rhodanammonium, entsteht beim Erwärmen von HCN mit gelbem Schwefelammonium oder von CS_2 mit alkoholischem Ammoniak: $\text{CS}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{NCS}(\text{NH}_4) + (\text{NH}_4)_2\text{S}$. Es wird durch Auslaugen der Gasreinigungsmasse (S. 353) erhalten u. bildet Prismen, bei 170° in den isomeren Schwefelharstoff übergehend: $\text{NCS}(\text{NH}_4) = \text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

Silberthiocyanat, NCSAg , Rhodansilber, fällt als amorphes, in HNO_3 unl. Pulver aus Silbersalzlös. durch Thiocyanatlös. (Volhards Methode der maßanalyt. Best. von Silber unter Anw. von Ferrisalz als Indikator, s. oben).

Mercurithiocyanat, $(\text{NCS})_2\text{Hg}$, Rhodanquecksilber, fällt aus Mercurisalzlös. durch Thiocyanatlös. als amorphes Pulver, das entzündet, unter Bild. N-haltiger Kohle verbrennt (sog. Pharaoschlängen).

2. Stickstoff als Ammoniakreste enth. Kohlenwasserstoffe.

Die hierhergehörenden Stickstoffbasen, welche als Amine, Imine u. Ammoniumbasen unterschieden werden, werden in Bezug auf ihre Benennung schon S. 370 betrachtet; Imine enthalten das N-Atom in einem C-Atomring u. werden bei den heterohydrozykl. Verb. besprochen (s. Tetrahydropyrrol u. Hexahydropyridin). Prim. Amine usw., Monamine usw. s. S. 370.

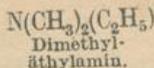
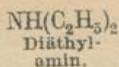
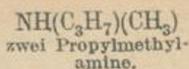
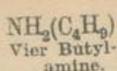
Methylamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$, u. Trimethylamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, entstehen bei der trocknen Dest. u. der Fäulnis vieler org. Körper, namentlich der Fische, des Leims, der Peptone u. bedingen den Geruch einiger Pflanzen.

Diamine, z. B. Tetramethyldiamin, $\text{H}_2\text{N}^-(\text{CH}_2)_4^-\text{NH}_2$, sind Produkte der Fleischfäulnis (Ptomaine) u. des Lebens pathogener Bakterien.

Die C-ärmeren Amine sind Gase oder Flüss., charakt. ammoniakalisch riechend; die C-reicheren sind geruchlos u. fest; mit zunehmendem C-Gehalt nimmt die Flüchtigkeit u. Löslichkeit in W. ab; sie reagieren alkalisch, sind ungiftig, brennbar u. unzersetzt flüchtig u. verbinden sich wie NH_3 direkt mit Säuren zu Alkylammoniumsalzen, z. B. $\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{H}\cdot\text{NO}_3$ oder $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}\cdot\text{Cl}$, aus denen Alkalilauge das Amin wieder frei macht u. die im Gegensatz zu den Ammoniumsalzen in Wg. lösl. sind; die HCl-Salze spalten beim starken Erhitzen Alkylchloride ab, z. B. $\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{H}\cdot\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl}$, Diamine hingegen Iminhydrochloride + NH_4Cl .

Ihre Sulfate bilden mit Aluminiumsulfat Alaune, ihre Chloride mit Platinechlorid u. Aurichlorid komplexe Salze, analog zusammengesetzt wie die des Ammoniumchlorids, z. B. $2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}\cdot\text{Cl} + \text{PtCl}_4 = [\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}]_2\text{PtCl}_6$.

Isomerien der Amine werden bedingt, indem versch. K.W.-Radikale durch das N-Atom verbunden werden u. außerdem durch die Isomerien der vorhandenen K.W.-Radikale; z. B. sind vom $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ bereits acht Isomere möglich, davon vier isomere Butylamine, entspr. den vier isomeren Butylalkoholen u. zwei isomere Propylmethylamine, entspr. den zwei isomeren Propylalkoholen:



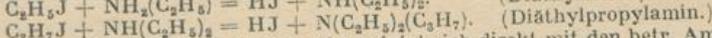
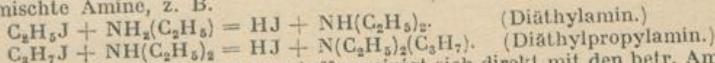
a. Monamine.

Prim. Amine geben mit Salpetersäure Alkohole, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HO}\cdot\text{NO} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$; sek. Amine geben neutrale Nitrosoamine (Nitrosamine), die zu Hydrazinen u. dann weiter zu sek. Aminen reduzierbar sind, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{HO}\cdot\text{NO} = \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NO}$ (Di-Methylnitrosamin); tert. Amine bilden nichtflüchtige Nitrite oder werden nicht verändert (Nachweis u. Trennung prim., sek. u. tertiärer Amine).

Prim. Amine geben mit Chloroform u. Alkalilauge charakt., widerlich riechende Isonitrile (S. 474).

Prim. u. sek. Amine geben mit Hypohaliden Halogenalkylamine, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{Cl}$ Dimethylchloramin, isomer den Halogenalkylaminen, die durch Addition von Halogensäuren an unges. Amine entstehen, z. B. $\text{NH}_2(\text{CH}=\text{CH}_2) + \text{HCl} = \text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$ Chloräthylamin; durch Substit. der H-Atome der NH_2 - bzw. NH -Gruppe durch die NO_2 -Gruppe entstehen die Nitroamine (Nitramine), z. B. $(\text{CH}_3)\text{NH}(\text{NO}_2)$ Methylnitramin, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NO}_2)$ Dimethylnitramin, welche den Nitroalkylaminen isomer sind, z. B. $\text{CH}_2(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)$ Nitromethylamin dem Methylnitramin.

Darst. 1. Meist durch Erhitzen der Halogenalkyle mit Ammoniak, z. B. $\text{CH}_3\text{J} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HJ}$; wird das erhaltene prim. Amin wieder mit Halogenalkyl erhitzt, so entsteht ein sek. Amin u. dieses, derselben Reaktion unterworfen, gibt ein tert. Amin; bei Anw. versch. Halogenalkyle entstehen gemischte Amine, z. B.



Der entstandene Halogenwasserstoff vereinigt sich direkt mit den betr. Aminen zu Alkylammoniumsalzen; destilliert man diese mit Alkalilauge, so gehen die freien Amine über, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HJ} + \text{KOH} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{KJ} + \text{H}_2\text{O}$.

2. Durch Einw. von nasz. H auf Nitrile (Mendiusche Reaktion); z. B. $\text{CH}_3\text{CN} + 4\text{H} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, oder durch Verseifung der Isonitrile (S. 474).

3. Durch Reduktion der Nitroalkyle: $\text{CH}_3\text{NO}_2 + 6\text{H} = \text{CH}_3\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Durch Dest. der Isocyanäureester mit Alkalilauge, z. B. $\text{OCN}\cdot\text{CH}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_2\text{CH}_3$; oder durch Dest. von Amidn mit Alkalilauge u. Brom, wobei zuerst Bromamide u. dann Isocyanäureester entstehen (Hofmannsche Reaktion), z. B. $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}_2\text{Br} + \text{KOH} = \text{KBr} + \text{H}_2\text{O} + \text{OCN}\cdot\text{CH}_3$.

Methylamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$, in Mercurialis perennis, in der Heringslake, den Produkten der trocknen Dest. eiweißhaltiger Stoffe (im stinkenden Tieröle, S. 354), des Holzes (im rohen Holzessig, S. 353), der Melassenschlempe (S. 354).

Es entsteht durch nasz. H auf Formonitril (Blausäure): $\text{NCH} + 4\text{H} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_3$ (S. 470).

Es ist das löslichste aller Gase, da 1 Volum W. bei 12° 1150 Volume löst; die Lös. fällt Metallsalze, löst aber im Überschusse nur die in Kupfer- u. Silber-salzen erzeugten Fällungen (Unterschied von NH_3 -Lös.).

Dimethylamin, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, im Peruguano u. Holzessig, siedet bei 7°.

Äthylamin, $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, siedet bei 18°, bildet als Äthylensulfonsäure, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, das Taurin der Gallensäuren.

Trimethylamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, in den Blüten des Weißdorns, Birnbau, Vogelbeerbaums, Gänsefußes, im Mutterkorn, Knochen- u. Steinkohlenteeröl, sowie in der Heringslake, deren Geruch es bewirkt. Es bildet sich bei Fäulnis tierischer Gewebe u. des Leims, sowie bei der trocknen Dest. derselben.

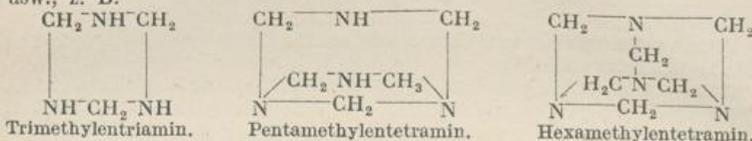
Man gewinnt es durch Dest. der Heringslake mit Alkalilauge oder durch trockne Dest. der Melassenschlempe (aus deren Betain, S. 410) als fischartig riechende bei 3° siedende Flüss.

b. Di- u. Polyamine.

Amine mit mehreren NH_2 -Gruppen an einem C-Atom sind (wie Alkohole mit mehreren HO-Gruppen an einem C-Atom) nur vereinzelt bekannt, z. B.

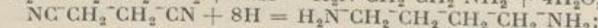
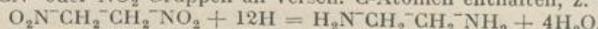
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ Diaminomethan; Diaminoäthan (Äthylendiamin) ist nur als $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, nicht als $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)_2$ bekannt u. ebenso kennt man Triaminopropan nur als $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2(\text{NH}_2)$ u. nicht als $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{NH}_2)_3$ usw.; Polyimine sind unbekannt. Eigensch. s. S. 476.

Durch Eintritt mehrwert. K.W.-Radikale in mehrere Mol. prim. Diamine an Stelle von H-Atomen derselben entstehende sekund. u. tert. Diamine haben ringförmige Struktur, z. B. das aus Äthylendiamin entstehende Diäthylendiamin u. Triäthylentriamin (Struktur s. unten), u. ebenso die entspr. Tri- u. Tetramine usw., z. B.

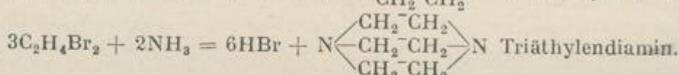
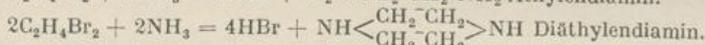
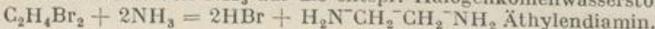


Diese Verb. gehören zu den heterozyklischen (S. 357,₃) u. außerdem zu den hydrozyklischen oder alizyklischen (S. 357,₄), da sie die Atome in den Ringen in einfacher Verkettung enthalten u. werden bei diesen besprochen.

Darst. Durch Reduktion der entspr. Nitrilverb. oder Nitroverb., welche die CN- oder NO_2 -Gruppen an versch. C-Atomen enthalten, z. B.



ferner durch Einw. von NH_3 auf die entspr. Halogenkohlenwasserstoffe, z. B.



Äthylendiamin, $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, Diaminoäthan, siedet bei 123° , findet gebunden an Mercurisulfat als Sublamin med. Anw., ferner Silberphosphat durch Äthylendiamin in W. gelöst als Argentamin.

Trimethylendiamine, $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$, sind zwei flüss. Isomere bekannt, nämlich α - γ -Diaminopropan, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{NH}_2)$ u. α - β -Diaminopropan, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2(\text{NH}_2)$; ersteres spaltet leicht NH_3 ab unter Bild. von Trimethylenimin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ (Struktur S. 371).

Tetramethylendiamin, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$, Putrescin, bildet Krist., entsteht als ungiftiges Ptomain (S. 476), in Choleraabzillenkulturen, bei Fäulnis von Fleisch u. Ornithin (S. 410), bei manchen pathologischen Vorgängen.

Pentamethylendiamin, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{-NH}_2$, Cadaverin, entsteht als ungiftiges Ptomain (S. 476) bei der Fleischfäulnis (neben den ihm isomeren Ptomainen Neuridin u. Saprin), sowie bei der Fäulnis des Lysins.

Es siedet bei 178° , richt nach Sperma, gibt durch Austritt von NH_3 heterozykl. Piperidin $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$.

Hexamethylentetramin, $\text{N}_2(\text{CH}_2)_6\text{N}_2$, enthält drei kondensierte, heterozykl. Ringe (S. oben) u. entsteht durch Einw. von NH_3 auf Formaldehyd.

Es bildet bei 100° ohne zu schmelzen flüchtige Krist., deren wäss. Lös. Harnsäure löst, weshalb es als *Hexamethylentetraminum, Urotropin, Formin, Aminoforn med. Anw. findet; ebenso sein Tetraiodid als Novoiodin, seine Borate als Antistaphin u. Borovertin, sein Salizylat als Saliformin, sein Sulfosalizylat als Hexal, sein Camphorat als Amphotropin, sein Oxymethylsulfonat als Thiol.

Ferner seine Verb. mit Resorcin als Hetralin, mit Sulfocyanmethyl als Rhodaform, mit Citronensäure u. bas. Aluminiumacetat als Acetoforn, mit Natriumacetat als Cystopurin, sein Bromäthylderivat als Bromalin, seine geruchlose Verb. mit Jodoform als Jodoformin u. dessen Verb. mit Jodäthyl als Jodoformal.

e. Ammoniumbasen.

Ammoniumbasen leiten sich ab vom hypoth. Ammoniumhydroxyd, NH_4^+OH , u. ihre Salze von den anorg. Ammoniumsalzen, indem alle vier H-Atome d. Ammoniumgruppe NH_4 durch einwert. K.W.-Radikale ersetzt werden; Polyamine können gleichfalls Ammoniumverb. bilden, z. B. Tetramethylenhexamethyldiammoniumhydroxyd $(\text{HO})(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{N}^+(\text{CH}_2)_3(\text{OH})$.

Sie sind kristallinisch, giftig, ätzend, Alkalihydroxyden ähnlich; sie lösen sich in W., zerfließen an der Luft, verseifen Fette, fällen aus Metallsalzlös. die betr. Metallhydroxyde u. bilden mit Säuren unter H_2O -Abspaltung krist. Alkylammoniumsalze, die mit Ag-OH, nicht aber mit Alkalilauge, wieder die entspr. Ammoniumbasen abspalten. Ammoniumbasen zerfallen erhitzt in tert. Amine u. Alkohole (bzw. in Olefine u. H_2O), z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{OH}^- = \text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3^-\text{OH}$; Alkylammoniumsalze zerfallen erhitzt in tert. Amine u. Alkylester, z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{NO}_3^- = \text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3^-\text{NO}_3$.

Wichtige Ammoniumbasen sind die Fäulnisprodukte Cholin, $\text{N}(\text{CH}_3)_3((\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH})^+\text{OH}^-)$ (Trimethyläthylolammoniumhydroxyd), ein Bestandteil der Lecithine, ferner Oxycholin (Muscarin), das Gift des Fliegenschwammes, u. Cholinanhydrid (Neurin) in der Nervensubstanz.

Darst. Aus tertiären Aminen (s. S. 469) mit Halogenalkylen: $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{J} = (\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, Tetramethylammoniumjodid; die so erhaltenen Tetraalkylammoniumsalze geben mit feuchtem Silberoxyd Alkylammoniumhydroxyde, die sich beim Verdampfen der Lös. unter der Luftpumpe abscheiden; z. B. entsteht aus $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} + \text{AgOH} = \text{AgJ} +$

Tetramethylammoniumhydroxyd, $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{OH}^-$.

Cholin, $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ oder $\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+\text{OH}^-$, Trimethyläthylolammoniumhydroxyd, Bilineurin (enthält den einw. Äthylalkoholrest $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Äthylol oder Äthylenhydrin).

Es findet sich im Fliegenschwamm, Hopfen, Baumwollsamensamen, Heringslake, als Ptomain; als Bestandteil der Lecithine verbreitet im Tierreiche (z. B. Gehirn, Eidotter, Galle) u. wird aus diesem, sowie aus dem Alkaloide des weißen Senfes, Sinapin, durch Kochen mit Basen erhalten (daher auch Sinkalin genannt); synth. stellt man es dar durch Erhitzen von Äthylenoxyd mit Trimethylamin u. W.: $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} = (\text{HO})(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^-$.

Es bildet ungiftige Krist.; oxydiert gibt es Muscarin oder Betain.

Cholinderivate sind Carnosin (Ignotin), $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$, u. Oblitin, $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$, im Muskelsafts u. Fleischextrakt, Acetylcholin im Mutterkorn.

Muskarin, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ oder $\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}\cdot\text{OH}\text{CH}_2\cdot\text{OH})^+\text{OH}^-$, Oxycholin, (enthält den Äthylenalkoholrest $-\text{CH}\cdot\text{OH}\text{CH}_2\cdot\text{OH}$), findet sich im Fliegenschwamm u. als Ptomain; es entsteht bei der Oxydation von Cholin mit konz. HNO_2 u. bildet sehr giftige, zerfließliche Krist.

Neurin, $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}$ oder $\text{NH}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{OH}$ Trimethylvinylammoniumhydroxyd ($\text{CH}=\text{CH}_2 = \text{Vinyl}$), Cholinanhydrid, entsteht als Ptomain (S. 371) bei Fäulnis von Fleisch u. Fischen, sowie durch Abspaltung von H_2O aus Cholin, dem Bestandteile des Lecithins u. wurde daher auch aus der lecithinhaltigen Nervensubstanz (neuron Nerv) erhalten. Es ist eine schwierig krist., zerfließliche, giftige Base, die med. Anw. findet.

3. Stickstoff als Hydrazin- oder Hydroxylaminreste enthaltende Kohlenwasserstoffe.

Diese Verb. werden analog den Ammoniakderivaten besser betrachtet als Hydrazin $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$ oder Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OH}$, in denen die H-Atome ganz oder teilweise durch K.W.-Radikale ersetzt sind.

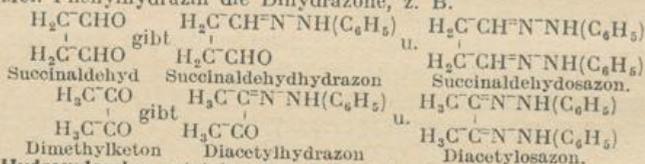
Hydrazine oder Hydrazinbasen entstehen durch Eintritt einwert. K.W.-Radikale an Stelle von H-Atomen des Hydrazins, z. B. Äthylhydrazin, $C_2H_5HNH_2$, unsym. Dimethylhydrazin, $(CH_3)_2N^=NH_2$, sym. Dimethylhydrazin $(CH_3)_2HN^=NH(CH_3)$.

Hydrazone entstehen durch Eintritt eines zweiwert. K.W.-Radikale an Stelle von zwei H-Atomen des Hydrazins, entsprechen also den Iminen, sind aber nur als Derivate der Hydrazine, namentlich des Phenylhydrazins, $C_6H_5NHNH_2$, bekannt, z. B. $C_6H_5NH^=N^=CHCH_3$.

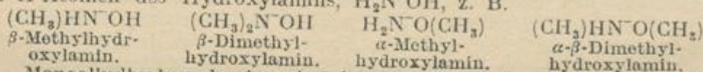
Sie entstehen unter H_2O -Austritt aus Phenylhydrazin mit Aldehyden oder Ketonen u. werden dementspr. benannt, z. B. $CH_3^=CH^=N^=NH(C_6H_5)$ Aldehydphenylhydrazon, $(CH_3)_2C^=N^=NH(C_6H_5)$ Ketonhydrazon (Nachweis von Aldehyd- u. Ketongruppen, s. auch unten Oxime).

Analog entstehende Derivate mit zwei zweiwert. K.W.-Radikalen werden als Aldazine u. Ketazine unterschieden, z. B. $CH_3^=CH^=N^=N^=CH^=CH_3$ Acetaldazin oder Äthylidenazin, $(CH_3)_2C^=N^=N^=C(CH_3)_2$ Dimethylketazin; diese Verb. heißen auch Aziverb., da die Gruppe $=N^=N^=$ Azigruppe heißt; cykl. Azine sind ganz abweichende Verb. mit N-Atomen im C-Ring.

Dihydrzone oder Osazone entstehen durch Eintritt eines vierwert. Radikals der Dialdehyde oder Diketone an Stelle von vier H-Atomen in zwei Mol. Phenylhydrazin; Dialdehyde u. Diketone (u. auch die $^=CH-OH$ -eine Gruppe nebst einer Aldehyd- oder Ketongruppe enthaltenden Aldosen oder Ketosen S. 455, 6) geben mit 1 Mol. Phenylhydrazin die Monohydrzone, mit zwei Mol. Phenylhydrazin die Dihydrzone, z. B.

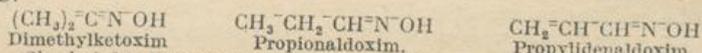


Hydroxylamine entstehen durch Eintritt einw. K.W.-Radikale an Stelle von H-Atomen des Hydroxylamins, $H_2N^=OH$, z. B.



Monoalkylhydroxylamine sind isomer den Aminoalkoholen (S. 370).

Oxime oder Isonitrosoverb. entstehen durch Eintritt eines zweiwert. K.W.-Radikals an Stelle der zwei H-Atome an der NH_2 -Gruppe des Hydroxylamins, entsprechen also den Hydrazonen oder Iminen (S. 371); sie entstehen aus Aldehyden oder Ketonen mit Hydroxylamin (Nachweis von Aldehyd- u. Ketongruppen) u. werden dementspr. als Aldoxime u. Ketoxime benannt, z. B.



Sie sind den Estern der Untersalpetersäure u. den Nitrosoverb. isomer, z. B. Acetaldoxim $CH_3^=CH^=N^=OH$ dem Nitrosoäthan, $CH_3^=CH_2^=NO$ (S. 383) u. die Gruppe $=NOH$ heißt Oxim- oder Isonitrosogruppe.

4. Stickstoff als Azo- u. Diazogruppe enth. Kohlenwasserstoffe.

Diese Verb. enthalten die zweiwert. Gruppe $=N^=N^=$, welche sich vom unbekanntem $HN^=NH$ ableiten läßt, u. zwar die Azoverb. an Stelle von zwei H-Atomen in zwei K.W.-Molekeln, die Diazoverb. an Stelle von zwei H-Atomen an einem C-Atom einer K.W.-Mol.; letztere sind anders konstituiert wie die cykl. Diazoverb.

Azomethan, $H_2C^=N^=N^=CH_3$, entsteht durch Oxydation von Hydrazomethan, $H_2C^=NH^=NH^=CH_3$, als gelbe Flüss., bei 1° sied.

Diazomethan, $CH_2^=(N^=N^=)$ entsteht aus Chloroform mit Hydrazin: $CHCl_3 + H_2N^=NH_2 = CH_2^=(N^=N^=) + 3HCl$, als gelbes sehr reaktionsfähiges Gas, das

sich z. B. an unges. Verb. unter Bild. von heterozykl. Verb. anlagert; Diazoaminomethan, $C_6H_5N=N^+NH^-CH_3$, Dimethyltriazen, ist eine explosive Flüss.

5. Phosphor, Arsen, Antimon, enth. Kohlenwasserstoffe.

Phosphine, Arsine, Stibine (S. 469), entsprechen in Eigensch. u. Darst. den Aminen u. lassen sich auch als Derivate von PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , einige As-Verb. von As_2H_4 betrachten; Polyaminen entspr. Verb. sind nur von P bekannt, Iminen entspr. Verb. sind unbekannt.

Phosphine u. Arsine riechen charakt. widerlich, sind giftig u. außer Methylphosphin flüssig; einzelne Phosphine haben bas. Eigensch., Arsine u. Stibine aber nicht; prim. u. sek. Derivate sind beim Arsen vereinzelt, beim Antimon nicht bekannt (S. 469).

Alle können leicht Cl_2 , O, S addieren u. so Verb. bilden, in denen die P-, As- u. Sb-Atome fünfwertig auftreten (s. unten u. S. 384).

Methylphosphin, $PH_2(CH_3)$, ist ein selbstentzündl. Gas; die anderen Phosphine, z. B. Dimethylphosphin, $PH(CH_3)_2$ u. Trimethylphosphin, $P(CH_3)_3$ sind flüss.; $P(C_2H_5)_3$ riecht verdünnt nach Hyazinthen; sie geben oxydiert Methylphosphinsäure $(CH_3)^-PO^-(OH)_2$, bzw. Dimethylphosphinigsäure $(CH_3)_2^-PO^-OH$, bzw. Trimethylphosphinoxid $(CH_3)_3^-P^=O$.

Methylarsin, $H_3C^+AsH_2^-$, oxydiert sich zu Methylarsinoxid $CH_3^-As^+O$, bzw. Methylarsinsäure $CH_3^-AsO^-(OH)_2$ (S. 384), siedet bei 2° .

Dimethylarsin, $(CH_3)_2^-AsH^+$, Kakodylwasserstoff, siedet bei 36° , ist selbstentzündlich u. gibt oxydiert Kakodyl usw. (s. unten); über Bild. von isomerem Äthylarsin s. AsH_3 , S. 215.

Trimethylarsin, $(CH_3)_3As$, bei 220° sied., entsteht aus Zinkmethyl mit Arsenchlorid: $2AsCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 3ZnCl_2 + 2As(CH_3)_3$. Es bildet mit O Trimethylarsinoxid, $As(CH_3)_3O$ (S. 384), mit Halogenen zu $As(CH_3)_3Cl_2$ usw., mit Methyljodid krist. Tetramethylarsoniumjodid, $As(CH_3)_4J$.

Dimethyldiarsin, $(CH_3)_2As^+As^-(CH_3)_2$, Kakodyl (kakos schlecht, hyle Stoff leitet sich vom hypoth. As_2H_4 ab (S. 216), ist übelriechend, bei 170° sied., an der Luft selbstentzündlich; oxydiert gibt es Kakodyloxyd $(CH_3)_2As^+O^-As^-(CH_3)_2$, bzw. Kakodylsäure $(CH_3)_2AsO(OH)$, welche als Säurederivate schon S. 384 betrachtet wurden.

Trimethylstibin, $Sb(CH_3)_3$, eine selbstentzündliche, nach Zwiebeln riechende Flüss., oxydiert sich leicht zu Stiboniumoxyd, $Sb(CH_3)_3O$.

Phosphonium-, Arsonium-, Stiboniumbasen, entsprechen in Eigensch. u. Darst. den Ammoniumbasen u. bilden geruchlose, zerfließliche, kristallin. Massen, mit Säuren den Ammoniumsalzen entspr. Verb. bildend, z. B.

Tetramethylphosphoniumhydroxyd, $P(CH_3)_4OH$,

Tetramethylarsoniumhydroxyd, $As(CH_3)_4OH$,

Tetramethylstiboniumhydroxyd, $Sb(CH_3)_4OH$.

6. Bor, Silicium, Sauerstoff, Schwefel enth. Kohlenwasserstoffe.

Bor- u. Siliciumderivate schließen sich in Darst. u. Eigensch. ganz den Metallderivaten an u. haben dementspr. keine bas. Eigensch. u. bilden keine Hydroxylverb.; Boralkyle sind an der Luft selbstentzündlich.

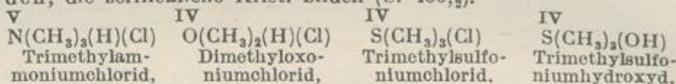
Siliciumalkyle entstehen aus Zinkalkylen mit $SiCl_4$. Siliciumäthyl, $Si(C_2H_5)_4$, bei 185° sied., gibt mit Chlor Monochlorsiliciumäthyl, $(C_2H_5Cl)^-Si^+(C_2H_5)_2$ oder $SiC_8H_{19}Cl$, das, wie Alkylchloride, mit Alkaliacetat erhitzt, einen Essigsäureester bildet: $SiC_8H_{19}Cl + C_2H_3KO_2 = KCl + (SiC_8H_{19})C_2H_3O_2$, der mit Alkalilauge den Alkohol $SiC_8H_{19}^-OH$ abspaltet.

Hiernach kann man Siliciumäthyl als Nonan oder Nonylwasserstoff betrachten, in welchem 1 C-Atom durch 1 Si-Atom vertreten ist (s. S. 233); dasselbe u. seine Derivate entsprechen vollkommen den Nonylverbindungen.

Silicononan	SiC_8H_{20}	Nonan	C_9H_{20}
Silicononylchlorid	$SiC_8H_{19}Cl$	Nonylchlorid	$C_9H_{19}Cl$
Silicononylalkohol	$SiC_8H_{19}^-OH$	Nonylalkohol	$C_9H_{19}^-OH$

Alkyloxoniumverb. Die schon besprochenen Derivate des zweiwert. Sauerstoffs, die Äther u. Ketone, können mit HCl u. einigen komplexen Säuren salzartige Verb. bilden, in denen das O-Atom vierwertig auftritt u. die, wegen ihrer den Ammoniumsalzen ähnlichen Struktur Oxoniumsalze heißen; sie lassen sich von der frei nicht bekannten Base, dem Alkyloxoniumhydroxyd (s. unten u. Pyron) ableiten.

Alkylsulfoniumverb. Die schon besprochenen Derivate des zweiwert. Schwefels, die Thioäther, können mit Halogenalkylen salzartige Verb. bilden, in denen das S-Atom vierwertig auftritt u. die Sulfoniumsalze oder Sulfinsalze heißen; sie leiten sich ab von den basischen Alkylsulfoniumhydroxyden, die zerfließliche Krist. bilden (S. 400,2).



Jodoniumverb. sind Analoga vorerwählter Verb., aber nur von zykl. Verb. bekannt, z. B. J(C₆H₅)₂(OH) Diphenyljodoniumhydroxyd.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Unges. K.W., d. h. K.W. mit mehrfacher Bindung der C-Atome, enthalten stets eine gerade Anzahl von H-Atomen u. entsprechen den geradwert. K.W.-Radikalen, so daß bei Benennung ihrer Derivate die S. 363 besprochenen Unklarheiten auftreten können.

Man unterscheidet die zweiwert. unges. K.W. C_nH_{2n} als Olefine oder Alkene, z. B. Äthylen H₂C=CH₂, die vierwert. unges. K.W. C_nH_{2n-2} als Diolefine oder Dialkene (auch Allylene oder Allene), z. B. Allylen CH₂=C=CH₂, u. die ihre Isomeren als Acetylene oder Alkine, z. B. Acetylen HC≡CH, Methylacetylen (CH₃)C≡CH (irreführend unsym. Allylen genannt), ferner die sechswert. unges. K.W. C_nH_{2n-4} als Olefinacetylene oder Alkenalkine, z. B. Vinylacetylen HC≡C-CH=CH₂, dann die achtwert. unges. K.W. C_nH_{2n-6} als Diacetylene oder Dialkine, z. B. Diacetylen CH≡C-C≡CH.

Alle unges. K.W. gehen durch ganze oder teilweise Lösung der mehrfachen Bindung der C-Atome in niedrigerwert., bzw. gesätt. K.W. über u. ebenso ihre Derivate, z. B. CH₂=C=CH₂ in CH₂=CH-CH₃ u. dann in CH₃-CH₂-CH₃; dementspr. addieren sie leicht Halogenatome oder Halogensäuren u. bei Gegenwart von Nickel usw. auch H-Atome, manche auch H₂O bei Gegenwart verd. Säuren usw., z. B. C₂H₂ + H₂O = C₂H₄O (Acetaldehyd), C₄H₈ + H₂O = C₄H₁₀O (Butylalkohol); konz. H₂SO₄ bildet mit ihnen Ester oder Estersäuren oder kondensiert sie, z. B. C₂H₂ + H₂SO₄ = C₂H₄=SO₄ (Äthylen-sulfat), C₂H₄ + H₂SO₄ = C₂H₅-HSO₄ (Äthylschwefelsäure), 2C₄H₂ = C₈H₁₆ (Diisobutylen), verd. HNO₃ greift sie nicht an.

Olefine verbinden sich mit Unterchlorigersäure zu Chlorhydrinen, z. B. CH₂=CH₂ + HClO = CH₂Cl-CH₂-OH (Äthylenchlorhydrin), welche den einwert. gesätt. gechlorten Alkoholen entsprechen (Darst. derselben); Acetylene geben mit HClO Dichlorketone, z. B. CH₃-C≡CH + 2HClO = CH₃-CO-CHCl₂ + H₂O.

Substitutionsverb. lassen sich nur indirekt erhalten u. zwar aus den ebenfalls nur indirekt darstellbaren Halogenderivaten (S. 487); wie ihre entspr. K.W. gehen auch deren Substitutionsprodukte leicht durch Aufnahme von Atomen oder Atomgruppen in niedrigerwert., bzw. gesätt. Verb. über.

Benennung der Additions- u. Substitutionsverb. S. 361 u. 363.

Isomeren unges. K.W. u. deren Derivate s. S. 482, 484, 485.

Außer durch ihre Fähigkeit Additionsverb. zu bilden unterscheiden sich unges. K.W. von ges. K.W. durch leichte Polymerisierbarkeit, z. B. von Acetylen C_2H_2 zu Benzol C_6H_6 , von Isopren C_5H_8 zu Kautschuk $(C_{10}H_{16})_x$, sowie durch leichte Oxydierbarkeit, weshalb Bromw. u. $KMnO_4$ -Lös. durch unges. K.W. entfärbt werden.

Bei der Oxydation werden sie an den Stellen mehrfacher C-Bindung gesprengt u. es entstehen gesätt. C-ärmere Säuren (Darst. von Fettsäuren s. S. 401); Ozon wird zunächst an der mehrfachen Bindung addiert unter Bild. von unbeständigen, oft explosiblen Ozoniden (S. 350₄); vorsichtig bei Gegenwart von W. oxydiert geben Olefine zweiwert. ges. Alkohole, z. B. $CH_2=CH_2 + H_2O + O = CH_2(OH)CH_2(OH)$.

Sie entstehen bei der trocknen Dest. vieler org. Verb., neben anderen K.W., namentlich aus Holz, Braun- u. Steinkohlen u. finden sich daher in deren Teeren u. im Leuchtgas, z. B. das Äthylen C_2H_4 , Acetylen C_2H_2 , Allylen C_3H_4 ; C-reiche unges. K.W. finden sich namentlich in den hochsied. Teeranteilen (Gasölen) u. bilden die Lebertrane der Haifische.

Als Zwischenprodukte treten niedrigerwertige auf bei der Einw. von nasz. H auf höherwert. unges. K.W. (S. 482); ferner erhält man sie durch Elektrolyse der Salze mehrbas. ges., bzw. unges. Säuren (S. 485₃).

Ihre einfachste Darst. beruht auf Abspaltung der Halogene als HCl usw. aus den Halogenderivaten gesätt. oder unges. niedrigerwert. K.W. durch alkoh. Alkalilauge (S. 487), z. B. $CH_2Cl-CH_3 = CH_2=CH_2 + HCl$.

Von größerer Bedeutung sind nacherwähnte K.W. u. deren Verb.

Acetylen, C_2H_2 oder $CH=CH$, Äthin, ist direkt aus seinen Elementen darstellbar (S. 486₁) u. wird aus Calciumcarbid mit W. erhalten: $CaC_2 + 2HOH = Ca(OH)_2 + C_2H_2$; leitet man Acetylen durch rotglühende Röhren, so entsteht Benzol, C_6H_6 , der wichtigste K.W. mit einer ringförmig geschlossenen C-Atomkette; weitere Synth. mit Acetylen s. S. 486 u. 543.

Es dient zur Beleuchtung, statt H zum autogenen Schweißverfahren (S. 163), zur Erhöhung der Leuchtkraft des Leucht- u. Ölgases u. zur Darst. von Ruß (S. 227₂) u. Wasserstoff (S. 157₃); von größter Bedeutung ist seine Überführung in Acetaldehyd mit Hilfe von Katalysatoren: $C_2H_2 + H_2O = C_2H_4O$, worauf die indirekte Darst. von Äthylalkohol u. Essigsäure (bzw. von Aceton aus letzterer u. von Kautschuk aus Aceton, s. unten), aus billigem Calciumcarbid beruht (S. 259). Es liefert bei 200° unter Druck über metallische Katalysatoren (Ni, Cu) geleitet braune, elast. Massen, die als Korkersatz dienen; mit Luft gemischt explodiert es beim Entzünden äußerst heftig.

Isopren, C_5H_8 , entsteht aus Kautschuk u. Terpenen durch trockne Dest. u. wird im großen aus Aceton + Äthylen gewonnen: $CH_3COCH_3 + CH_2=CH_2 = CH_2C(CH_3)CH=CH_2 + H_2O$; es liefert beim Erhitzen mit Katalysatoren künstl. Kautschuk $(C_{10}H_{16})_x$.

Allylalkohol, $CH_2=CHCH_2OH$, eine stechend riechende Flüss., durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure über Glycerinformicat $HCOOC_3H_5(OH)_2$ entstehend (s. Ameisensäure S. 402), gibt oxydiert

Allylaldehyd, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$, Acrolein, eine charakt. riechende Flüss. die auch durch Abspaltung von $2\text{H}_2\text{O}$ aus Glycerin entsteht u. dementspr. beim Erhitzen von Fetten (Ursache des Geruchs angebrannten Fetts u. glimmender Talgkerzen); oxydiert gibt es die stechend riechende, flüss.

Acrylsäure, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$; diese ist das niederste Glied der Ölsäurereihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ u. deren wichtigstes Glied die dickflüss., geruchlose

Ölsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, welche als Glycerid den Hauptteil nichttrocknender Öle bildet, während trocknende Öle namentlich Glyceride der unges. Linolsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ u. Linolensäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, enthalten (S. 492), die beide dicke Flüss. bilden.

1. Zweiwertige, unges. Kohlenwasserstoffe.

Allgemeine Formel C_nH_{2n} .

Äthylen C_2H_4 Amylen C_5H_{10} Ceten $\text{C}_{18}\text{H}_{32}$
 Propylen C_3H_6 Hexylen C_6H_{12} Ceroten $\text{C}_{27}\text{H}_{54}$
 Butylen C_4H_8 Decylen $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ Melen $\text{C}_{30}\text{H}_{60}$ usw.

Vork. u. Bild. s. S. 483. Methylen, CH_2 , ist nicht existenzfähig, da bei allen Reaktionen, wo es sich bilden kann, seine Polymeren Äthylen, C_2H_4 , Propylen, C_3H_6 , usw. entstehen; in den Mol. der freien Alkylene sind stets zwei ihrer C-Atome mit je zwei Wertigkeiten aneinandergelagert, z. B. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$.

Benennung. Zweiwert. unges. K.W. heißen Alkylene oder Olefine (nach dem auch ölbildendes Gas, gas olefiant, genannten Äthylen) oder Alkene, u. dementspr. z. B. C_2H_4 Äthylen oder Äthen.

Die in monosubstit. Alkylenen auftretenden einwert. Radikale derselben heißen Alkenyle u. dementspr. $\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}_2$ Äthylenhydroxyd, oft erfolgt aber die Radikalbenennung mit Trivialnamen, z. B. heißt $\text{CH}_2=\text{CH}$ Vinyl, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ Allyl u. dementspr. $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ Vinylchlorid, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ Allylalkohol.

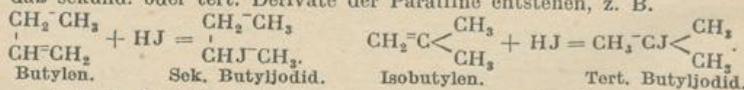
Isomerien. Vom Äthylen u. Propylen sind keine Isomeren möglich, vom Butylen, C_4H_8 , je nach dem Ort der Doppelbindung, schon drei Bindungs-isomere; dazu kommen noch die möglichen Kettenisomeren, so daß vom Amylen, C_5H_{10} , bereits fünf Isomere auftreten (S. 358 u. 359).

Isomer den Olefinen sind die Cycloparaffine (Polymethylene oder Naphthene), z. B. Trimethylen C_3H_6 , Tetramethylen C_4H_8 , welche C-Ringe enthalten u. daher zykl., bezw. hydrozykl. Verb. sind (S. 494).

Bindungsisomeren der Olefine, u. ebenso die ihrer Substitutions-derivate, bezeichnet man je nach der Lage der Doppelbindung, bzw. der Stellung des Substituenten zur Doppelbindung, mit α -, β - usw. oder mit 1-, 2- usw. (bezw. mit *Aa* usw., s. S. 373), z. B. α - oder 1-Butylen $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$, β - oder 2-Butylen $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, α -Chlor- β -Butylen $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$.

Eigensch. Die C-armen sind Gase, von C_5H_{10} an sind sie flüssig, von $\text{C}_{27}\text{H}_{54}$ an fest; als unges. Verb. nehmen sie zwei einwert. Atome oder Atomgruppen auf, wodurch Paraffine oder deren Derivate entstehen.

Werden Säuren angelagert, so tritt der Säurerest an das H-armste C-Atom, so daß sekund. oder tert. Derivate der Paraffine entstehen, z. B.



Darst. 1. In der Subst. von Halogenatomen in ges. Verb. u. folgenden teilweisen oder ganzen Abspaltung derselben als Halogenwasserstoff mit alkoh. Alkallilauge hat man eine allg. Methode zur Darst. unges. Verb. (s. Ölsäurereihe, S. 489), bzw. ihrer Halogenderivate (S. 487).

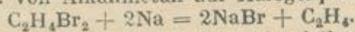
Z. B. entsteht aus Bromäthan zweiwert. Äthylen: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$, aus Dibrompentan $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$, vierwert. Pentin, C_5H_8 ; daraus mit Brom Dibrom-amylen, $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$, welches zuerst Pentinylbromid, $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}$, u. dann sechswert.

flüss. Valylen, C_6H_8 (Pyrilen) liefert; durch Addition von 4 Br-Atomen an nach dieser Methode erhaltbares Diallyl, C_6H_{10} , entsteht $C_6H_{10}Br_4$, aus welchem achtwertiges Dipropargyl, C_6H_6 , abgespalten werden kann usw.

2. Durch Dest. einwert. Alkohole mit wasserentziehenden Verb. (P_2O_5 , H_2SO_4 , $ZnCl_2$, s. unten Äthylen), oder Leiten der Alkoholdämpfe über schwachglühende Tonerde, z. B. $C_2H_5OH = C_2H_4 + HOH$.

3. Durch Elektrolyse der Alkalisalze der Oxalsäurereihe, z. B. Bernstein-saures Kalium, $KOOC-C_2H_4-COOK = C_2H_4 + 2CO_2 + 2K$.

4. Durch Einw. von Alkalimetall auf Halogenparaffine, z. B.



5. Durch Einw. von nasz. H auf vier- oder höherwert. K.W.

Äthylen, C_2H_4 oder $H_2C=CH_2$, Äthen, entsteht bei der trocknen Dest. vieler org. Verb. u. findet sich daher in Leuchtgas bis zu 2 Volumproz. u. namentlich in den Gasen d. Tieftemp.-Kokerei (S. 353); man erhält es durch Dest. von Äthylalkohol mit viel H_2SO_4 , wobei Äthylschwefelsäure als Zwischenprodukt entsteht (S. 391). Es ist ein unangenehm riechendes Gas, bei -107° flüssig; oxydiert Formaldehyd gebend (S. 395); es heißt auch ölbildendes Gas, da es mit Cl_2 dickflüss. Äthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, das sog. Öl der holländ. Chemiker bildet (S. 382).

2. Vierwertige, unges. Kohlenwasserstoffe.

Allgemeine Formel C_nH_{2n-2} .

Acetylen, C_2H_2 .

Allylen u. Allen, C_3H_4 .

Crotonylen u. Pyrrolylen, C_4H_6 usw.

Vork. u. Bild. s. S. 483. Benennung u. Isomerien. Außer Kettenisomerien treten Bindungsisomerien auf, indem entweder in der Mol. eine dreifache oder zwei Doppelbindungen der C-Atome vorhanden sind, z. B. $CH_3-C\equiv CH$ oder $CH_2=C=CH_2$ (s. unten). Benennung ihrer Radikale s. S. 361.

Die betr. K.W. mit einer dreifachen Bindung der C-Atome heißen allgemein Acetylene oder Alkine u. werden einzeln dementspr. oder als substit. Acetylene benannt, z. B. Acetylen oder Äthin $CH\equiv CH$, Allylen oder Propin oder Methylacetylen $CH_3-C\equiv CH$, Crotonylen oder Butin oder Äthylacetylen $C_2H_5-C\equiv CH$, usw.

Die betr. K.W. mit zwei Doppelbindungen heißen allgemein Diolefine oder Allene u. haben einzeln empirische Namen oder erhalten die Endsilbe „dien“ an den sie bildenden K.W. (S. 314), z. B. Allen oder Propandien, $CH_2=C=CH_2$, Pyrrolylen oder Butandien, $CH_2=CH-CH=CH_2$.

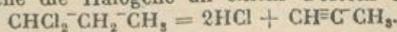
Weitere Isomerien, durch Auftreten der mehrfachen Bindung an versch. C-Atomen bewirkt, werden mit α -, β -, usw. oder Δ 1-, 2-, usw. bezeichnet, z. B. Δ 1-Crotonylen, $CH\equiv C-CH_2-CH_3$ u. Δ 2-Crotonylen, $CH_3-C\equiv C-CH_3$.

Substitutionsverb. benennt man durch Vorsetzen des Namens des Substituenten oder als Additionsverb. der entspr. unges. Radikale, z. B. Jodacetylen oder Äthinyljodid, C_2HJ , u. Bindungsisomerien werden ebenfalls mit α - Δ usw. oder 1-, 2- usw. bezeichnet, z. B. γ -Chlor Δ 1-Crotonylen $CH\equiv C-CH_2-CH_2Cl$ oder 1-Chlor- Δ 3-Butin (S. 373).

Additionsverb. entsprechen den substituierten Olefinen, bzw. ges. K.W. u. werden oft dementspr. benannt, z. B. Acetylenchlorid, $C_2H_2Cl_2$ als Dichloräthylen, Acetylentetrachlorid, $C_2H_2Cl_4$, als Tetrachloräthan.

Eigensch. Die C-armen sind Gase, von C_4H_6 an sind sie flüssig, von $C_{15}H_{28}$ an fest; wie Olefine bilden sie schließlich gesätt. Additionsprodukte; sie verbinden sich bei Gegenwart von Katalysatoren mit H_2O u. zwar Acetylen zu Acetaldehyd (S. 397), die Homologen zu Ketonen, z. B. $CH_3-C\equiv CH + H_2O = CH_3CO-CH_3$; in den Acetylenen mit einer endständigen $\equiv CH$ -Gruppe ist das H-Atom durch Metalle ersetzbar (S. 492).

Darst. 1. Acetylene entstehen durch Einw. alkoh. Alkalilauge auf Monohalide der Olefine, z. B. $CHCl=CH_2 = CH=CH + HCl$, oder auf Dihalide der Paraffine, welche die Halogene an einem C-Atom enthalten, z. B.



2. Diolefine entstehen durch Einw. alkoh. Alkallauge auf Dihalide der Paraffine, welche Halogene an versch. C-Atomen enthalten, z. B. $\text{CH}_2\text{Cl}^-\text{CH}_2^-\text{CH}_2^-\text{CH}_2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{CH}_2^=\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_2$; prim. unges. Alkohole spalten mit H_2SO_4 Diolefine ab, z. B. $\text{CH}_2^=\text{CH}^-\text{CH}_2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2^=\text{C}^-\text{CH}_2$.

Acetylen, C_2H_2 oder $\text{CH}^=\text{CH}$, Äthin. *Bild.* 1. Acetylen, Methan, Äthan sind die einzigen K.W., welche sich direkt aus den Elementen darstellen lassen, indem man den elekt. Flammenbogen zwischen Kohlenspitzen in Wasserstoffgas überströmen läßt.

2. Bei unvollständiger Verbrennung vieler C-Verb., bzw. beim Leiten ihrer Dämpfe (z. B. von Wg., Ä., Methan) durch glühende Röhren; es findet sich daher im Leuchtgas u. entsteht daraus in größeren Mengen, wenn man die Bunsenbrennerflamme zurückschlagen läßt (S. 137).

3. Durch Elektrolyse der fumar- u. maleinsäuren Alkalien (S. 483)
Fumarsaures Kalium $\text{KOO}^-\text{C}^-\text{H}^-\text{C}^-\text{H}^-\text{COO}^-\text{K} = \text{HC}^=\text{CH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{K}$.

4. Aus Bromo- oder Jodoform durch Erhitzen mit Silberpulver:
 $2\text{CHJ}_3 + 6\text{Ag} = 6\text{AgJ} + \text{C}_2\text{H}_2$.

Darst. Aus Calciumcarbid mit W.: $\text{CaC}_2 + 2\text{HOH} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$.

Eigensch. Unrein widerlich, chem. rein arom. riechendes, giftiges Gas, leichtl. in W., Wg., Aceton, mit intensiv leuchtender u. rußender Flamme verbrennend, bei 0° unter 26 Atm. Druck flüssig, durch Knallquecksilber entzündet unter Explosion in seine Elemente zerfallend.

Auch flüss. Acetylen u. stark zusammengepreßtes Acetylen gas können sich unter Explosion zersetzen, nicht aber in Aceton oder Kieselgur eingepreßtes Acetylen gas, weshalb dieses so als Dissousgas in eisernen Zylindern zu techn. Zwecken in den Handel kommt (S. 163).

Leitet man Acetylen durch schwachglühende Röhren, so entsteht namentlich Benzol, C_6H_6 , neben vielen anderen zykl. K.W., die wie Benzol in Steinkohlenteer vorkommen; Gemenge von Acetylen mit NH_3 , H_2S , CH_4 usw. geben dabei die entspr. heterozykl. Verb. des Steinkohlenteers.

Aus Lös. von Cuprosalzen in NH_3 fällt Acetylen rotes Cuproacetylen, C_2Cu_2 , von Silbersalzen weißes Silberacetylen, C_2Ag_2 , beide explosibel u. mit Säuren Acetylen abspaltend; beim Erhitzen von Na in Acetylen entsteht schwarzes Natriumacetylen, C_2HNa u. C_2Na_2 , beim Erhitzen von CaO mit C im elekt. Ofen Calciumacetylen, C_2Ca (Calciumcarbid), beide mit W. Acetylen abspaltend (s. oben S. 2).

Die Explosionsgrenzen von Acetylen u. Luft liegen viel weiter auseinander als bei Leuchtgas; Luft kann mit 3–80 Proz. Acetylen gemischt beim Entzünden explodieren, mit Leuchtgas nur bei 5–30 Proz.

Acetylen aus Calciumcarbid enthält H_2S , PH_3 u. oft P_2H_4 , der es selbstentzündlich macht (S. 211); mit Chromsäure-Schwefelsäure (Heratol), Cuprochlorid-Salzsäure (Frankolin) getränkter Kieselgur, oder Chlorkalk mit Bleichromat (Akagin), oder Chlorkalkstücke (Puratylen) dienen in der Technik zum Trennen dieser Beimengungen.

Divinyl, C_4H_6 oder $\text{CH}_2^=\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_2$, 1,3-Butandien (s. S. 485), Pyrrolylen, Erythren, aus Pyrrolidin u. Erythrit darstellbar, wird im großen durch Einw. hoher Temp. auf kaukas. Petroleum (S. 376) erhalten; es ist ein Gas, das beim Erhitzen unter Druck Kautschuk ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)_x bildet.

Isopren, C_5H_8 oder $\text{CH}_2^=\text{C}(\text{CH}_3)^-\text{CH}^-\text{CH}_2$, Hemiterpen, 2-Methyl-1,3-Butandien, siedet bei 35°, entsteht neben polymeren Limonen (s. Terpene) bei der trocknen Dest. des Kautschuks u. wird im großen dargestellt durch Leiten der Dämpfe vom Terpentinöl, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, durch glühende Röhren, sowie durch Kondensation von Aceton mit Äthylen; beim Erhitzen mit Eisessig u. anderen Katalysatoren polymerisiert es sich zu Kautschuk u. ebenso Dimethylbutadien, das aus billigem Aceton darstellbar ist, zu techn. verwendbarem Methylkautschuk.

Bei der Bedeutung des Isoprens für die Synthese des Kautschuks ist die Anzahl seiner Darst. aus billigen u. leicht zugänglichen Verb. eine große; namentlich die Darst. aus den drei isomeren Pentanen des Rohpetroleums über

die Dichlorpentane $C_5H_{10}Cl_2$ (s. Darst. 1 S. 484), ist wegen des reichlich vorhandenen Ausgangsmaterials aussichtsvoll.

Myrcen, $C_{10}H_{16}$, bei 67° sied., in aeth. Bayöl (von Pigmenta acris) hat Nelkengeruch; β -Myrcen ist zu Kautschuck polymerisierbar (S. 486).

Unges. Kohlenwasserstoffe mit Halogenatomen als Substituenten.

Sie dienen zur Darst. anderer Substitutionsprodukte der unges. K.W., jedoch entstehen solche nur aus Verb., in denen sich die Halogenatome an einfach gebundenen C-Atomen befinden, z. B. aus $CH_3-CH_2-CHCl_2$.

Halogenatome an einem C-Atom mit mehrfacher Bindung, z. B. $CH_3-CHCl-CH_3$ oder $CH_2=CHBr_2$, sind nur gegen H-Atome austauschbar, bei anderen Reaktionen entstehen unter HCl-Abspaltung H-ärmere, unges. K.W.

Ihre Isomerien u. deren Benennung wurde schon S. 485 betrachtet.

Darst. 1. Halogensubstitutionsprodukte können nicht durch direkte Einw. der Halogene auf unges. K.W. erhalten werden, da stets Halogenadditionsprodukte entstehen (s. S. 482); läßt man aber Halogene oder Halogensäuren auf vier- u. höherwert. K.W. einwirken, so erhält man Halogenderivate niedrigerwert. K.W., z. B. (Acetylen) $C_2H_2 + HCl = C_2H_3Cl$ (Chloräthylen), $C_2H_2 + Cl_2 = C_2H_2Cl_2$ (Dichloräthylen).

2. Durch teilweise Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den entspr. Derivaten ges. oder unges. K.W. bei gemäßigter Einw. von alkoh. Alkalilauge, z. B. $C_2H_4Br_2 = C_2H_3Br + HBr$; $C_2H_2Br_2 = C_2HBr + HBr$.

Je nach der Konstit. der betr. Halogenverb. erhält man versch. konstituierte Derivate, z. B. gibt α -Dichlorpropan $CH_3-CH_2-CHCl_2$ das α -Chlorpropylen $CH_3-CH=CHCl$, hingegen β -Dichlorpropan $CH_3-CCl_2-CH_3$ das β -Chlorpropylen $CH_3-CCl=CH_2$ (S. 373).

Bei kräftiger Einw. von alkoh. Alkalilauge werden alle Halogenatome als Halogensäuren abgespalten (S. 484), wobei aber nur Abspaltung erfolgt, wenn die Halogenatome u. H-Atome an benachbarten C-Atomen stehen, z. C. $CH_2Cl-CH_2Cl = CH=CH + 2HCl$.

Chloräthylene. Chloräthylen, $CH_2=CHCl$, Vinylchlorid, ist ein Gas, α - β -Dichloräthylen, $CHCl=CHCl$, bei 55° sied., α -Dichloräthylen, $CCl_2=CH_2$, bei 57° sied., Trichloräthylen, $CHCl=CCl_2$ (in der Technik als Tri, in der Medizin als Chloräthyl u. Soläthyl Anw. findend) bei 88° sied., Tetrachloräthylen, $CCl_2=CCl_2$, Perchloräthylen, bei 121° sied., finden wegen ihres großen Lösungsvermögens u. ihrer schweren Entzündbarkeit wie die entspr. Äthanderivate, techn. Anw. als Lösungsmittel (S. 382).

Jodpropylen, $CH_2=CH-CH_2J$, Allyljodid, entsteht durch Dest. von Jodphosphor mit Glycerin, da zuerst entstehendes Glyceryljodid, $C_3H_5J_3$, unbeständig ist: $C_3H_5(OH)_3 + PJ_3 = C_3H_5J + H_3PO_3 + 2J$; es ist eine senfartig riechende Flüss., mit Silbersalzen erhitzt die versch. Allylester bildend.

Chloracetylen, $CH=CCl$, Chloräthin, ist ein selbstentzündliches Gas.
Dijodacetylen, $CJ=CCJ$, Dijodäthin, ist ein gelbes, krist. Pulver.

Unges. Kohlenwasserstoffe mit anorg. Säureradikalen als Substituenten.

Diese Derivate, in denen ein C-Atom des K.W.-Radikals, im Gegensatz zu den Estern (S. 383) direkt an das säurebildende Element gebunden ist, können wie die entspr. Derivate der ges. K.W. nur indirekt aus den Jodalkylenen, Jodacetylenen, Jodallen, mit $AgNO_2$, Ag_2SO_3 usw. erhalten werden, z. B.

Äthenylsulfonsäure, $CH_2=CH-SO_3H$, Äthylensulfonsäure, u.

Äthenylarsinsäure, $CH_2=CH-AsO(OH)_2$ (s. S. 384).

Nitroäthylen, $CH_2=CH-NO_2$, u. seine Homologen erhält man als Augen u. Atmung reizende Flüss. aus Nitroalkoholen; letztere entstehen durch Einw.

von Nitromethan auf ges. oder unges. Aldehyde, z. B. $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NO}_2$ (Nitroisopropylalkohol) u. spalten mit ZnCl_2 Wasser ab, z. B. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NO}_2 = \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Unges. zweiwertige Kohlenwasserstoffe mit HO-Gruppen als Substituenten u. deren Derivate.

1. Einwert. unges. Alkohole.

Allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})$.

Von den durch Eintritt von HO-Gruppen in die K.W. C_nH_{2n} (die Olefine) ableitbaren Alkoholen sind nur die einwert., die Olefinalkohole oder Alkenole, bekannt; hingegen kennt man die den zweiwert. unges. Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}(\text{OH})_2$ entspr. zweibas., zweiwert. Säuren (S. 490).

Als unges. Verb. gehen alle hierher gehörenden Verb. leicht in entspr. ges. Verb. über, z. B. Allylverb. in Propylverb. (s. unten).

Alkohole mit der HO-Gruppe am unges. C-Atom sind meist unbeständig (s. Enole S. 418), so daß in Fällen, wo man ihre Bild. erwartet, isomere gesätt. Aldehyde oder Ketone entstehen (Erlenmeyersche Regel); z. B. gibt Äthylenglykol, $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, durch H_2O -Abspaltung nicht Vinylalkohol, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{OH}$, sondern Acetaldehyd, CH_3CHO u. Isopropylenglykol, $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ gibt nicht β -Allylalkohol, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, sondern Aceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Vinylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$, Äthenol, ist nur in Deriv. bekannt.

Allylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$, entsteht aus Allylestern durch Dest. mit Alkalilauge oder aus Allylaldehyd durch nasz. H; man stellt ihn dar durch Dest. von Glycerin mit Oxalsäure, wobei Glycerinmonoxalat, dann Glycerinmonofornicat u. schließlich Allylalkohol entsteht (S. 402₂).

Derselbe siedet bei 97°, riecht stechend, gibt vorsichtig oxydiert zuerst Allylaldehyd u. dann die entspr. Acrylsäure (S. 489). Nasz. H bindet er nicht, hingegen Halogene, z. B. Cl zu Dichlorpropylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{OH}$; Halogensäuren führen ihn in seine Ester über, z. B. HCl in $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$.

Citronellol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$, hat ein asym. C-Atom; die d-Modif. in äth. Ölen, z. B. im Rosenöl vorkommend, ist eine rosenähnlich riechende Flüss.

Phytol, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{OH}$, als Ester in der Mol. des Chlorophylls enthalten, bildet eine dicke, geruchlose Flüss., im Vakuum bei 145° siedend.

2. Aldehyde, Äther, Ester, einwert. unges. Alkohole.

Allylaldehyd, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ oder $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$, Acrolein, entsteht durch gemäßigte Oxydation des Allylalkohols, oder beim starken Erhitzen von Glycerin (oder Fetten); man stellt ihn dar durch Dest. des Glycerins mit wasserentziehenden Verb. (z. B. mit P_2O_5 oder KHSO_4): $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 = \text{C}_3\text{H}_4\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Er ist eine unangenehm, charakt. riechende, bei 52° sied. Flüss., schwerl. in W., aufbewahrt verwandelt er sich in polymeres, amorphes Disacryl oder Metaacrolein, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_x$; oxydiert gibt er Acrylsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, mit nasz. H Allylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ (s. oben).

Vinylsulfid, $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S}$, der Riechstoff von Allium ursinum, siedet bei 101°.

Allylsulfid, $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}$, u. Allyldisulfide, z. B. Allylpropyldisulfid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}\text{S}\text{C}_3\text{H}_7$, die Riechstoffe vieler Alliumarten, z. B. der Zwiebeln, des Knoblauchs, Stinkasants, bilden dicke Flüssigkeiten.

Isothiocyannallyl, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NCS}$, Allylsenföl, Senföl, *Oleum Sinapis.

Vork. Nur gebunden im Glykosid Sinigrin (Kaliummyronat) der schwarzen Senfsamen, der Samen vieler anderer Brassicaarten u. des Meerrettigs.

Bild. Beim Stehenlassen von W. mit gepulverten, schwarzen Senfsamen, wobei das Sinigrin durch Einw. des ebenfalls im Senfsamen enthaltenen Fermentes Myrosin, unter Aufnahme von W., in Isothiocyannallyl, Kaliumhydrogensulfat u. Traubenzucker zerfällt (S. 467, Darst. von Senfteig zu med. Zwecken u. von Tafelsenf, der durch Zusätze von Essig u. Gewürz erhalten wird).

Darst. 1. Durch Erhitzen der mit W. behandelten Senfsamen (s. Bild.), wobei Isothiocyannallyl abdestilliert u. sich auf dem W. abscheidet.

2. Aus Schwefelkohlenstoff u. Allylamfn (wobei Thiocarbamidsäureverb. als Zwischenprod. auftreten): $CS_2 + NH_2C_3H_5 = C_3H_5NCS + H_2S$.

3. Allyljodid gibt mit Thiocyanalkalium bei gewl. Temp. Thiocyanallyl: $NCSK + C_3H_5J = NCS^-C_3H_5 + KJ$, als lauchartig riechende Flüss., bei 161° sied., u. sich dabei in Isothiocyanallyl umlagernd: $N=C^+S(C_3H_5) = S^=C^+N(C_3H_5)$.

Eigensch. Bei $148-152^\circ$ sied. Flüss., riecht äußerst scharf, ist wenig lösli. in W., leichtl. in Wg. (*Spiritus Sinapis), bildet mit NH_3 Allylthiocarbamid: $H_2N^+CS^-NH(C_3H_5)$ (Nachweis u. quant. Best. des Senföls, S. 435).

Hexylenaldehyd, $C_6H_{10}O_2$, in Spuren in allen grünen Pflanzenteilen, ist eine dicke, stechend riechende Flüss.

Mesityloxyd, C_6H_8O , Struktur u. Darst. S. 398, ein homologes Keton der Allylreihe, ist eine pfefferminzartig riechende Flüss.

Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, der Aldehyd des Citronellöls, bildet den Hauptbestandteil des äth. Citronellöls (Andropogonöls) u. ist eine zitronenähnlich riechende Flüss., die oxydiert Citronellsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, gibt.

3. Einbas. Säuren einwert. unges. Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$.

Diese von den Alkoholen $C_nH_{2n}O$ oder $C_nH_{2n-1}(OH)$ sich ableitenden unges. Säuren sind einbas. u. einwert. u. heißen Säuren der Ölsäurereihe.

Wie sich von den Paraffinen C_nH_{2n+2} durch Substit. die Fettsäuren $C_nH_{2n+1}(COOH)$, u. die Oxyfettsäuren, $C_nH_{2n}(OH)(COOH)$ ableiten, so von den Olefinen C_nH_{2n} , die Säuren $C_nH_{2n-1}(COOH)$ der Ölsäurereihe u. die Säuren $C_nH_{2n-2}(OH)(COOH)$ der Oxyölsäurereihe.

Dementspr. heißen diese Säure. Olefincarbonsäuren oder Alken-säuren, bzw. Olefinoxycarbonsäuren oder Alkenoxysäuren, z. B. $CH_2=CH-COOH$ Äthylencarbonsäure oder Äthensäure, $CH(OH)=CH-COOH$ Oxyäthylencarbonsäure oder Oxypropensäure (isomer der Formyllessigsäure $CHO-CH_2-COOH$, S. 415,).

Säuren der Ölsäurereihe entstehen durch Abspaltung von HCl usw. aus den Monohalogenfettsäuren mit alkoh. Alkalilauge (S. 484), z. B. (Chlorpropionsäure) $C_3H_5ClO_2 + KOH = KCl + H_2O + C_3H_4O_2$ (Acrylsäure), oder durch Verseifung der entspr. Nitrile (S. 401, z. B. (Allylcyanid) $CH_2=CH-CH_2-CN + 2HOH = NH_3 + CH_2=CH-CH_2-COOH$ (Crotonsäure).

Sie sind den Fettsäuren ähnlich, unterscheiden sich aber namentlich durch ihre Fähigkeit, H, Halogene oder Halogensäuren zu addieren, wodurch sie in jene ges. Säuren, bzw. deren Substitutionsprodukte, übergehen, z. B. (Acrylsäure) $CH_2=CH-COOH + H_2 = CH_3-CH_2-COOH$ (Propionsäure), u. (Ölsäure) $C_{18}H_{34}O_2 + H_2 = C_{18}H_{36}O_2$ (Stearinsäure; Härten von Ölsäure, bzw. deren Glyceriden, s. S. 446).

Oxydiert geben sie unter Spaltung der Mol. an der Doppelbindung Fettsäuren, z. B. $CH_3-CH=CH-COOH + HOH + O = 2CH_3-COOH$.

Von der Crotonsäure an kennt man, außer Strukturisomeren, stets noch je eine Cis- u. eine Transmodif. (Geometrische Isomerie, S. 337).

Glyceride der Ölsäurereihe u. anderer unges. Säuren binden beim Stehen mit einer alkoholischen Lös. von Jod + Mercurichlorid Chlorjod.

Aus der leicht zu ermittelnden Menge des gebundenen Jods läßt sich in Fetten das Verhältnis der vorhandenen unges. Glyceride zu den kein Jod bindenden, ges. Glyceriden feststellen (Hübische Jodzahl) u. hieraus auf die Art des betr. Fettes, bzw. auf seine Verfälschung mit anderen Fetten schließen.

Acrylsäure, $C_3H_4O_2$, Propensäure, (Struktur u. Darst. s. oben), entsteht durch Oxydation einer wäss. Acrolemlös. mit Silberoxyd; es scheidet sich Silber als Spiegel ab, u. entsteht acrylsaures Silber, aus welchem H_2S die Säure freimacht; diese riecht stechend, siedet bei 140° , krist. bei 7° .

Crotonsäuren, $C_4H_6O_2$, früher für Bestandteile des Crotonöls (S. 447) gehalten, sind fünf bekannt. Vinyllessigsäure, $CH_2=CH-CH_2-COOH$ synth. erhalten, siedet bei 71° ; α -Methylacrylsäure, $CH_2=C(CH_3)-COOH$, in der röm. Kamille, schmilzt bei 17° ; β -Methylacrylsäure, $CH(CH_3)=CH-COOH$,

tritt als Cis- u. Transmodif. auf (S. 337) u. zwar als Isocrotensäure, synth. erhalten, bei 15° schm. u. als Crotensäure, im rohen Holzessig enthalten, bei 72° schm.; isomere Cyclopropencarbonsäure wurde synth. erhalten.

Angelicasäure, $C_5H_8O_2$, frei neben Valeriansäure in der Angelikawurzel, als Butyl- u. Amylester im äth. römischen Kamillenöle, schmilzt bei 45°.

Tiglinsäure, $C_9H_{16}O_2$, der Angelikasäure stereoisomer, als Glycerid im Krotonöle, als Ester im äth. römischen Kamillenöle, schmilzt bei 65°.

Hypogäasäure, $C_{16}H_{30}O_2$, als Glycerid im Erdnuß- u. Walratöle.

Decylensäure, $C_{10}H_{18}O_2$, findet sich in kleiner Menge im Butterfett.

Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Elaïnsäure, Oleïnsäure (die Transmodif. S. 337), bildet als Glycerid (Olein) den Hauptteil der nichttrocknenden Öle.

Sie wird bei der Stearinkerzendarst. gewonnen, indem die hierbei freigemachten Fettsäuren (S. 443,2) welche eine halb feste Masse bilden, durch Pressen von der Ölsäure befreit werden, während die zurückbleibende feste Palmitin- u. Stearinsäure in Kerzenformen gegossen wird.

Sie bildet eine Lackmus nicht rötende, dicke Flüss., bei 300° sied., bei 14° krist., an der Luft unter Oxydation gelb u. ranzig wird; reduziert geht sie in feste Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, über (techn. wichtiger Vorgang, s. S. 446).

Bleioleat, $Pb(C_{18}H_{33}O_2)_2$, ist in Ä. lösl. (Trennung der Ölsäure von Palmitin- u. Stearinsäure); Natriumoleat findet als Eunatrol med. Anw. Salpetrigesäure führt Ölsäure über in stereoisomere, feste

Elaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, bei 51° schm., während sie Linol- u. Linolensäure (S. 492) nicht verändert (Elaïdinprobe, s. S. 446).

Rapinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, existiert nicht, sondern ist Ölsäure.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, Brassinsäure, bei 39° schm., als Glycerid im nichttrocknenden Öle der Eruka- u. Brassikaarten, gibt mit HNO_2 die

Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$, der Erukasäure stereoisomer, bei 66° schm.; dijodbrassidinsaures Äthyl findet als Lipojodin med. Anw.

Ricinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Oxyölsäure, Ricinölsäure, bei 5° schmelz., als Glycerid im Ricinusöl, gibt oxydiert Rizinstearölsäure, $C_{18}H_{32}O_3$, deren Dijodid als Dijodyl, Jodneol, med. Anw. findet.

Türkischrotöl der Färber, durch H_2SO_4 aus Ricinusöl entstehend, ist Ricinusölschwefelsäure, $(C_{18}H_{32}O_2)_2HSO_4$.

Ricinelaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, stereoisomere Oxyölsäure (Cismodif.), bei 53° schm., entsteht durch Einw. von HNO_2 auf Ricinusölsäure.

4. Zweibas. Säuren zweiwert. unges. Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-4}O_4$.

Die diesen zweibas. u. zweiwert. unges. Säuren entspr. zweiwert. Alkohole (Olefinglykole) $C_nH_{2n}O_2$ oder $C_nH_{2n-2}(OH)_2$ sind nicht bekannt.

Wie sich von Alkanen C_nH_{2n+2} die Säuren $C_nH_{2n}(COOH)_2$ der Oxalsäurereihe durch Substitution ableiten lassen, so von Olefinen C_nH_{2n} die Säuren $C_nH_{2n-2}(COOH)_2$, welche dementspr. Alkendisäuren oder Olefindicarbonsäuren oder auch Säuren der Fumarsäurereihe heißen.

Sie zeigen das Verhalten der einbas. unges. Säuren; mit nasz. H geben sie Säuren der Oxalsäurereihe, Halogene oder Halogensäuren addieren sie unter Bild. von Halogenderivaten der Oxalsäurereihe, bei vorsichtiger Oxydation in wäss. Lös. addieren sie zwei HO-Gruppen u. bilden ges. vierwertige, zweibas. Säuren (S. 491). Auch hier kennt man, wie bei anderen unges. Verb., außer den Strukturisomeren, je eine Cis- u. Transmodif.

Sie entstehen aus den entspr. Monohalogenderivaten der Oxalsäurereihe durch Abspaltung von HCl usw. (S. 489) oder aus den Alkylcyaniden durch Verseifung (S. 484), manche durch H_2O -Abspaltung aus den ges. Oxydicarbonsäuren (S. 429,3), z. B. aus Äpfel- u. Citronensäure.

Fumarsäure, $C_4H_4O_4$ oder $HOOC-CH=CH-COOH$ (Konfigurationsformel S. 338, Bild. s. Maleïnsäure), findet sich frei in vielen Pflanzen, z. B. im Erdrauchkraut (*Fumaria offic.*), *Isländischen Moose, namentlich den Champignons u. entsteht bei der Vergärung von Rohrzucker durch den Pilz *Aspergillus niger*.

Sie sublimiert bei 200° ohne zu schmelzen, unter Bild von Maleinsäureanhydrid, ist schwerl. in W., nicht giftig u. schmeckt sauer.

Maleinsäure, $C_4H_4O_4$, stereoisomer der Fumarsäure (Konfigurationsformel s. S. 338), schmilzt bei 135°, zerfällt weiter erhitzt in Maleinsäureanhydrid, schmeckt widerlich, ist leichtl. in W. u. giftig.

Beide Säuren entstehen beim Erhitzen von Äpfelsäure ($C_4H_6O_6$, s. S. 429) u. geben mit nasz. H Alkylbernsteinsäure, mit W. erhitzt Äpfelsäure, bei der Elektrolyse ihrer Salze Acetylen: $C_4H_2K_2O_4 = C_2H_2 + 2CO_2 + 2K$.

Bei der Oxydation in wäss. Lös. werden zwei HO-Gruppen addiert, wobei Fumarsäure in Traubensäure, Maleinsäure in stereoisomere Mesoweinsäure, $C_4H_6O_6$, übergeht, woraus sich deren Konfiguration ergibt (S. 347).

Itaconsäure, $C_5H_6O_4$, oder $CH_2=C(COOH)CH_2(COOH)$, Methylbernsteinsäure, bei 161° schm., u. die isomere

Citraconsäure, $C_5H_6O_4$, Methylmaleinsäure, bei 91° schm., entstehen beim Erhitzen von Citronen- oder Aconitsäure über 175° (S. 432).

Mesaconsäure, $C_5H_6O_4$, Methylfumarsäure, der Itacon- u. Citraconsäure stereoisomer, entsteht beim Erhitzen dieser Säuren mit W.

Aconitsäure, $C_8H_8O_6$, Equisetsäure, Carboxylitaconsäure, $CH(COOH)C(COOH)CH_2COOH$, schmilzt bei 191°, findet sich in Aconitum Napellus, Equisetum fluviatile, Zuckerrohr, Runkelrübe, entsteht beim Erhitzen von Citronensäure auf 175°: $C_3H_4(OH)(COOH)_3 = C_3H_3(COOH)_3 + H_2O$ (S. 432); mit nasz. H gibt sie Propantricarbonsäure, $C_3H_5(COOH)_3$.

Unges. vierwertige Kohlenwasserstoffe mit HO-Gruppen als Substituenten u. deren Derivate.

1. Einwert. unges. Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-3}(OH)$.

Die isomeren Alkohole dieser Reihe können sich durch Substitution entweder von den K.W. C_nH_{2n-2} mit Acetylenstruktur (die Acetylenalkohole oder Alkinole) oder mit Diolefinstruktur (die Diolefinalkohole) ableiten; zu letzteren gehören Nerol, Linalool, Geraniol (S. 482).

Es sind nur diese unges. einwert. Alkohole bekannt, hingegen außer den sich von diesen ableitenden einbas., einwert. Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$, auch den unbekannteren unges. zweiwert. Alkoholen $C_nH_{2n-4}(OH)_2$ entspr. zweibas. u. zweiwert. Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$, z. B. die Propindicarbonsäure, $HOOC-C\equiv C-CH_2-COOH$, u. isomere Diolefindicarbonsäure $HOOC-CH=C-CH-COOH$.

Propargylalkohol, C_3H_3OH oder $HC\equiv C-CH_2OH$, Propinylalkohol, synth. erhalten, ist eine angenehm riechende bei 114° sied. Flüss. Da er die Gruppe $\equiv CH$ enthält, bildet er Metallderivate, z. B. $AgC\equiv C-CH_2OH$ (S. 492) u. hat vom Silbersalz seinen Namen (propyl u. argentum).

Nerol, $C_{10}H_{17}OH$, ein prim. Alkohol, isomer dem Linalool, der Riechstoff der Orangenblüten, findet Anw. in der Parfümerie, siedet bei 225°.

Linalool, $C_{10}H_{17}OH$, ein opt. aktiver, tertiärer Alkohol, von Maiblumen-geruch, dient als Parfüm, siedet bei 199°, gibt mit verd. Säuren isomeres

Geraniol, $C_{10}H_{17}OH$, Rhodinol, einen inakt., prim., Alkohol von Rosen-geruch; es ist der Hauptbestandteil des äth. Geranium-, Pelargonium-, Rosen-, u. Citronellaöls, siedet bei 122°, gibt oxydiert den entspr. Aldehyd

Geranial, $C_{10}H_{16}O$, Citral, welcher der Riechstoff des äther. Citronen-öls ist; es siedet bei 228°, spaltet leicht H_2O ab u. gibt zyklisches Cymol, $C_{10}H_{14}$; es dient zur Darst. des Veilchenparfüms Jonon.

Linalool (Coriandrol), Geraniol u. Geranial bilden einzeln oder nebeneinander, oft auch gemischt mit Citronellal u. Citronellol (S. 488), die Riechstoffe vieler Pflanzen, also deren äth. Öle, u. finden sich namentlich im Melissen-, Citronella-, Geranium-, Rosen-, Lavendel-, Bergamott-, Linaloeholz-, Cardamomen-, Citronenöle.

Linalool u. Geraniol gehen leicht in alizykl. Terpinhydrat, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, über, welches andererseits aus dem alizykl. Pinen $C_{10}H_{16}$ erhalten wird; hierdurch wird ihr Vork. neben zykl. Terpenen in vielen Pflanzen erklärlich.

Sie heißen nebst ihren Derivaten auch olefinische Terpene, da sie best. Terpenalkoholen isomer sind u. Olefinstruktur haben.

2. Einbas. Säuren einwert. unges. Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-4}O_2$.

Diese Säuren der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ oder $C_nH_{2n-3}(OH)$ heißen Säuren der Propiolsäurereihe; sie bilden Isomere, die entweder eine dreifache Bindung zwischen zwei C-Atomen besitzen, wie Acetylen, u. dann Acetylen-carbonsäuren oder Alkinsäuren heißen, z. B. Propiolsäure, $HOOC\equiv CH$, oder zwei Doppelbindungen zwischen vier C-Atomen u. dann Diolefin-carbonsäuren heißen, z. B. Sorbinsäure, $HOOC\text{-}CH=CH\text{-}CH=CH\text{-}CH_3$.

Sie entstehen aus den Natriumverb. der Acetylene (S. 485) mit CO_2 oder aus den Ölsäurebromiden durch alkoholische Alkalilauge, u. gehen durch nasz. H in Säuren der Ölsäurereihe u. dann der Fettsäurereihe über.

Propiolsäure, $C_3H_4O_2$, Propargylsäure, Propinsäure, bei 6° schm.

Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$, in den unreifen Vogelbeeren, bei 135° schm.

Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, Oxydationsprod. des Geraniols, bei 153° sied.

Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, aus Ölsäure erhalten, bei 48° schm.

Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, Leinölsäure, stereoisomer der Stearolsäure, bildet als Glycerid nebst Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, den Hauptteil der trocknenden Öle, (S. 446); beide Säuren sind dicke Flüss. durch HNO_2 nicht veränderlich (S. 446); Linolsäure geht an der Luft in harzartige Linoxynsäure u. dann in neutrales Linoxyn über.

Tairirinsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, als Glycerid im Fett der Picramniafrüchte, findet als Dijodid (Jodostarin) med. Anw.

Unges. Kohlenwasserstoffe mit Metallatomen als Substit.

H-Atome der unges. K.W. sind nur durch Metallatome ersetzbar, wenn sie eine endständige $\equiv CH$ -Gruppe besitzen, also vier- u. höherwert. K.W. von Acetylenstruktur (S. 485) sind. In diesen können, im Gegensatz zu ges. K.W., mehrere H-Atome in der Mol. durch Metallatome, u. zwar sehr leicht, vertreten werden.

Schwermetallderivate sind explosiv u. werden von Säuren unter Rückbild. der betr. K.W. zersetzt, die Derivate der Leichtmetalle sind beständig u. werden von H_2O oder Säuren analog zersetzt (s. S. 377, u. S. 486).

Die wichtigsten Verb. wurden schon beim Acetylen (S. 486) betrachtet.

Unges. Kohlenwasserstoffe mit drei- u. höherwert. Metalloidatomen, bzw. mit Resten von deren H-Verb., als Substit.

Diese Derivate werden analog denen der ges. K.W. erhalten, entsprechen diesen in ihren Eigensch. u. sind in geringer Zahl bekannt.

Nitrile u. Isonitrile sind z. B. Acrylonitril oder Cyanäthen, $CH_2=CH\text{-}CN$, Propiolnitril oder Cyanpropin, $CH\equiv C\text{-}CN$, Propiolisonitril oder Isocyanäthen, $CH\equiv C\text{-}NC$, α - β -Dicyanpropen $CH_2=C(CN)\text{-}CH_2\text{-}CN$, Isosthiocyanallyl, $CH_2=CH\text{-}CH\text{-}NCS$ S. (488).

Amine sind z. B. Propargylamin oder Aminopropin, $CH\equiv C\text{-}CH_2\text{-}NH_2$.

Ammoniumbasen sind z. B. folgende Verbindungen:

Vinyltrimethylammoniumhydroxyd, $(CH_2=CH)(CH_3)_3N^+OH^-$, (S. 479),

Vinyltriäthylphosphoniumhydroxyd, $(CH_2=CH)(C_2H_5)_3P^+OH^-$,

Vinyltriäthylarsoniumhydroxyd, $(CH_2=CH)(C_2H_5)_3As^+OH^-$.

II. Isokarbozyklische Verbindungen.

Konstitution.

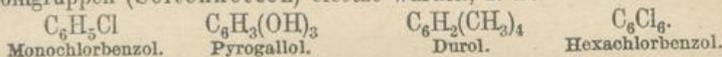
Isokarbozyklische (homo- oder isozyklische) Verb. heißen alle Verb., deren Mol. einen Kohlenstoffring, d. h. eine ringförmig geschlossene, aus C-Atomen bestehende Atomkette, oder mehrere solcher

Kohlenstoffringe enthält; diese Ringe bestehen vorwiegend aus sechs C-Atomen, aber auch Ringe mit 3, 4, 5, sowie 7, 8, 9 C-Atomen sind bekannt (s. hydroisozykl. u. heterozykl. Verb.).

Verb. mit einem oder mehreren Ringen aus sechs C-Atomen verhalten sich ganz anders wie aliph. Verb., während Verb. mit Ringen aus weniger oder mehr wie sechs C-Atomen sich im chem. Verhalten den aliph. Verb. nähern u. außer den Verb. mit fünf u. sechs C-Atomen wenig beständig, d. h. leicht in aliph. Verb. spaltbar sind.

Isocarbozyklische Verb. im engeren Sinne (veraltet auch aromatische Verb.) heißen die Verb., welche einen oder mehrere Ringe aus sechs C-Atomen enthalten, deren Valenzen sich derartig gesättigt haben, daß jedes C-Atom nur ein einw. anderes Atom usw. binden kann.

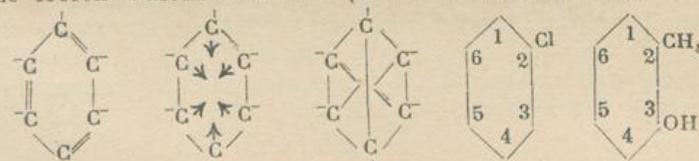
Man kann alle diese Verb. als Derivate des Benzols, C_6H_6 , betrachten (isomer dem unges. aliph. K.W.-Dipropargyl, C_6H_6), dessen sechs H-Atome teilweise oder ganz durch einwertige, andere Atome oder durch Atomgruppen (Seitenketten) ersetzt wurden, z. B.



Trotzdem in diesen Verb. jedes der 6 C-Atome mit nur einer Wertigkeit auftritt, verhalten sie sich doch fast wie ges. Verb. u. lassen sich in diese nicht ohne Spaltung ihrer Mol. überführen.

Z. B. müßte ein ges. K.W. mit 6 C-Atomen die Formel C_6H_{14} (S. 330) haben, während Benzol, C_6H_6 , Wasserstoffatome (oder andere Atome) nur langsam addiert, u. zwar nur bis zur Formel C_6H_{12} , so daß also von den 24 Verbindungseinheiten seiner 6 C-Atome sich schließlich immer noch 12 gegenseitig im Mol. gesättigt haben müssen, u. zwar auf andere Art, wie bei den isomeren unges., aliph. Verb., den Olefinen, denn im Gegensatz zu diesen gehen zykl. Additionsprodukte leicht wieder in ihre Ausgangsverb. über.

Das Verhalten dieser Kohlenstoffgruppe, meist mit 6 Valenzen, höchstens aber mit 12 Valenzen, Verb. zu bilden, sowie das eigenartige chem. Verhalten aller hierher gehörenden Verb. (s. Substitution, S. 494), vor allem aber die Isomerieverhältnisse derselben (s. Isomerie, S. 496) lassen sich am besten durch die Annahme erklären, daß die 6 C-Atome abwechselnd mit je zwei u. je einer Verbindungseinheit aneinander gekettet sind u. daß das letzte C-Atom wieder an das erste gebunden ist, so daß die 6 C-Atome eine geschlossene, ringförmige Kette, Benzolring genannt, mit nur sechs freien Valenzen bilden (Kekulé's Benzolformel).



1) Kekulé'sche Benzolformel 2) Baeyer'sche Zentralformel 3) Clausen'sche Diagonalformel 4) Monochlorbenzol 5) 2-Methyl-3-Oxybenzol

Die Annahme der Doppelbindungen der C-Atome im Benzolring steht mit manchen Eigensch. der betr. Verb. im Widerspruch, so daß infolgedessen man noch andere Benzolformeln aufstellte (s. oben Fig. 2 u. 3); die mit Röntgenstrahlen feststellbare Anordnung der C-Atome in zykl. Verb.

beweist die Richtigkeit der Kekulé'schen Benzolformel u. zeigt, daß die erwähnten Widersprüche darauf beruhen, daß die vierten Valenzen der C-Atome nur noch rudimentär vorhanden u. den andern drei Valenzen nicht vergleichbar sind.

Bei der Schreibweise der Benzolformeln sieht man häufig von der Art der gegenseitigen Bindung der C-Atome ganz ab u. gebraucht ein Sechseckschema, in welchem jede Ecke ein C-Atom mit seiner einzigen, freien Wertigkeit bzw. mit einem H-Atom verbunden, vorstellt (S. 493, Fig. 4 u. 5).

Im Benzol u. dessen Substitutionsderivaten wird der C-Ring durch chem. Einw. nur schwer geöffnet, d. h. isokarbozykl. Verb. sind sehr beständig u. nur vereinzelt in aliph. Verb. mit gleichviel C-Atomen überführbar; hingegen sind alle Benzolderivate leicht in Benzol oder einfache Derivate derselben überführbar (S. 499); durch sehr energische Oxydation wird der Benzolring unter Bild. von Kohlendioxyd, Ameisen- u. Essigsäure, zerstört.

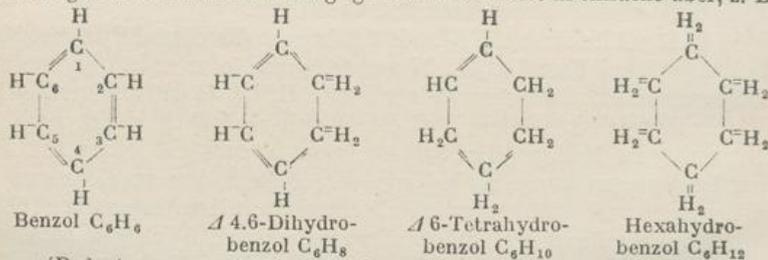
Außer isokarbozykl. Verb. mit einem C-Ringe in der Mol. sind solche mit mehreren (verketteten oder kondens.) C-Ringen bekannt (S. 351).

Best. d. Konstit. zykl. Verb. s. S. 498.

Addition.

An Benzol u. seine Derivate können sich, wie S. 493 vorerwähnt, direkt noch Atome u. Atomgruppen anlagern, allein nicht mehr, als wie sechs Wertigkeiten entsprechen.

Hierbei bleibt der Benzolring geschlossen, u. es gehen nur die doppelten Bindungen der C-Atome des Rings ganz oder teilweise in einfache über, z. B.



(Bedeutung von Δ = delta u. den nachfolgenden Zahlen s. S. 373).

Der Benzolring in C_6H_6 heißt auch tertiärer, in C_6H_{12} sekundärer oder reduzierter, in C_6H_8 u. C_6H_{10} partiell reduzierter.

Solche Additionsprodukte heißen (wie alle zykl. Verb. in denen die möglichen maximalen Doppelbindungen teilweise oder ganz in einfache übergeführt sind) alikarbozyklische oder alizykl. Verb., bzw. bei Anlagerung nur von H-Atomen auch hydrokarbozykl. oder hydrozykl. Verb. (S. 357); sie weichen in ihren Eigensch. von den Verb. mit der maximalen Anzahl von Doppelbindungen der C-Atome im Ring ab u. verhalten sich mehr wie aliph. Verb.; alizykl. Verb. mit 5 u. 6 C-Atomen sind viel beständiger als solche mit 3 u. 4 C-Atomen u. geben oxydiert meist wieder die entspr. isozykl. Verb.

Substitution.

Alle H-Atome im Benzol, C_6H_6 , lassen sich durch andere einwert. Atome oder Atomgruppen vertreten; der bei der Substit. unverändert bleibende Teil der Benzolmol. heißt Benzolkern.

Ein mehrwert. Atom ersetzt in einer Benzolmol. nie mehrere H-Atome an versch. C-Atomen, es sind daher Verb. wie $C_6H_4=O$ oder $C_6H_5=N$ unbekannt.

Hingegen können sich durch Lösen von Doppelbindungen der C-Atome an den dadurch zweiwertig werdenden einzelnen C-Atomen zweiwertige Atome oder Atomgruppen anlagern (s. Chinone u. Chinonimine).

Mehrwertige org. Atomgruppen können in der Benzolmol. die H-Atome an versch. C-Atomen ersetzen (s. Terpene u. Alkaloide).

Bei der Substit. entstehen meist gleichzeitig mehrere Isomere u. zwar eines derselben in überwiegender Menge.

Die gleichzeitige Anwesenheit versch. Substituenten beeinflusst den chem. Charakter von Verb., welche nur einen Substit. enthielten; z. B. wird durch Eintritt von Nitrogruppen oder Halogenatomen der Säurecharakter von $C_6H_5^-OH$, oder der Basencharakter von $C_6H_5^-NH_2$ herabgesetzt, bzw. aufgehoben.

Bei der Substitution zeigen sich wesentliche Unterschiede zwischen aliph. u. zykl. Verb.; z. B. lassen sich H-Atome in aliph. K.W. schwer direkt ersetzen außer durch Halogenatome, weshalb man sich dieser Halogenverb. bedient, um weitere aliph. Derivate darzustellen.

Die Substitution der H-Atome am Benzolring erfolgt leicht, doch ist hier die Bindung der Halogenatome eine weit festere, als an den offenen C-Ketten der aliph. Verb., so daß sie meist nicht gegen andere Atome oder Atomgruppen ausgetauscht werden können (Ausnahmen bei gleichzeitiger Gegenw. von NO_2 -Gruppen S. 506).

Zur Synth. dienen an Stelle der Halogenverb. die direkt aus allen Benzolverb. durch konz. H_2SO_4 entstehenden Sulfonsäuren (S. 508), z. B. $C_6H_5^-SO_3H$, Benzolsulfonsäure, welche die SO_3H -Gruppe leicht austauschen.

Durch Substitution von H-Atomen an einem Benzolring durch einwert. NH_2 -Gruppen entstehende Aminoderivate können daher nicht aus zykl. Halogenverb., analog den aliph. Aminoderivaten, dargestellt werden, sondern nur durch Reduktion der mit konz. HNO_3 aus Benzolverb. entstehenden Nitroverb., z. B. $C_6H_5^-NO_2 + 6H = 2H_2O + C_6H_5^-NH_2$ (Aminierung).

Durch Substitution eines H-Atoms am Benzolring durch die einwert. Gruppe $\text{NX}=\text{N}$ ($X = OH$, Halogen, Säurerest) entstehen die Diazoverb., z. B. $C_6H_5^-N(NO_2)=N$, Diazobenzolnitrat.

Durch Substitution von je ein H-Atom an zwei Benzolringen durch die zweiwert. Gruppe $\text{N}=\text{N}$ entstehen die Azoverb. (S. 192), z. B. $C_6H_5^-N=N^-C_6H_5$, Azobenzol.

Durch Substitution von H-Atomen am Benzolring durch HO-Gruppen entstehen die Phenole, welche die HO-Gruppen als $\equiv C-OH$ enthalten, also tertiäre Ringalkohole sind u. dementspr. keine Aldehyde, Ketone u. Säuren mit gleichem C-Gehalt bilden können. (Sekund. Ringalkohole S. 509.)

Durch Substitution von H-Atomen am Benzolring durch aliph. K.W.-Radikale entstehen die homologen u. isomeren Benzolderivate, z. B. $C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzol, isomer mit $C_6H_5^-C_2H_5$ Äthylbenzol, $C_6H_5^-C_3H_7$ Propylbenzol, isomer mit $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ Methyläthylbenzol.

Zykl. Verb. mit aliph. Seitenketten heißen konjugierte Verb. (nicht konjugierte Systeme S. 350); in denselben kann weitere Substit. am Benzolring (Kernsubstit.) oder an der aliph. Seitenkette (periphere Substit.) erfolgen; in letzterer vorhandene Halogenatome usw. verhalten sich wie solche in rein aliph. Verb., sind also leicht austauschbar.

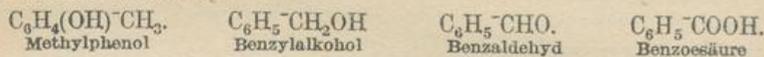
In diesen Derivaten behält der Benzolrest die Eigensch.

des Benzols, z. B. können seine H-Atome leicht durch Halogenatome, NO_2 , SO_3H usw. ersetzt werden; die aliph. Seitenketten verhalten sich wie freie aliph. Verb., nur sind aliph. Alkyle am Benzolring, im Gegensatz zu freien aliph. K.W., leicht oxydierbar.

Isomerie.

Durch Substitution entweder am Benzolring oder an den vorhandenen aliph. Gruppen erhält man zwei Reihen isomerer Verb.; z. B. leiten sich vom Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, folgende Isomere ab: Monochlortoluol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-CH}_3$ u. Benzylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Cl}$, Kresol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-CH}_3$ u. Benzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2(\text{OH})$. Benennung dieser Isomeren s. S. 501.

Durch Substit. der H-Atome am Benzolring durch HO-Gruppen entstehende Phenole (S. 495) sind isomer den durch Substit. der H-Atome in der aliph. Seitenkette entstehenden wahren zykl. Alkoholen, welche oxydiert die entspr. Aldehyde, Ketone u. Säuren bilden, z. B.



Ergibt sich durch Substitution entweder am Benzolring oder in der Seitenkette oder in beiden schon eine große Anzahl von Isomeren, so wird dieselbe noch größer durch die in den aliph. Seitenketten möglichen Isomeren (Seitenkettendisomeren) u. durch die in der Struktur des Benzols begründeten, von der Theorie vorauszusehenden Isomeren.

Isomeren, welche durch versch. Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen an den C-Atomen des Ringes entstehen, heißen Orts- oder Stellungs- oder Kernisomeren. (Ringisomeren s. heterozykl. Verb.).

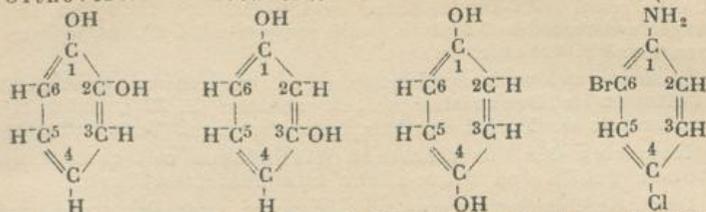
Nachstehend werden diese Isomeren in Bezug auf Benzol, C_6H_6 , erörtert, da sich alle Isomeren sechsgliedriger Atomringe durch Substitution vom Benzol ableiten u. den Isomeren bei Verb. mit weniger wie 6 Atomen im Ring entsprechen.

Wird irgend eines der H-Atome der Benzolmol. durch nur ein anderes einwert. Atom oder Radikal ersetzt, so tritt jede so entstehende Verb. nur in je einer Modif. auf; es gibt nur ein Chlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, ein Methylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$, ein Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ usw., die 6 H-Atome des Benzols verhalten sich also in Bezug auf ihre gegenseitige Stellung vollkommen gleich.

Werden 2 H-Atome der Benzolmol. durch zwei andere unter sich gleiche oder verschiedene, einwertige Atome oder Radikale vertreten, so lassen sich drei Isomere voraussagen u. darstellen, während bei ges. aliph. Verb. mit 6 C-Atomen 9 isomere Disubstitutionsderivate auftreten (S. 359).

Sind z. B. zwei OH-Gruppen eingetreten, so können diese, wenn man die C-Atome, wie nachstehend, mit 1—6 numeriert, nur drei versch. Stellungen einnehmen, nämlich 1:2 oder 1:3 oder 1:4, da 1:6 mit 1:2, 1:5 mit 1:3 zusammenfällt; man unterscheidet diese Ortsisomeren als

1. 2-Verb. = 1. 3-Verb. = 1. 4-Verb. = 1. 4. 6. Aminochlor-
Orthoverb. u. Metaverb. u. Paraverb. brombenzol (s. unten).



In der Orthoverb. sind demnach 2 benachbarte H-Atome des C-Ringes (Stellung 1: 2 oder 1: 6) substituiert.

In der Metaverb. ist zwischen den 2 substituierten H-Atomen des C-Ringes (Stellung 1: 3 oder 1: 5) noch ein H-Atom vorhanden.

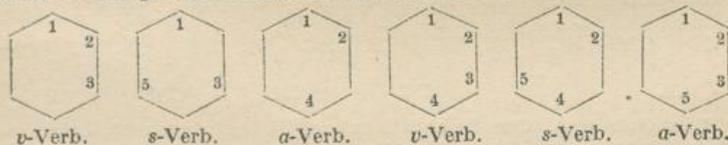
In der Paraverb. stehen zwischen den 2 substituierten H-Atomen des C-Ringes (Stellung 1: 4 oder 2: 5 oder 3: 6) noch 2 H-Atome; es sind also 2 gegenüberliegende H-Atome substituiert.

Man benennt diese Ortsisomerien, indem man vor die betr. chem. Formel o- oder l. 2-, m- oder l. 3-, p- oder l. 4- setzt; z. B. bedeutet p-C₆H₄(CH₃)₂ oder l. 4-C₆H₄(CH₃)₂ Paradimethylbenzol.

Werden drei oder vier H-Atome der Benzolmol. durch unter sich gleichartige Atome oder Radikale ersetzt, so sind ebenfalls drei Isomere möglich, da z. B. C₆H₂Cl₄ als disubst. CCl₂ gelten kann.

Bei solcher fünf- bis sechsfacher Substit. der H-Atome ist keine Isomerie möglich; es gibt z. B. nur ein Penta- u. Hexachlorbenzol, da C₆HCl₅ wie C₆H₂Cl₄ pentasubstituiert u. C₆Cl₆ der Verb. C₆H₆ entspricht.

Isomerien mit gleichen Tri- u. Tetrasubstituenten bezeichnet man mit *v*- (vicinus, benachbart), *s*- (symmetrisch), *a*- (asymmetrisch) oder mit Zahlen wie aus nachfolgenden Ringfiguren (S. 493) ersichtlich ist.



Werden drei u. mehr H-Atome der Benzolmol. durch unter sich ungleichartige Atome oder Radikale ersetzt, so treten meist mehr als drei Isomere auf, z. B. bei C₆H₃(X₂)(Y) u. C₆H₂(X₃(Y) u. C₆H(X₂)(Y₂) je sechs Isomere, bei C₆H₃(X)(Y)(Z) zehn Isomere, bei C₆H₂(X₂)(Y₂) elf Isomere, bei C₆H(X₄)(Y) usw. aber nur drei Isomere, da diese Verb. wie die Verb. C₆H₃(X)(Y), C₆H(X)(Y₄), als subst. C₆X₃ oder C₆Y₃ gelten können.

Solche Isomerien benennt man ebenfalls durch Numerierung der C-Atome des Benzolringes von 1-6, z. B. 1-Amino, 4-Chlor, 6-Brombenzol (s. Figur 4, oben).

Isomerien, bei denen die Substituenten entweder im Benzolring oder in die Seitenketten oder in beiden eintreten, heißen gemischte Isomerien (Benennung derselben s. S. 501); ω - bedeutet Substitution am letzten C-Atome der Seitenkette (z. B. C₆H₅-CH₂CH₂Cl, ω -Chloräthylbenzol), bzw. wird Substit. in der Seitenkette, beginnend beim Benzolring mit α -, β - usw. weitergezählt, z. B. C₆H₅-CH₂-CHCl-CH₃, β -Chlorpropylbenzol (s. S. 373).

Bei Verb. mit weniger wie drei Doppelbindungen der C-Atome in der Benzolmol. ist die Zahl der möglichen Isomerien noch größer, wie bei gew. Benzolderivaten, da die gegenseitige Stellung noch vorhandener Doppelbindungen der C-Atome im Ring in Betracht kommt; man bezeichnet den

Ort der Doppelbindung, wie bei aliph. Verb., mit Δ (delta) vor der Zahl, welche dem C-Atom zukommt, von dem die Doppelbindung ausgeht (S. 373), so daß z. B. die Formel Δ 4.6-Dihydrobenzol angibt, daß sich die beiden Doppelbindungen zwischen den C-Atomen 4 u. 5 sowie 6 u. 1 befinden, wie aus den Figuren 2 u. 3 S. 494 ersichtlich ist.

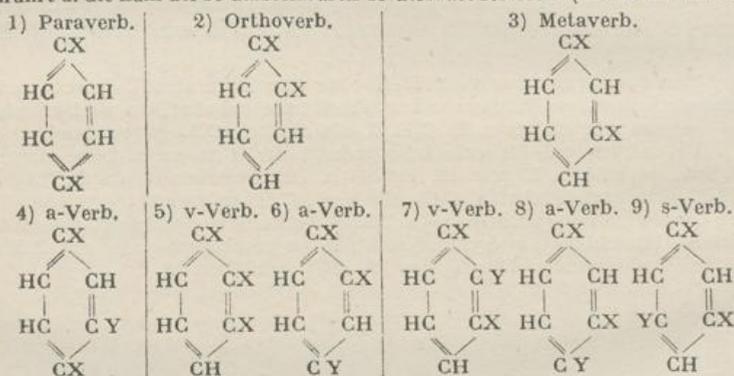
Isomeren, welche durch Eintritt mehrwertiger anderer Atome an Stelle von C-Atomen im Benzolring selbst entstehen (S. 331), heißen Ringisomeren; sie werden bei den betr. heterokarbozykl. Verb. betrachtet.

Isomeren der aus mehreren Atomringen mit gemeinsamen C-Atomen gebildeten Verb. siehe kondensierten Verb.

Durch Kombination vorerwähnter Isomeren ergibt sich eine Übersicht der weiter noch möglichen Isomeren.

Die Ortsbest. der Substituenten (X) erfolgt nach versch. Methoden; ohne Anlehnung an eine Verb. bekannter Konstit. erfolgt sie aus der Zahl der bei einer best. Substit. möglichen Isomeren.

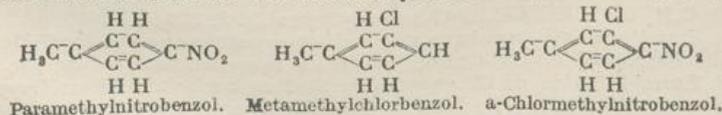
Von einer Paraverb. ist nämlich nur ein Triderivat (Figur 4) darstellbar, von einer Orthoverb. zwei Triderivate (Figur 5 u. 6), von einer Metaverb. hingegen drei Triderivate (Figur 7, 8, 9); man erfährt also die Stellung zweier Substituenten X, wenn man noch einen weiteren Substituenten Y am C-Ring einführt u. die Zahl der so darstellbaren Triderivate feststellt (Körners Methode).



Die Ortsbest. der Substituenten (X) erfolgt auch, indem man die betr. Verb. in solche Verb. überführt, bei denen die Stellung der Substit. bereits bekannt ist.

Z. B. hat Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, die drei CH_3 -Gruppen an den C-Atomen 1, 3, 5 (s. Fig. 3), folglich muß die daraus durch Oxydation entstehende Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2(COOH)$ diese Substituenten ebenfalls an den C-Atomen 1, 3, 5 enthalten u. das aus letzterer durch CO_2 -Abspaltung entstehende Xylo, $C_6H_4(CH_3)_2$ muß die beiden CH_3 -Gruppen an den C-Atomen 1 u. 3 oder 1 u. 5 enthalten; beide Stellungen der CH_3 -Gruppen sind aber identisch u. entsprechen der Metaverb. (Figur 3).

Die Konstit. von drei- u. mehrfach substit. zykl. Verb. wird aus ihren Beziehungen zu Disubstitutionsderivaten bekannter Konstit. abgeleitet; liefert z. B. ein Chlormethylnitrobenzol, $C_6H_3(Cl)(CH_3)(NO_2)$, bei Ersatz des Cl-Atoms durch ein H-Atom Paramethylnitrobenzol u. entsteht es andererseits durch Nitrieren von Metamethylchlorbenzol, so ist es die a-Verb.



Bildung u. Zerlegung isozykl. Verbindungen.**1. Bildung isozykl. Verb. aus aliph. Verb.**

Diese ist nur für eine kleine Anzahl bekannt u. heißt Kernsynthese. Beim Leiten der Dämpfe vieler aliph. K.W. oder Alkohole durch glühende Röhre entstehen isozykl. Verb., z. B. bilden Methan, Äthylalkohol, Acetylen so Benzol, C_6H_6 . Siehe ferner Bild. hydroisozykl. Verb.

Beim Dest. mit verd. H_2SO_4 gibt Allylen das Mesitylen: $3CH \equiv C \cdot CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3$ u. ebenso Aceton: $3CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3HOH$ (S. 346); ähnlich kondensieren sich andere Ketone, Diketone, Ketonaldehyde, Alkohol- u. Aldehydsäuren, z. B. Oxyacrylsäure zu Trimesinsäure: $3CH(OH) \cdot CH \cdot COOH = C_6H_3(COOH)_3 + 3HOH$.

Im Sonnenlichte bildet Propiolsäure die Trimesinsäure: $3CH \equiv C \cdot COOH = C_6H_3(COOH)_3$, Bromacetylen das Tribrombenzol: $3C_2H_3Br = C_6H_3Br_3$.

Durch Einw. von $AlCl_3$ auf Butyrylchlorid entsteht Triäthylphloroglucin: $3CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl = C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_3 + 3HCl$, durch Einw. von Kaliumhydro-sulfat auf Geranial entsteht Cymol: $C_{10}H_{16}O = C_6H_4(CH_3)(C_3H_7) + H_2O$.

Beim Erhitzen der Ca-Salze der C-reicheren Säuren der Oxalsäurereihe entstehen Ringketone (S. 509); fast alle zykl. Verb. des Steinkohlenteers lassen sich aus Acetylen durch pyrogene Kondensation (d. h. bei hoher Temp.) darstellen.

2. Zerlegung isozykl. Verb. in aliph. Verb.

Dieselbe ist ebenfalls nicht für viele isozykl. Verb. bekannt.

Gegen hohe Temp. ist die Mehrzahl isokarbozykl. Verb. beständig; Benzol durch glühende Röhren geleitet gibt zum Teil Acetylen (s. oben 1). Chem. Eingriffe hingegen gestatten den Benzolring (namentlich bei Phenolen, Chinonen u. deren Derivaten) zu spalten, wobei meist zuerst alizykl. Zwischenprodukte entstehen, die jedoch schwierig zu isolieren sind.

Oxydation liefert C-arme, aliph. Verb., z. B. CO_2 , Ameisensäure, Oxalsäure, schwächere Oxydation führt z. B. Phenol, $C_6H_5(OH)$, in Mesoweinsäure, $C_6H_6O_4$, u. Oxalsäure über, Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, u. Dioxybenzoesäure, $C_6H_3(OH)_2(COOH)$, in Dioxyweinsäure, $HOOC \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$.

Chlorsäure bewirkt Oxydation unter Chlorierung, z. B. entsteht aus Benzol, C_6H_6 , die Trichloracetylacrylsäure, $CCl_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$, aus Salicylsäure, $C_6H_4(OH)(COOH)$, die Trichlorbrenztraubensäure, $CCl_3 \cdot CO \cdot COOH$.

Wie Chlorsäure wirkt oft Chlor; Di- bzw. Trioxybenzole führt es in gechlorte aliph. Säuren oder in Ketone mit 4 u. 5 C-Atomen über, z. B. Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$, u. a. in Pentachlorglutarsäure, $HOOC \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot COOH$.

Nasz. H kann zuweilen, statt sich zu addieren, spalten; so entsteht aus Phenolcarbonsäuren, z. B. aus Salicylsäure, $C_6H_4(OH)(COOH)$, u. deren Derivaten die Pimelinsäure, $HOOC \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$, u. deren Derivate.

Allgemeines über isozykl. Verb. u. deren Benennung.**1. Benennung der Kohlenwasserstoffe u. ihrer Radikale.**

Zykl. K.W. haben meist Trivialnamen u. keine charakt. Endsilbenbenennung wie aliph. K.W.; viele leiten sich vom Benzol C_6H_6 , durch Eintritt von K.W.-Radikalen ab u. enden daher (wie die Alkohole u. Phenole) verwirrend auf -ol, z. B. $C_6H_5 \cdot CH_3$ Methylbenzol oder Toluol, $C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzol oder Xylol; andere enden ohne Rücksicht auf ihre chem. Konstit., auf -en oder -in, z. B. heißt Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ auch Mesitylen, $C_{14}H_{10}$ Anthracen, $C_{10}H_8$ Naphthalin.

Nur zykl. Verb. mit unges. aliph. Seitenketten heißen unges.; am Benzolring selbst ganz oder teilweise gesätt. Verb. heißen alizykl., bzw. hydrozykl. u. werden durch Vorsetzen von Cyclo- oder Hydro- vor den Namen der Verb. oder Nachsetzen der Zahl der

angelagerten Atome, bzw. Atomgruppen, durch griech. Zahlwörter bezeichnet, z. B. $C_6H_6(H_6)$ Hexahydrobenzol oder Cyclohexan, $C_6H_6(Cl_4)$ Benzoltetrachlorid, während $C_6H_2Cl_4$ als Substitutionsderivat Tetrachlorbenzol heißt.

Homologe zykl. K.W. werden als Substitutionsderivate einfacherer zykl. K.W., seltener aliph. K.W., betrachtet, z. B. $C_6H_5-CH_3$ Methylbenzol oder Phenylmethan (Phenyl $-C_6H_5$ s. unten), $C_{14}H_9-C_2H_5$ Äthylanthracen, $(C_6H_5)_3=CH$ Triphenylmethan; Benennung von Verb. aus versch. org. Radikalen nach diesen findet nicht statt, also heißt $C_6H_5-CH_3$ nicht Phenylmethyl, hingegen heißt $C_6H_5-C_6H_5$ Diphenyl, $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ Dibenzyl, da hier gleiche Radikale zusammentreten.

Einwert. zykl. K.W.-Radikale enden wie aliph. auf -yl, z. B. $-C_6H_5$ Phenyl, zweiwert. auf -ylen, z. B. $-C_6H_4-$ Phenylen, wobei aber bei konjugierten Verb. (S. 495) die Isomerien in Betracht kommen, welche dadurch entstehen, daß das betr. Radikal aus dem zykl. K.W. entweder durch Substit. am Benzolring (als Kernradikal) oder an der aliph. Seitenkette (als Seitenkettenradikal) oder an beiden entsteht; dementspr. heißt

$-C_6H_4-CH_3$ Toluyyl (Tolyl)	$C_6H_5-CH_2-$ Benzyl,
$=C_6H_3-CH_3$ Toluylen (Tolylen)	$[C_6H_5-CH=$ Benzyliden (Benzal),
	$-C_6H_4-CH-$ Benzylen,
$-C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ Homotoluyyl, (irreführend auch Xylyl, s. neben)	$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ Xylyl (s. neben),
$=C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ Homotoluylen	$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ Xylylen,

ferner heißt $C_6H_3(CH_3)_2-CH_2-$ Mesityl, $C_6H_3(CH_3)_2-CH=$ Mesitylen (irreführend aber auch der betr. K.W. $C_6H_3(CH_3)_3$, $C_6H_2(CH_3)_3-CH_2-$ Duryl usw. (S. 505).

Das Radikal $-C_6H_5$ des Benzols (Benzens) C_6H_6 heißt irreführend nicht Benzyl sondern Phenyl, für höherwertige Radikale wie $=C_6H_3-CH_2-$, $=C_6H_2-CH_3$, $=C_6H_2(CH_3)-CH_2-$, $=C_6H(CH_3)_2-$ sind keine klaren Benennungen vorhanden, so daß man deren Verb. als substit. einfachere Verb. benennt, z. B. $(NO_2)_2=C_6H_3-CH_2-Cl$ als Dinitrobenzylchlorid.

Das Vorwort Benzo-, seltener Benz-, bezeichnet bei condens. Verb. (S. 331) die Anwesenheit eines Benzolringes, aber oft auch (wie das Vorwort Benzoyl-) des Säureradikals C_6H_5-CO- der Benzoesäure $C_6H_5-CO-OH$, z. B. $C_6H_5-CO-C_6H_5$ Benzophenon, $C_6H_5-CO-NH_2$ Benzamid; Benzo- bezeichnet auch das dreiwert. Radikal $C_6H_5-C\equiv$ der Benzoesäure $C_6H_5-CO-OH$ in den aus dieser Säure entstehenden Nitrilen, z. B. $C_6H_5-C\equiv N$ Benzotrinitril, auch $C_6H_5-CCl_3$ heißt irreführend Benzotrinitril oder Benzotrinitrylchlorid; Benzil ist kein Radikal, sondern ist Dibenzoyl $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$, Toluylen heißt auch irreführend das Diphenyläthylen $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$.

Vorworte wie Xylo-, Tolu-, Thymo- usw. besagen, daß die betr. Verb. Derivate des Xylols, Tolulos, Thymols usw. sind.

Einen Schluß aus den Radikalnamen zykl. Verb. auf deren Konstit. zu ziehen, ist also oft unmöglich; auch treten in den Benennungen vieler Aldehyde u. Säuren Radikalnamen auf, ohne daß diese Radikale vorhanden sind, was daher kommt, daß diese Verb. durch Oxydation von Alkoholen oder K.W. entstehen, welche die betr. Radikale enthalten, z. B.

Xylylsäure $C_6H_4(CH_3)(COOH)$ entsteht aus Xylylalkohol $C_6H_4(CH_3)(CH_2-OH)$, Mesitylsäure $C_6H_3(CH_3)_2(COOH)$ entsteht aus Mesitylalkoh. $C_6H_3(CH_3)_2(CH_2-OH)$, Durylsäure $C_6H_2(CH_3)_3(COOH)$ entsteht aus Duryl $C_6H_2(CH_3)_3$.

Zykl. in der Seitenkette unges. geradwert. K.W.-Radikale treten wie aliph. frei auf, z. B. Äthenylbenzol (Styrol) $C_6H_5-CH=CH_2$,

während von den freien Valenzen der C-Atome des Benzolrings sich gegenseitig nicht mehr wie 18 sättigen können, so daß K.W. wie C_6H_4 oder C_6H_2 u. deren Derivate unbekannt sind.

2. Radikal- u. Substitutionsbenennung zykl. Verb.

Eine internationale Benennung, wie bei aliph. Verb., welche alle Verb. von den ihnen entspr. K.W. ableitet, ist nicht durchgeführt.

Die Benennung einfacher konstit. Verb. erfolgt, indem man dieselben als Verb. versch. Radikale, also als Additionsverb. betrachtet, z. B. $C_6H_5-NH_2$ als Phenylamin, C_6H_5-OH als Phenylhydroxyd, $C_6H_5-C_6H_5$ als Diphenyl (S. 500), C_6H_5-COOH als Phenylcarbonsäure.

Oder man betrachtet die betr. Verb. als Substitutionsverb. des dem einen oder anderen ihrer Radikale entspr. K.W., z. B. $C_6H_5-NH_2$ als Aminobenzol, C_6H_5-OH als Oxybenzol, $C_6H_5-C_6H_5$ als Phenylbenzol, $C_6H_5-CH_3$ als Phenylmethan oder Methylbenzol (S. 500), $C_6H_5-CH=CH_2$ als Phenyläthylen oder Äthenylbenzol (S. 361).

Die Benennung komplizierter konstit. Verb. erfolgt, indem man dieselben, wie aliph. kompliz. Verb., als substituierte einfachere Verb. betrachtet, wobei der Name der Substit. vor den Stammverb. steht, u. zwar beginnt man mit dem Namen des C-reichsten Substituenten usw., z. B. nennt man dementspr. $C_6H_5(CH_2)(C_2H_5)(C_3H_7)$ Propyläthylmethylbenzol.

Bei konjug. Verb. (S. 495) kann Substit. entweder nur am Benzolring oder nur an der aliph. Seitenkette oder an beiden erfolgen, was durch Vorsetzen des Namens des Substit. vor den Namen des substituierten Bestandteils angegeben wird; dementspr. ist Chlorphenylmethan oder Methylchlorbenzol $C_6H_4ClCH_3$, Phenylchloromethan oder Chlormethylbenzol $C_6H_5-CH_2Cl$, Phenylaminobutan $C_6H_5-C_4H_9-NH_2$, Aminophenylbutan $C_6H_4(NH_2)-C_4H_9$, Dinitromethylbenzol oder Dinitrotoluol $C_6H_3(NO_2)_2-CH_3$, Phenylidinitromethan $C_6H_5-CH(NO_2)_2$, Nitrophenylnitromethan $C_6H_4(NO_2)-CH_2(NO_2)$.

Klar aber selten gebraucht ist die Vorsetzung des Wortes Endo- (endon innen) bei Substit. am C-Ring u. des Wortes Exo- (exos außen) bei Substit. an der Seitenkette, z. B. Endochlormethylbenzol, $C_6H_4ClCH_3$.

Die Benennung der durch Eintritt von Atomen oder Atomgruppen in die aliph. Seitenketten entstehenden weiteren Derivate als Alkohole, Aldehyde, Ketone usw., ist dieselbe wie bei aliph. Verb., z. B. Phenylmethylalkohol oder Benzylalkohol $C_6H_5-CH_2-OH$, Methylphenylketon oder Acetophenon $CH_3-CO-C_6H_5$, wobei Phenon Phenylketon bedeutet.

Einw. zykl. K.W.-Radikale heißen Aryle, zweiw. Arylene (s. S. 362).

Steht der Name eines Säureradikals (z. B. Carbonsäure $-CO(OH)$ oder Sulfonsäure $-SO_2(OH)$ oder Nitro $-NO_2$ vor oder hinter dem Namen einer zykl. Verb., so bedeutet dies stets Substit. durch das betr. Säureradikal, z. B. Toluolcarbonsäure $C_6H_4(CH_3)(COOH)$, Toluolsulfonsäure $C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$, Nitrotoluol $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$, Sulfonbenzoesäure $C_6H_4(SO_3H)(COOH)$; die Anw. des Vorworts Sulfo- statt Sulfon ist irreführend, da auch Säuren, in welchen O-Atome der $-COOH$ -Gruppe durch S-Atome ersetzt sind, oft Sulfo- statt Thiosäuren heißen, z. B. $HS-CO-SH$ Dithio- oder Disulfokohlensäure; auch einige Säuren, deren intraradikale H-Atome durch $-SO_2-$ ersetzt sind, führen das Wort Sulfon, aber nicht am Anfang ihres Namens, z. B. Methylsulfonessigsäure, $CH_3-SO_2-CH_2-COOH$ (über Sulfone s. S. 384 u. S. 508).

Steht das Wort Sulfonsäure oder Carbonsäure hinter einem Radikal, so bedeutet dies selbstverständlich eine Verb. beider Radikale (S. 363).

Steht das Wort „Oxy“ vor dem Namen einer zykl. Verb., so bedeutet dies Substit. durch die HO-Gruppe (Phenolbild.), z. B. Oxybenzol $C_6H_5^{\ominus}OH$, Oxybenzoesäure $C_6H_4(OH)(COOH)$; steht es aber vor oder hinter dem Namen von Radikalen, so bedeutet dies eine Verb. derselben durch $\ominus O$, z. B. Oxydiphenyl oder Diphenyloxyd $C_6H_5^{\ominus}O^{\ominus}C_6H_5$.

Irreführende oder unklare Benennungen sind bei zykl. Verb. in noch größerer Zahl vorhanden, wie bei aliph. Verb.; z. B. heißt $C_6H_4(CH_3)(CH_2^{\ominus}OH)$ Toluyalkohol u. dementspr. $C_6H_4(CH_3)(CHO)$ Toluyaldehyd u. Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(COOH)$, während das Endwort „alkohol“ bei aliph. Verb. eine Verb. des K.W.-Radikals mit HO-Gruppen u. nicht mit $\ominus CH_2^{\ominus}OH$ -Gruppen bedeutet; klar ist hier die Carbinol-, bzw. Carbonsäurebenennung, also Toluyalcarbinol für Toluyalkohol (s. S. 368), Toluy- oder Toluolcarbonsäure oder Methylbenzoesäure für Toluylsäure (s. S. 363); Xylylalkohol ist nicht der Alkohol des Xylyls, also $C_6H_4(CH_3)(CH_2OH)$, sondern $C_6H_3(CH_3)_2(CH_2^{\ominus}OH)$, also Methyltoluyalcarbinol oder Homotoluyalcarbinol u. dementspr. Xylylsäure $C_6H_3(CH_3)_2(COOH)$ also Xylolecarbonsäure oder Dimethylbenzoesäure; Xylyldinsäure, $C_6H_3(CH_3)(COOH)_2$ entsteht durch Oxydation von Xylylsäure u. enthält keine NH_2 -Gruppe wie die Xylidine; Xylylenalkohol $C_6H_4(CH_2^{\ominus}OH)_2$ entspricht dem Radikal Xylylen; die Orthoform heißt auch Phthalylalkohol.

Bei unges. Verb. (S. 499) kann, wie bei Derivaten aliph. unges. K.W. die Benennung oft Zweifel veranlassen, aber auch hier bedeutet der Name des Substit. vor dem Namen des betr. unges. K.W. dessen Substitution, hinter dem Namen aber dessen Addition, z. B. Dibromphenyläthylen $C_6H_3Br_2^{\ominus}CH=CH_2$, Phenyläthylendibromid $C_6H_5^{\ominus}CHBr^{\ominus}CH_2Br$, Phenyldibromäthylen aber $C_6H_5^{\ominus}CH^{\ominus}CBr_2$ u. $C_6H_5^{\ominus}CBr^{\ominus}CHBr$; da Benennungen der Isomeren am Benzolkern durch o-, m-, p- usw., an der aliph. Seitenkette durch α -, β -, γ - usw. erfolgen, so ergibt sich bei Anwesenheit dieser Buchstaben die Art der Substitution; daher ist z. B. α - β -Phenyldibromäthylen $C_6H_5^{\ominus}CBr^{\ominus}CHBr$ (S. 373), α -Toluyaldehyd $C_6H_5^{\ominus}CH_2^{\ominus}CHO$, o-, m-, p-Toluyaldehyd $C_6H_4(CH_3)(CHO)$.

Säureradikale führen verwirrend oft die gleichen Namen wie K.W.-Radikale, z. B. heißt $C_6H_5^{\ominus}CH_2^{\ominus}CO$ Toluy- oder Toly- wie $C_6H_4^{\ominus}CH_3$, $C_6H_3(CH_3)_2^{\ominus}CO$ Xylyl wie $C_6H_4(CH_3)^{\ominus}CH_2^{\ominus}$ usw. (S. 500), weshalb man zykl. Säureradikale klarer durch die Endsilbe -oyl am Wortstamm der betr. Säure benennt, also Toly- statt Toluy-, Xylyl statt Xylyl; bei mehrwert. Säuren enden die entspr. Radikale ebenso, also heißt (z. B. bei der Phthalsäure $HOOC^{\ominus}C_6H_5^{\ominus}COOH$) $\ominus OC^{\ominus}C_6H_4^{\ominus}CO^{\ominus}$ Phthaloyl statt Phthalyl, $HO^{\ominus}OC^{\ominus}C_6H_4^{\ominus}CO^{\ominus}$, Hemiphthaloyl.

Einteilung.

Zuerst werden die isozykl. Verb. mit einem Benzolring besprochen, u. zwar die homologen, in den aliph. Seitenketten ges. K.W. u. deren Derivate mit Halogenen u. Säureradikalen; dann folgen die K.W. mit HO-Gruppen als Substituenten u. deren Derivate, z. B. im Anschluß an die Alkohole u. Phenolalkohole deren Aldehyde, Säuren, Ketone.

Hierauf folgen die homologen, in den aliph. Seitenketten unges. K.W. u. deren Derivate u. schließlich die aus mehreren Benzolringen bestehenden K.W. nebst ihren Derivaten, je nach der gegenseitigen Bindung der Benzolringe durch Atome, Atomkomplexe oder durch Kondensation in Gruppen eingeteilt.

Die Additionsprodukte (die alizykl. Verb.) werden den entspr. zykl. Verb. angereiht, nur die isohydrozykl. K.W. u. deren wichtigsten Derivate, die Verb. der Terpen- u. Cholestangruppe, werden besonders betrachtet.

Am Schlusse werden die Derivate der isozykl. u. isohydrozykl. K.W. mit Metallen u. mit drei- u. höherwert. Metalloiden als Substit. besprochen.

Isozykl. Kohlenwasserstoffe.

Allgemeine Formel C_nH_{2n-6} .

Benzol	C_6H_6
Methylbenzol (Toluol)	C_7H_8 oder $C_6H_5(CH_3)$
Dimethylbenzole (Xylole)	C_8H_{10} oder $C_6H_4(CH_3)_2$
Äthylbenzol	C_8H_{10} oder $C_6H_5(C_2H_5)$
Trimethylbenzole	C_9H_{12} oder $C_6H_3(CH_3)_3$
(Mesitylen, Pseudocumol, Hemimellithol)	
Propylbenzol	C_9H_{12} oder $C_6H_5(C_3H_7)$
Tetramethylbenzole	$C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_2(CH_3)_4$
(Durolo, Isodurolo, Prehnitol)	
Butylbenzol	$C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_5(C_4H_9)$
Methylpropylbenzole (Cymole)	$C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$
Methylisopropylbenzole	$C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_4(CH_3)CH(CH_3)_2$

Vork. Namentlich Benzol, Toluol, Xylole, Trimethylbenzole im Steinkohlenteer, einige auch im indischen Petroleum.

Benennung s. S. 500; ihre Trivialnamen enden, außer Mesitylen, irreführend, wie Phenole u. Alkohole, auf -ol.

Eigensch. Tetra-, Penta- u. Hexaalkylbenzole bilden Krist., die übrigen unzersetzt flüchtige, in W. unl., in Wg. u. Ä. lösl. Flüss. von eigenartigem Geruch, mit rauchender Flamme brennend.

Da die Homologen des Benzols aus diesem durch Eintritt von Alkylen entstehen, so besitzen sie sowohl die Eigensch. aliph., als auch zykl. Verb.

Während H_2SO_4 oder HNO_3 nur H-Atome am Benzolring unter Bild. von Sulfonsäure- oder Nitroderivaten substituieren (S. 507), können Halogenatome entweder unter Bild. alizykl. Verb. sich addieren oder H-Atome am Benzolring oder in der Seitenkette oder in beiden substituieren (S. 506).

Werden ihre Dämpfe mit H über Nickelpulver geleitet, so entstehen die entspr. zykl. Hydroderivate mit einfacher Bindung der C-Atome, z. B. aus Benzol, C_6H_6 , das Hexahydrobenzol, $C_6H_6(H)_6$ (S. 494).

Schwache Reduktionsmittel wirken nicht auf sie ein, starke (z. B. $Na + C_2H_5OH$) lösen die Doppelbindungen teilweise oder ganz u. es entstehen hydrozykl. Verb. (S. 494).

Isomerien. Dieselben sind Ortsisomerien, als o-, m-, p-Isomerien usw. unterschieden (S. 497), oder Seitenkettendisomerien, nach den die Seitenkette bildenden Radikalen, bzw. deren Derivaten benannt (s. oben S. 373).

Die Zahl der Isomeren nimmt mit der Zahl der C-Atome in der Seitenkette sehr rasch zu; z. B. sind von $C_{10}H_{14}$ bereits 22 Isomere möglich, die sich von $C_6H_2(CH_3)_4$, $C_6H_3(C_2H_5)(CH_3)_2$, $C_6H_4(C_2H_5)_2$, $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$, $C_6H_5(C_4H_9)$ ableiten.

Trotzdem sich Seitenkettendisomerien sehr ähnlich verhalten, lassen sie sich durch Oxydation leicht unterscheiden, indem hierbei der Benzolkern unverändert bleibt, jede einzelne aliph. Seitenkette aber, unabhängig von der Anzahl ihrer C-Atome, in je eine Carboxylgruppe übergeht, während freie aliph. K.W. gegen Oxydation sehr beständig sind; ähnlich verhalten sich Verb., welche kondens. Atomringe enthalten.

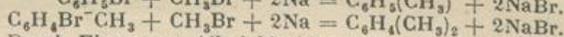
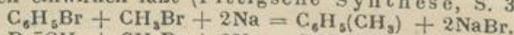
Man kann also die Benzolcarbonsäuren statt durch Oxydation der entspr. (oft nicht bekannten) Alkohole direkt aus den entspr. zykl. K.W., bzw. aus deren kondens. Verb., durch Oxydation

mit verd. HNO_3 , Chromsäure usw. darstellen (aber nicht mit konz. HNO_3 , s. S. 495). Bei kond. Verb. (S. 331₁₄) wird dabei der eine C-Ring oxydiert.

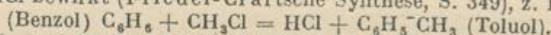
Methylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, Äthylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$, Amylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_{11}$, Phenyläthylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_3$ usw., geben alle Benzolmonocarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ (Benzoessäure, S. 505).

Dimethylbenzole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, Diäthylbenzole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Methylpropylbenzole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$ usw. geben alle zuerst Alkylmonocarbonsäuren, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{COOH})$ u. dann Benzoldicarbonsäuren, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (Phthalsäuren, S. 505).

Bild. 1. Indem man Natrium auf ein Gemenge von Brombenzolen u. Alkylbromiden einwirken läßt (Fittigsche Synthese, S. 376), z. B.



2. Durch Einw. von Alkylchloriden auf isokarbozykl. K.W. bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid, welches als Katalysator Abspaltung von HCl bewirkt (Friedel-Craftsche Synthese, S. 349), z. B.



3. Aus den Diazoverb. (s. diese) durch Erhitzen mit einwert. Alkoholen.

4. Durch trockne Dest. der entspr. zykl. Säuren mit CaO, KOH usw. (S. 376₁₁), z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-COOH} + \text{CaO} = \text{CaCO}_3 + \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (Toluol).

5. Durch trockene Dest. vieler, nicht flüchtiger C-Verb., z. B. aus Holz, Harz, bituminösen Schiefeln, Steinkohlen (s. S. 353), auch beim Durchleiten der Dämpfe vieler flüchtiger aliph. Verb. durch glühende Röhren (S. 499).

Darst. Aus dem gew. Steinkohlenteer (S. 353), welcher über 40 iso- u. heterozykl. Verb. u. geringe Mengen aliph. Verb. enthält (Äthylalkohol, Aceton u. K.W. der Äthan-, Äthylen- u. Acetylenreihe).

Von den zykl. Verb. bilden die K.W. den Hauptbestandteil, Phenole den zweitgrößten Bestandteil; stickstoffhaltige Verb., z. B. Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$, finden sich in so geringer Menge, daß sich deren Trennung nicht lohnt.

Die Trennung der Teerbestandteile erfolgt durch frakt. Dest., wobei folgende 5 Produkte u. als Rückstand Teerasphalt erhalten werden (S. 353).

a) Vorlauf (Rohbenzol, Solventnaphtha) spez. Gew. 0,9–0,95, bis 170° destillierend, enthält namentlich Benzol sowie Pyridine.

b) Leichtöl, spez. Gew. 0,99–1,0, von 170°–220° destillierend, besteht hauptsächlich aus Toluol, Xylole, Trimethylbenzolen, Phenol (20 Proz.), Naphthalin (30 Proz.), ferner aus Pyridinen u. Thiophen.

c) Mittelöl (Carbolöl), spez. Gew. 1,01–1,03, von 220°–250° destillierend, enthält namentlich Kresole (40 Proz.), u. Naphthalin (40 Proz.).

d) Schweröl (Grünöl, fälschlich Kreosotöl, S. 353), spez. Gew. 1,04 bis 1,05, von 250° bis 280° destillierend, enthält Kresole (20 Proz.), Naphthalin (40 Proz.), Xylenole, Pyridin- u. Chinolinbasen usw. aber kein Kreosot.

e) Anthracenöl, spez. Gew. 1,08–1,09, über 280° siedend, enthält namentlich zykl. K.W., ferner Phenole (3 Proz.), Anthracen (3 Proz.) u. dessen Homologe, sowie Fluoranthen, Acenaphten, Carbazol usw.; es dient auch als Carbolineum zu konservierenden Anstrichen u. gemengt mit Harzseife als Kreolin zur Desinfektion (s. Kresole).

Benzol, C_6H_6 , Benzen, Cyclohexatrien (Benenn. s. S. 374).

Vork. u. Bild. Aus den meisten org. Stoffen bei hoher Temp., daher im gew. Steinkohlenteer u. in geringer Menge im Leuchtgas enthalten. Es entsteht beim Leiten von Acetylen, C_2H_2 , durch glühende Röhren, sowie bei der Dest. aller Benzolcarbonsäuren mit CaO, z. B. aus Benzoessäure: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} + \text{Ca(OH)}_2 = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CaCO}_3$ (s. oben 4).

Darst. Durch frakt. Dest. oder Abkühlen aus dem Vorlauf des Steinkohlenteers (dem Rohbenzol), daher auch Teer- oder Steinkohlenbenzin genannt, im Gegensatz zum Petroleumbenzin (S. 377).

Eigensch. Bei 80° sied., lichtbrechende Flüss., charakt. riechend, bei 5° krist., leicht entzündlich, unl. in W., lösl. in Wg. u. Ä.

Es löst Harze, Fette, Schwefel, Jod, Phosphor u. ist schwer oxydierbar

wobei Ameisen- u. Oxalsäure entsteht; Mischungen mit Luft explodieren beim Entzünden u. dienen zum Betrieb von Motoren (s. Benzin S. 376).

Halogene lösen sich im Benzol, worauf Cl u. Br langsam Additionsverb. bilden; Substitutionsverb. entstehen bei Gegenwart von Katalysatoren (S. 506).

Rauchende H_2SO_4 gibt je nach ihrer Temp. Benzolmono-, di- oder trisulfonsäure, $C_6H_5(SO_3H)$, $C_6H_4(SO_3H)_2$, $C_6H_3(SO_3H)_3$, welche zerfließliche Krist. bilden (s. „Sulfonsäuren“ S. 509).

HNO_3 bildet je nach Konz. u. Temp. Mono-, Di-, Trinitrobenzol (S. 509).

Toluol, C_6H_5 oder $C_6H_5-CH_3$, Methylbenzol, entsteht neben Benzol usw. bei der trockenen Dest. gewisser Harze, namentlich des Tolubalsams, ferner des Holzes u. der Steinkohlen u. wird aus dem Steinkohlenteerleichtöl durch frakt. Dest. als eine bei 110° sied. Flüss. gewonnen, die oxydiert Benzoesäure, C_6H_5-COOH , gibt, S. 503).

Xylole, C_8H_{10} oder $C_6H_4(CH_3)_2$, Dimethylbenzole, sind wie von allen Disubstitutionsprodukten (S. 497), drei Isomere, o-, m- u. p-Xylol bekannt; man erhält dieselben aus dem Steinkohlenteerleichtöl durch frakt. Dest. als ein bei 140° sied. Gemenge, welches wegen der naheliegenden Siedepunkte der drei Xylole durch Dest. nicht trennbar ist, hingegen durch Überführung in Sulfonsäuren, aus denen die Xylole wieder nach S. 508,1 abgespalten werden; oxydiert geben sie die entspr. Toluolcarbonsäuren, $C_6H_4(CH_3)(COOH)$ u. dann Phthalsäuren, $C_6H_4(COOH)_2$. S. 503.

Äthylbenzol, C_8H_{10} oder $C_6H_5-CH_2-CH_3$, bei 134° sied., synthetisch erhalten, gibt oxydiert Benzoesäure, C_6H_5-COOH (S. 503).

Mesitylen, C_9H_{10} , 1, 3, 5-Trimethylbenzol, entsteht wenn man Aceton mit H_2SO_4 erhitzt, woraus sich sein Aufbau ergibt (S. 346).

Es ist eine eigentümlich riechende, bei 163° sied. Flüss., welche durch sukzessive Oxydation mit verd. HNO_3 drei krist. Säuren liefert, nämlich

Mesitylensäure, $C_9H_6(CH_3)_3(COOH)$, isomer den Xylylsäuren,

Uvitinsäure, $C_9H_6(CH_3)(COOH)_2$, isomer der Methylphthalsäure,

Trimesinsäure, $C_9H_6(COOH)_3$, isomer der Trimellithsäure.

Pseudocumol C_9H_{10} , 1, 2, 4-Trimethylbenzol, bei 169° sied., gibt oxydiert zuerst zwei krist. isomere Säuren, die

Xylylsäuren, $C_9H_6(CH_3)_2(COOH)$, weiter oxydiert die krist.

Xylidinsäure, $C_9H_6(CH_3)(COOH)_2$; die letztere wird zu krist.

Trimellithsäure, $C_9H_6(COOH)_3$, 1, 2, 4-Benzoltricarbonsäure, oxydiert.

Hemimellithol C_9H_{10} , ($CH_3 = 1, 2, 3$), bei 175° sied., gibt oxydiert

Hemellitylsäure, $C_9H_6(CH_3)_2(COOH)$, bei 144° schm. u. schließlich

Hemimellithsäure, $C_9H_6(COOH)_3$, 1, 2, 3-Benzoltricarbonsäure.

Isopropylbenzol, C_9H_{10} , $CH(CH_3)_2$, Cumol, bei 153° sied., u.

Propylbenzol, C_9H_{10} , $-CH_2-CH_2-CH_3$, bei 157° sied., werden synth. erhalten, u. geben oxydiert Benzoesäure, C_6H_5-COOH (S. 503).

Tetramethylbenzole, $C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_2(CH_3)_4$ (S. 503) wurden synth. erhalt.

Durol ($CH_3 = 1, 2, 4, 5$), riecht kampherähnlich, schmilzt bei 79° .

Isodurolo ($CH_3 = 1, 2, 3, 5$) siedet bei 195° .

Prehnitol ($CH_3 = 1, 2, 3, 4$) siedet bei 204° . Diese Verb. geben bei der

Oxydation Säuren mit 1, 2, 3 u. schließlich 4 Carboxylgruppen; letztere Benzoltetracarbonsäuren, $C_6H_2(COOH)_4$ heißen Pyromellithsäure (aus Durol), Mellophansäure (aus Isodurolo) u. Prehnitsäure (aus Prehnitol), alle über 230° schm.

Propylmethylbenzole, $C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ u. Isopropylmethylbenzole, $C_9H_4(CH_3)CH(CH_3)_2$, geben oxydiert Phthalsäuren (S. 503).

Isopropyl-p-methylbenzol, $C_9H_4(CH_3)CH(CH_3)_2$, Cymol, ist die Stammverb. der Terpene, findet sich im äth. Öle des Thymians u. Römischen Kümmels, u. entsteht durch Einw. von J auf die Terpene, $C_{10}H_{16}$, oder Dest. von Campher, $C_{10}H_{16}O$, mit P_2O_5 ; es siedet bei 175° , gibt oxydiert p-Toluylcarbonsäure, $C_6H_4(CH_3)(COOH)$ u. dann p-Phthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$.

Pentamethylbenzol, $C_{11}H_{16}$ oder $C_6H(CH_3)_5$, synth. erhalten, ist wie $C_6H_2(CH_3)_4$ nur in einer Konstitution möglich (S. 497), gibt oxydiert krist.

Benzolpentacarbonsäure, $C_6H(COOH)_5$, als Endprodukt.

Methylbutylbenzole, $C_{11}H_{16}$ oder $C_6H_4(CH_3)(C_4H_9)$, Butyltoluole, alle drei synth. erhalten, geben oxydiert die entspr. drei Phthalsäuren (S. 504).
Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$, Mellithen, gibt oxydiert als Endprodukt Mellithsäure, $C_6(COOH)_6$, Honigsteinsäure, s. S. 503.

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit Halogenatomen als Substituenten.

Bei Einw. von Halogenen auf zykl. K.W. tauschen diese (außer Benzol, s. unten) ihre H-Atome gegen Halogenatome aus u. zwar kann man diesen Austausch beliebig an der Seitenkette oder am Benzolring vornehmen; auch in allen Derivaten zykl. K.W., also in deren Phenolen, Alkoholen, Äthern, Estern, Säuren, Aminen usw. können Halogenatome H-Atome ersetzen oder sich addieren, oft aber nur auf indirektem Wege; diese Halogenderivate werden bei den betr. Verb. betrachtet.

Halogenatome der aliph. Seitenkette verhalten sich wie die aliph. Verb. (s. S. 378), sind also leicht austauschbar, während Halogenatome am Benzolring nur durch Na, Mg oder nasz. H abgespalten werden (S. 495).

Letztere sind nur bei Gegenwart von NO_2 -Gruppen oder Magnesiumatomen in der Mol. austauschbar, ferner bei Gegenwart von Cuprocyanid als Katalysator, so daß sie zu Synthesen wenig verwendet werden, im Gegensatz zu den reaktionsfähigen zykl. Sulfonsäurederivaten (S. 507).

Benennung der Isomeren, z. B. $C_6H_4ClCH_3$ u. $C_6H_5CH_2Cl$, s. S. 501. Sie bilden farblose, destillierbare Flüss. oder Krist., unl. in W., lösl. in Wg. u. Ä.; die kernsubstituierten riechen meist aromatisch, die in der Seitenkette substituierten riechen stechend u. reizen Augen u. Nase heftig; erstere geben oxydiert zykl. Halogensäuren, letztere halogenfreie zykl. Säuren.

Additionsverb. der Benzolhomologen erhält man indirekt durch Substit. der H-Atome in den H-Additionsverb. (hydroisozykl. Verb.) der entspr. K.W., z. B. $C_6H_5(CH_3)H_6 + 12Cl = C_6H_5(CH_3)Cl_6 + 6HCl$.

Substitutionsverb. der Benzolhomologen am Benzolring entstehen bei Einw. der Halogene im Dunkeln oder bei Gegenwart von Katalysatoren, z. B. von $FeCl_3$, $AlCl_3$ (s. unten Benzol), Substit. in der Seitenkette erfolgt bei Einw. der Halogene im Sonnenlicht oder bei Siedetemp.

Läßt man Phosphorhalide auf Verb. mit O-Atomen am Benzolring einwirken, so erfolgt Substit. am Benzolkern, z. B. $3C_6H_4(CH_3)OH + PJ_3 = H_3PO_3 + 3C_6H_4(CH_3)J$, u. dementspr. bei Verb. mit O-Atomen an der Seitenkette an dieser, z. B. $3C_6H_5CH_2OH + PCl_3 = H_3PO_3 + 3C_6H_5CH_2Cl$.

Kernsubstit. Verb. erhält man auch durch Abspaltung von $\overline{N}=\overline{N}$ aus den Diazoverb. (s. unten Jodverb. d. K.W.), in der Seitenkette subst. Verb. nach allen zur Darst. aliph. Halogenverb. üblichen Methoden (S. 378).

Benzol selbst gibt unabhängig von Temp. u. Sonnenlicht (s. unten) stets Additionsprodukte, z. B. $C_6H_6Cl_2$, $C_6H_6Cl_4$, $C_6H_6Cl_6$; diese alizykl. Verb. spalten leicht HCl ab u. geben so Substitutionsverb. des Benzols z. B. $C_6H_6Cl_6 = 3HCl + C_6H_3Cl_3$; außerdem entstehen letztere bei Einw. von Halogenen auf Benzol bei Gegenwart eines Katalysators, z. B. von $FeCl_3$ (bzw. von Eisenpulver, welches dann mit dem Halogen Eisenhalid bildet).

Jodverb. der K.W. werden bei gleichzeitiger Bild. von HJ nur erhalten wenn man diesen durch Zusatz best. Verb. bindet oder zerstört, da er entstandene Jodide wieder reduzieren würde (s. S. 351); man gewinnt daher kernsubst. Jodide meist aus Diazosalzen mit entspr. Halogensäuren oder Cuprihaliden, z. B. $(C_6H_6)(HSO_4)\overline{N}=\overline{N} + HJ = C_6H_5J + N_2 + H_2SO_4$, in der

Seitenkette substit. Jodide aus den betr. Phenylalkoholen mit HJ, z. B.
 $C_6H_5-CH_2-OH + HJ = C_6H_5-CH_2J + HOH.$

Chlorbenzole. Monochlorbenzol, C_6H_5Cl , Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$, Trichlorbenzol, $C_6H_3Cl_3$ usw. sind flüssig, Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , ist krist. u. ebenso die Brom- u. Jodderivate mit 3 u. mehr Halogenatomen. Die Lös. von Dichlorbenzol u. Seife in W. findet med. Anw. als Lysoclor.

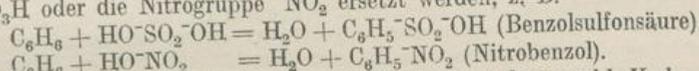
Chlortoluole, $C_6H_4Cl(CH_3)$, sind aromatisch riechende Flüss.
Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$, sowie das Bromid u. Jodid bilden stechend riechende Flüss. u. sind Halogenester des Benzylalkohols, $C_6H_5-CH_2OH$.

Benzylenchlorid, $C_6H_5-CHCl_2$, Benzalchlorid, siedet bei 203° .
Benzylenylchlorid, $C_6H_5-CCl_2$, Benzotrichlorid, siedet bei 214° .

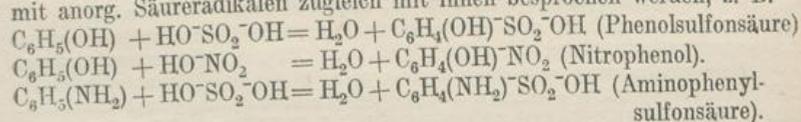
Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit anorg. Säureradikalen als Substituenten.

Wie in anorg. Säuren die HO-Gruppen durch Atome u. anorg. Atomgruppen ersetzbar sind (S. 151), so auch durch K.W.-Radikale; in diesen Derivaten sind, wie in aliph., die Säurereste nicht als Ionen abspaltbar, also nicht durch die für sie gebräuchlichen Reagenzien nachweisbar.

Von diesen Säurederivaten sind die Sulfonsäureverb. mit dem einwert. Radikal $-SO_2-OH$ der Schwefelsäure u. die Nitroverb. mit dem einwert. Radikal $-NO_2$ der Salpetersäure am Benzolring von Bedeutung, weil sie, an Stelle der wenig geeigneten zykl. Halogenderivate, als Ausgang zur Darst. anderer zykl. Verb. dienen u. im Gegensatz zu den entspr. aliph. Verb. leicht durch direkte Einw. von konz. $HO-SO_2-OH$ (sog. Sulfurieren oder Sulfonieren), bzw. von konz. $HO-NO_2$ (sog. Nitrieren) erhaltbar sind, wobei höchstens drei H-Atome des Benzolrings durch die Sulfonsäuregruppe $-SO_3H$ oder die Nitrogruppe $-NO_2$ ersetzt werden, z. B.



Ebenso verhalten sich die kondens. K.W. u. die anderen zykl. Verb., auch die Phenole (nicht aber die Alkohole, die verharzen), deren Derivate mit anorg. Säureradikalen zugleich mit ihnen besprochen werden, z. B.



Die isomeren Verb., d. h. solche mit Sulfonsäure- u. Nitrogruppen in der aliph. Seitenkette, z. B. Benzylsulfonsäure $C_6H_5-CH_2-SO_2-OH$, isomer $C_6H_4(SO_2-OH)(CH_3)$, oder Nitromethylbenzol (Nitrobenzyl) $C_6H_5-CH_2-NO_2$, isomer $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$, werden wie die entspr. aliph. Derivate erhalten.

Während bei Sulfonsäure- u. Nitroverb. jedes der S- bzw. N-Atome direkt an ein C-Atom gekettet ist, wird deren Bindung bei den isomeren Estern der schwefligen- u. salpetrigen Säure durch ein O-Atom vermittelt, auch sind sie nicht wie Letztere verseifbar, also keine Ester.

Die Sulfonsäuregruppe ist gegen andere Gruppen leicht austauschbar, auch sind Sulfonsäuren von Bedeutung zur Darst. leichtl. Verb. von an sich in W. unl. org. Farbstoffen, sowie zur Trennung von solchen Isomeren, welche mit Sulfonsäuren Verb. von versch. Eigensch. bilden.

Die Nitrogruppe ist sehr fest gebunden, wird aber durch zugleich

am Benzolring vorhandene Halogenatome leicht austauschbar; Nitroverb. gehen leicht in Aminoverb. über, z. B. $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$, u. diese Aminobasen (Aniline) sind die Ausgangsstoffe zur Darst. der meisten org. Farbstoffe, welche daher unrichtig auch Anilinfarben heißen.

Mononitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, riecht wie Bittermandelöl u. dient als billiges Parfüm (Mirbanöl oder künstl. Bittermandelöl), sowie zur Darst. des Anilins, $C_6H_5NH_2$, für org. Farbstoffe.

Sulfinsäuren mit dem Radikal SO^-OH (s. S. 384), z. B. Benzolsulfinsäure $C_6H_5\text{SO}^-\text{OH}$, bilden Ester, die mit den Sulfonen (S. 384) isomer sind, z. B. ist Benzolsulfinsäuremethylester $C_6H_5\text{SO}^-\text{OCH}_3$ isomer dem Phenylmethylsulfon $C_6H_5\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3$, in dem beide K.W.-Radikale an das S^-Atom gebunden sind.

Nitrosoverb. mit dem Radikal NO^- leiten sich von der Salpetrigensäure HO^-NO ab, z. B. Nitrosobenzol C_6H_5NO ; dieselben sind isomer den Hyponitriten, z. B. C_6H_5ON (S. 383).

Auch von anderen Säureradikalen sind Verb. bekannt, von denen die der Arsensäure $\text{HO}^-\text{AsO}^-(\text{OH})_2$ u. Antimonsäure, $\text{HO}^-\text{SbO}^-(\text{OH})_2$, med. Anw. finden, z. B.

p-Aminophenylarsinsaures Natrium, Atoxyl, $H_2N^+C_6H_4AsO(\text{OH})(\text{ONa})$, *Natrium arsenilicum; ferner sein Acetylderivat (Arsacetin), sowie arsanilsaures Chinin, Quecksilber u. Silber (Argatoxyl).

Acetylaminophenylstibinsrs. Natrium, $\text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH}^+C_6H_4\text{SbO}(\text{OH})(\text{ONa})$, als Stibenyl, ersetzt das Auslandsprodukt Margol oder „Präparat 102“.

1. Sulfonsäurederivate.

Sie krist. schwer, sind nicht unzersetzt flüchtig (s. unten), meist leichtl. in W., Wg., Ä., entsprechen in vielen Eigensch. den aliph. Sulfonsäuren, u. bilden Salze u. Ester; sie können auch durch Einw. von Chlorsulfonsäure $\text{HO}^-\text{SO}_2\text{Cl}$ auf zykl. Verb. erhalten werden, wenn direkte Einw. von $\text{HO}^-\text{SO}_2\text{OH}$ versagt. Ihre Trennung von überschüssiger H_2SO_4 erfolgt wie bei den Alkylschwefelsäuren (S. 392) oder durch Sättigen ihrer Lös. mit NaCl u. Zerlegung ihressich dabei abscheidenden Natriumsalzes mit einer berechneten Menge H_2SO_4 .

Wie in anderen Säuren ist nicht nur ihr H-Atom, sondern auch ihre HO-Gruppe durch Atome usw. ersetzbar, z. B.

$C_6H_5\text{SO}_2\text{CH}_3$ Phenylmethylsulfon, $C_6H_5\text{SO}_2\text{Cl}$ Phenylsulfonchlorid.

In den Benzolring der Sulfonsäuren können Halogene, Nitrogruppen, Aminogruppen usw. eintreten, z. B. $C_6H_3Cl_2\text{SO}_2\text{OH}$ Dichlorbenzolsulfonsäure.

Beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden bilden sie Phenole, z. B.

$C_6H_5\text{SO}_2\text{OK} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_3 + C_6H_5\text{OH}$, mit Kaliumcyanid destilliert

Nitrile, z. B. $C_6H_5\text{SO}_2\text{OH} + \text{KCN} = \text{K}_2\text{SO}_3 + C_6H_5\text{CN}$, mit Phosphorpen-

tachlorid Sulfochloride, z. B. $C_6H_5\text{SO}_2\text{OH} + \text{PCl}_5 = \text{POCl}_3 + C_6H_5\text{SO}_2\text{Cl}$ (s. ob.).

Reduktionsmittel wirken nur auf Chlorsulfonsäuren ein, unter Bild. von

Sulfinsäuren (s. oben) u. dann von Mercaptanen (S. 400), z. B. $C_6H_5\text{SO}_2\text{Cl} + \text{H}_2$

$= C_6H_5\text{SO}^-\text{OH} + \text{HCl}$; $C_6H_5\text{SO}^-\text{OH} + 2\text{H}_2 = C_6H_5\text{SH} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Beweis,

daß das S-Atom an ein C-Atom des Benzolrings gebunden ist).

Hohe Temp. (trockne Dest., überhitzter Wasserdampf usw.) spaltet aus

Sulfonsäuren die entspr. K.W. ab, z. B. $C_6H_5(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} =$

$C_6H_4(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Toluolsulfonsäuren, $C_6H_4(\text{CH}_3)(\text{SO}_3\text{H})$, sind isomer der

Benzylsulfonsäure, $C_6H_5\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, welche aus Benzylchlorid mit

Kaliumsulfid entsteht u. krist. Massen bildet.

Toluolnatriumsulfonchloramid, $C_6H_4(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{N}(\text{Cl})(\text{Na})$, findet

als Chloramin, Tolamin med. Anw.

2. Nitroderivate.

Sie sind neutrale gelbe Flüss. oder gelbe u. rote Krist., mit Wasserdämpfen flüchtig, unl. in W., lösl. in Wg. u. Ä.

Bei Reduktion in saurer Lös. gehen die NO₂-Gruppen in NH₂-Gruppen über (Darst. zykl. Amine, s. diese), in alkalischer Lös. entstehen als Zwischenprodukte, die Azoxy-, Azo- u. Hydrazoverb., in neutraler Lös. die Nitroso-, bzw. Hydroxylaminverb. (s. diese); durch teilweise Reduktion entstehen Nitroamine, z. B. Nitroanilin C₆H₄(NO₂)(NH₂).

Nitrobenzol, C₆H₅NO₂, entsteht durch Eintragen von Benzol in kalte, rauchende HNO₃; fügt man nun zur entstandenen Lös. W., so fällt es als gelbliche, giftige Flüss. aus, die durch Dest. mit Wasserdampf gereinigt wird; es siedet bei 209°, krist. bei 4° (s. ferner S. 508).

Dinitrobenzole, C₆H₄(NO₂)₂, entstehen bei andauernder Nitrierung von Benzol, namentlich als m-Verb., wie die o- u. p-Verb. farblose Krist. bildend.

Trinitrotoluole, C₆H₂(NO₂)₃(CH₃) sind Sprengstoffe (Trotyl, Plastrotyl).

Trinitrobutyltoluol, C₆H(NO₂)₃(C₄H₉)(CH₃), mit tert. Butylgruppe, findet als künstlicher Moschus (Tonkinol) in der Parfümerie Anw.; echter Moschus enthält als Riechstoff Muscon, C₁₃H₂₂O, ein Keton unbekannter Struktur.

Phenylnitromethan, C₆H₅CH₂NO₂, aus Benzylchlorid mit Silbernitrit entstehend, ist flüssig u. geht leicht über in tautomere, feste Benzalnitronsäure C₆H₅CH=NO·OH (S. 383).

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit HO-Gruppen am Benzolring als Substituenten u. deren Derivate.

1. Allgemeines über Phenole.

Benennung u. Vork. Am Benzolring durch HO-Gruppen substit. K.W. heißen Phenole u. haben die Struktur der tert. Alkohole, von denen sie sich durch ihre säureähnlichen Eigensch. unterscheiden.

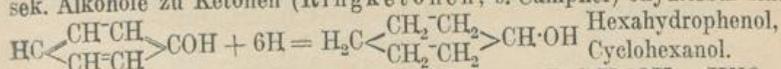
Die homologen Phenole werden als durch K.W.-Radikale substituierte einfache Phenole benannt, z. B. Methylphenol C₆H₄(CH₃)(OH), Äthyl-diphenol C₆H₃(C₂H₅)(OH)₂, oder als Oxyderivate zykl. K.W., z. B. Dimethyldioxybenzol, C₆H₂(CH₃)₂(OH)₂.

Einige finden sich in Pflanzen u. Tieren frei oder als Äther.

Isomeren. Die Zahl der möglichen Isomeren u. deren Benennung ist die der anderen zykl. Derivate mit gleichvielen Substituenten (S. 497).

Vom Phenol C₆H₅OH sind 44 Orts- u. Seitenkettenisomere möglich, nämlich drei Tetramethylphenole, C₆H(CH₃)₄(OH), fünfzehn Dimethyläthylphenole, C₆H₂(CH₃)₂(C₂H₅)(OH), sechs Diäthylphenole, C₆H₃(C₂H₅)₂(OH), zehn Methylpropylphenole, C₆H₃(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)(OH) u. zehn Methylisopropylphenole, C₆H₃(CH₃)(CH₂CH(CH₃))(OH).

Eigensch. Sie sind flüss. oder krist. Stoffe, meist charakt. riechend u. unzersetzt destillierend, in W. teils schwer, teils leichtl., meistens leichtl. in Wg. u. Ä. Mit nasz. H (nebst feinverteiltem Nickel als Katalysator) geben sie teilweise oder ganz gesätt. sekund. Ringalkohole, welche wie aliph. sek. Alkohole zu Ketonen (Ringketonen, s. Campher) oxydierbar sind.



Mit H₂SO₄ oder HNO₃ entstehen nicht Ester, z. B. C₆H₅OH + HNO₃ = C₆H₅NO₃ + H₂O, sondern Phenolsulfonsäuren oder Nitrophenole (S. 507).

Als tert. Alkohole sind sie nicht zu entspr. Aldehyden u. Säuren oxydierbar; Halogene u. HNO₃ substituieren, andere Oxydationsmittel (KMnO₄, CrO₃ usw.) führen sie in aliph. Verb. über (S. 499,2), bzw. in Chinone (S. 515).

Sind aliph. Seitenketten vorhanden, so werden diese, wie in zykl. K.W. in COOH-Gruppen übergeführt, so daß Oxycarbonsäuren entstehen; jedoch erfolgt dies nur durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden, während CrO₃ meist nicht oxydiert u. KMnO₄ sie zerstört (s. Kresole).

Durch Dest. mit Zinkstaub werden sie zu entspr. K.W. reduziert, z. B. $C_6H_5^-OH + Zn = ZnO + C_6H_6$.

Sie geben mit Metalloxyden leicht salzartige Verb. die Phenolate (S. 509), z. B. löst sich Phenol in Alkalilauge zu Alkaliphenolat, $C_6H_5^-ONa$, Merkurioxyd löst sich in Phenol zu Merkuriphenolat $(C_6H_5^-O)_2Hg$.

Tritt in den Benzolring neben HO-Gruppen noch Halogen oder NO_2 ein, so entstehen Verb., die sich ganz wie Säuren verhalten.

Die H-Atome der HO-Gruppen sind durch Alkyle oder Aryle ersetzbar, wodurch einfache oder gemischte Phenoläther entstehen, z. B. Phenyläther $C_6H_5^-OC_6H_5$, Phenyläthyläther $C_6H_5^-OC_2H_5$ (Darst. S. 512).

Anhydride aus einer Mol. eines mehrwert. Phenols entstehend, z. B. $C_6H_4(OH)_2 = H_2O + C_6H_4^-O$, sind unbekannt (S. 494), aus zwei Mol. entstehende, z. B. $2C_6H_4(OH)_2 = H_2O + C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_4$ sind heterozykl. Verb., ähnlich dem Benzopyron konstituiert.

Die H-Atome der HO-Gruppe sind auch durch Acyle ersetzbar, wodurch Phenolester entstehen, z. B. Phenylacetat oder Acetylphenol $C_6H_5^-OOCCH_3$ (s. auch Salicylsäure).

Halogenwasserstoffsäuren wirken auf Phenole nicht ein, hingegen tauschen diese beim Behandeln mit Phosphorhaliden ihre HO-Gruppen gegen Halogene aus, z. B. $3C_6H_5^-OH + PCl_3 = H_3PO_3 + 3C_6H_5Cl$; bei direkter Einw. von Halogenen werden nur H-Atome des Benzolrings ganz oder teilweise substituiert, z. B. $C_6H_5^-OH + 2Cl = C_6H_4Cl^-OH + HCl$.

Mit Diazoverb. geben Phenole, unter Umlagerung der Gruppe $=N=N$ in $-N=N-$ (S. 495), die als Farbstoffe dienenden Oxyazoverb.

Mit konz. H_2SO_4 , welche salpetrige Säure enthält, geben Phenole intensive Färbungen (Liebermannsche Reaktion), die mit Alkalilauge blau werden (Bild. von Indophenolen). Mit Ferrichlorid geben sie blaue, grüne oder violette Färbungen, solange der H der OH-Gruppe nicht substituiert ist.

Darst. 1. Durch frakt. Dest. von Holz- u. Steinkohlenteer (S. 353).

2. Aus Diazoverb. beim Erhitzen mit W. entstehen einwert. Phenole, z. B. $(NO_2)(C_6H_4)^-N=N + HOH = C_6H_5^-OH + 2N + HNO_3$.

3. Durch Schmelzen der Sulfonsäuren mit Alkalihydroxyden entstehen Alkaliphenylate, z. B. $C_6H_4(SO_3K)_2 + KOH = C_6H_4(OH)_2 + 2K_2SO_3$; durch Säuren wird dann daraus das Phenol frei gemacht u. abdestilliert.

4. Durch trockne Dest. der Oxyssäuren der Benzolreihe mit Ätzkalk, z. B. (Salicylsäure) $C_6H_4(OH)COOH + CaO = C_6H_5^-OH + CaCO_3$.

5. Aus zykl. Aminen beim Erwärmen mit Salpetrigrsäure, z. B. $C_6H_5^-NH_2 + HNO_2 = C_6H_5^-OH + 2N + H_2O$ (S. 477).

6. Halogenderivate der Benzole werden durch Alkalihydroxyde nicht angegriffen (S. 386,2); sind aber zugleich Nitrogruppen vorhanden, so entstehen Nitrophenole, z. B. $C_6H_4Cl^-NO_2 + KOH = C_6H_4(OH)NO_2 + KCl$.

2. Einwert. Phenole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-7}OH$.

Phenol (Oxybenzol)	C_6H_6O oder $C_6H_5(OH)$
Methylphenole	C_7H_8O oder $C_6H_4(CH_3)(OH)$ (Oxytoluole oder Kresole, s. Isomerien S. 497).
Dimethylphenole	$C_8H_{10}O$ oder $C_6H_3(CH_3)_2(OH)$ (Oxyxylol oder Xylenole, s. Isomerien S. 497).
Trimethylphenole	$C_9H_{12}O$ oder $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ (z. B. Mesitol u. Pseudocumenol, s. Isomerien S. 497).
Tetramethylphenole	$C_{10}H_{14}O$ oder $C_6H(CH_3)_4(OH)$ (z. B. Durenol u. Oxydurol, s. Isomerien S. 497).
Methylisopropylphenole	$C_{11}H_{16}O$ oder $C_6H_3(CH_3)(C_2H_7)(OH)$ (z. B. Thymol u. Carvacrol, s. Isomerien S. 497).

Phenol $C_6H_5^-OH$, fälschlich Carbolsäure genannt, u. Kresole, $C_6H_4(CH_3)OH$, entstehen bei der Eiweißfäulnis u. finden sich nebst Xyle-

nolen, $C_6H_3(CH_3)_2^{\cdot}OH$, im Steinkohlen- u. Buchenholzteer, aus dem sie durch frakt. Dest. gewonnen werden; sie dienen als Desinfektionsmittel, namentlich m-Kresol gelöst in flüss. Kaliseife als Lysol usw.

Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3^{\cdot}OH$, Pikrinsäure, dient als gelber Farbstoff u. nebst seinen Salzen als Explosivstoff (S. 119).

Thymol, $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)^{\cdot}OH$, eines der zehn isomeren Isopropylkresole, bildet den Riechstoff der Thymianpflanze u. findet als ungiftiges Antiseptikum med. Anwendung.

Phenol, $C_6H_5(OH)$, Oxybenzol, Carbonsäure, Phenylhydroxyd.

Vork. Im Steinkohlenteer; in kleiner Menge im Harn als ungiftiges phenylschwefelsaures Kalium, frei im Bibergeil u. den Faeces.

Darst. Das Leicht- u. Mittelöl (S. 501) des Steinkohlenteers, welches bis 40 Proz. Phenole enthält, wird mit Alkalilauge geschüttelt u. das Phenol u. dessen Homologe als Alkaliphenylate erhaltende Lös. von den darauf schwimmenden Beimengungen getrennt.

Die Lös. wird dann durch HCl zersetzt, die freigemachten, oben schwimmenden Phenole abgehebert u. destilliert, worauf bei 179° – 182° reines Phenol u. dann bei 188° – 202° die gemengten Kresole verdampfen.

Sehr reines u. daher fast geruchloses Phenol wird durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Benzol u. Dest. der erhaltenen Benzolsulfonsäure mit NaOH dargestellt: $C_6H_5(SO_3H) + NaOH = C_6H_5^{\cdot}OH + NaHSO_3$.

Eigensch. Charakt. riechende, giftige, hautzerstörende, kristallin., bei 40 – 42° schm., bei 180° sied. Masse, *Acidum carbolicum, Acidum phenylicum, Phenolum; es löst sich in 15 T. W., leicht in Wg. u. Ä. u. kann selbst Wasser lösen, wobei schon 1 Proz. W. eine Gefrierpunktniedrigung von $4,2^{\circ}$ hervorbringt.

Seine Lös. wird mit Ferrisalzlös. violett; Bromwasser fällt noch aus sehr verd. Lös. weißes Tribromphenol, $C_6H_2Br_3^{\cdot}OH$, neben gelbem $C_6H_2Br_3^{\cdot}OBr$.

Die häufig auftretende Rotfärbung von Phenol beruht auf durch Oxydation entstehendem Chinon, das sich in Phenol mit roter Farbe löst.

Durch Einw. von Formaldehyd auf Phenol entstehen harzähnliche Massen, die als Bakelit u. Resinit techn. Anw. finden (s. ferner Harze).

*Acid. carbolicum liquefactum, Phenolum liquefactum, flüss. Carbonsäure, enthält etwa 12 Proz. W. *Aqua carbolisata, Aqua phenolata, Carbolwasser, enthält 2 Proz. Phenol.

Tribromphenolwismut, $(C_6H_2Br_3O)_2^{\cdot}Bi^{\cdot}OH + Bi_2O_3$, ein gelbes, geruchloses Pulver, findet als Bism. tribromphenylicum, Xeroform, Anw.

Nitrophenole. Salpetersäure verwandelt Phenol je nach Konz. u. Temp. in Mono-, Di- oder Trinitrophenole.

Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, Acidum picronitricum (OH:3NO₂ = 1:2:4:6) entsteht auch als Endprodukt der Einw. von konz. HNO₃ auf viele natürliche org. Stoffe, wie Harze, Seide, Wolle, Leder usw.; es bildet rein farblose, meist gelbliche Blättchen, giftig, intensiv bitter, bei 122° schm. (pikros bitter), in W. tiefgelblösl., die Lös. wird durch KCN rot.

Sie explodiert durch schnelles Erhitzen oder Initialzündung u. findet nebst ihren Metallderivaten Anw. als Explosivstoff (S. 119).

Sie färbt Seide u. Wolle gelb u. wird in der Färberei u. Mikroskopie verwendet; Pflanzenfaser (Baumwolle) färbt sie nicht, verhält sich ganz wie eine Säure (S. 510) u. bildet krist. Metallderivate, wie $C_6H_2(NO_2)_3(O^{\cdot}Na)$, s. oben, u. Alkylderivate, wie $C_6H_2(NO_2)_3(OC_2H_5)$.

Eine Lös. von Pikrinsäure u. Citronensäure in W. (Esbachs Reagenz) fällt Eiweiß (quant. Best. des Eiweißes im Harn).

Aminophenole, $C_6H_4(NH_2)(OH)$, entstehen durch Reduktion der entspr. Nitrophenole; die p-Verb., ferner Metol $C_6H_4(NH^{\cdot}CH_3)(OH)$, Glycin $C_6H_4(OH)(NH^{\cdot}CH_2^{\cdot}CHO)$, Rodinal $C_6H_4(NH_2)(O^{\cdot}Na)$, u. Diaminophenol (Amidol), $C_6H_3(NH_2)_2(OH)$, dienen als fotogr. Entwickler (S. 134).

Phenolsulfonsäuren $C_6H_4(OH)(SO_3H)$. Die drei Isomeren entstehen beim Lösen von Phenol in konz. H_2SO_4 u. bilden leichtl. Kristalle (S. 505).

Phenolsulfonsaures Zink, $(C_6H_4(OH)SO_3)_2Zn + 7H_2O$, u. das Mercurisalz + Ammoniumtartrat (Asterol), sowie phenoldisulfonsaures Quecksilbernatr. (Hermophenyl) finden med. Anw., ferner Dijod-p-phenolsulfonsäure als Sozodolsäure, $C_6H_4J_2(OH)(SO_3H)$ u. ihr Mercurisalz als Merjodin.

Zykl. K.W. (Teeröle) gemengt mit Phenol- u. Kresolsulfonsäuren u. H_2SO_4 bilden die Desinfektionsmittel Automors u. Sanatol.

Phenylschwefelsäure, $C_6H_5O\cdot SO_2\cdot OH$, isomer der Phenolsulfonsäure, ist unbeständig; $C_6H_5O\cdot SO_2\cdot OK$ findet sich im Pflanzenfresserharn.

Phenylmethylether, Anisol, $C_6H_5O\cdot CH_3$, entsteht aus Anissäure, siedet bei 152° ; p-Jodoanisol, $C_6H_4(O_2)O\cdot CH_3$, Isoform, findet med. Anw.

Phenyläthylether, $C_6H_5O\cdot C_2H_5$, Phenetol, siedet bei 172° . p-Phenetolcarbamid, $H_2N\cdot CO\cdot NH(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)$, 250mal süßer wie Zucker, findet Anw. als Süßstoff (Dulcin, Sukrol).

Phenyläther, $C_6H_5O\cdot C_6H_5$, Diphenyloxyd, riecht geraniumartig. Alle Phenylalkylether siedeln niedriger wie Phenole, sind sehr beständig, aber beim Erhitzen mit HJ oder HCl spalten sie Halogene ab unter Rückbild. von Phenolen, z. B. $C_6H_5O\cdot C_2H_5 + HJ = C_6H_5OH + C_2H_5J$ (Zeisels Reaktion zur Best. der Alkylgruppen in Phenylalkylethern).

Phenylalkylether erhält man durch Einw. von Halogenalkylen oder Alkylsulfaten auf Alkaliphenylate, z. B. $C_6H_5O\cdot Na + CH_3\cdot Cl = NaCl + C_6H_5O\cdot CH_3$ (Methylphenol), Phenylaryläther aus den betr. Phenolen mit H_2O entziehenden Mitteln ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, s. S. 345), z. B. $C_6H_5OH + C_6H_4(CH_3)(OH) = HOH + C_6H_5O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Phenyltoluyläther).

Thiophenol, $C_6H_5\cdot SH$, Phenylsulfhydrat, entsteht durch Dest. von Phenol mit P_2S_5 u. aus Benzolsulfchlorid durch Reduktion (S. 508), siedet bei 169° , riecht widerlich (s. Mercaptane S. 400); Aminoarothiophenol-carbonsaures Natrium, $C_6H_3(NH_2)(SAu)(COONa)$ findet als Krysolgan med. Anw.

Phenylsulfid, $C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_5$, Diphenylsulfid, eine lauchartig riechende Flüss., bei 292° sied., entsteht aus Diazoniumchlorid mit Thiophenol.

Kresole, $C_6H_4(OH)(CH_3)$, Methylphenole, Oxytoluole.

Vork. Alle drei Isomeren finden sich zu 2–3 Proz. im Holzteer u. namentlich im Steinkohlenteer neben Phenol; o- u. p-Kresol bilden sich bei der Eiweißfäulnis u. finden sich als Alkalisalze der Kresylschwefelsäure, $C_6H_4(O\cdot SO_2\cdot OH)(CH_3)$, im Fleisch- u. Pflanzenfresserharn.

Darst. Ein flüss. Gemenge der Kresole (Rohkresol des Handels, Trikresol, fälschlich rohe Carbonsäure) wird durch Dest. aus dem Rückstand der Phenoldarst. aus Steinkohlenteer erhalten (S. 511).

Bei der Dest. dieses Rohkresols geht zuerst o-Kresol über u. dann ein Gemenge von p-Kresol mit etwa 50 Proz. m-Kresol, das durch frakt. Dest. nicht trennbar ist (Rohkresol der Apotheken, *Cresolum crudum).

Eigensch. Charakt. durchdringend riechende Verb., schwerl. in W., die Lös. gibt die Reaktionen des Phenols; oxydiert geben sie die entspr. Oxybenzoesäuren, $C_6H_4(OH)(COOH)$; m-Kresol in H_2SO_4 gelöst u. dann mit viel HNO_3 versetzt gibt über m-Kresolsulfonsäure in W. unl. Krist. von Trinitro-m-Kresol, während die anderen Kresole u. Phenole zerstört werden (Best. des m-Kresols im Rohkresol).

o-Kresol schmilzt bei 31° , siedet bei 188° , Darst. s. oben.

p-Kresol, bei 198° sied., bei 36° krist., wird aus dem Rückstand der m-Kresoldarst. als p-Kresoloxalat gefällt, das mit W. erhitzt p-Kresol abspaltet; es dient zur Darst. von Isopren für die Kautschuksynthese (S. 486).

m-Kresol, bei 201° sied., bei 4° krist., wird aus dem Gemenge von o- u. p-Kresol (s. oben) durch $Ca(OH)_2$ als m-Kresolcalcium gefällt, das mit verd. H_2SO_4 destilliert wird (Acidum cresylicum).

Chlor-m-Kresol findet med. Anw. gelöst in Seifenlös. als Phobrol, in verd. Alkalilauge als Parol u. Parmetol, Chlor-m-Kresolnatrium als Grötan, Trijod-m-Kresol als Losophan, m-Kresolacetat als Kresatin.

Seifenzusatz erhöht die Wasserlöslichkeit der Kresole, weshalb solche Lös. des am wirksamsten m-Kresols als Kresolseifen med. Anw. finden u. zwar als *Liquor Cresoli saponatus, Cresolum saponatum, Lysol (50 Proz. Kresole enthaltend), Bazillol, Desinfektol, Kresolin, Lysitol, Phenolin, Phenolut, Sapocarbol, Sapro, Cyllin, Lykresol, Carbosapol, Kresapolin, Metakalin, Izal usw.

Beim Solveol vermittelt kresotinsaures Natrium (S. 527), beim Soluol Kresolnatrium, beim Alkalysol Alkalilauge die Löslichkeit in W.

*Aqua cresolica, Kresolwasser, ist eine wäss. Lös. von Kresolseife. Phosphorsäureester der Kresole finden techn. Anw. statt Campher zur Zelluloiddarst., zur Darst. einer Art von Linoleum (Triolin), usw.

Kresolsulfonsäuren, $C_6H_3(OH)(CH_3)(SO_3H)$, geben mit Formaldehyd flüss. Kondensationsprod., die als synth. Gerbstoffe (Neradol) dienen.

Nitrokresole, Dinitro-o-kresolkalium, $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)(OK)$, dient als Mykantin, Racco, Antinonin, gegen Hausschwamm u. zum Vertilgen der Nonnenraupe, Trinitrokresole, $C_6H(NO_2)_3(CH_3)(OH)$ als Sprengstoffe (S. 207); sie bilden gelbe Krist.

Xylenole, $C_6H_3(OH)(CH_3)_2$, Dimethylphenole, Oxyxylole. Von den 6 Isomeren finden sich mehrere im Steinkohlen- u. Buchenholztee; sie geben oxydiert Oxytoluylcarbonsäuren, $C_6H_3(OH)(CH_3)(COOH)$, u. dann Oxyptalsäuren, $C_6H_3(OH)(COOH)_2$ (s. S. 509); Chlorxylenole sind in W. lösl. u. dienen gemischt mit Chlor-m-Kresolen als Antiseptica (Sagrotan).

Thymol, $C_6H_3(OH)(C_2H_7)(CH_3)$, *Thymolum, Thymiankampfer, Thymiansäure, ein p-Methylisopropylphenol, $(CH_3)HO:C_6H_7=1:3:4$; durch Dest. aus den Samen von Carum Ajowan, seltener aus Thymus vulgaris, gewonnen, schmilzt bei 50°, riecht nach Thymian.

Dithymoldijodid, $(CH_3)(C_2H_7)(JO)H_2C_6H_2(OJ)(C_2H_7)(CH_3)$, Aristol, fällt aus alkalischer Thymollös. mit Jodlös. als rötliches, geruchloses Pulver; analog entsteht aus p-Methylisobutylphenol das Europhen; ferner finden med. Anw. Thymolacetat als Antipyon, Tanninthymolmethan als Tannothymal.

Carvacrol, $C_6H_3(OH)(C_2H_7)(CH_3)$, wie Thymol ein p-Methylisopropylphenol $(CH_3)HO:C_6H_7=1:2:4$, findet sich im äth. Öle von Origanum- u. Saturejaarten, entsteht beim Erhitzen von Campher, $C_{10}H_{16}O$, mit Jod, sowie beim Erhitzen des isomeren Carvons, $C_{10}H_{16}O$ (s. Terpene) mit Metaphosphorsäure, siedet bei 237°, krist. bei 0°.

3. Zweiwert. Phenole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-8}(OH)_2$.

Dioxybenzole	$C_6H_6O_2$ oder $C_6H_4(OH)_2$
(Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin)	
Dioxytoluole	$C_7H_8O_2$ oder $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$
(z. B. Orcin, Homobrenzcatechin, s. Isomerie S. 497)	
Dioxyxylole	$C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$
(z. B. Xylorcin, Hydrophloron, Betaorcin, s. Isomerie S. 497)	
Äthyldioxybenzole	$C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_3(C_2H_5)(OH)_2$
Trimethyldioxybenzole	$C_9H_{12}O_2$ oder $C_6H_2(CH_3)_3(OH)_2$
(z. B. Trimethylresorcin, Mesorcin, s. Isomerie S. 497)	

Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, o-Dioxybenzol, findet sich in der Rübenzuckermelasse, im Harn u. Kot der Pflanzenfresser, im Holztee, u. entsteht bei der trocknen Dest. des Katechuextrakts u. einiger Gummiharze.

Adrenalin, ein wichtiger Arzneistoff, der in den Nebennieren vorkommt, wird synth. aus Brenzkatechin erhalten u. ist ein Aminoalkoholderivat derselben; auch andere Derivate des Brenzkatechins finden med. Anw.

Methylbrenzcatechinmethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OH)(O-CH_3)$, Kresol, bildet, gemengt mit dem Brenzkatechinmethyläther Guajacol,

$C_6H_4(OH)(O-CH_3)$, das Kreosot des Buchenholzteers, welches den Geruch des Holzrauches u. der Räucherprodukte bildet; Kreosot u. Ester desselben, sowie des Guajacols finden med. Anw.

Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$ m-Dioxybenzol, entsteht beim Schmelzen versch. Harze mit Alkalihydroxyd u. findet nebst einigen Derivaten med. Anw.

Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, p-Dioxybenzol, entsteht durch Reduktion des Benzochinons, $O^=C_6H_4=O$, u. wirkt, wie Brenzkatechin, stark reduz., weshalb beide, sowie

Pyrogallol, $C_3H_3(OH)_3$, die sog. Pyrogallussäure, als photogr. Entwickler dienen (S. 513); letzteres findet auch med. Anw.

Brenzkatechin, $C_6H_4(OH)_2$, Vork. u. Bild. s. oben, entsteht durch Erhitzen der Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2(COOH)$ u. wird dargestellt aus o-Benzoldisulfonsäure durch Schmelzen mit NaOH (S. 508).

Es schm. bei 104° , wirkt stark reduzierend (s. oben); die wäss. Lös. wird mit Ferrisalzlös. dunkelgrün, mit Alkalilauge bei Luftzutritt durch O-Aufnahme bald tiefbraun. Vorsichtig oxydiert geht es in o-Chinon, $C_6H_4O_2$, über (S. 316).

Jodbrenzkatechin findet als Neosiod, Tetrabrombrenzkatechin als Noviform, Brenzkatechinessigsäure als Calcibram med. Anw., ferner Brenzkatechinarsensäure $O^=As(O-C_6H_4-OH)_2$.

Guajacol, $C_6H_4(OCH_3)(OH)$, Brenzkatechinmonomethyläther, entsteht bei der trocknen Dest. des Guajakharzes u. Buchenholzes, ist ein Bestandteil des Kreosots (S. 515). Es schm. bei 33° , riecht charakt., ist schwerl. in W., leichtl. in Wg.; durch Einführung der CHO-Gruppe gibt es Vanillin.

Med. Anw. findet der Benzoesäureester als Benzosol, der Äthylglykolsäureester als Monotal, der Kohlensäureester als *Guajacolum carbonicum u. Duotal, der Salicylsäureester als Guajacosalol, der Valeriansäureester als Geosot, der Zimtsäureester als Styracol, guajacolsulfonsaures Kalium als Thiocol (Sirolin), der Phosphorsäureester als Novocol, der Gerbsäureester als Tannosol, Acetylguajacol als Euguform.

Guajacharzsäure, $C_{16}H_{18}(O-CH_3)_2(OH)_2$, bildet nebst amorpher, wenig gekannter Guajaconsäure (S. 515) das Guajakharz u. enthält zwei Guajacolreste.

Veratrol, $C_6H_4(O-CH_3)_2$, Brenzkatechindimethyläther, im Samen von Veratrum Sabadilla, siedet bei 206° , riecht angenehm.

***Resorcin**, $C_6H_4(OH)_2$, beim Schmelzen von Asa foetida, Ammoniacum, Galbanum u. anderen Harzen mit Alkalihydroxyd entstehend, wird dargestellt aus m-Benzoldisulfonsäure (S. 508); es schmilzt chem. rein bei 118° , schmeckt süßlich, wirkt reduzierend; die wäss. Lös. wird mit Ferrisalzlös. violett, mit Alkalilauge unter O-Aufnahme dunkel.

Seine Schmelze mit Phthalsäureanhydrid löst sich in Alkalilauge mit grüner Fluoreszenz (Fluoresceïn bild.); beim Schmelzen mit $NaNO_2$ bildet es Resorcinblau (Lackmoid, $C_{12}H_9O_3N$), welches sich wie Lackmus verhält (S. 515); mit HNO_2 bildet es die Benzoxazinfarben Resazurin u. Resorufin.

Med. Anw. findet Resorcinbenzoylcarbonsäureäthyl als Resaldol, Jodresorcinacetat als Euresol, Jodresorcinwismut als Anusol, Jodresorcinformaldehyd als Jodofan, Hexamethylentetraminresorcin als Hetralin.

Trinitroresorcin, Styphninsäure, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, durch Einw. von HNO_3 auf Resorcin u. manche Harze erhalten, bildet gelbe Krist.,

Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, findet sich im Glykoside Arbutin (S. 465), entsteht bei der Oxydation der Chinasäure (S. 531), wird durch Reduktion (mit SO_2) von p-Chinon erhalten: $C_6H_4O_2 + SO_2 + 2H_2O = C_6H_4O_2 + H_2SO_4$. Es schmilzt bei 169° u. wirkt stark reduzierend (s. oben); die wäss. Lös. wird durch Ferrisalzlös. vorübergehend blau, mit Alkalilauge unter O-Aufnahme dunkel; oxydiert gibt es charakt. riechendes p-Chinon, $C_6H_4O_2$.

Chlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OH)_2$, Adurol, dient als photogr. Entwickler; Hexahydro-p-dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2H_6$, Chinit, dient zur Darst. vieler Benzolderivate, tritt in einer Cis- u. Transform auf (S. 337).

Orcin, $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$, Methylresorcin ($CH_3:HO:HO = 1:3:5$), findet sich frei u. gebunden (s. Erythrin S. 529) in den Evernia-, Roccella- u. Lecanora Flechten; es bildet süße Krist., bei 107° schm.; die wäss. Lös. wird mit Ferrisalzlös. blauviolett, oxydiert gibt es die Dioxybenzoesäure (S. 527).

Eine Lös. von Orcin u. $FeCl_3$ in HCl (Bialsche Lös.) wird mit Pentosen erhitzt grün (Nachweis derselben im Harn). Urushiol, der Hauptteil des Japanlackes, ist ein kompliz. Orcinderivat.

Ammoniakalische Orcinlös. scheidet beim Stehen an der Luft, unter O- u. N-Aufnahme, rotes, kristallin. Orcein, $C_{28}H_{24}N_2O_7$, ab.

Dieses ist der Hauptbestandteil des Orseillefarbstoffs (gereinigt Persio, Cudbear, roter Indigo genannt), welcher durch Gärung der erwähnten Flechten mit NH_3 erhalten wird u. ohne Beizen färbt.

Ammoniakalische Orcinlös., mit Alkalicarbonat versetzt, scheidet an der Luft Lackmusfarbstoff ab, der durch Gärung der erwähnten Flechten mit $NH_3 + K_2CO_3$ erhalten wird; derselbe wird durch Säuren rot, durch Basen blau u. besteht namentlich aus Azolitmin, $C_7H_7NO_4$.

Mit rotem oder blauem Lackmusfarbstoff gefärbte Papierstreifen dienen als Lackmuspapier (Charta exploratoria rubra et caerulea) bei der Analyse.

Homobrenzkatechin, $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$, Methylbrenzkatechin ($CH_3:HO:HO = 1:3:4$), aus Kreosol durch Erhitzen mit HJ erhalten, schm. bei 50° .

Kreosol, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$, Homobrenzkatechinmethyläther, bei 220° sied., dem Guajacol ähnlich, bildet gemengt mit diesem das

Kreosot (*Kreosotum); dieses ist der desinfizierende Bestandteil des Holzrauches u. wird aus Buchenholztee durch frakt. Dest. zwischen 200 u. 220° als gelbliche, rauchartig riechende Flüss. abgeschieden; seine Lös. in Wg. wird mit wenig Ferrisalzlös. tiefblau, mit mehr dunkelgrün.

Das Carbonat findet als Kreosotal, das Valerianat als Eosot, das Salicylat als Salokresol, die alle Krist. bilden, med. Anw.

Thymohydrochinon, $C_6H_2(OH)_2(C_3H_7)(CH_3)$, im äth. Öle von Arnica montana, entsteht auch durch Reduktion von Thymochinon, $C_6H_2O_2(C_3H_7)(CH_3)$.

4. Drei- u. höherwert. Phenole.

Trioxybenzole $C_6H_3O_3$ oder $C_6H_3(OH)_3$
(Pyrogallol, Oxyhydrochinon, Phloroglucin)

Tetraoxybenzole $C_6H_2O_4$ oder $C_6H_2(OH)_4$

Pentaoxybenzole $C_6H_1O_5$ oder $C_6H(OH)_5$

Hexaoxybenzole $C_6H_0O_6$ oder $C_6(OH)_6$

Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$, Pyrogallussäure, *Pyrogallolum, Acidum pyrogallicum ($HO = 1:2:3 = v$, S. 497), entsteht beim Erhitzen der Gallussäure: $C_6H_2(OH)_3(COOH) = C_6H_3(OH)_3 + CO_2$; sein Dimethyläther kommt im Buchenholztee vor. Es schmilzt bei 132° , ist bitter, leichtl. in W., Wg., Ä.; die Lös. in Alkallauge absorbiert unter Braunfärbung O, weshalb sie zu dessen Best. in Gasmengen dient; es wirkt stark reduzierend (S. 514) u. färbt Haut u. Haare braun; seine Lös. werden mit Ferrosalzlös. blau, mit Ferrisalzlös. braunrot. Pyrogallolphthalein (s. Fluorescein) ist ein blauer Farbstoff.

Pyrogallolmonoacetat findet med. Anw. als Eugallol, Triacetylpyrogallol als Lenigallol, Methylketopyrogallol als Gallaceto-phenon.

Oxyhydrochinon, $C_6H_3(OH)_3$, ($HO = 1:2:4 = a$) entsteht beim Schmelzen von Hydrochinon mit KOH ; die wäss. Lös. wird mit Ferrisalz blaugrün.

Guajaconsäure, $C_{20}H_{24}O_5$, soll ein Dimethyloxyhydrochinonderivat u. die Ursache der Blaufärbung des Guajakharzes durch Oxydationsmittel sein.

Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$, ($HO = 1:3:5 = s$) findet sich in einigen Pflanzen (s. Hesperitin S. 466), ist ein Spaltling aller Anthocyane, entsteht beim Schmelzen versch. Harze u. Gerbstoffe mit Alkalihydroxyd u. bildet mit 2 Mol. H_2O bei 218° schmelz. Krist.; die wäss. Lös. wird mit Ferrisalzlös. dunkelviolett.

Es zeigt nicht nur die Eigensch. eines Triphenols der Enolform $\text{CH}^-(OH)$, sondern auch die eines ges. Triketons CH_2^-CO^- (s. Tautomerie S. 418) u. gibt daher mit nasz. H den alizykl. Ringalkohol Phloroglucit, $C_6H_3(H^-(OH))_3(H_2)$.

Eine Lös. von Phloroglucin in HCl gibt mit Pentosen erhitzt violette Färbung; eine Lös. von Phloroglucin u. Vanillin in Wg. wird mit verd. HCl karmoisinrot (Günzburgs Reagenz zum Nachweis freier HCl neben org. Säuren im Magensaft).

Phloroglucinderivate wenig bekannter Struktur sind:

Absinthiin, $C_{20}H_{10}O_8$, das Glykosid der Herba Absinthii (S. 465).

Filmaron, $C_{47}H_{52}O_{16}$, der wirksame Stoff des *Rhizoma Filicis, ferner Filiceinsäure, $C_8H_{10}O_2$, Filixsäure, $C_{25}H_{30}O_{12}$, Albaspidin, $C_{25}H_{32}O_8$, Aspidinol, $C_{12}H_{14}O_4$, ebenfalls im Bandwurmmittel Rhiz. Filicis enthalten.

Kosin, $C_{22}H_{26}O_7$, Kussin, der wirksame Stoff der *Flores Koso. — **Rottlerin**, $C_{33}H_{30}O_9$, Kamalin, Mallotoxin, der wirksame Bestandteil u. rote Farbstoff des Bandwurmmitteils *Kamala von Rottleraarten.

Tetraoxybenzole, $C_6H_2(OH)_4$. Die s-Verb. (S. 497) bei 215° schm., ist frei bekannt, die anderen nur als Methyläther.

Betil, $C_6H_2(OH)_4H_6$ findet sich in der Runkelrübenmelasse.

Pentaoxybenzol, $C_6H(OH)_5$, bei 165° schm., bildet die Additionsverb.

d-Quercit, $C_6H(OH)_5(H)_6$, süßschmeck. Krist., in den Eicheln.

Hexaoxybenzol, $C_6(OH)_6$, bildet graue Nadeln, welche sich an der Luft violett färben; man erhält es durch Einw. von HCl auf Hexaoxybenzolkalium, $C_6(OK)_6$, dem explosiblen Kohlenoxydkalium, das beim Leiten von CO über erhitztes K, sowie bei der Darst. des K entsteht (S. 229).

Inosit, $C_6(OH)_6(H)_6$, Hexahydrohexaoxybenzol, i-Inosit, Phaeomannit, findet sich in der Leber, Milz, Niere, Lunge, in den Muskeln, in versch. Pflanzen, im Traubensaft, besonders in den unreifen Bohnen, aus welchen er durch Ausziehen mit W. u. Fällen mit Wg. erhalten wird.

Er bildet mit 2 Mol. H_2O süße Krist., bei 225° schm.; sein Methyläther Bornesit u. sein Dimethyläther Dambonit findet sich in Kautschukarten.

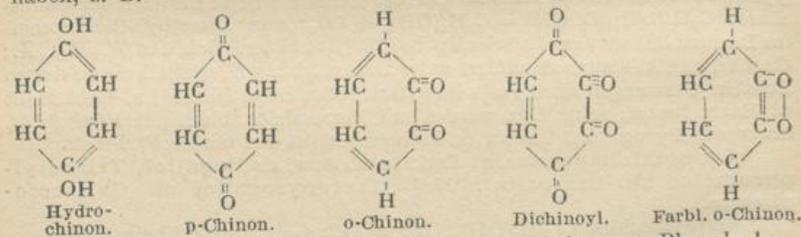
l-Inosit, Scillit, findet sich in den Quermaulwischen, schmilzt bei 247°.

Methyl-l-Inosit, Quebrachit, ist in der Quebrachorinde enthalten.

Methyl-d-Inosit, $C_6(CH_2)_2(OH)_4(H)_6$ oder $C_8H_{14}O_6$, Pinit, Cathartomannit, im Harze von Pinus lambertina, im Kambialsafte der Nadelhölzer u. in den *Folia Sennae enthalten, bildet süße Krist., bei 186° schm.

5. Chinone.

Chinone sind Ringdiketone, welche zwei, seltener vier oder sechs O-Atome, am Benzolring enthalten u. dementspr. alizykl. Verb. (S. 357), die in der Mol. nur noch zwei, eine oder keine Doppelbindung der C-Atome haben, z. B.



Chinone entstehen durch Oxydation zwei- u. höherwert. Phenole, bzw. Ringalkohole (S. 509) u. sind in erstere durch Reduktion wieder überführbar; sie entstehen nur wenn die HO-Gruppen in o- oder p-Stellung vorhanden sind, denn bei deren m-Stellung müßten in dem entspr. Chinon die beiden noch vorhandenen Doppelbindungen an benachbarten Ring-C-Atomen auftreten, also eine vollkommene Verschiebung in der Struktur des Benzolrings erfolgen.

Man benennt sie nach den sie bildenden K.W., z. B. $O=C_6H_3(CH_3)_2=O$

Toluchinon, $O=C_6H_2(CH_3)_2=O$ Xylochinon. Die Gruppe $2^{\circ}O$ heißt irreführend Chinoyl (S. 502), u. daher Chinone mit 4 O-Atomen Dichinoyl, mit 6 O-Atomen Trichinoyl.

Man nennt alle Verb. (auch solehe ohne CO-Gruppen), wenn sie den vierwert., unges. Kohlenstoffring $^{\ominus}C_6H_4^{\ominus}$ wie die Chinone enthalten „Chinoide Verb.“ oder „Verb. von chinoider Struktur“ oder „Verb. von Chinonstruktur“.

p-Chinone, z. B. p-Benzochinon, $C_6H_4O_2$ (das auch durch Oxydation von Anilin oder Chinasäure entsteht) sind gelbe Krist., mit Wasserdämpfen flüchtig, riechen charakt., sind kaum lösl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä.

Sie bilden reduziert Dioxyphenole, wobei sie oxydierend wirken können (Prozeß s. Hydrochinon S. 514); als Zwischenprodukte treten dabei grün gefärbte Chinhydrone auf, welche Additionsprodukte der noch nicht reduzierten Chinone mit bereits entstandenen Diphenolen sind.

o-Chinone, z. B. o-Benzochinon, $C_6H_4O_2$, sind farbl. Krist., nichtflüchtig, geruchlos u. gehen bald in hellrote Krist. über (Chromoisomerie); man nimmt an, daß die unbeständige Modif. der o-Chinone Peroxydstruktur hat (Fig. 5), welche dann in die beständige Diketonstruktur übergeht (Fig. 2-4, S. 516); diese sog. chinoide Umlagerung wird auch zur Erklärung bei anderen Chromoisomeren angenommen.

Chinonderivate. Die H-Atome der Chinone lassen sich durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzen, z. B. Tetrachlorchinon, $C_6Cl_4O_2$, Chloranil.

Nitro- u. Sulfonsäureverb. lassen sich nur indirekt darstellen; auch substit. Oxychinone sind bekannt, z. B. $O=C_6(NO_2)_2(OH)_2=O$ Nitroanilsäure, $O=C_6(Cl_2)(OH)_2=O$ Chloranilsäure; dieselben verhalten sich wie Säuren.

Durch Eintritt des Anilinrestes $^{\ominus}NH^{\oplus}C_6H_5$ an dem Benzolring entstehen gefärbte Anilinochinone, z. B. $O=C_6H_2(NH^{\oplus}C_6H_5)_2=O$, Dianilinobenzochinon.

Die O-Atome der Chinone sind ebenfalls ersetzbar; z. B. entstehen durch Eintritt des Anilinrestes $^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_5$ die gefärbten Chinonanile $O=C_6H_4^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_5$, $H_5C_6^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_5$ usw., durch Eintritt der Gruppe $^{\ominus}NH$ die farblosen Chinonimine, $O=C_6H_4^{\ominus}NH$, $HN^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}NH$ usw., durch Eintritt der Gruppe $^{\ominus}NCl$ die gefärbten Chinonchlorimine $O=C_6H_4^{\ominus}NCl$, $ClN^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}NCl$ usw., durch Eintritt des Hydroxylaminrestes $^{\ominus}NOH$ die gefärbten Chinonoxime $O=C_6H_4^{\ominus}NOH$ (Chinonmonoxim wird auch als Nitrosophenol betrachtet $HON^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}NOH$), usw.

Derivate der Chinonanile (die sich auch als Diphenylaminderivate betrachten lassen), Chinonimine, Chinonoxime sind Farbstoffe, z. B.

Indophenol, $O=C_6H_4^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}OH$, Chinonphenolimid, entsteht bei der Liebermannschen Phenolreaktion (S. 510) u. aus Anilin (s. dieses) durch Chlorkalk, ist in Basen rot, in Säuren blau lösl.; Indophenole bilden mit Alkalipolysulfiden geschmolzen blaue Schwefelfarben (s. Dibenzothiazin).

Indoanilin, $O=C_6H_4^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}N(CH_3)_2$, Phenolblau, sowie Indamin, $HN^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}N(C_6H_4^{\ominus}NH_2)$, Phenylenblau sind unbest. Farbstoffe, welche als Zwischenprodukte bei der Safranindarst. usw. auftreten. Anilinschwarz, $C_{48}H_{36}N_8$, enthält 8 Mol. Anilin indaminartig kondens. Chinoyldioxim, $O=C_6H_2(N^{\oplus}OH)_2=O$, auch als Dinitroresorcin betrachtet, ist das Solidgrün (Dunkelgrün, Chlorine) der Zeugfärberei, s. Fig. 5, S. 516.

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit HO-Gruppen als Substituenten an der Seitenkette u. deren Derivate.

1. Allgemeines über zykl. Alkohole.

In den aliph. Seitenketten hydroxylierte Benzolverb. sind wahre Alkohole; sie werden als alkylsubstituierte Benzylalkohole oder als arylsubstituierte aliph. Alkohole oder als arylsubstituierter Methylalkohol (Carbinol, S. 368) benannt, z. B. $C_6H_5^{\ominus}CH_2^{\oplus}OH$ Phenylcarbinol statt Benzylalkohol, $C_6H_4(CH_3)(CH_2^{\oplus}OH)$ Toluylcarbinol statt Xylylalkohol usw.

Eigensch. Die meisten Alkohole bilden Krist. von aromat. Geruch, kaum lösl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä., erhitzt unzersetzt flüchtig.

Sie bilden einerseits alle Derivate der Benzol-K.W., anderseits der aliph. Alkohole, also Aldehyde, Ketone, Säuren, Äther, Ester usw.

Bei starker Oxydation werden alle nicht direkt am Benzolring gebundenen C-Atome als CO_2 abgespalten, es entstehen dementspr. dann dieselben Säuren, wie bei der Oxydation der Stamm-K.W. der betr. Alkohole (S. 505), durch H_2SO_4 oder HNO_3 werden sie nicht substituiert, sondern verharzt (S. 507).

Isomerien. Außer Isomerien am Benzolring (S. 416) treten an den aliph. Seitenketten Isomerien der entspr. aliph. Verb. auf u. daher auch, je nach der Stellung der HO-Gruppen, prim., sekund. u. tert. Alkohole.

Z. B. kennt man von dem Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ sechs Trimethylbenzylalkohole, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$, zehn Methyläthylbenzylalk. (Methyläthylphenylcarbinole) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$, drei Propylbenzylalkohole $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$ u. hierzu kommen noch die 44 isomeren Phenole $\text{C}_{16}\text{H}_{13}(\text{OH})$ (S. 497).

Darst. 1. Aus cykl. K.W. mit Halogenatomen in den Seitenketten S. 386, 3), sowie aus ihren Estern durch Verseifung (S. 386, 3).

2. Aus cykl. Aldehyden mit nasz. H oder durch Alkalilauge (S. 519, 3).

2. Einwert. Alkohole.

Allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}(\text{OH})$.

Benzylalkohol (Phenylcarbinol)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Methylbenzylalkohole (Xylylalkohole oder Toluylcarbinole, S. 500).	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Phenyläthylalkohole	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Dimethylbenzylalkohole (Homotoluylcarbinole, s. S. 500, z. B. Mesitylalkohol)	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Phenylpropylalkohole	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Trimethylbenzylalkohole (z. B. Hemimellitethyl-, Mesityl-, Pseudocumylcarbinol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Isopropylbenzylalkohole (z. B. Cuminalkohol, der oxydiert Cuminsäure gibt S. 520).	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$

Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, findet sich als Ester in versch. äth. Ölen u. Balsamen u. gibt oxydiert Benzaldehyd, bzw. Benzoesäure.

Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, entsteht auch neben Blausäure, HCN, aus dem Glykosid Amygdalin der bitteren Mandeln usw. (S. 465) u. findet Anw. als Bittermandelöl in der Parfümerie, Konditorei usw.

Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$. Phenylcarbinol, findet sich als Zimtsäureester (Benzylcinnamat) u. Benzoesäureester (Benzylbenzoat) im Styrax-, Peru-, Tolubalsam, als Benzylacetat im äth. Jasminöl, als Benzylcyanid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ u. Benzylisocyanid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NCS}$ (Benzylsenföl) im äth. Öle versch. Kressen.

Er entsteht aus Benzaldehyd durch nasz. H oder durch Einw. von Alkalilauge (S. 519, 3), siedet bei 207° u. gibt oxydiert Benzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Phenyläthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})$, bis zu 5 Proz. im äth. Rosenöl enthalten, siedet bei 219° , riecht charakt., angenehm.

Phenylisöäthylalkohol ist die Stammverb. von Pseudoephedrin u. stereoisomeren Ephedrin. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}(\text{CH}_3)$, in den Blättern von Ephedra vulgaris; Ephedrin findet wie Atropin med. Anw.

3. Aldehyde u. Ketone einw. Alkohole.

* **Benzaldehyd**, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CHO})$, wird analog aliph. Aldehyden, erhalten u. zwar im großen durch Dest. eines benzoesauren mit einem ameisensauren Salze

(S. 395,b): $C_6H_5^-COONa + H^-COONa = C_6H_5^-CHO + Na_2CO_3$, oder durch Erhitzen von Benzylchlorid (Benzalchlorid) mit W.: $C_6H_5^-CHCl_2 + HOH = C_6H_5^-CHO + 2HCl$ (S. 506).

Durch Zerlegung des Glykosides Amygdalin der bitteren Mandeln usw. dargestellt, enthält er auch Blausäure als Benzaldehydcyanhydrin, $C_6H_5^-CH(OH)(CN)$, u. heißt dann Oleum Amygdalarum aethereum oder Bittermandelöl (*Benzaldehydum); er siedet bei 179°, riecht charakt. u. oxydiert sich an der Luft zu Benzoesäure. Spaltung durch KOH s. unten 3.

Dimethyl-p-aminobenzaldehyd, $OHC^-C_6H_4^-N(CH_3)_2$, in HCl gelöst (Ehrlichs Reagenz) färbt Lös. von Indol oder Urobilinogen rot (Nachweis im Harn).

Isopropylbenzaldehyd, $C_6H_4(C_3H_7)(CHO)$, p-Cuminaldehyd, Cuminol, in Cicutu virosa u. im röm. Kümmel, bei 235° sied., riecht gewürzig.

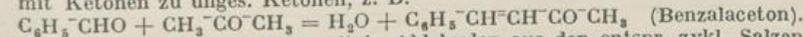
Allgemeines über zykl. Aldehyde. 1. Sie sind meist arom. riechende Flüss., unl. in W., leichtl. in Wg., Ä., zeigen fast alle Reaktionen der aliph. Aldehyde u. geben wie diese bei der Oxydation die entspr. Säuren u. bei der Reduktion die entspr. Alkohole; sie sind chlorier-, nitrier-, sulfonierbar usw.

2. Mit Ammoniak hingegen geben sie nicht Aldehydammoniak, sondern Hydrobenzamide, z. B. $N_2(=CH^-C_6H_5)_2$, Tribenzaldiamin.

3. Mit Alkalilauge geben sie die ihnen entspr. Säuren u. Alkohole nebeneinander; z. B. $2C_6H_5^-CHO + KOH = C_6H_5^-COOK + C_6H_5^-CH_2OH$ (S. 395,s).

4. Mit weingeistiger Cyankaliumlös. kondensieren sich zwei Aldehydmol. zu Ketonalkoholen, welche Derivate des Dibenzyls, $H_2C_6H_5^-CH_2^-CH_2^-C_6H_5$, sind, z. B. Benzaldehyd zu Benzoin, $C_6H_5^-CO^-CH(OH)^-C_6H_5$.

5. Mit Säuren kondensieren sie sich zu unges. Säuren (s. Zimtsäure), mit Ketonen zu unges. Ketonen, z. B.



6. *Darst.* a. Analog den aliph. Aldehyden aus den entspr. zykl. Salzen durch Dest. mit Formicaten, aus zykl. K.W. mit $^-CHCl_2$ -Gruppen in der Seitenkette durch Hydrolyse u. aus zykl. Alkoholen bei gemäßiger Oxydation (S. 395,b).

b. Durch Einw. von $CO + HCl$ bei Gegenwart von $AlCl_3 + CuCl$ auf zykl. K.W., wobei jedenfalls Formylchlorid, H^-CO^-Cl , die Reaktion bewirkt; z. B. $C_6H_5^- + CO + HCl = C_6H_5^-CHO + HCl$.

Acetophenon, $C_6H_5^-CO^-CH_3$, Acetylbenzol, Phenylmethylketon, das Keton des sek. Phenyläthylalkohols, $C_6H_5^-CH^-OH^-CH_3$, riecht charakt., siedet bei 202°, krist. bei 20°, gibt oxydiert Benzoylameisensäure (S. 522).

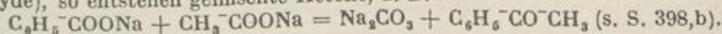
Allgemeines über zykl. Ketone. 1. Sie sind entweder gemischte Ketone u. haben dann die Eigensch. der aliph. u. zykl. Verb. oder sie sind rein zykl. Ketone; man benennt sie als Alkylaryl- bzw. Arylketone, diejenigen, welche sich als durch Säureradikale substit. Benzole betrachten lassen, auch als Phenone, z. B. Acetylphenon $CH_3^-CO^-C_6H_5$, Benzophenon (Benzoylphenon) $C_6H_5^-CO^-C_6H_5$ (s. Diphenylmethan); Ringketone s. Campher u. Chinone.

2. Bei der Reduktion geben sie sek. Alkohole, bzw. Alkylbenzole, bei der Oxydation geben sie, je nach deren Stärke, Benzoesäure oder Ketoncarbonsäuren, z. B. $C_6H_5^-CO^-CH_3 + 4O = CO_2 + H_2O + C_6H_5^-COOH$ oder $C_6H_5^-CO^-CH_3 + 3O = H_2O + C_6H_5^-CO^-COOH$ (Phenylglyoxalsäure).

3. Sie sind arom. riechende Flüss., unl. in W., leichtl. in Wg., Ä.

Darst. 1. Durch Erwärmen zykl. K.W. mit Säurechloriden von $AlCl_3$ (Friedel-Craftssche Synthese, S. 349,s): $CH_3^-COCl = C_6H_5^-CO^-CH_3 + HCl$.

2. Destilliert man Benzoate oder Homologe derselben, so entstehen zykl. Ketone, z. B. $2C_6H_4(CH_3)^-COOH = C_6H_4(CH_3)^-CO^-C_6H_4(CH_3) + Na_2CO_3$; dest. man dieselben mit andern org. Salzen (außer Formicaten, s. oben Aldehyde), so entstehen gemischte Ketone, z. B.



3. Weitere *Darst.* s. Diphenylmethan; Diketone (s. Benzil) entstehen durch Oxyd. sek. Ketonalkohole, s. oben 4.

4. Säuren einwert. Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-8}O_2$.

Benzoessäure	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_5(COOH)$
(Phenylameisensäure, Benzolcarbonsäure, S. 502)	
Methylbenzoensäuren	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_4(CH_3)(COOH)$
(Toluolcarbonsäuren, Toluylsäuren, S. 502)	
Phenyllessigsäure	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_5(CH_2COOH)$
Dimethylbenzoensäuren	$C_6H_4O_2$ oder $C_6H_3(CH_3)_2(COOH)$
(Xylolcarbonsäuren, Xylylsäuren, S. 502)	
Äthylbenzoensäuren	$C_6H_4O_2$ oder $C_6H_4(C_2H_5)(COOH)$
Phenylpropionsäure	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_5CH_2CH_2COOH$
Propylbenzoensäuren	$C_{10}H_{12}O_2$ oder $C_6H_4(C_3H_7)(COOH)$
(Isopropylbenzoesäure heißt Cuminsäure).	

Benzoessäure, C_6H_5COOH , findet sich frei in vielen Harzen, namentlich im Benzoëharz (bis 24 Proz.), im faulen Harn der Pflanzenfresser (s. unten), als Ester im Tolu- u. Perubalsam u. einigen äth. Ölen; synth. dargestellte Ester derselben (Stovain usw.) finden med. Anw.

Aminobenzoessäure, $C_6H_4(NH_2)COOH$, bildet als Ester die Riechstoffe versch. Blüten; Ester (Novocain usw.) finden med. Anw.

Saccharin, $C_6H_4(CO-NH-SO_2^-)$, ein synth. Süßstoff, ist ein Iminoderivat der Benzolsulfonsäure, $C_6H_4(COOH)(SO_2-OH)$.

Benzoylaminoessigsäure, $(C_6H_5CO)HNCH_2COOH$, findet sich im Harn der Pflanzenfresser als Hippursäure u. geht bei deren Fäulnis oder Hydrolyse in Benzoessäure über (Darst. derselben).

Phenylaminopropionsäure, $C_6H_5HNCH_2CH_2COOH$, sowie Phenyllessig- u. Phenylpropionsäure, sind Spaltlinge der Eiweißstoffe.

Da cykl. K.W., je nach der Zahl ihrer aliph. Seitenketten bei der Oxydation Säuren mit der entspr. Zahl von COOH-Gruppen liefern (S. 505), so können auf diese Art viele Säuren erhalten werden, deren Alkohole u. Aldehyde nicht bekannt sind; diese Säuren sind zum Teil schon bei den K.W. angeführt, aus denen sie durch Oxydation entstehen (S. 505).

Benennung. Sie werden als substit. Benzoensäuren oder als arylsubstit. aliph. Säuren oder als Carbonsäuren cykl. K.W. benannt; Benennung ihrer Radikale als Benzol, $C_6H_5CO^-$ usw. s. S. 502.

Isomerien. Dieselben entsprechen den Isomerien der Alkohole, von denen sie sich ableiten lassen (Benennung s. oben, Tabelle).

Eigensch. Sie bilden alle Krist., schwerl. in W. u. daher aus den wäss. Lös. ihrer Salze durch anorg. Säuren fällbar; die einfacher konstit. sind sublimierbar u. destillierbar, die anderen spalten meist beim Erhitzen CO_2 ab, was alle beim Erhitzen mit Alkalihydroxyden unter Bild. von K.W. tun (S. 504, 3).

Sonst entsprechen sie fast ganz den aliph. Säuren; da sie aber auch Benzolderivate sind, so können sie als solche auch die meisten Umwandlungen erleiden, deren das Benzol fähig ist. Durch Eintritt von HO-Gruppen in den Benzolring entstehen Phenolsäuren, auch cykl. Oxyssäuren genannt, durch Eintritt von HO-Gruppen in Seitenketten entstehen cykl. Alkoholsäuren.

Darst. 1. Durch Oxydation prim. cykl. Alkohole u. deren Aldehyde.

2. Durch Oxydation der homologen cykl., bzw. der kond. K.W. (S. 331, 4 u. S. 503); enthalten diese Verb. noch OH , NH_2 , NO_2 -Gruppen usw., so werden Säuren mit diesen Gruppen als Oxy-, Amino-, Nitrosäuren usw. erhalten.

Bei Anw. v. rd. HNO_3 wird meist eine aliph. Seitengruppe nach der andern oxydiert, so daß man zugleich alkylierte cykl. Säuren erhalten kann (S. 505).

3. Durch Verseifung (S. 393, 2) cykl. Nitrile, z. B. $C_6H_5CN + 2H_2O =$

$C_6H_5\text{-COOH} + NH_3$; $C_6H_4(CN)_2 + 4H_2O = C_6H_4(COOH)_2 + 2NH_3$; bei Anwend. von Cuprocyanid, $CuCN$, kann man Halogenderivate zykl. Säuren in Nitrile verwandeln, also zur Darst. von zykl. Säuren verwenden.

4. Durch Einw. von CO_2 auf Brombenzol oder Bromphenol u. Homologe bei Gegenwart von Na, z. B. $C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5\text{-COONa} + NaBr$.

5. Aus Magnesiumhalogenarylen mit CO_2 nach S. 402₉.

6. Aus zykl. K.W. mit einer -CCl_3 -Gruppe in der Seitenkette durch Hydrolyse (S. 378).

Benzoessäure, $C_6H_5\text{-COOH}$. *Vork.* Im Benzoecharz, als Bestandteil der Hippursäure im Pferdeharn, des Glykosids Populin in den Pappeln (S. 466), in den Preiselbeeren usw. (s. ferner S. 520).

Bild. 1. Bei der Oxydation des Benzylalkohols u. Benzaldehyds (S. 518), ferner aller zykl. K.W., welche eine aliph. Seitenkette enthalten (S. 505).

2. Synth. aus Monobrombenzol, Natrium u. Kohlendioxyd (Prozeß oben 4). u. Zersetzen des erhaltenen Natriumbenzoats durch HCl ; aus Benzaldehyd neben Benzylalkohol durch Einw. von Alkalilauge (S. 519₃).

Darst. 1. Für med. Anw. durch Erhitzen von Benzoecharz, wobei sie aus diesem, nebst etwas äth. Öl, sublimiert (*Acidum benzoicum).

2. Für techn. Anw. durch Kochen von Hippursäure mit HCl , wobei erstere in Glykokoll u. Benzoessäure zerfällt (Harnbenzoessäure, S. 523) oder durch Oxydation von Toluol, $C_6H_5\text{-CH}_3$, oder durch Erhitzen von H_2O mit Benzotrichlorid: $C_6H_5\text{-CCl}_3 + 2HOH = C_6H_5\text{-COOH} + 3HCl$.

Eigensch. Charakt. riech. Blättchen oder Nadeln, leicht sublimierbar, schwerl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä., bei 121° schm. (s. Hippursäure S. 523).

Benzoesaure Salze oder Benzoate sind meist leichtl. in W., Ferrichlorid fällt aus ihren Lös. rötlichgelbes, bas. Ferribenzoat, $Fe_2(C_6H_5\text{-COO})_3(OH)_3$; Natriumbenzoat, Glykolbenzoat (Ristin), Benzylbenzoat (Peruscabin), Guajacolbenzoat (Benzosol), finden med. Anw. Chlorbenzoesaures Natrium dient als Mikrobin, Natriumbenzoat u. -cinnamat als Gedrovan, zum Konservieren von Nahrungsmitteln.

Phenyllessigsäure, $C_6H_5\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Benzylcarbonsäure (veraltet α -Toluylsäure), schmilzt bei 76° , findet sich im Harn u. bei der Eiweißfäulnis.

Phenylpropionsäuren, $C_6H_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-COOH}$, können α - u. β -Verb. sein. β -Phenylpropionsäure, $C_6H_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Hydrozimtsäure, durch Einw. von nasz. H auf Zimtsäure erhalten, als Fäulnisprodukt des Eiweißes im Pansen, schmilzt bei 47° . Die α -Verb. $CH_3\text{-CH}(C_6H_5)\text{-COOH}$ schm. bei 265° .

β -Phenyl- α -aminopropionsäure, $C_6H_5\text{-CH}_2\text{-CH}(NH_2)\text{-COOH}$, Phenylalanin, ein Spaltprodukt des Eiweißes, schmilzt bei 90° (s. Tyrosin).

a. Derivate der Benzoessäure.

Methylbenzoensäuren, $C_6H_4(CH_3)(COOH)$, Toluolcarbonsäuren, isomer der Phenyllessigsäure, entstehen bei gemäßigter Oxydation der Xylole u. bilden Krist.; $C_6H_3(Hg\text{-OH})(CH_3)(COONa)$ findet als Afridol med. Anw.

Isopropylbenzoat, $CH_3\text{-CH}(OOC\text{-}C_6H_5)\text{-CH}_3$, aus Benzoylchlorid mit Isopropylalkohol erhalten u. auch als Benzoylisopropanol $CH_3\text{-CH}\cdot O(OC\text{-}C_6H_5)\text{-CH}_3$ betrachtet, ist die Stammverb. von

Dimethylaminoäthylisopropylbenzoat, Benzoyläthyl dimethylaminoisopropanol, $CH_3\text{-C}(C_2H_5)(OOC\text{-}C_6H_5)\text{-CH}_2\text{-N}(CH_3)_2$, welches gebunden an HCl med. Anw. findet als *Stovain (statt Cocain) u. ebenso sein Derivat mit einer zweiten $\text{-N}(CH_3)_2$ -Gruppe als Alpyin; beide sind leichtl. in W. u. geben mit H_2SO_4 erwärmt u. dann mit W. verdünnt, charakt. Geruch von Methylbenzoat.

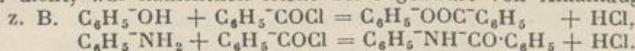
Benzoessäureanhydrid, $(C_6H_5\text{-CO})_2O$, Benzoyloxyd, bei 42° schm., entspricht in Eigensch. u. Darst. den aliph. Säureanhydriden (S. 407).

Benzoylwasserstoffperoxyd, $C_6H_5\text{-CO}\cdot O\cdot OH$, Benzoeperensäure u.

Benzoylperoxyd, $C_6H_5\text{-CO}\cdot O\cdot O\cdot OC\text{-}C_6H_5$, sind durch Benzoyl substit. H_2O_2 ; ersteres schmilzt bei 110° , letzteres bei 42° ; analoge Verb. sind vielfach dargestellt, z. B. aus Essigsäure u. Phthalsäuren.

Benzoylchlorid, $C_6H_5\text{-COCl}$, durch Einw. von PCl_3 auf Benzoessäure oder

von Chlor auf Benzaldehyd erhalten, ist eine stechend riechende, bei 198° sied. Flüss., die zur Einführung der Benzoylgruppe $C_6H_5\text{-CO}^-$ in andere org. Verb. dient, was namentlich leicht bei Gegenwart von Alkalilauge erfolgt,



Diese Baumann-Schottensche Reaktion findet auch Anw. zur Isolierung vieler Verb. aus Gemischen als Benzoylverb., da diese schwerl. sind, gut kristallisieren u. bei der Hydrolyse die Benzoylgruppe leicht als Benzoesäure abspalten.

Benzoesulfonsäuren, $C_6H_4(\text{COOH})(\text{SO}_3\text{H})$, Sulfonbenzoesäuren (S. 501).

Die m-Verb. entsteht aus Benzoesäure mit H_2SO_4 , die o- u. p-Verb. durch Oxydation der entspr. Toluylsulfonsäuren, $C_6H_4(\text{CH}_3)(\text{SO}_3\text{H})$.

Das Ammoniumsalz der o-Benzoesulfonsäure, $C_6H_4(\text{COOH})(\text{SO}_3^-\text{NH}_4)$ gibt durch Abspaltung von 2 Mol. H_2O ein inneres Imid, das

o-Benzoesäuresulfimid, $C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\rangle \text{NH}$, Saccharin, Sykorin,

Zuckerin; es schmilzt bei 220°, ist 500 mal süßer wie Rohrzucker u. dient als Süßstoff. Es ist schwerl. in W., daher kommt nur seine leichtl. Na-Verb. (Kristallose, Saccharose), durch Ersetzung des H-Atoms der NH-Gruppe entstehend, in den Handel; m- u. p-Sulfimide sind nicht süß.

Benzoylameisensäure, $C_6H_5\text{-CO}^- \text{COOH}$, Phenylglyoxalsäure, schmilzt bei 65°, entsteht durch Oxydation von Acetophenon, $C_6H_5\text{-CO}^-C_6H_5$ oder Verseifung von Benzoylcyanid (S. 520,3) u. bildet leicht Aminobenzoylameisensäure oder Isatinsäure, $C_6H_4(\text{NH}_2)\text{-CO}^- \text{COOH}$ (s. Indigo).

Benzoylessigsäure, $C_6H_5\text{-CO}^- \text{CH}_2\text{-COOH}$, eine β -Ketonensäure, ist unbeständig; ihre beständigen Ester dienen wie die der Acetylessigsäure zu zahlreichen Synthesen u. werden analog diesem gewonnen; sie reagiert auch als Enol $C_6H_5\text{-C}(\text{OH})\text{-CH}^- \text{COOH}$ (S. 418).

b. Ammoniakderivate der Benzoesäure.

Benzoylamid, $C_6H_5\text{-CO}^- \text{NH}_2$, Benzamid, entspricht in Verhalten u. Darst. wie alle zykl. Amide, den aliph. Amiden, schmilzt bei 128°, gibt mit P_2O_5 erhitzt Benzonitril, $C_6H_5\text{-CN}$ (S. 409,4).

Benzoylhydrazid, $(C_6H_5\text{-CO})\text{HN}^- \text{NH}_2$, diente zur ersten Darst. von Azoimid, N_3H (S. 197); Salpetrigsäure verwandelt es in Benzoylazoimid (Benzazid): $(C_6H_5\text{-CO})\text{HN}^- \text{NH}_2 + \text{HNO}_2 = (C_6H_5\text{-CO})\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches mit Alkalilauge Natriumazoimid bildet: $(C_6H_5\text{-CO})\text{N}_3 + 2\text{NaOH} = \text{H}_2\text{O} + C_6H_5\text{-COONa} + \text{NaN}_3$, aus dem H_2SO_4 Azoimid freimacht.

o-Aminobenzoesäure, $C_6H_4(\text{NH}_2)(\text{COOH})$, Anthranilsäure, findet sich als Methylester im äth. Öle der Orangen-, Pomeranzen-, Jasminblüten u. dient zur Erzeugung dieser Riechstoffe.

Sie entsteht bei der Oxydation des Indigos u. wird im großen zur Synthese des Indigos durch Oxydation des aus billigem Naphthalin erhaltenen Phthalimid (S. 524) hergestellt; o-Nitrotoluol lagert sich beim Erwärmen mit Basen in Anthranilsäure um: $C_6H_4(\text{NO}_2)(\text{CH}_3) = C_6H_4(\text{NH}_2)(\text{COOH})$.

Anthra- $C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{O}$, der innere $C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \text{NH}\cdot\text{OH} \end{array} \right\rangle$ Hydroxylamino-
nil, Äther von Benzaldehyd,

gibt mit Basen erwärmt unter H_2O -Aufnahme Anthranilsäure u. wird daher als deren Anhydrid betrachtet; es bildet leichtl. bei 145° schm. Blättchen.

p-Aminobenzoesäure, $C_6H_4(\text{NH}_2)(\text{COOH})$, entsteht durch Reduktion von p-Nitrobenzoesäure, schmilzt bei 168°; ihr Butylester findet als Cycloform, Acetaminomercuribenzoesaures Natrium als Toxynon med. Anw.

p-Aminobenzoesaures Äthyl, $C_6H_4(\text{NH}_2)\text{-COO}^- \text{C}_2\text{H}_5$, *Anaesthesin, schmilzt bei 91°; seine Lös. mit HCl u. verd. Natriumnitritlös. versetzt wird mit einer Lös. von β -Naphthol in Alkalilauge dunkelorange (Bild. einer Diazoverb., die mit Naphthol einen Azofarbstoff bildet); seine Verb. mit Phenolsulfonsäure findet als Subcutin med. Anw.

p-Aminobenzoyldiäthylaminäthanolhydrochlorid, *Novocain, bei 156°

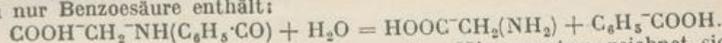
schm., $C_6H_4(NH_2)COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$, der p-Aminobenzoësäureester von Diäthylaminäthanol, $HO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, gebunden an HCl, ist leichtl. in W.

Mit $HgCl_2$ gemischt u. Wg. befeuchtet, scheidet es schwarzes Hg ab, mit Natriumnitrit usw. wie Anästhesin behandelt, wird es scharlachrot.

Benzoylaminoessigsäure, $(C_6H_5 \cdot CO)NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, Hippursäure, Benzoylglykokoll. *Vork. u. Bild.* Im Harn der Pflanzenfresser, in geringer Menge im Harn der Fleischfresser. Benzoësäure, Toluol, Zimtsäure u. andere zykl. Verb., welche oxydiert Benzoësäure liefern, bilden im Tierkörper Hippursäure u. werden als solche ausgeschieden; bei Pflanzenkost ist die Menge der Hippursäure im Harn der Fleisch- u. Pflanzenfresser gleich.

Darsl. 1. Synthet. aus Benzamid mit Monochloressigsäure:
 $(C_6H_5 \cdot CO) \cdot NH_2 + CH_2Cl \cdot COOH = (C_6H_5 \cdot CO) \cdot NH \cdot (CH_2 \cdot COOH) + HCl$
 2. Im großen aus frischem Pflanzenfresserharn, den man stark eindampft u. nach dem Erkalten (s. unten) mit HCl versetzt; die sich hierauf abscheidende Hippursäure wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Eigensch. In heißem W. lösl. Krist., bei 187° schm., leichtl. in Wg., unl. in Petroleumäther (Unterschied von Benzoësäure); durch Hydrolyse zerfällt sie in Glykokoll u. Benzoësäure u. ebenso bei der Fäulnis des Harns, der dann nur Benzoësäure enthält:



Von den hippursäuren Salzen oder Hippuraten zeichnet sich das gelbe Ferrihippurat durch seine Unlöslichkeit aus.

Auch viele andere zykl. Verb. bilden im Tierkörper mit Glykokoll oder Glukuronsäure (S. 452) derartige Verb. u. werden als solche im Harn ausgeschieden, z. B.

Salicylsäure als Salicylursäure, $(HOOC \cdot CH_2) \cdot NH(OC \cdot C_6H_4 \cdot OH)$,
 Toluylsäure als Toluyursäure, $(HOOC \cdot CH_2) \cdot NH(OC \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$,
 Cymol als Cuminursäure, $(HOOC \cdot CH_2) \cdot NH(OC \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5)$,
 Phenylessigsäure als Phenacetursäure $(HOOC \cdot CH_2) \cdot NH(OC \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)$.

Dibenzoyldiaminoverlansäure, $C_6H_7(NH \cdot C_6H_5 \cdot CO)_2 \cdot COOH$, Benzoylornithin, Ornithursäure, findet sich im Vogelharn u. zerfällt mit anorg. Säuren in Ornithin (S. 410) u. Benzoësäure, schmilzt bei 103° .

5. Zwei- u. höherwert. Alkohole.

Phenyläthylenglykol $C_6H_{10}O_2$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$
Phenylendicarbinole $C_6H_{10}O_2$ oder $C_6H_4(CH_2 \cdot OH)_2$
 (Phthalylenglykole, Xylylenalkohole, s. S. 502).
 β -Phenylpropylenglykol $C_6H_{12}O_2$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$
 α -Phenylpropylenglykol $C_6H_{12}O_2$ oder $CH_2(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2(OH)$
Phenylglycerin $C_6H_{12}O_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$

Von diesen Alkoholen leiten sich, wie von mehrwert. aliph. Alkoholen Verb. mit gemischten Funktionen ab; z. B. kennt man außer Ketonen, Aldehyden entspr. Säuren usw. auch Alkoholsäuren, Keton- u. Aldehydsäuren usw., z. B. Oxymethylbenzoësäuren, $C_6H_4(CH_2OH)(COOH)$, u. deren inneres Anhydrid, das Lacton Phthalid, $C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO$ (s. Salicylid S. 528).

Die mehrbas. Säuren werden meist durch Oxydation der entspr. K.W. dargestellt (S. 505), Alkoholsäuren sind isomer den Phenolcarbonsäuren.

6. Einbas. Säuren zweiwert. Alkohole.

Allgem. Formel $C_nH_{2n-8}O_3$. |

Phenylglykolsäure $C_6H_8O_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$
Oxymethylbenzoësäuren $C_6H_8O_3$ oder $C_6H_4(CH_2 \cdot OH)(COOH)$
 α -Phenylmilchsäure $C_6H_{10}O_3$ oder $CH_2(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$
 β -Phenylmilchsäure $C_6H_{10}O_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$
Phenylxypropionsäuren $C_6H_{10}O_3$ oder $C_6H_5 \cdot C_2H_3(OH) \cdot COOH$

Phenylglykolsäure, $C_6H_5 \cdot CHO \cdot COOH$, Mandelsäure, aus Benzaldehyd mit $HCl + HCl$ (S. 402,b) oder aus Amygdalin erhalten (siehe unten), schmilzt bei 133° , enthält ein asym. C-Atom u. gibt bei vorsichtiger Oxydation

Phenylglyoxalsäure, $C_6H_5\text{-CO-COOH}$, (Benzoylameisensäure), eine Ketoncarbonsäure, u. weiter oxydiert Benzoe- nebst Ameisensäure.

Mandelsäurediglucofenitril, $C_6H_5\text{-CHO}(C_{12}H_{21}O_{10})\text{-CN}$, Amygdalin, das Glykosid der bitteren Mandeln usw. (S. 465), schmilzt bei 215° , zerfällt durch Hydrolyse oder Stehen mit W. bei Gegenwart des Enzyms Emulsin unter Aufnahme von 2 Mol. HOH in Glykose + Blausäure + Benzaldehyd (Bittermandelöl). Zymase (S. 387) spaltet es in Glykose +

Mandelsäuremonoglucofenitril, $C_6H_5\text{-CHO}(C_6H_{11}O_5)\text{-CN}$, welches durch Emulsin zerlegt wird wie Amygdalin.

Kocht man Amygdalin mit Basen, so entsteht unter Entw. von NH_3 Amygdalinsäure: $C_{20}H_{27}O_{11}N + 2H_2O = NH_3 + C_{20}H_{25}O_{13}$, welche beim Erhitzen mit Säuren in Glukose + Mandelsäure zerfällt: $C_{20}H_{25}O_{13} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_8H_8O_3$ (S. 523).

α -Phenylxypropionsäure, $CH_2\text{-OH-CH}(C_6H_5)\text{-COOH}$, Phenyläthylmilchsäure, Tropasäure, ist ein Spaltling von Atropin u. Hyoscyamin.

Sedanolsäure, $C_6H_4(CH_2\text{-O-C}_4H_9)(COOH)(H_4)$, ein Tetrahydroderivat der Oxymethylbenzoesäure, bildet durch Austritt von 1 Mol. H_2O das Lacton Sedanolid, den Riechstoff von Sellerie u. Petersilie.

7. Zweibas. Säuren zweiwert. Alkohole.

Allgem. Formel $C_nH_{2n-10}O_4$.

Benzoldicarbonensäuren $C_6H_4O_4$ oder $C_6H_4(COOH)_2$
(Phthalsäuren)

Methylphthalsäuren $C_8H_8O_4$ oder $C_6H_3(CH_3)(COOH)_2$
(z. B. Uvitin- u. Xylidinsäure, S. 505)

Homophthalsäuren $C_8H_8O_4$ oder $C_6H_4(CH_2\text{-COOH})(COOH)$

Dimethylphthalsäuren $C_{10}H_{10}O_4$ oder $C_6H_2(CH_3)_2(COOH)_2$
(z. B. Cumidinsäure, S. 505)

Phthalsäuren, $C_6H_4(COOH)_2$, Benzoldicarbonensäuren, entstehen bei der Oxydation der drei Xylole u. deren Alkohole, sowie aller isozykl. Verb., welche zwei aliph. Seitenketten als Substituenten enthalten (S. 503).

o-Phthalsäure entsteht durch Oxydation des Naphthalins (daher ihr Name); hierdurch ist zugleich bewiesen, daß die Carboxylstellung 1,2 ist (Strukturformels. Naphthalin). Im großen erhält man sie durch Einw. von rauchender H_2SO_4 auf Naphthalin bei Gegenwart von Mercurisulfat als Katalysator, wobei die entstandene Naphtholsulfonsäure zu *o*-Phthalsäure oxydiert wird.

In Wg., Ä. u. heißem W. leichtl. Prismen, bei 213° schm., unter Bild. von *o*-Phthalsäureanhydrid, $C_6H_4(CO)_2O$, das bei 128° schmilzt u. bei 284° sublimiert; es ist sehr reaktionsfähig u. dient zur Darst. der Phthaleinfarbstoffe u. des Phthalamids für die Indigosynthese aus Naphthalin.

m- oder *iso*-Phthalsäure bildet, bei 276° schm., unzersetzt sublimierende, in heißem W. schwer lösl. Nadeln, leichtl. in Wg. u. Ä.

p- oder Tere-Phthalsäure wird auch durch Oxydation von Cumol, Cymol, Terpentinöl usw. erhalten. Sie bildet ein in W., Wg., Ä. fast unl. amorphes Pulver, beim Erhitzen unzersetzt, ohne zu schmelzen, sublimierend.

Alle drei Phthalsäuren gehen durch H-Addition in die drei entspr.

Hexahydrophthalsäuren, $C_6H_4(COOH)_2H_6$, über, die Krist. bilden u. von denen jede in einer *Cis*- u. *Transform* (S. 337) auftritt.

Phthalamid, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle NH$, entsteht beim Leiten von NH_3 über er-

hitztes Phthalsäureanhydrid, schmilzt bei 238° , gibt oxydiert Anthranilsäure, $C_6H_4(NH_2)\text{-COOH}$ (S. 522) u. dient daher zur Indigosynthese.

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, hat campherartige Struktur (s. Terpene) u. ist das Laktone der unbeständigen Cantharidinsäure, $C_{10}H_{14}O_4$, einer Tetrahydro-methoxyhomophthalsäure, $(H_4)C_6H_2(CH_3)(OH)(CH_2\text{-COOH})(COOH)$. Es ist der blasenziehende Stoff der spanischen Fliegen (*Cantharides) u. Maiwürmer, bei 211° schmelz., beim Liegen isomere Cantharsäure, beim Erhitzen mit Alkalihydroxydösl. Salze der Cantharidinsäure bildend.

Ähnlich konstituiert ist Anemonin, $C_{16}H_8O_4$, das gebunden an Anemonensäure, $C_{10}H_{10}O_5$, den Anemoncampher der Ranunculaceen bildet.

8. Säuren drei- u. höherwert. Alkohole.

Benzoltricarbonsäuren $C_9H_6O_6$ oder $C_6H_3(COOH)_3$
(Trimesin-, Trimellith-, Hemimellithsäure, S. 505)

Benzoltetracarbonsäuren $C_{10}H_6O_8$ oder $C_6H_2(COOH)_4$
(Pyromellith-, Prehnit-, Mellophansäure, S. 505)

Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10}$ oder $C_6H(COOH)_5$
Mellithsäure (S. 506) $C_{12}H_6O_{12}$ oder $C_6(COOH)_6$

Die diesen Säuren entspr. Alkohole sind meistens nicht bekannt; man erhält sie durch Oxydation der entspr. Alkylbenzole (S. 505); sie bilden Krist., die bei hoher Temp., meist unter Anhydridbild., schmelzen.

Mellithsäure, $C_6(COOH)_6$, Honigsteinsäure, findet sich als Mellith oder Honigstein, $C_6(COO)_2Al_2 + 18H_2O$, in gelben Krist. in Braunkohlenlagern u. entsteht bei der Oxydation von Holzkohle u. Graphit.

Sie bildet feine Nadeln, lösl. in W. u. Wg., zersetzt sich erhitzt zu CO_2 u. Pyromellithsäure, $C_6H_2(COOH)_4$; mit nasz. H gibt sie Hydromellithsäure, $C_6(COOH)_6H_6$, mit CaO destilliert Benzol.

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit HO-Gruppen als Substituenten am Benzolring u. an der Seitenkette u. deren Derivate.

1. Phenolalkohole.

Oxybenzylalkohole $C_7H_8O_2$ oder $C_6H_4(OH)(CH_2 \cdot OH)$
(Oxyphenylmethylalkohole, z. B. Salicylalkohol)

Dioxybenzylalkohole $C_7H_8O_3$ oder $C_6H_3(OH)_2(CH_2 \cdot OH)$
(z. B. Protocatechualkohol)

Trioxybenzylalkohole $C_7H_8O_4$ oder $C_6H_2(OH)_3(CH_2 \cdot OH)$
(z. B. Gallusalkohol)

Oxymethylbenzylalkohole $C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_4(O \cdot CH_3)(CH_2 \cdot OH)$
(z. B. Anisalkohol)

Methoxybenzylalkohole $C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_3(OH)(CH_3)(CH_2 \cdot OH)$
(z. B. Homosaligenin)

Oxyphenyläthylalkohole $C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_4(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)$
(z. B. Tyrosol, s. Tyrosin S. 529).

Dioxyphenylisoäthylalkohole $C_8H_{10}O_3$ oder $C_6H_3(OH)_2(CH \cdot OH \cdot CH_3)$
(Stammverb. des Adrenalins, S. 526).

Phenolalkohole oder zykl. Oxyalkohole leiten sich von den zykl. Alkoholen durch Eintritt von HO-Gruppen am Benzolkern ab; sie geben bei der Oxydation Phenolaldehyde, Phenolsäuren u. Phenolketone.

Zykl. Dioxy- u. Trioxyalkohole sind nur in ihren Derivaten bekannt, da sich z. B. ihre Aldehyde durch nasz. H oder Alkalilauge (S. 519.) meist nicht in die betr. Alkohole überführen lassen. Einige sind flüssig, die meisten bilden Kristalle, alle unzersetzt destillierbar.

Salicylalkohol, $C_6H_4(OH)(CH_2 \cdot OH)$, findet sich als das Glykosid Saligenin in Weidenrinden (Salix, Weide).

Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH)(CHO)$, bildet den Riechstoff (das äth. Öl) der Spiräapflanzen.

Protocatechualdehydmetyläther, $C_6H_3(O \cdot CH_3)(OH)(CHO)$ bildet als Vanillin den Riechstoff der Vanillefrüchte.

Aminoderivate der Oxy- u. Dioxyphenylalkohole finden sich in Pflanzen u. Tieren u. sind oft wichtige Arzneistoffe, z. B. Adrenalin der Nebennieren, Hordenin der Gerstenkeime, Systogen des Mutterkornpilzes.

Salicylalkohol, $C_6H_4(OH)(CH_2OH)$, Saligenin, o-Oxybenzylalkohol, o-Oxyphenylmethylalkohol, entsteht durch Einw. von nasz. H auf Salicylaldehyd ferner bei der Einw. von verd. Säuren oder Emulsin aus dem Glykoside Salicin der Weidenrinde (S. 467), wobei dieses in Glukose und Salicylalkohol zerfällt. Es bildet glänzende Blättchen, bei 82° schm., lösl. in heißem W., Wg. u. Ä.; die wäss. Lös. wird mit Ferrisalzlös. tiefblau.

Aminooxybenzylalkohol dient als fotogr. Entwickler (Eidinol).

Anisalkohol, $C_6H_4(O\cdot CH_3)(CH_2OH)$, o-Methoxybenzylalkohol, entsteht aus seinem Aldehyd durch Alkalilauge (S. 519₃), schmilzt bei 45° .

p-Oxyphenyläthylamin, $C_6H_4(OH)(C_2H_4\text{---}NH_2)$, Hypophysin, im Gehirn-anhang u. Mutterkorn (s. Ergotamin), findet med. Anw. als Systogen, Tenosin, Tyramin, Uteramin, schmilzt bei 162° .

p-Oxyphenyläthyl-dimethylamin, $C_6H_4(OH)\text{---}CH_2\text{---}CH_2\text{---}N(CH_3)_2$, Horde-nin, isomer dem Ephedrin (S. 518), schmilzt bei 117° , kommt vor in den Gerstenmalzkeimen, findet als Sulfat med. Anw.

Dioxybenzylalkohole, $C_6H_3(OH)_2(CH_2\cdot OH)$, sind sechs Isomere möglich, z. B. Protocatechualkohol, aber nur als Äther bekannt (S. 525).

l-Dioxyphenylisöthanolmethylamin, $C_6H_3(OH)_2\text{---}CH\cdot OH\text{---}CH_2\text{---}NH(CH_3)$, Adrenalin, Paranephrin, Epinephrin, Epirenan, die den Blutdruck erhöhende Verb. der Nebenniere, schmilzt bei 216° , findet gebunden an HCl als *Suprarenin hydrochloricum med. Anw.; die wäss. Lös. wird mit Ferrosalz grün u. dann durch NH_3 rot. Die r-Modif. wird synth. aus Brenz-katechin erhalten, die daraus abspaltbare l-Modif. entspricht der natürl. Modif. Ähnliche Brenzcatechinderiv. finden als Homorenon u. Arterenol Anw.

Capsaicin, $C_{15}H_{27}O_3N$, der scharfe Stoff des span. Pfeffers (*Fructus Capsici), ist durch das Decylensäureamidradikal, $C_9H_{19}\text{---}CO\text{---}NH_2$, substit. Protocatechualkohol, bildet Kristalle.

2. Phenolaldehyde.

Man erhält dieselben analog den Aldehyden durch Oxydation der Phenol-alkohole usw. (s. S. 518₃).

Alle zykl. Oxyaldehyde lassen sich synth. darstellen durch Einw. von Chloroform u. Alkalilauge auf Phenole, z. B. $C_6H_5\text{---}OH + CHCl_3 + 3KOH = C_6H_4(OH)(CHO) + 3KCl + 2H_2O$ (Reimersche Synthese), ferner durch Einw. von $HCN + HCl$ auf die äth. Lös. von Phenolen bei Gegen-wart von $AlCl_3$, z. B. $C_6H_5\text{---}OH + HCN + HCl \rightarrow C_6H_4(OH)(CH\text{---}NH\text{---}HCl) + HOH \rightarrow C_6H_4(OH)(CHO) + NH_4Cl$ (Gattermannsche Synthese).

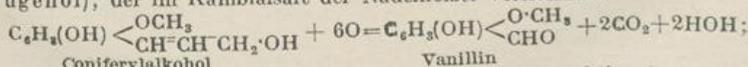
Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH)(CHO)$, der Riechstoff des äth. Öls der Spiraea-pflanzen, Synth. s. oben, entsteht bei vorsichtiger Oxydation von Saligenin, siedet bei 196° , ist lösl. in W., die Lös. wird durch Ferrichloridlös. tiefblau.

Anisaldehyd, $C_6H_4(O\cdot CH_3)(CHO)$, der Riechstoff (Aubepine) des Weiß-dorns, entsteht durch Oxydation des Anethols (S. 532), siedet bei 248° .

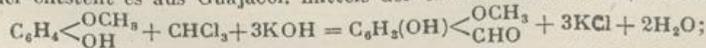
Protocatechualdehyd, $C_6H_3(OH)_2(CHO)$, aus Vanillin durch HCl abspalt-bar, entsteht aus Brenzcatechin mit Chloroform (s. oben), schmilzt bei 153° .

Vanillin, $C_6H_3(O\cdot CH_3)(OH)(CHO)$, Protocatechualdehydmethyl-äther, der Riechstoff der Vanille (*Fructus Vanillae), durch Ausziehen derselben mit Äther erhaltbar, findet sich in kleiner Menge im Styrax, Peru-u. Tolubalsam, in der Siambenzoe u. anderen Harzen, Dahliaknollen, Zucker-rüben, einigen Orchideen, im alten Nadelholz usw.

Es entsteht durch Oxydation von Coniferylalkohol (Oxyiso-eugenol), der im Kambialsaft der Nadelhölzer vorkommt:



ferner entsteht es aus Guajacol, mittels der Chloroformreaktion (s. oben):



fabrikmäßig wird es durch Oxydation von aus Eugenol (äth. Nelkenöl) gewonnenen Isoeugenol, $C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)(CH\text{---}CH\text{---}CH_3)$, erhalten (S. 532).

Charakt. riechend, bei 83° schm., lösl. in W., Wg., Ä.; mit HCl erhitzt in Methylchlorid u. Protocatechualdehyd zerfallend, oxydiert Vanillinsäure, $C_6H_3(O \cdot CH_2)(OH)(COOH)$, reduziert den entspr. Vanillinalkohol gebend.

Anw. zur Erkenn. freier HCl im Magensaft s. Phloroglucin S. 515.

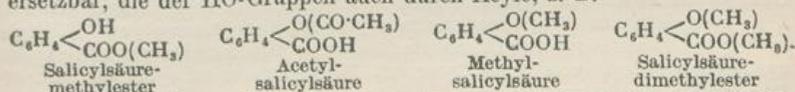
Piperonal, $C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot O)(CHO)$, Methylprotocatechualdehyd früher durch Oxydation von Piperinsäure (s. Piperin), jetzt von Safrol (S. 532) erhalten, schmilzt bei 37° u. dient als Parfüm (Heliotrop); es gibt oxydiert Piperonylsäure, $C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot O)(COOH)$, bei 228° schmelzend.

3. Phenolsäuren.

Oxybenzoesäuren	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_4(OH)(COOH)$ (Oxyphenylameisensäuren oder Phenolcarbonsäuren)
Methoxybenzoesäuren	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_3(OH)(CH_3)(COOH)$ (Oxytoluolcarbon- oder Kresotinsäuren)
Oxyphenyllessigsäuren	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_4(OH)(CH_2 \cdot COOH)$
Oxyphenylpropionsäuren	$C_6H_5O_3$ oder $C_6H_4(OH)(C_2H_4 \cdot COOH)$ (z. B. Hydrocumarsäuren)
Dioxybenzoesäuren	$C_6H_4O_4$ oder $C_6H_3(OH)_2(COOH)$ (z. B. Protocatechu-, Gentisin- u. Homogentisinsäure)
Methylidioxybenzoesäuren	$C_6H_4O_4$ oder $C_6H_2(OH)_2(CH_3)(COOH)$ (Dioxytoluolcarbonsäuren, z. B. Orsellinsäure)
Dioxyphenyllessigsäure	$C_6H_4O_4$ oder $C_6H_3(OH)_2(CH_2 \cdot COOH)$
Oxyphenylglykolsäure	$C_6H_5O_4$ oder $C_6H_4(OH)(CH \cdot OH \cdot COOH)$
Trioxybenzoesäuren	$C_6H_3O_5$ oder $C_6H_2(OH)_3(COOH)$ (z. B. Gallussäuren)
Dioxyphthalsäuren	$C_6H_4O_6$ oder $C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$

Da homologe Phenole bei der Oxydation, je nach der Anzahl der vorhandenen Seitenketten, Säuren mit der entspr. Anzahl von $\cdot COOH$ -Gruppen bilden, so werden auf diese Art viele Phenolsäuren erhalten, deren Alkohole u. Aldehyde nicht bekannt sind (S. 525).

In den Phenol- oder Oxyphenylsäuren sind sowohl die H-Atome der $COOH$ -Gruppen als auch der HO-Gruppen durch Metalle, Alkyle u. Aryle ersetzbar, die der HO-Gruppen auch durch Acyle, z. B.



o-Phenolsäuren sind, im Gegensatz zu ihren Isomeren, mit Wasserdampf flüchtig u. werden mit $FeCl_3$ blau oder violett (S. 509).

Versch. finden sich im Pflanzenreich, einige im Harn, alle bilden Krist. schwerl. in W., leichtl. in Wg.

Salicylsäure, $C_6H_4(OH)(COOH)$, o-Oxybenzoesäure, durch Oxydation ihres Alkohols u. Aldehyds entstehend, wird im großen synth. erhalten u. findet nebst ihren Salzen, Estern usw. med. Anw., z. B. Acethylsalicylsäure, $C_6H_4(O \cdot OC \cdot CH_3)(COOH)$ als Aspirin, Phenylsalicylat als Salol.

Oxyphenylaminopropionsäure, $C_6H_4(OH) \cdot C_2H_3(NH_2) \cdot COOH$, Tyrosin, ein Spaltling der Eiweißstoffe, findet sich auch im Pflanzenreich.

Oxy-, Dioxy- u. Trioxybenzoesäuren sind Bausteine der Gerbstoffe, in denen sie namentlich als aus mehreren Mol. derselben entstandene Ester (sog. Depside) auftreten.

Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3(COOH)$, eine Trioxybenzoesäure, findet nebst ihren Salzen u. Estern med. Anw. u. ebenso

Gallusgerbsäure oder Tannin; diese ist eine (Galloyl)gallussäure-Estersäure, gebildet aus 1 Mol. Glukose mit 5 oder 10 Mol. Gallussäure.

Gallusgerbsäure gehört zu den Gerbstoffen (Gerbsäuren oder Tannoiden), womit man eine große Zahl gelber, amorpher Pflanzenstoffe bezeichnet, welche Tierhaut gerben, d. h. sie geschmeidig erhalten u. ihre Fähigkeit zu faulen aufheben (Lederbild.), sowie in wäßriger Lösung durch Ferrisalze schwarzblau oder grün gefärbt werden (Galläpfeltinten).

a. Zweiwertige Phenolsäuren.

Salicylsäure, $C_6H_4(OH)(COOH)$, o-Oxybenzoesäure, *Acidum salicylicum. *Vork.* Frei in geringer Menge in vielen Früchten, neben Salicylaldehyd in versch. Spiraeapflanzen, als Methylester im äth. Wintergrünöl, dem Riechstoff von Gaultheria procumbens u. Betula lenta.

Bild. u. Darst. Sie entsteht durch Oxydation von Saligenin oder Salicylaldehyd u. wird dargestellt, indem man das aus NaOH u. Phenol erhaltene Phenolnatrium in einem Strome von CO_2 unter Druck erhitzt, wobei sich das zuerst entstandene phenolkohlensaure Natrium, $C_6H_5O^-COO^-Na$, zu Natrium-salicylat, $C_6H_4(OH)(COONa)$ umlagert; aus dessen konz. wäss. Lös. wird dann durch anorg. Säuren die Salicylsäure gefällt (Kolbes Synthese).

Eigensch. Nadeln oder kristallin. Pulver von süßsaurem Geschmack, bei 157° schmelz., lösl. in 500 T. W., leichtl. in Wg. u. Ä., die Lös. wird, ebenso wie die ihrer Salze, mit Ferrichloridlös. blau, in starker Verdünnung violett (Phenol gibt diese Reaktion nur in wäss. Lös.).

Pulvis salicylicus cum Talco, Salicylstreupulver, ist eine Mischung von Salicylsäure, Talk u. Weizenstärke, Salicylsäuresoifen S. 447.

Salicylide heißen aus mehreren Mol. Salicylsäure entstehende Anhydride, die als Di-, Trisalicylide usw. unterschieden werden, z. B. $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O-OC \\ CO-O \end{array} \right\rangle H_4$, Disalicylid; aus einer Mol. entstehende innere Anhydride sind unbekannt (s. Phthalide S. 523).

Salicylsäure Salze u. Ester oder Salicylate sind kristallinisch. **Natrium-salicylat**, $C_6H_4(OH)(COONa)$, *Natrium salicylicum, ist in W. lösl.; salicylsulfonsaures Natrium fällt Eiweiß (Nachweis im Harn).

Didym-salicylat, $(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO)_2Di$, findet als Dymal med. Anw.

Mercurisalicylat, $(HO)C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} COO \\ COO \end{array} \right\rangle Hg$, *Hydrarg. salicylicum, Salhyrsin, enthält eine Valenz des Mercuriatoms an den Benzolring gebunden. Seine Verb. mit Natriumaminoisobutyrat findet als Asurool, mit Diäthylmalonylureid als Novasurol, sein sulfonsaures Natrium-salz als Embarin, cyanmercurisalicylsaures K als Cyarsal, Mercuriarsenatsalicylat als Enesol (Modenol) med. Anw., ferner

Wismutsalicylat, basisches, $C_6H_4(OH)(COO \cdot BiO)$, als *Bismuthum subsalicylicum u. Wismutdithiosalicylat, bas. als Thioform.

Ester der Salicylsäure finden in großer Anzahl med. Anw., z. B. Methoxymethylsalicylat, $C_6H_4(OH)COO \cdot CH_2(CH_3 \cdot O)$, als Mesotan, Methylbenzoylsalicylat als Benzosalin, der Methylencitronensäureester der Salicylsäure als Novaspirin, Glykosalicylat als Spirosal.

Ferner Methyläthylglykosalicylat als Salen, Salicylsäureacetonester als Salacetol, Dijodmethylsalicylat als Sanoform, Glycerinsalicylat als Glykosal, Salicylsalicylat als Diposal, Bornylsalicylat als Salit; s. auch Dermasan, Malakin, Rheumasan, Saliformin, Salit, Salochinin, Salokoll.

Phenylsalicylat, $C_6H_4(OH)(COO \cdot C_6H_5)$, Salolum, *Phenylum salicylicum, entsteht durch Erhitzen von Salicylsäure auf 220° :

$2C_6H_4(OH)(COOH) = H_2O + CO_2 + C_6H_4(OH)(COO \cdot C_6H_5)$, oder von Natrium-salicylat mit Phenolnatrium u. wasserentziehenden Verb. ($POCl_3$, $COCl_2$ usw.); es ist fast unl. in W., Wg., Ä. u. schmilzt bei 42° ; Tribromsalol findet med. Anw. als Cordol; Odol ist eine parfümierte Lös. von Salol in Wg.

Acetylsalicylsäure, $C_6H_4(O \cdot OC \cdot CH_3)(COOH)$, *Acidum acetosalicylicum, bei 135° schm., findet med. Anw. als Aspirin, Acetylin, ihr Na-Salz als Hydropyrin (Apyron), ihr Harnstoffester als Diafor, Succinylsalicylsäure als Diaspirin, ferner

Phenylacetylsalicylat (Acetylsalol) als Vesipyryrin u. Acetyl-p-aminophenylsalicylat, $C_6H_4(OH)COO-C_6H_4-NH(CH_2CO)$, als Salophen, Acetyloparaaminophenolum salicylicum.

Die Acetylgruppe verbessert die med. Wirkung der Salicylsäure.

m- u. p-Oxybenzoesäure, $C_6H_4(OH)(COOH)$, bei 200° u. 210° schm., geben in wäss. Lös. keine Reaktion mit Ferrisalzen.

m-amino-p-oxybenzoesaures Methyl findet Anw. als Orthoform, seine Verb. mit Diäthylglykokoll als Nirvanin.

Anissäure, $C_6H_4(O-CH_2)(COOH)$, der Methyläther der p-Oxybenzoesäure, entsteht durch Oxydation von Anisalkohol, Anisaldehyd, Anethol.

Thiosalicylsäure, $C_6H_4(SH)(COOH)$, Sulfosalicylsäure, fällt Eiweißlös. u. dient zur Darst. des Thioindigos, schmilzt bei 164°.

p-Oxyphenyllessigsäure, $C_6H_4(OH)(CH_2COOH)$, findet sich im Harn u. entsteht bei der Tyrosinfäulnis, schmilzt bei 148°.

Oxyphenylaminoessigsäure, $C_6H_4(OH)NH-CH_2COOH$, dient zur Darst. des irreführend Glycin genannten Entwicklers der Photographie (S. 409 u. 511).

b. Höherwertige Phenolsäuren.

Brenzcatechinacetsäure, $C_6H_4(OH)(O-CH_2COOH)$, Oxyphenylglykolsäure, findet med. Anw. als Na-Salz (Guajacatin), als Mercurisalz (Meracetin), als Ca-Salz (Calcibram) u. dieses verbunden mit diäthylbarbitursäurem Ca als Combial, mit Pyramidon als Migrol.

Dioxyphenyllessigsäuren, $C_6H_3(OH)_2(CH_2COOH)$. Homogentisinsäure (COOH:HO:HO = 4:2:5), krist. mit $2H_2O$, schmilzt bei 147°, findet sich zuweilen im Harn; die alkal. Lös., sowie Harn, der sie enthält u. beim Stehen alkalisch wird, färben sich braun (sog. Alkaptonurie).

Dioxymethylbenzoesäuren, $C_6H_2(OH)_2(CH_3)(COOH)$, Dioxytoluyldicarbonsäuren, sind den Dioxyphenyllessigsäuren isomer; wichtig ist die

Orsellinsäure (Orcincarbonsäure), als Diorsellinsäureerythritester (Erythrin, S. 449) in versch. Flechten enthalten; derselbe zerfällt mit schwachen Basen erhitzt in Erythrit, $C_6H_3(OH)_3$, u. Orsellinsäure, die bei 176° schmilzt unter Bild. von Orcin, $C_6H_3(OH)_2(CH_3) + CO_2$; s. ferner Flechtensäuren (S. 531).

p-Oxyphenylglykolsäure, $C_6H_4(OH)(CH_2OHCOOH)$ findet sich im Harn bei Phosphorvergiftung u. Leberatrophie, schmilzt bei 115°.

Oxyphenylpropionsäuren sind drei ortsisomere α -Verbindungen, $C_6H_4(OH)CH(COOH)CH_3$, und drei β -Verb., $C_6H_4(OH)CH_2CH_2COOH$, theoretisch möglich; letztere heißen Hydrocumarsäuren.

o-Hydrocumarsäure, Melilotsäure, findet sich neben Cumarin im Steinklee (*Mellilotus officinalis*), schmilzt bei 81°.

p-Hydrocumarsäure, Phloretinsäure, im Harn u. als Phloroglucinester (Phloretin) im Glykosid Phloridzin, schmilzt bei 128°.

Tyrosin, $C_6H_4(OH)CH_2CH(NH_2)COOH$ oder $C_6H_{11}NO_3$, p-Oxyphenyl-a-aminopropionsäure, Aminohydrocumarsäure.

l-Tyrosin findet sich neben Leucin in der Rübenmelasse, Kochenille, den Dahliaknollen, pathologisch im Harn; es ist ein Spaltling der Eiweißstoffe bei Einw. von Pankreasferment, beim Kochen mit Säuren oder Schmelzen mit Alkalihydroxyden sowie bei der Fäulnis, u. findet sich daher in großer Menge im alten Käse (tyros) u. Darminhalt. Es schmilzt bei 235°.

Es bildet charakt. gruppierte Nadeln, schwerl. in W., unl. in Wg. u. Ä., vergärt mit Hefe, bzw. deren Ferment Tyrosinase, zu Tyrosol (S. 525,1), das auch ein Produkt lebender Hefe ist; bei der Fäulnis geht es in p-Hydrocumarsäure über (S. 527); die Millonsche Reaktion der Eiweißstoffe beruht auf Bild. von Tyrosin, bzw. p-Hydrocumarsäure.

d-Tyrosin wird aus Rübensprossen, r-Tyrosin synth. dargestellt.

Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2(COOH)$, Brenzcatechinacarbonäure (COOH:HO:HO = 1:3:4) ist ein Baustein der Anthocyane u. vieler Gerbstoffe; sie entsteht beim Schmelzen von Catechu, Kino, Benzoe u. anderen Harzen, sowie versch. gelber Pflanzenfarbstoffe (s. Flavone) mit Ätzalkalien, ferner durch

Oxydation ihres Aldehyds, sowie durch Erhitzen von Ammoniumcarbonat mit Brenzcatechin: $C_6H_4(OH)_2 + HO\cdot OCO\cdot NH_4 = C_6H_3(OH)_2\text{COO}\cdot NH_4 + H_2O$.

Sie bildet mit $2H_2O$ gelbe, reduzierende Krist., bei 199° schm., lösl. in W. u. Wg., die Lös. wird mit Ferrisalzen blaugrün.

Veratrumsäure, $C_6H_3(O\cdot CH_3)_2(COOH)$, findet sich im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla); Vanillinsäure s. S. 567, Piperonylsäure s. S. 567.

Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3(COOH)$, *Acidum gallicum (COOH: 3HO = 1:3:4:5). Vork. u. Bild. Frei neben Tannin in den Galläpfeln, Divi-Divi-früchten, im Tee, in der Granatwurzelrinde u. vielen Pflanzen; gebunden, meist als Glykosid, in versch. Gerbsäuren u. Anthocyanen (S. 465).

Darst. Durch Oxydation der entspr. Trioxyalkylbenzole, gew. aus Gallusgerbsäure durch Kochen mit verd. Säuren, oder durch Einw. von Schimmelpilzen auf den wäss. Auszug der Galläpfel.

Eigensch. Sie krist. mit 1 Mol. H_2O , schmilzt bei 220° , ist schwerl. in kaltem W. u. Ä., leichtl. in Wg., stark reduzierend; die alkalische Lös. absorbiert O unter Bräunung. Ferrisalzlös. erzeugt in der wäss. Lös. schwarzblaue Färbung.

Leimlös. fällt sie nicht (Unterschied von Tannin); erhitzt zerfällt sie in CO_2 u. Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$; oxydiert gibt sie Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$ nebst gelber Flavellagsäure, $C_{14}H_6O_9$; s. ferner Gerbstoffe.

Salze u. Ester der Gallussäure (Gallate) finden med. Anw., z. B. Bas. Wismutgallat, $C_6H_2(OH)_3\text{COO}\cdot Bi(OH)_2$, *Bismutum subgallicum (Dermatol), ferner Bas. Wismutoxyjodidgallat (Bismutum subgallicum oxyjodatum, Aïrol, Aïrogen, Aïroform) u. Methylgallat als Gallicin, Triacetyl-gallussäure als Etelen, Gallussäureanilid als Gallanol.

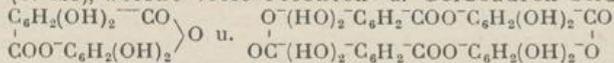
Chinasäure, $C_6H(OH)_4(COOH)H_6$, Hexahydrotetraoxybenzoesäure, ist im Pflanzenreich sehr verbreitet, namentlich in den Chinarinden, Zuckerrüben, Kaffeebohnen, schmilzt bei 162° , ist opt. aktiv. Ihr Lithiumsalz findet med. Anw. als Urosin, ihr Piperidinester als Sidonal, ihre Harnstoffverb. als Urol, ihr Anhydrid als Neusidonal, ihr Urotropinester als Chinotropin.

Dioxyphthalsäuren, $C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$, bilden viele Derivate, z. B. ist aus dem Opiumalkaloid Narkotin abspaltbar Mekonin, $C_{10}H_{10}O_4$, das Lacton der unbeständigen Mekoninsäure $C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(CH_2\cdot OH)(COOH)$, welches oxydiert Opiansäure, $C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(CHO)(COOH)$ u. Hemipiansäure, $C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(COOH)_2$ liefert.

c. Depside u. Gerbsäuren.

Depside sind Estersäuren, entstanden unter H_2O -Abspaltung durch Zusammentreten von zwei oder mehr Mol. gleichartiger oder ungleichartiger Phenolsäuren, welche wegen ihres Gerbstoffcharakters u. ihrer peptidähnlichen Konstit. (S. 410) ihren Namen erhielten (depsein gerben) u. nach der Zahl der sie aufbauenden Phenolsäuren Di-, Tri-, Polydepside heißen; z. B. bilden zwei Mol. Gallussäure das Didepsid Galloylgallussäure: $(HO)_2C_6H_2\text{COOH} + (HO)C_6H_2(OH)_2\text{COOH} = HOH + (HO)_3C_6H_2\text{COO}\cdot C_6H_2(OH)_2\text{COOH}$.

Durch Abspaltung von einer Mol. H_2O aus einer Depsidmol. entstehen Lactone, durch Abspaltung von zwei Mol. H_2O aus zwei Depsidmol. entstehen Lactide (S. 423), welche viele Flechten- u. Gerbsäuren bilden, z. B.



Mit Zuckerarten verbinden sich Depside zu Glykosiden, welche ebenfalls als Gerbsäuren vorkommen; solche synth. erhaltene Glykoside übertreffen an Anzahl der Atome in der Mol. alle sonst bis jetzt synth. erhaltenen Verb. (S. 329).

Gallusgerbsäure $(C_{14}H_{10}O_8)_x$, Tannin, *Acidum tannicum.

Vorstehende Formel ist veraltet; Tannine haben nach ihrer Herkunft versch. Zusammensetzung u. sind esterartige Depside, gebildet von einer Mol. Glykose mit fünf Mol. Gallussäure (Pentagalloylglykose) oder mit 10 Mol. Gallussäure (Pentadigalloylglykose).

Vork. In den Galläpfeln, Sumachblättern, im Rotwein, Tee usw.

Darst. Durch Ausziehen der Galläpfel oder Sumachblätter mit W. oder verd. Wg. u. Fällen der erhaltenen Tanninlös. mit Äther.

Eigensch. Amorphes, gelbliches Pulver, leichtl. in W., Wg.; die Lös. ist rechtsdrehend, stark reduzierend, mit Ferrisalzen schwarzblau werdend; es gibt oxydiert Luteosäure, $C_{14}H_8O_8$, u. dann Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$ (s. unten); mit verd. Säuren erhitzt zerfällt es in Traubenzucker u. Gallussäure (s. ferner Gerbstoffe).

Die Salze der zweibas. Gallusgerbsäure heißen Tannate u. finden med. Anw., z. B. Bleitannat als *Plumbum tannicum*, Aluminiumborattannat als *Cutol*, Aluminiumtannat-tartrat als *Tannol*, Calciumtannat als *Optannin*, Aluminiumtannate als *Multannin*, *Altannol*, *Neotannyl*.

Ferner finden med. Anw. Kresottannat als *Tannosal*, Hexamethylen-tetramintannin als *Tannopin*, Methylen-ditannin als **Tannofom* u. *Formiton*, Bismutditannin als *Tannismut*, Chloraltannin als *Captol*, Mercurotannat (*Hydrargyrum oxydulatum tannicum*), ein Kondensationsprodukt aus Tannin u. Thymol als *Tannothymal*, u. Verb. mit Eiweißstoffen (s. diese).

Acetyltannin (*Tannigen, aus Di- u. Triacetyltannin bestehend) u. Tanninum diacetylalum sind geschmacklose Arzneistoffe.

Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$, (Gallogen) ist das Lacton des Didepsids Ellagerbsäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$ u. kommt mit dieser in vielen Pflanzen vor; sie entsteht durch Oxydation der Gallusgerbsäure u. vieler anderer Gerbstoffe.

Flechtensäuren sind gegen 50 bekannt; sie finden sich im Thallus der Flechten u. bilden in W. unl. oder schwerl. Krist., welche oft auch Farbstoffe sind; manche sind Depside der Orsellinsäure, z. B. *Anthranorsäure*, $C_{12}H_{18}O_8$, u. *Lecanorsäure* (*Orsellinsäure*), $C_{16}H_{14}O_7$, einige sind aliph. Verb., z. B. *Vulpinsäure*, $C_{15}H_{14}O_5$, u. *Usninsäure*, $C_{18}H_{16}O_7$; für viele ist die Stammverb. noch nicht bekannt, z. B. für *Cetrarsäure*, $C_{26}H_{20}O_{12}$, u. *Protocetrarsäure*, $C_{30}H_{22}O_{15}$, in **Lichen islandicus*, *Evernsäure*, $C_{17}H_{16}O_7$, *Lecanorsäure* (*Lichesterinsäure*) $C_{18}H_{30}O_5$, *Parellsäure*, $C_{21}H_{16}O_2$.

4. Allgemeines über Gerbstoffe u. Gerberei.

Gerbsäuren oder **Tannoide**, vulgär Gerbstoffe, heißen Pflanzenprodukte, welche tierische Haut gerben, d. h. in Leder überführen (s. unten); sie sind meist gelbe, amorphe Verb., herb schmeckend, deren wäss. kolloide Lös. durch Ferrisalze schwarzblau oder grün wird, sie fällen Alkaloide, Eiweißstoffe, Leim, Bleisalze aus deren Lös.

Sie finden sich sehr verbreitet, namentlich in den Rinden, Blättern, Früchten, seltener im Holz (bis zu 20 Proz. im Quebrachoholz), am reichsten in den Galläpfeln (**Gallae*, bis 60 Proz. in denen aus Asien).

Nach ihrer chem. Natur sind sie Depside der Tannogene oder Anhydride dieser Depside oder Ester der Tannogene mit den Phenolen *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Phloroglucin*, *Catechin* oder Verb. der Tannogene, bzw. Depside, mit Zuckerarten (*Glykotannoide*, S. 466).

Tannogene sind namentlich die *Oxyzimtsäuren* (S. 535), welche die *Cinamyltannoide* bilden, deren Lös. Alkalilauge gelb, Ferrisalzlös. grün färbt, ferner die *Gallussäure* (S. 530), welche die *Gallotannoide* bildet, deren Lös. Alkalilauge braun, Ferrichloridlös. blau färbt, sowie die *Protocatechusäure* (S. 529), welche die *Protocatechutannoide* bildet, deren wäss. Lös. Alkalilauge rotbraun, Ferrisalzlös. grün färbt.

Die meisten Gerbstoffe werden durch Hydrolyse zerlegt, bei den *Catechin-gerbstoffen* u. dem *Maclurin* (S. 537) findet Spaltung erst beim Schmelzen mit *Alkali-hydroxyden* statt, weshalb sie *kondensierte Gerbstoffe* heißen.

Nach ihrer Herkunft unterscheidet man Gerbstoffe als *Gallus-*, *Quebracho-*, *Kaffee-*, *Tee-*, *Catechu-*, *Tormentilla-*, *Kinogerbsäure* u. als *China-*, *Moringa-*, *Eichen-*, *Chinova-*, *Rheum-*, *Filix-*, *Ratanhiagerbsäure* usw.

Viele oxydieren sich in Lös. zu roten oder braunen Verb., den *Phlobaphenen* (*Rindenfarbstoffen*); letztere finden sich daher in vielen gerbstoffhaltigen Pflanzenteilen, namentl. in Rinden u. Früchten, z. B. *Eichen-*, *China-* u. *Filixrot*, u. bilden sich unter dem Einfluß stets vorhandener Oxydasen (s. *Fermente*) oft so rasch, daß verletzte Pflanzenteile sich bei Luftzutritt sofort bräunen.

Tinten, ursprünglich nur Galläpfeltinten, haben jetzt versch. Zusammensetzung, Entfernung von Tintenflecken ist daher nur auf versch. Art möglich.

Schwarze Tinten (auch sog. Alizarintinte) sind Gerbsäure- oder Blauholzintinten. Die Lös. von Gallussäure, Tannin oder wäss. Auszüge der Galläpfel werden mit Ferrosulfat u., zur Verhinderung rascher Oxydation des entstehenden Ferrogallats usw., mit Spuren von Säuren versetzt, da sonst unl. dickes Ferrigallat ausfällt; beim Schreiben fällt aus der kolloiden, bräunlichen Lös. des Ferrogallats das schwarze Ferrigallat; um die Schrift gleich sichtbar zu machen, setzt man der Tinte geringe Mengen org. Farbstoffe zu.

Blauholzintinten sind Lös. von Blauholzextrakt oder Auszüge von Blauholz (Campechholz) mit Ferrosulfat oder Alaun oder Kalliumbichromat versetzt, wodurch blauschwarze Verb. des an sich bräunlichen Blauholzfarbstoffes Hamatein entstehen (s. Oxyflavone).

Farbige Tinten sind wäss. Lös. von org. Farbstoffen, z. B. von Berlinerblau in wäss. Oxalsäurelös., von Karmin in verd. Ammoniak usw.

Kopiertinten sind konz. Tinten mit Zusätzen von Klebstoffen, Glycerin, Zucker usw., Zeichentinte für Weißzeug ist Silbernitratlös. (S. 276).

Gerben (S. 537) scheint auf Adsorption der Gerbstoffe durch die Haut zu beruhen oder auf gegenseitiger Fällung der kolloiden Tierhaut u. der kolloid gelösten Gerbstoffe (S. 88).

Zum Gerben dienen nicht die reinen Gerbstoffe, sondern die gerbstoffhaltigen Pflanzenteile oder Extrakte derselben; außer Gerbstoffen können auch Fette u. anorg. Verb. gerben; die Wirkung aller dieser Stoffe beruht darauf, daß sie sich zwischen den Fasern der Haut lagern u. daher deren Verkleben usw. beim Trocknen hindern.

Vor dem Gerben werden die Häute durch Einlegen in Kalkmilch, Calciumsulfide usw. enthaart u. gelockert, dann mech. die Epidermis u. das Unterzellgewebe entfernt, denn nur das dann zurückbleibende Bindegewebe (Corium, Lederhaut) ist gerbbar.

Die Lohgerberei erfolgt namentlich mit Eichen- u. Fichtenholzrinde oder Quebrachoholz, ferner mit Dividivi- u. Myrobalanenfrüchten, Sumachblättern, indem die Haut zwischen die gemahlten Pflanzenteile (die Loh) geschichtet u. mit W. übergossen wird; der Gerbprozeß dauert über ein Jahr u. liefert ein rotbraunes Leder. Die Verwendung von Extrakten der Naturprodukte, die meist in fester Form in den Handel kommen, kürzt den Gerbereiprozeß bedeutend ab.

Die Sämischem- oder Ölgerberei erfolgt durch Einkneten von Fetten, namentlich Tranen, in die Häute u. liefert das waschbare Leder.

Die Mineralgerberei erfolgt durch mehrtägliches Eintauchen der Häute in Lös. von Chromsalzen (S. 302) oder bas. Ferrisalzen; Gerben mit wäss. Lös. von Alaunsalz + Kochsalz, oder mit Gemengen der Salze mit Ölen, liefert nicht waschbares, weißes Leder u. heißt Weißgerberei.

Auch Formaldehyd u. seine Derivate (s. Neradol), Sulfittlauge, Ozon u. Wasserstoffperoxyd finden jetzt Anw. teils zum Gerben, teils als die Gerbung unterstützende Mittel.

Isozykl. in der Seitenkette unges. Kohlenwasserstoffe.

Unter unges. zykl. Verb. versteht man nur solche, die in den aliph. Seitenketten mehrfache Bindung von C-Atomen enthalten. Bei der Oxydation verhalten sie sich wie gesätt. K.W. (S. 503).

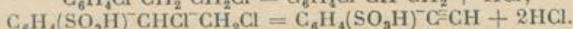
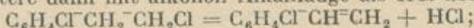
Sie gehen leicht (z. B. durch nasz. H) in Verb. mit gesätt. aliph. Seitenkette über, z. B. (Phenyläthylen) $C_6H_5-CH=CH_2 + 2H = C_6H_5-CH_2-CH_3$ (Phenyläthan); die Doppelbindungen der C-Atome im Benzolring kommen bei diesen Reaktionen nicht in Betracht.

Sie leiten sich von den unges. aliph. K.W. ab, indem deren H-Atome durch zykl. Radikale ersetzt werden u. dementspr. heißen sie z. B. $C_6H_5-CH=CH_2$ Phenyläthylen, $C_6H_5-C=CH$ Phenylacetylen, usw.

Sie werden (analog den ges. zykl. K.W.) aus unges. aliph. Halogen-K.W. mit zykl. Halogen-K.W. u. Natrium erhalten (S. 504₁) oder aus den Alkylhalogenbenzolen mit alkoh. Alkalilauge (S. 379) abgespalten.

Halogene, Schwefelsäure u. Salpetersäure führen unges. zykl. K.W., wie unges. aliph. K.W., zuerst in entspr. gesätt. Derivate über, worauf Substitution von Cl, SO_3H , NO_2 am Benzolring erfolgen kann.

Oder es findet gleichzeitige Addition an der aliph. unges. Seitenkette u. Substitution am Benzolring statt, so daß man zur Darst. von unges. zykl. Verb. mit Halogenatomen, Sulfonsäure oder Nitrogruppen am Benzolring meist von Verb. mit ges. aliph. Seitenketten ausgeht, hierauf in diese Halogenatome einführt u. letztere dann mit alkohol. Alkalilauge als HCl abspaltet (S. 487); z. B.



Nitro- u. Sulfonsäurederivate haben daher hier nicht die Bedeutung zur Darst. anderer unges. zykl. Verb. wie bei den ges. zykl. Verb.

Phenyläthylen, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}_2$, Vinylbenzol, Styrol, Cinnamol, Äthethylbenzol, findet sich im Styrax, entsteht beim Erhitzen von Zimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{COOH}$, u. siedet bei 144° , geht bald in polymeres amorphes Metastyrol über.

Phenylacetylen, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{C}^-\text{CH}$, entsteht durch Erhitzen von Phenylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{C}^-\text{C}^-\text{COOH}$ (s. S. 492), siedet bei 142° , riecht angenehm.

α -Phenylpropylen, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_3$, Isoallylbenzol, ist die Stammsubstanz zahlreicher Pflanzenriechstoffe (s. unien) u. siedet bei 144° .

Isozykl. in der Seitenkette unges. Kohlenwasserstoffe mit HO-Gruppen als Substituenten u. deren Derivate.

Die wichtigsten Verb. leiten sich vom Allylbenzol (β -Phenylpropylen) $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}_2^-\text{CH}^-\text{CH}_2$, oder vom Isoallylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_3$, ab; wie aliph. Allylverb. (S. 488) durch nasz. H leicht in Propylverb. übergehen, so auch die unges. Allylbenzolverb. in ges. Propylbenzolverb.

Allylphenole mit der Seitenkette $^-\text{CH}_2^-\text{CH}^-\text{CH}$ lagern sich mit heißer alkoh. Alkalilauge um in isomere Isoalkylphenole (häufig auch α -Propenylphenole genannt, s. S. 361) mit der Seitenkette $^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_3$.

1. Ungesättigte Phenole.

Äther unges. Phenole bilden die Riech- u. Schmeckstoffe vieler Pflanzenteile, bzw. derer äth. Öle, z. B. des Anis, Fenchels, Sassafrasholzes, der Petersilie, Muskatnuß, Nelken (von *Eugenia caryophyllata*) usw.

Zimtalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_2\text{OH}$, Phenylallylalkohol, findet sich als Ester im Peru- u. Styraxbalsam, ein Hydroketonderivat des sekund. Zimtalkohols ist der Riechstoff der Veilchen u. des Irisrhizoms.

Zimtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CHO}$, ist der Riechstoff der Zimtrinde.

Zimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{COOH}$, Phenylacrylsäure, findet sich als Ester des Zimtalkohols im Styrax- u. Perubalsam.

Oxyzimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{COOH}$, Cumarsäure, im Steinklee, bildet durch Abspaltung des Steinklees, Waldmeisters usw. Cumarin, den Riechstoff des Steinklees, Waldmeisters usw.

Das einwert. Radikal $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_2^-$ heißt Cynnamyl, das zweiwert. Radikal $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{C}^-$ Cynnamylen oder Cinnamylyden.

p-Allylphenol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_2^-\text{CH}^-\text{CH}_2)$ Chavikol, der Riechstoff des äth. Bayöls u. Betelöls siedet bei 237° ; Methylchavikol, Estragol, der Riechstoff des äth. Estragonöls, gibt mit alkoh. Alkalilauge isomeres

Anethol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_3)$, i-Anisecampher der Riechstoff u.

Hauptteil des äth. Anis-, Fenchel-, Estragonöles, krist. bei deren Abkühlen aus, gibt oxydiert Anissäure, $C_6H_4(O\cdot CH_3)(COOH)$ (S. 529).

Eugenol (S. 533), $C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)(CH_2\text{---}CH=CH_2)$, Oxyanethol, Nelkensäure, der Riechstoff u. Hauptteil des äth. Nelkenöls (**Oleum Caryophyllorum*), bei 252° sied., gibt mit alkoh. Alkalilauge isomeres Isoeugenol (Struktur S. 526), das einer der Riechstoffe des äth. Muskatnußöls u. Ylangöls ist, bei 261° siedet u. gelinde oxydiert Vanillin gibt (S. 526).

Asaron, $C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(C_3H_5)$, im äth. Öle von *Asarum europaeum*, Matiko, Kalmus, bildet bei 61° schmelz. scharfschmeckende Krist.

Apiol, $C_6H(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CH_2\cdot O)(C_3H_5)$, im äth. Öle des Petersiliensamens u. Dills als dessen Riechstoff enthalten, schmilzt bei 30°.

Safrol, $C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot O)(C_3H_5)$, Allylbrenzcatechinmethylenäther, der Riechstoff u. der Hauptteil des äth. Öles von **Lignum Sassafras* u. des bei der Darst. des Camphers erhaltenen Campheröles, siedet bei 233°, findet Anw. in der Parfümerie, gibt mit alkoh. Alkalilauge isomeres Isosafrol, bei 252° sied.

Allylpyrogallolmethylenäther, $C_6H_2(O\cdot CH_2\cdot O)(O\cdot CH_3)(C_3H_5)$, Myristicin, einer der Riechstoffe der Muskatnuß u. Muskatblüte, siedet bei 149°.

2. Unges. Alkohole u. Phenolalkohole.

Zimtalkohol, $C_6H_5\text{---}CH=CH\text{---}CH_2OH$, Cinnamylalkohol, Styron, Phenylallylalkohol, findet sich als Zimtsäureester im Peru-, Tolu-, Styraxbalsam, wird aus letzterem durch Dest. mit Alkalilauge abgeschieden.

Er schmilzt bei 33°, riecht hyazinthartig u. ist in W. fast unl.

Zimtaldehyd, $C_6H_5\text{---}CH=CH\text{---}CHO$ (Cinnamalum), der Riechstoff u. Hauptteil des äth. Zimt- u. Kassiaöles, ist in W. unl., bei 246° sied.

Oxyzimtalkohol, $C_6H_4(OH)\text{---}CH=CH\text{---}CH_2OH$, synth. erhalten, bildet Krist.

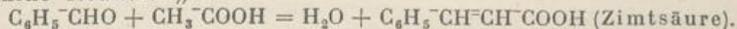
Dioxyzimtalkohol, $C_6H_3(OH)_2\text{---}CH=CH\text{---}CH_2OH$, bei 73° schm., bildet als Methylenäther den Coniferylalkohol, $C_{10}H_{12}O_3$ (S. 526), als Methylenäther das Cubebin, $C_{10}H_{10}O_3$, in den *Kubebenfrüchten.

Iron, $C_{13}H_{20}O$ oder $(H_4)C_6H_2(CH_3)_3(CH=CH\text{---}CO\text{---}CH_3)$, ein Tetrahydro-trimethylcinnamylmethylketon, ist der Riechstoff der Veilchenblüten u. des *Irishrhizoms (der Veilchenwurzel), siedet bei 144°. Isomer demselben, nur durch andere Lage einer Doppelbindung im Benzolring unterschieden, sind

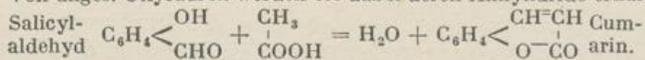
α - u. β -**Jonon**, $C_{13}H_{20}O$, als Veilchenparfüme fabrikmäßig dargestellt durch Einw. von Aceton auf Citral (S. 491): $CH_3\text{---}CO\text{---}CH_2 + C_6H_{15}\text{---}CHO = C_6H_{15}\text{---}CH=CH\text{---}CO\text{---}CH_3 + HOH$, siedend beide bei 127°; durch Abspaltung von H_2O liefern sie die isomeren Naphthalinderivate Iren u. Ionen, $C_{13}H_{18}$.

3. Unges. Säuren u. Phenolsäuren.

Unges. zykl. Säuren (oder deren Derivate) entstehen durch Einw. von zykl. Aldehyden (oder deren Derivaten) auf Fettsäuren (oder zweibas. org. Säuren) bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, das wasserentziehend wirkt (Perkins Reaktion), z. B.



Von unges. Oxysäuren werden oft dabei deren Anhydride erhalten, z. B.



Ferner entstehen unges. Säuren aus Exohalogenderivaten ges. Säuren mit alkalischer Alkalilauge, z. B. $C_6H_5\text{---}CHCl\text{---}CH_2\text{---}COOH = C_6H_5\text{---}CH=CH\text{---}COOH + HCl$ (S. 487).

Zimtsäure, $C_6H_5\text{---}CH=CH\text{---}COOH$, β -Phenylacrylsäure, Acid. cinnamicum, findet sich teils frei, teils als Ester der Harzalkohole (S. 560) in gewissen Benzoecharzen, im Styrax-, Peru- u. Tolubalsam als Ester (Styracin) des Zimtalkohols u. Ester (Cinnamein) des Benzylalkohols.

Sie wird durch Erhitzen von Styraxbalsam mit Alkalilauge u. Fällen der erhaltenen Lös. von zimtsaurem Alkali durch HCl dargestellt, ferner nach Perkin (s. oben) u. aus Benzalchlorid mit Natriumacetat: $C_6H_5\text{---}CHCl_2 + CH_3\text{---}COONa = NaCl + HCl + C_6H_5\text{---}CH=CH\text{---}COOH$. Sie ist geruchlos, bei 132° schm., schwerl. in kaltem W.; aus der Lös. fällt $FeCl_3$ gelbes Ferricinnamat,

oxydiert gibt sie Benzaldehyd u. Benzoesäure (S. 503), erhitzt Styrol (S. 533), belichtet Truxillsäure (S. 535).

Wie analog konstit. Crotonsäure, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\text{COOH}$, als Cis- u. Transmodif. auftritt (S. 537), so auch Zimtsäure; gew. Zimtsäure (die Transform) ist trimorph u. werden deren drei Modif. unterschieden als Allozimtsäure, bei 68° schm. u. Isozimtsäuren, bei 42° u. 58° schm.; Truxillsäuren sind Polymere der Zimtsäuren, welche in den Cocablättern vorkommen.

Atropasäure, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, α -Phenylacrylsäure, ein Spaltling der Alkaloide Atropin u. Apoptropin, schmilzt bei 106° .

o-Oxyzimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}=\text{CH}\text{COOH})$ oder $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$, Cumarsäure, im Steinklee, fast geruchlos, bei 208° schm., ist stereoisomer der nur in Salzen bekannten Cumarinsäure. p-Oxyzimtsäure findet sich in einigen Harzen.

Alkalisalze der Cumarinsäure entstehen durch Einw. von Alkalilauge auf Cumarin, so daß dieses ihr Anhydrid ist u. daher Cumarinsäure die Cis-Modif., Cumarinsäure, die kein Anhydrid bildet, die Transmodif. ist (S. 337).

o-Oxyzimtsäureanhydrid, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$, Cumarin (Struktur S. 534), der Riechstoff vom Waldmeister, Ruchgras, Steinklee, Tonkabohnen usw. schmilzt bei 67° ; Darst. nach Perkin s. S. 534.

Umbelliferon, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$, ein Oxycumarin, in der Seidelbastrinde, entsteht bei der trocknen Dest. vieler Umbelliferenharze,

Daphnetin, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$, aus dem Seidelbastglykoside Daphnin abspaltbar, Aesculetin, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$, aus dem Roßkastanienglykoside Aesculin abspaltbar, sind Dioxycumarine; alle drei schmelzen über 240° u. riechen schwach cumarinartig (s. Glykoside S. 461).

Dioxyzimtsäuren, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}=\text{CH}\text{COOH}$, sind die Kaffeesäure aus dem Glykoside Kaffeegerbsäure abspaltbar, bei 213° schm., sowie die Umbellsäure aus dem Umbelliferon (s. oben) abspaltbar, bei 240° schm.

Dioxyzimtsäuremethyläther, $\text{C}_9\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{O}_4$, sind Ferulasäure im Harze *Asa foetida* u. Isoferulasäure (Hesperitinsäure) im Hesperitin.

Curcumin, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$, der Farbstoff des Kurkumarhizoms, ist Methan, in dem zwei H-Atome durch Ferulasäureradikale ersetzt sind u. bildet orangegelbe Krist.; mit dem wäss. Auszug des Rhizoms getränktes Papier (Charta exploratoria lutea, Kurkumapapier) wird durch Basen gebräunt (s. S. 225, 2 u. 297).

Piperinsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})\text{CH}=\text{CH}\text{CH}=\text{CH}\text{COOH}$, Methylendioxy-cinnamylidenessigsäure (S. 533), ein Spaltling des Alkaloids Piperin, schmilzt bei 217° , gibt oxydiert das Parfüm Piperonal (Heliotropin, S. 527).

Sinapinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ oder $\text{C}_6(\text{OH})_3(\text{CH}_2)_2(\text{CH}=\text{CH}\text{COOH})$, Dimethyltrioxyzimtsäure, ist ein Spaltling des Senfsamenalkaloids Sinapin.

Phenylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^-\text{COOH}$ (S. 492), wird aus dem durch Addition von Brom an Zimtsäure entstehenden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}\text{CHBr}\text{COOH}$ durch alkoh. Alkalilauge erhalten (S. 487); Nitrophenyldibrompropionsäure gibt so Nitrophenylpropionsäure, welche mit alkal. Reduktionsmitteln Indigoblau liefert (s. Indigosynthese).

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit direkt oder durch C-Atome verketteten Benzolringen u. deren Derivate.

Zykl. K.W. können sich direkt durch eine oder mehrere Valenzen ihrer Ring-C-Atome verketteten, oder durch den C-Ring nicht angehörige C-Atome oder durch andere Atome.

Erstere Verb. werden als Verb. der Aryle benannt, oder als substit. Benzole, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ Diphenyl oder Phenylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ Diphenylphenylen oder Phenylendibenzol.

Verb., welche durch nicht dem C-Ring angehörende C-Atome verkettet sind, enthalten an diesen C-Ketten noch andere Atome oder Atomgruppen u. werden dementspr. als Derivate aliph. Verb. benannt, z. B. Triphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Triphenylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Die Zahl der Isomeren ist, entspr. der Mehrzahl von Benzolringen u. von aliph. Zwischengruppen, viel größer, wie bei einringigen Benzolverb.; manche der Letzteren, z. B. Phenyläther, Diketone, wurden bereits betrachtet (S. 512, S. 521, S. 519 usw.).

Hexaphenyläthan, $(C_6H_5)_3C \equiv C(C_6H_5)_3$, farblose Krist., aus $(C_6H_5)_3Cl$ mit 2Na erhalten, zerfällt leicht in 2 Mol.

Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$, welches zu den wenigen Verb. gehört, in denen das C-Atom dreiwertig auftritt; es bildet gelbe Krist. u. verhält sich wie ein freies, einwert. Radikal, d. h. es verbindet sich direkt mit Elementen usw.

Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_5$, u. Diphenyltoluylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4CH_3$, sind die wichtigsten Verb. der Gruppe, da sich von ihnen eine große Anzahl synth. erhaltener Farbstoffe ableitet, welche auch, da Anilin, $C_6H_5NH_2$, bzw. dessen Alkyl- u. Arylderivate, zu ihrer Darst. dienen, unrichtig Anilinfarbstoffe heißen (S. 539).

Werden nämlich in beiden Carbinolen H-Atome am Benzolring durch NH_2 -Gruppen ersetzt, so entstehen die farblosen, bas. Rosaniline, welche mit Säuren gefärbte Salze bilden, die techn. Farbstoffe sind, z. B. Fuchsin u. Anilinrot; einige dieser Salze finden sich in der Natur, z. B. sonder die Molluske *Aplysia depilans* Anilinrot ab u. das Rot- oder Blauwerden von manchen Speisen beruht auf Bild. von Anilinfarben durch Bakterien (blutendes Brot, blaue Milch).

Werden in beiden Carbinolen H-Atome am Benzolring durch HO-Gruppen oder durch HO-Gruppen nebst COOH-Gruppen ersetzt, so entstehen meist farblose, saure Verb., deren innere Anhydride mit Basen gefärbte Salze bilden (Anw. zu Indikatoren in der Maßanalyse, S. 50), z. B. Phenolphthalein u. Fluorescein.

Phenolphthalein u. Derivate desselben finden auch med. Anw.; als Farbstoffe sind nur Derivate des Fluoresceins brauchbar.

1. Kohlenwasserstoffe mit direkt verketteten Benzolringen.

Diphenyl, $C_{12}H_{10}$ oder $H_5C_6-C_6H_5$ durch Einw. von Natrium auf Brombenzol, sowie beim Leiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren entstehend, schmilzt bei 69° , gibt oxydiert Benzoesäuren u. bildet viele Derivate.

Durch Halogene, Salpeter- oder Schwefelsäure entstehen Substitutionsprodukte, z. B. $C_{12}H_9Br$, $C_{12}H_8Br_2$, $C_{12}H_9SO_3H$, $C_1H_9(NO_2)$, $C_{12}H_8(NO_2)_2$; durch Reduktion der Nitrodiphenyle erhält man Aminodiphenyle, $C_{12}H_9(NH_2)$, bzw. Diaminodiphenyle, $C_{12}H_8(NH_2)_2$.

Diphenole, $HO-C_6H_4-C_6H_4-OH$, Dioxydiphenyle, geben oxydiert Diphenochinone $O=C_6H_4-C_6H_4=O$, gelbe oder blaurote, geruchlose Krist. (S. 516), deren Tetramethoxyderivat das Coerulignon, $C_{16}H_{16}O_6$ (Cedriret), ist, welches bei der Reinigung des rohen Holzessigs mit Kaliumchromat erhalten wird u. blaue Nadeln bildet.

p-Diaminodiphenyl, $H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$, Benzidin, entsteht bei Einw. von Säuren aus dem isomeren Hydrazobenzol u. ist wichtig als Stammsubstanz der ohne Beizen färbenden Benzidiazofarbstoffe; es schmilzt bei 128° , ist lösl. in heißem W. u. fällt SO_4 -Ionen als unl. Benzidinsulfat, $(C_6H_4NH_2)_2H_2SO_4$; in saurer Lös. oxydiert gibt es einen blauen Farbstoff unbekannter Konstit. (Benzidinblau), mit Blutspuren gibt es bei Gegenwart von H_2O_2 grüne bis blaue Färbung (Blutnachweis).

Benzidindianisidin, $H_2N-(CH_3O)_2C_6H_3(O-CH_3)-NH_2$, Dianisidin, dient wie Benzidin zur Darst. ohne Beizen färbender Azofarben (S. 541).

Phenyltoluyle, $C_6H_5-C_6H_4(CH_3)$, entstehen durch Natrium auf Brombenzol + Bromtoluole: $C_6H_5Br + C_6H_4Br(CH_3) + 2Na = C_6H_5-C_6H_4(CH_3) + 2NaBr$. Sie sieden über 260° u. geben oxydiert krist. Diphenylcarbonsäuren, $C_6H_5-C_6H_4-COOH$ (Phenylbenzoesäuren).

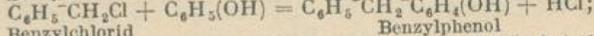
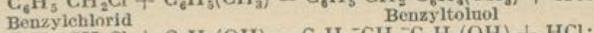
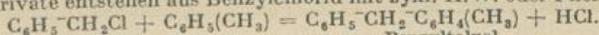
Diphenylen, $H_4C_6=C_6H_4$, bei 75° schm., gibt oxydiert Benzoe- u. Phthalsäure (S. 504), entsteht aus Dibromdiphenyl (S. 536), mit Na.

Ditoluyle, $(CH_3)_2C_6H_4-C_6H_4(CH_3)$, durch Einw. von Na auf Bromtoluole erhalten, sind teils flüssig, teils Krist. u. bilden oxydiert Diphenyldicarbon-säuren, z. B. Diphensäure, $(HOOC)H_4C_6-C_6H_4(COOH)$.

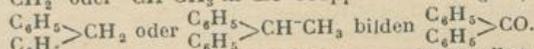
2. Kohlenwasserstoffe mit zwei durch C-Atome verketteten Benzolringen.

Diphenylmethan, $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von Benzylchlorid + Benzol mit $AlCl_3$ als Katalysator (S. 504, 2): $C_6H_5-CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + HCl$, schmilzt bei 26° , riecht nach Orangen.

Derivate entstehen aus Benzylchlorid mit zykl. K.W. oder Phenolen, z. B.



ferner aus Benzolderivaten mit Formaldehyd + H_2SO_4 bei tiefer Temp. z. B. $C_6H_5(OH) + H-CHO + C_6H_5(OH) = C_6H_4(OH)-CH_2-C_6H_4(OH) + H_2O$. Bei der Oxydation gehen diese Verb. in die entspr. Ketone über, indem die Gruppe $-CH_2-$ oder $-CH-CH_2$ in die Gruppe $-CO-$ übergeht, z. B.:



Diphenylmethan a-Diphenyläthan Diphenylketon.

Enthält der Benzolkern noch Alkyle, so werden diese zu Carboxylgruppen oxydiert (S. 503) u. es entstehen Ketonsäuren, z. B. Benzyltoluol

$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ gibt $C_6H_5-CO-C_6H_4-COOH$, Benzoylbenzoesäure.

Diphenylcarbinol, $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5$, Benzhydrat, ein sek. Alkohol, bei 68° schm., entsteht durch Einw. von nasz. H auf Diphenylketon; sein Carbamidsäureester findet med. Anw. als Butolan.

Diphenylketon, $C_6H_5-CO-C_6H_5$, Benzophenon (Darst. s. oben), entsteht auch durch trockne Dest. von Calciumbenzoat neben Anthrachinon (S. 519, 2 u. 546), sowie durch Oxydation von Benzhydrat; es bildet eine labile bei 23° schm. u. eine stabile bei 47° schm. Modif.

Mit Alkalimetallen verbindet es sich zu krist. blauen Metallketylen, z. B. $(C_6H_5)_2C=OK$, in denen das C-Atom dreiwertig auftritt (S. 536).

Derivate des Benzophenons sind: Trioxybenzophenon (Alizarin-gelb), $C_6H_5-CO-C_6H_4(OH)_2$, und Tetramethyldiaminobenzophenon, $(CH_3)_2N-H_4C_6-CO-C_6H_5-N(CH_3)_2$, Michlers Keton, das zur Darst. von Farbstoffen der Rosanilingruppe dient u. des Auramins, welches statt die Gruppe $-CO-$ die Gruppe $-C(NH_2Cl)-$ enthält u. als Pyocetanin aureum, Tano-pyocetin, gelbes Tano-pyeton med. Anw. findet.

Maclurin, $C_{13}H_{10}O_6$, im Gelbholz, ist ein Pentaoxybenzophenon (S. 519),

Kotoin, $C_6H_2(C_6H_5-CO)(CH_3O)(OH)_2$, ist der Bitterstoff der Kotorinde.

Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Tetramethylbase, Arnoldsche Base, $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$, dient zur Erk. des Ozons (S. 162, 3).

Dibenzyl, $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$, s-Diphenyläthan, entsteht durch Einw. von Natrium auf Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$, schmilzt bei 52° , gibt auf 500° im geschlossenen Rohr erhitzt Diphenyläthylen (S. 538).

Hydrobenzoin, $C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-C_6H_5$, Diphenylglykol, ent-steht durch nasz. H auf Benzaldehyd oder Benzoin, schmilzt bei 138° .

Benzylacetophenon, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$, bei 73° schm., entsteht durch Reduktion von Benzylidenacetophenon, $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$ (Chalkon, Benzolacetophenon); dieses wird durch Kondens. von Benzaldehyd mit Acetophenon erhalten (S. 519, 1).

Benzoin, $C_6H_5-CO-CH(OH)-C_6H_5$, Benzoylphenylcarbinol, Bitter

mandelölcampfer (Darst. S. 519,4) ist ein Ketonalkohol, gibt mit nasz. H Hydrobenzoin, schmilzt bei 134°, reduziert Fehlings Lös. unter Bild. von Benzil.

Oxydiert geben Ketonalkohole die entspr. Diketone, z. B. Benzoin das Benzil (s. unten); Diketone geben mit Alkalihydroxyden unter intramol. Umlagerung Alkoholsäuren (s. unten).

Benzil, $C_6H_5^{\ominus}CO^{\ominus}CO^{\ominus}C_6H_5$, Diphenyldiketon (s. S. 519,3), durch Oxydation von Hydrobenzoin, bzw. Benzoin, entstehend, bildet gelbe Krist., bei 95° schm., die nicht reduzieren; mit Alkalilauge erhitzt gibt es Alkalisalze der

Benzilsäure, $H_5C_6^{\ominus}C(OH)(COOH)(C_6H_5)$, Diphenylcarbinolcarbon-säure, Diphenylglykolsäure (S. 421), bei 150° schm.

Narceïn, $C_{23}H_{27}NO_8$, im *Opium (s. Alkaloide), bei 176° schm., enthält zwei durch $^{\ominus}CO^{\ominus}CH_2^{\ominus}$ verkettete, substit. Benzolringe u. hat die Struktur $(HOOC)(H_3C^{\ominus}O)_2H_2C_6^{\ominus}CO^{\ominus}CH_2^{\ominus}C_6H_5(O^{\ominus}CH_2^{\ominus}O)(O^{\ominus}CH_3)^{\ominus}C_6H_4^{\ominus}N(CH_3)_2$.

Diphenyläthyliden, $C_6H_5^{\ominus}CH^{\ominus}CH^{\ominus}C_6H_5$, Stilben, Tolylen, entsteht z. B. durch Einw. von Na auf Benzaldehyd, sowie aus Dibenzyl, schmilzt bei 125°.

Diphenylenäthan, $C_6H_4^{\ominus}C_2H_2^{\ominus}C_6H_4$, ist das S. 542 betrachtete Anthracen.

Diphenylacetylen, $C_6H_5^{\ominus}C^{\equiv}C^{\ominus}C_6H_5$, Tolan, entsteht aus Diphenyldibrom-äthan, $C_6H_5^{\ominus}CHBr^{\ominus}CHBr^{\ominus}C_6H_5$, mit alkohol. Alkalilauge, schmilzt bei 60°.

3. Kohlenwasserstoffe mit drei C-Atome verketteten Benzolringen.

Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3^{\ominus}CH$, bei 92° schm., entsteht bei Gegenwart von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Benzol (S. 504,2): $C_6H_5^{\ominus}CHCl_2 + 2C_6H_6 = C_6H_5^{\ominus}CH(C_6H_5)_2 + 2HCl$, oder von Chloroform mit Benzol: $3C_6H_6 + CHCl_3 = (C_6H_5)_3^{\ominus}CH + 3HCl$, oder aus Benzaldehyd + Benzol mit H_2O absplattendem Verb.

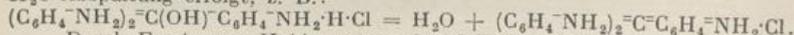
Diphenyltoluylmethan, $(C_6H_5)_2^{\ominus}CH^{\ominus}(C_6H_4^{\ominus}CH_3)$, analog dem Triphenylmethan aus Benzalchlorid u. Toluol darstellbar, schmilzt bei 60°.

Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3^{\ominus}C^{\ominus}OH$, bei 159° schmelz., u. homologes

Diphenyltoluylcarbinol, $(C_6H_5)_2^{\ominus}C(OH)^{\ominus}(C_6H_4^{\ominus}CH_3)$, bei 130° schm., entstehen aus Triphenylbrommethan usw. durch Kochen mit W., aus Benzoesäureestern mit Phenylmagnesiumbromid (S. 468), sowie durch Oxydation der beiden vorerwähnten K.W., in die sie durch nasz. H wieder übergehen.

Beide Carbinole (S. 502) bilden farblose Krist., sowie gefärbte Salze u. sind die Stammverb. vieler sog. Anilinsalze (S. 536 u. S. 539).

Durch Ersatz von H-Atomen an ihren C-Ringen durch NH_2 -Gruppen entstehen farblose Basen, welche mit Säuren gefärbte Salze, die Farbstoffe der Rosanilingruppe, bilden; es lagert sich zuerst die Säure an das fünfwertig werdende N-Atom an, worauf, unter innerer chinoider Umlagerung (S. 517), H_2O -Abspaltung erfolgt, z. B.:

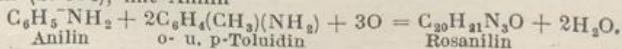


Durch Ersatz von H-Atomen an den C-Ringen beider Carbinole durch HO-Gruppen entstehen die Stammverb. der Auringruppe, durch HO-nebst COOH-Gruppen die Stammverb. der Phthaleingruppe (S. 539,c), welche nur als innere Anhydride bestehen (s. unten).

Leukoverb. bilden, wie viele andere Farbstoffe, unter Addition von H-Atomen, auch die Farbstoffe der Triphenylmethangruppe, welche durch Oxydation wieder in die betr. Farbstoffe übergehen; z. B. gibt Rosanilin, $C_{20}H_{21}ON_3$, das Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3$, Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, die Leukorosolsäure, $C_{20}H_{18}O_3$; Phthaleine gehen in Phthaline über, z. B. Phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, in Phenolphthalin, $C_{20}H_{16}O_4$, Fluoresceïn in Fluoresceïn, Galleïn in Gallin usw.

a. Triaminotriphenylmethanderivate.

Rosanilin, Diaminodiphenylaminotoluylcarbinol, $C_{20}H_{20}N_3(OH)$ oder $(H_2N \cdot H_4C_6)_2^{\ominus}C(OH)^{\ominus}C_6H_3(CH_3)(NH_2)$, Methylpararosanilin, erhält man durch Oxydation von Anilinöl, einem Gemenge von Ortho- nebst Paratoluidin (S. 564), mit Anilin



Pararosanilin, Triaminotriphenylcarbinol, $C_{19}H_{18}N_3(OH)$ oder $(H_2N \cdot H_4C_6)_2 = C(OH) (C_6H_4 \cdot NH_2)$, erhält man durch Oxydation eines Gemenges von Paratoluidin mit Anilin, woher seine irreführender Name Pararosanilin rührt; $2C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_4(CH_3)(NH_2) + 2O = C_{19}H_{18}N_3O + 2H_2O$.

Die mit Säuren unter H_2O -Austritt aus den beiden, farblose Krist. bildenden Carbinolbasen entstehende Salze sind gefärbt u. bilden die Anilinfarbstoffe im engeren Sinne (S. 536); Alkalilauge fällt aus den Salzen wieder die farblosen Carbinolbasen.

Die entstehenden Salze sind grüne, metallglänzende Krist., in W. u. Wg. lösl. u. bilden das Fuchsin, Azalein, Rubin, Magentarot, Anilinrot des Handels. Ihre Lös. sind karmoisinrot u. färben tierische Faser direkt, pflanzliche Faser erst mit Hilfe von Beizen (S. 542).

Chlorfuchsin findet als Trypanosan med. Anw., Säurefuchsin (Fuchsin S) ist Fuchsin-sulfonsäure; Lös. von Fuchsin + Phenol (Carbol-fuchsin, Ziehl-Neelsensche Lös.) oder von Gentianaviolett (s. unten) + Anilin in verd. Wg. dienen zum Färben von Bakterien.

Durch Ersatz der H-Atome der Aminogruppen der Salze durch eine versch. große Zahl von Arylen oder Alkylen, erhält man versch. gestufte Farbtöne; z. B. wird Fuchsin durch zunehmende Substit. von C_6H_5 -Gruppen zunehmend blauer, von CH_3 -Gruppen zunehmend violetter.

Arylderivate sind Anilinblau (Lyonerblau), Gentiana-, Pariser-, Poiriers- u. Spritblau (Diphenylaminblau) u. wasserlösl. Alkali-, Wasser-, Lichtblau.

Alkylderivate vorerwähnter Salze sind Methylviolett (Pentamethylrosanilin), auch als Pyocetaninum coeruleum, blaues Tanopicton oder Tanopyoctin med. verwendet, ferner Hofmanns-, Kristall-, Dahlia-, Säureviolett u. Methylgrün (Lichtgrün).

Bittermandelölgrün, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) = C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2Cl$, ist ein Tetramethyldiamintriphenylderivat; andere Alkylgruppen sind im Malachit-, Viktoriä-, Helvetiagrün, Gentianaviolett, Säuregrün, Patentblau u. auch im med. verwendeten Brillantgrün (s. Chinonstruktur S. 517).

b. Trioxytriphenylmethanderivate.

Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$ oder $(C_6H_4 \cdot OH)_2 = C = C_6H_4 = O$, Pararosolsäure, gelbes Korallin, des chinoide Anhydrid von Trioxytriphenylcarbinol $(C_6H_4 \cdot OH) = C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus Pararosanilin dargestellt (s. Rosolsäure), bildet dunkle Krist., in Säuren u. Wg. gelbrot, in Basen zu tiefroten Salzen lösl., indem die H-Atome der HO-Gruppen durch Metalle ersetzt werden. Päonin (rotes Korallin) ist ein Aminoderivat des Aurins.

Hexamethoxylaurin, $C_{19}H_8(O \cdot CH_3)_6O_3$, Eupitton(säure), Pittakal, im Buchenholztee, bildet gelbe Krist., deren Salze blau sind.

Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, Methylaurin, bildet in Wg. u. Säuren gelb, in Alkalien rot lösl. Krist. Es entsteht durch Einw. von salpetriger Säure auf Rosanilinsalze u. Zersetzung der entstehenden Diazoverb. durch W.

c. Dioxitriphenylmethancarbonsäurederivate.

Phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$ oder $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \\ | \\ C_6H_4 \cdot OH \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ O \cdot OC \end{matrix} >$, *Phenolphthaleinum, das Anhydrid der unbest. Dioxidiphenylcarbinolphenylcarbonsäure, $(C_6H_4 \cdot OH)_2 = C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, wird durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid + Phenol erhalten; $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5 \cdot OH = H_2O + C_{20}H_{14}O_4$; es bildet farblose bei 250° schm. Krist., in Alkalien prachtvoll rot lösl., indem durch Umlagerung Salze von $(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C(=C_6H_4 \cdot O) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ entstehen; Säuren entfärben die Lös. (Anw. als Indikator S. 84).

Es findet med. Anw. als Purgen, Laxen, Laxatol, Laxan, sein Acetyl-valerylderivat als Aperitol, Tetrajodphenolphthalein als Nosophen, Nosophennatrium als Antinosin, Nosophenwismut als Eudoxin, Nosophenquecksilber als Apallagin.

Fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$, od. $O < \begin{matrix} C_6H_3(OH) \\ | \\ C_6H_3(OH) \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ O \cdot OC \end{matrix} >$, Resorcinphthalein, durch Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin erhalten, bildet

mit 1 Mol. H_2O gelbrote Krist., in Wg. gelbrot, in Alkalien rot mit prachtvoll grüner Fluorescenz zu entspr. Salzen lösl. (S. 359).

Ersetzt man HO-Gruppen des Fluoresceins durch Alkylaminreste, z. B. $N(C_2H_5)_2$, so erhält man den bas. roten fluoresz. Farbstoff Rhodamin, die Stammsubstanz der Irisamin- u. Violaminfarbstoffe.

Gallein, $C_{20}H_{12}O_7$, Pyrogallolphthalein, in Alkalilauge blau lösl., bildet durch H_2O -Abspaltung den grünen Farbstoff Coerulein, $C_{20}H_{10}O_6$ (ein Anthracenderivat S. 542).

Tetrabromfluoresceinkalium, $C_{20}H_6K_2Br_4O_6$, Eosin, färbt gelbrot, fluoreszierend, seine Verb. mit Selen (Eosinselen) findet med. Anw. Violettrote Eosinfarbstoffe mit einer versch. Anzahl von Halogenatomen sind Phloxin, Primrose, Rose-bengale, Safrosin (Eosinscharlach) usw.

Tetrajodfluorescein, Erythrosin, Jodeosin, Dianthin, Pyrosin, färbt bläulichrot u. dient auch als Indikator (S. 84), da seine farblose Lös. schon durch Spuren sehr schwacher Basen rosa wird.

4. Allgemeines über Farbstoffe u. Färberei.

Farbstoffe sind nur solche gefärbte Stoffe, die zum Färben eines Gegenstands geeignet sind, entweder durch direktes Auftragen derselben (Blei- u. Farbstifte, Tinten) oder durch Vermittlung von Bindemitteln (z. B. von Kalkmilch, Leim, Ölen, Firnissen, Beizen), bzw. durch Mischen der Farben mit den zu färbenden Massen (Färben von Pulvern, Likören, Conditoreiwaren usw.).

Nach der chem. Zusammensetzung unterscheidet man anorg. u. org. Farbstoffe, nach der Herkunft natürliche u. künstliche Farbstoffe, nach der Anw. Maler-, Lack-, Druck-, Zeugfarben usw.

Anorg. Farbstoffe (Mineralfarben) finden fast nur Anw. in der Malerei; natürliche Mineralfarben (Erdfarben) sind z. B. Kreide, Ocker, Umbra, Bergblau, Berggrün; künstliche Mineralfarben sind z. B. Ultramarin, Kolkothar, Ätzkalk, Zink-, Blei-, Chrom-, Cadmiumverb.; sie sind meist Pigmentfarben, d. h. sie können direkt oder mit Hilfe eines Bindemittels aufgetragen werden; sie finden verrieben mit Kalkmilch als Wasserfarben, mit Leimlös. als Leimfarben, mit trocknenden Ölen oder Ölfirnissen als Ölfarben Anw.

Aquarellfarben finden nebst Ölfarben Anw. in der Malerei u. bestehen aus anorg. Farbstoffen oder Lackfarben, die mit Lös. von Gummi, Dextrin, Glycerin usw. verrieben teigig als Tubenfarben oder getrocknet in geformten Stücken als Malkastenfarben oder in leicht abfärbenden Stiften als Pastellfarben in den Handel kommen.

Org. Farbstoffe finden fast nur Anw. in der Zeugfärberei; sie wurden früher dem Pflanzen- u. Tierreich entnommen, werden aber jetzt durch die meist schöneren, echteren u. einfacher anwendbaren künstl. org. Farbstoffe verdrängt, die wegen ihrer Ausgangsstoffe zur Darst. Teer- oder Anilinfarben heißen (S. 356).

Durch Fällen der mit Al-, Sn-, Ba-salzen versetzten Lös. org. Farbstoffe mit Soda, Sulfaten usw., erhält man Niederschläge, in denen die Farbstoffe adsorbiert enthalten sind u. die getrocknet als Lackfarben oder Farblacke zu Öl- u. Aquarellfarben verarbeitet werden, ferner versetzt mit Leim usw. in der Papierfärberei, mit Gummiarabicum usw. als Malkastenfarben Anw. finden; in der Zeugdruckerei werden diese Niederschläge erst auf der Faser erzeugt.

Oxydationsmittel zerstören org. Farbstoffe, z. B. H_2O_2 der Luft (Rasenbleiche) oder Chlor (Chlorbleiche). Reduktionsmittel (H_2S , SO_2 , nasz. H) bleichen, jedoch findet hierbei meistens keine Zerstörung des org. Farbstoffs statt, sondern es entstehen farblose Leukoverb., die oxydiert wieder den Farbstoff geben (S. 538).

Beim Behandeln der Farbstofflös. mit Tierkohle usw. entzieht diese den Lös. meist den Farbstoff durch Adsorption (s. Rohrzucker S. 458).

Die Mehrzahl der Lös. der Farbstoffe zeigt im Spektroskop charakt. Absorptionsstreifen (S. 96).

Die meisten natürlichen u. künstlichen org. Farbstoffe bekannter Struktur werden bei ihren Stammsubstanzen besprochen.

Die Farbstoffnatur org. Verb. wird bedingt durch best. Atomgruppen, die Chromophore, z. B. durch $\text{N}=\text{N}^+$, $\text{C}=\text{C}^+$, NO_2 , C_6H_4^+ ; C-Verb., welche Chromophore enthalten, heißen Chromogene; diese sind, auch wenn sie farbig sind, noch keine Farbstoffe, sondern erhalten die Fähigkeit zu färben erst durch auxochrome Gruppen, welche der Verb. saure oder bas. Eigensch. verleihen u. zu denen vor allem OH , NH_2 , SO_3H , COOH gehören.

Natürliche org. Farbstoffe kommen fertig gebildet vor (Pigmente), oder werden erst aus Glykosiden, die an sich ungefärbt sind, erhalten.

Pflanzenfarbstoffe sind, außer Indigo u. Chlorophyll, N-freie, isozykl. Derivate des Benzophenons, Hydrindens, Orcins, Anthracens, Carotens, oder N-haltige, heterozykl. Derivate des Benzopyrons (S. 597).

Unbekannter Konstit. sind die roten Farbstoffe Bixin, $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$, der Orleanbaumfrüchte u. Carthamin, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_{17}$, der Safflorblüten.

Tierfarbstoffe sind, mit Ausnahme der auch im Pflanzenreiche verbreiteten Lipochrome (s. Carotene), stickstoffhaltig u. wahrscheinlich alle Derivate des heterozykl. Pyrrols u. Indols. Tierfarbstoffe ganz unbekannter Konstit. sind der Sehpurpur (Rhodopsin, Erythroopsin), ein in der Netzhaut des Auges enthaltener roter Farbstoff u. manche Harnfarbstoffe (s. Pyrrol).

Künstliche org. Farbstoffe sind fast alle iso- oder heterokarbozykl., stickstoffhaltige Verb. u. lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

1. Nitrofarbstoffe (S. 511 u. 545) u. Nitrosfarbstoffe (Chinonoximfarbstoffe S. 517), 2. Chinoniminfarbstoffe (S. 517); 3. Triphenylmethanfarbstoffe (S. 538); 4. Azofarbstoffe (S. 545 u. 572); 5. Chinolinfarbstoffe (S. 597); 6. Anthracen- u. Acridinfarbstoffe (S. 547 u. 597); 7. Phenoxazin- u. Phentiazinfarbstoffe (S. 599); 8. Benzothiazolfarbstoffe (S. 603); 9. Benzopyronfarbstoffe (S. 597); 10. Benzopyrrolfarbstoffe (S. 601); 11. Schwefelfarbstoffe (S. 599).

Zeugfärberei. Anorg. Farbstoffe werden nur bei der Tapetenfärberei direkt angewendet (mit Kleister verrieben), bei der Gewebefärberei werden sie erst auf der Faser erzeugt, indem man diese mit best. wasserl. Salzen imprägniert u. dann durch Lös. von anderen Salzen zieht, welche mit ersteren eine gefärbte, wasserunl. Fällung geben; wird z. B. mit Natriumchromat getränktes Gewebe durch Bleisalzlös. gezogen, so schlägt sich auf der Faser gelbes Bleichromat nieder; analog werden auch Färbungen mit ungefärbten org. Verb. erzeugt; wird z. B. mit Anilinsalz getränktes Gewebe durch Chromsäurelös. gezogen, so schlägt sich auf u. in der Faser Anilinschwarz als Oxydationsprodukt nieder (Entwicklungsverfahren).

Org. Farbstoffe können, wenn sie Säuren oder Basen sind, Tierfasern (Wolle, Seide usw.) direkt färben, da letztere aus Eiweiß bestehen, also sowohl saure wie bas. Eigensch. haben, u. dementspr. mit den Farbstoffen salzartige Verb. geben (S. 614).

Pflanzenfaser (Baumwolle, künstl. Seide usw.) besteht aus Zellulose u. wird meist erst echt gefärbt, wenn man ihr durch Beizen sauren oder bas. Charakter gibt; Farbstoffe, die nur unter solchen Bedingungen färben, heißen adjektive, Farbstoffe die direkt färben heißen substantive u. werden jetzt in zunehmender Anzahl zur direkten Färbung von Pflanzenfaser synth. erzeugt (s. Azofarbstoffe u. Beizen S. 542).

Das Färben scheint in vielen Fällen ein kolloider Vorgang zu sein u. nur solche Farbstoffe haben techn. Wert, welche echt färben, d. h. Färbungen erzeugen, welche widerstandsfähig sind gegen Luft, Licht, Reiben u. Waschen.

Man unterscheidet direktes Färben durch Eintauchen der Faser in die Flotte, d. h. in die Lös. der Farbstoffe, bzw. ihrer Salze oder Sulfonsäuren, dann das Entwicklungsfärben (s. oben), das Küpenfärben u. Beizenfärben (S. 542).

Indifferente org. Farbstoffe, also solche ohne Säure- oder Basencharakter, bzw. in W. usw. unl. Farbstoffe, werden durch Überführung in Sulfonsäuren lösl. gemacht u. als Natriumsalze verwendet, von denen das der Indigosulfonsäure ohne Beize färbt. Oder man führt sie durch Reduktion in wasserlös. Leukoverb. über (S. 540) u. taucht die ungebeizte Faser in diese Lös. (Küpe), worauf die Leukoverb. an der Luft wieder den Farbstoff

bilden, der sich unl. in der Faser abscheidet (Küpfenfärberei, s. Indigo, Indophenole, Indanthrene).

Beizen (Mordants) sind Verb., welche sich sowohl mit der Faser als auch mit dem Farbstoff verbinden u. so das Aneinanderhaften beider bewirken.

Saure org. Farbstoffe, d. h. solche mit einem färbenden Anion, bedürfen als Beize eine Base, wozu namentlich Aluminium-, Zinn- oder Eisensalze dienen; in deren wäss. Lös. wird die Faser eingetaucht u. dann in Wasserdampf erhitzt, oder zuweilen nur durch Sodalös. gezogen, wodurch die Salze zerlegt werden u. das Metalloxyd oder Metallhydroxyd sich fein verteilt in der Faser niederschlägt, worauf der Farbstoff mit dieser einen unl. Farblack auf der Faser bildet (s. Zeugdruck u. S. 284).

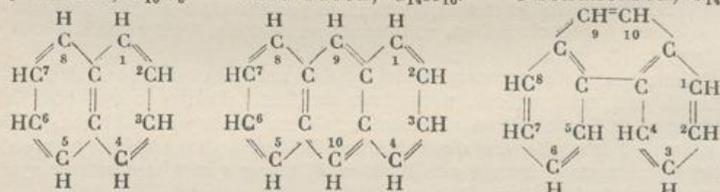
Bas. org. Farbstoffe, d. h. solche mit einem färbenden Kation, bedürfen als Beize eine Säure, wozu namentlich Gerbsäure, für sich oder mit Antimonsalzen, seltener Fettsäure dient; auch Eiweißstoffe dienen als Beizen für beide Farbstoffarten, da sie Pflanzenfaser animalisieren, d. h. ihr die Eigensch. der Tierfaser geben (S. 541). Manche zum Färben dienende org. Verb. sind für sich nicht oder schwach farbig, färben aber mit Beizen (s. Alizarin).

Zeugdruckerei. Hier werden die mit Klebemitteln gemischten org. oder anorg. Farbstoffe als einfaches oder mehrfaches Muster auf das eventuell gebeizte Zeug aufgedruckt, bzw. wird das Entwicklungsverfahren angewendet, indem man die den Farbstoff bildenden Verb. aufdruckt, oder die Beize als Muster aufdruckt u. dann das Zeug in die Farblös. bringt, welche nur die gebeizten Stellen färbt; durch Aufdruck eines Reduktionsmittels (z. B. Hyposulfite S. 178) enthaltenden Breis auf einfarbig gefärbte Stoffe entstehen durch Entfärbung der betr. Stellen weiße Muster; oder man druckt die Muster mit versch. Beizen u. erhält dann beim Färben verschiedenfarbige Muster auf den Geweben (s. ferner Alizarin).

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolringen u. deren Derivate.

Kondensierte Verb. enthalten Atomringe, denen mehrere C-Atome gemeinsam angehören (S. 331); die wichtigsten Verb. der Gruppe enthalten Benzolringe u. bilden alle Derivate des Benzols.

Nachstehend betrachtete kondens. Verb. leiten sich von K.W. ab, welche für je zwei Benzolringe zwei gemeinsame C-Atome haben; z. B. vom Naphthalin, $C_{10}H_8$.



Phenanthren ähnliche Struktur haben auch die vier Benzolringe enthaltenden K.W. Fluoranthren $C_{15}H_{11}$, Pyren $C_{16}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$, Naphthacen $C_{18}H_{12}$, Reten $C_{18}H_{18}$, sowie fünf Benzolringe enthaltendes Picen, $C_{22}H_{14}$; dieselben finden sich in den höchst sied. Teilen des Steinkohlenteers u. sind, außer gelbem Pyren, farblose Krist.; synth. erhaltenes Perylen, $C_{20}H_{12}$, enthält fünf, synth. Anthanthron, $C_{22}H_{10}O_2$, ein gelbes Diketon, sechs kond. Benzolringe.

Auch kond. Verb. mit C-ärmeren Ringen sind bekannt (S. 548), ferner solche von Benzolringen mit heterozykl. Ringen (s. diese), sowie kond. Verb., welche mehr wie zwei C-Atome oder andere Atome (als Brückenatome, s. Terpene u. Alkaloide), als gemeinsame Atome besitzen.

Ferner kennt man durch C-Atome verkettete kond. Ringe, z. B. im Dinaphthyl $C_{10}H_7-C_{10}H_7$, u. Phenyl-naphthalin $C_6H_5-C_{10}H_7$.

Naphthalin, $C_{10}H_8$, ist das Rohmaterial zur synth. Darst. des Indigofarbstoffes; Naphthochinone, Azonaphthaline usw. sind Farbstoffe; Hydronaphthaline sind flüssig u. dienen als Benzinersatz (Tetralin) usw.

Die med. wirksamen Verb. vieler Pflanzenstoffe sind Naphthalinderivate, z. B. das Santonin im Wurmsamen; auch β -Naphthol, $C_{10}H_7OH$, u. dessen Derivate finden med. Anw.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, isomer dem Anthracen, ist neben Pyridin, C_5H_5N , der Stammstoff der Opiumalkaloide Morphin, Thebain, Codein.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, das Diketon des Anthracens, $C_{14}H_{10}$, ist die Stammverb. natürlicher u. künstlicher Farb- u. Arzneistoffe.

Alizarin, $C_6H_{10}(OH)_2O_2$, ein Dioxyanthrachinon, als Glykosid in der Krappwurzel enthalten, bildet gelbe Krist., gibt mit versch. Beizen schön gefärbte Verb. u. findet daher ausgebreitete Anw. in der Zeugdruckerei; es wird nur noch synth. aus Anthracen gewonnen.

Methyltrioxyanthrachinone, $C_{10}H_4(OH)_3(CH_3)O_2$, sind die abführenden Bestandteile der Rhabarber, Sennesblätter, Aloë.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hexaoxyanthrachinone u. Derivate derselben bilden wichtige, synth. erhaltene Farbstoffe, denen auch manche natürliche Farbstoffe, z. B. der Alkannawurzel, Kermes-, Stocklack- u. Kochenilleschildlaus nahestehen.

Vork. u. Bild. Sie entstehen durch Einw. hoher Temp. (durch pyrogene Reaktion) aus vielen organ. Verb. u. finden sich daher, nebst versch. Homologen, vorwiegend in den hochsiedenden T. der Steinkohlenteers.

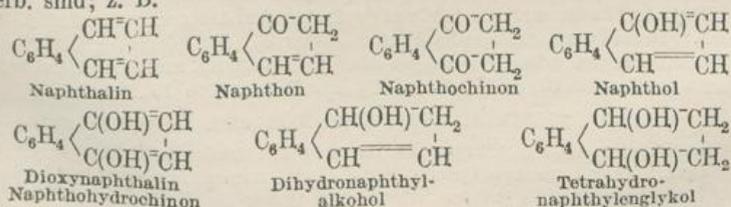
Durch hohe Temp. entsteht aus Acetylen ein teerartiges Produkt, welches namentlich aus Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Chrysen, Inden u. Fluoren besteht; hierbei kondensiert sich Acetylen teilweise zu Benzol: $3C_2H_2 = C_6H_6$; dann entstehen, unter Abspaltung von H-Atomen, Naphthalin aus Benzol mit 2 Mol. Acetylen, Anthracen aus Naphthalin mit 4 Mol. Acetylen, Pyren aus Alizarin mit 2 Mol. Acetylen usw. (S. 486).

Darst. Die Synthesen werden bei den einzelnen Verb. besprochen u. beruhen meist darauf, daß aus Benzolverb. mit aliph. Seitengruppen H- oder Halogenatome abgespalten werden, worauf die entstehenden unges. Seitengruppen mit den Benzolringen zu kondens. Ringen zusammentreten, z. B. Phenylbutylen, $C_6H_5-C_4H_7 + 2O = 2H_2O + C_{10}H_8$ (Naphthalin, s. unten).

Die alkylierten Derivate werden wie die Alkylbenzole erhalten (S. 504).

Eigensch. Sie bilden meist farbl. Krist., sind zum Teil geruchlos u. stimmen in ihren Eigensch. mit denen der Benzolderivate überein.

Sie bilden oxydiert zuerst Ringketone, z. B. Naphthone, Anthrone, Phenanthrone, die reduziert Phenole, z. B. Naphthole, Anthrole (Anthranole), Phenanthrole, u. dann Ringalkohole geben, welche alle hydrozykl. Verb. sind; z. B.



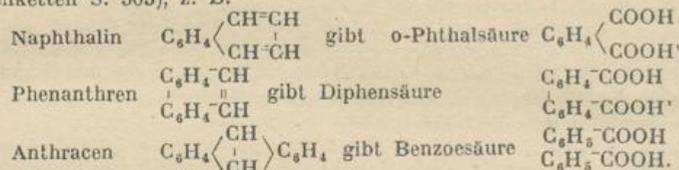
Alkohole (S. 543) u. Phenolalkohole sind bekannt, welche oxydiert Aldehyde u. Oxyaldehyde, bzw. Säuren u. Oxysäuren, geben, z. B. Naphthylcarbinol (Naphthobenzylalkohol), $C_{10}H_7\text{-CH}_2\text{-OH}$, gibt Naphthylaldehyd, $C_{10}H_7\text{-CHO}$, u. dann Naphthylcarbonsäure (Naphthoesäure), $C_{10}H_7\text{-CO-OH}$; Oxynaphthylcarbinol, $C_{10}H_6(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-OH}$, gibt oxydiert Oxynaphthylaldehyd, $C_{10}H_6(\text{OH})\text{-CHO}$, u. dann Oxynaphthylcarbonsäure (Oxynaphthoesäure), $C_{10}H_6(\text{OH})\text{-COOH}$.

H-Atome addieren sie leicht (s. S. 494) u. die entstehenden Hydroderivate sind flüssig; Tetrahydro- u. Dekahydronaphthalin dienen als Tetralin u. Dekalin zum Ersatz des Benzins u. Terpentins, sieden bei 206° u. 188° .

Halogene wirken zuerst addierend, indem sie die Doppelbindungen der C-Atome lösen u. erst dann substituierend.

Salpeter- u. Schwefelsäure bilden die entspr. Nitro- u. Sulfonsäurederivate, welche zu Synthesen ebenso wichtig sind wie die des Benzols.

Bei starker Oxydation nichtalkylierter kond. K.W. werden die Ringe bis auf einen gesprengt, wobei die mit diesem Ringe verbundenen C-Atome in COOH-Gruppen übergehen (Analogie mit der Oxydation aliph. Seitenketten S. 503), z. B.



Bei Oxydation kond. K.W. mit aliph. Seitenketten erfolgt oft nur Oxydation der letzteren, unter Bild. der entspr. Carbonsäuren, z. B. Äthyl-naphthalin, $C_{10}H_7\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, usw. geben Naphthalindicarbonsäuren, $C_{10}H_7\text{-COOH}$, $C_{10}H_6(\text{CH}_3)_2$ usw. geben Naphthalindicarbonsäuren.

Die Oxydationsprodukte der Derivate sind oft wichtig zur Feststellung ihrer Konstit.; gibt z. B. ein durch zwei Nitrogruppen substit. Naphthalin bei der Oxydation Phthalsäure, so müssen sich beide Nitrogruppen an einem Benzolring (dem wegoxydierten) befinden, entsteht Mononitronaphthoesäure, so muß in jedem der beiden Benzolringe eine Nitrogruppe eingetreten sein usw.

Isomerien. Kondens. Verb. bilden noch mehr Isomere, wie Benzolverb., da Substit. an dem einen oder anderen oder an beiden Benzolringen erfolgen kann. Bei Naphthalinmonoderivaten gibt es schon zwei Isomerien, nämlich α -Isomerie, wenn der Substituent neben einem der beiden wasserstofflosen C-Atome (also bei 1 oder 4 oder 5 oder 8 in Fig. S. 542) eintritt oder β -Isomerie, wenn der Substituent entfernter von den beiden wasserstofflosen C-Atomen (also in 2 oder 3 oder 6 oder 7) eintritt.

Bei Naphthalinbiderivaten mit gleichen Substituenten sind schon zehn Isomere möglich, nämlich, wenn wie in Figur S. 542 die C-Atome nummeriert werden: 1: 2; 1: 3; 1: 4; 1: 5; 1: 6; 1: 7; 1: 8; 2: 3; 2: 6; 2: 7; denn 2: 4 u. 1: 3, 2: 5 u. 1: 6; 2: 8 u. 1: 7, 1: 8 u. 4: 5 sind identisch; die Stellung 1: 8 heißt auch Peristellung u. ist der Orthostellung ähnlich.

Bei Naphthalinbiderivaten mit ungleichen Substituenten sind 14 Isomere möglich u. ebenso bei Triderivaten mit gleichen Substituenten.

Bei Anthracenmonoderivaten treten drei Isomere auf, nämlich die α -Verb. (Substituent an 1 oder 4 oder 5 oder 8), die β -Verb. (Substituent an 2 oder 3 oder 6 oder 7) u. die γ -Verb. (Mesoisomerie, mesos mittlere, Substituent an 9 oder 10, s. Figur S. 542), bei Biderivaten 15 Isomere.

1. Kohlenwasserstoffe mit zwei kondens. Benzolringen.

Naphthalin, $C_{10}H_8$, *Naphthalinum (Strukturformel S. 542).

Darst. Durch trockne Dest. vieler C-Verb., namentlich wenn man deren Dämpfe durch glühende Röhren leitet, u. ist daher ein Hauptbestandteil des

Steinkohlenteers u. seiner versch. Destillate; beim Abkühlen derselben scheidet sich unreines Naphthalin ab, welches durch Sublimation gereinigt wird. Synth. wird es aus Phenylbutylen erhalten (S. 543).

Eigensch. Glänzende Blättchen, bei 80° schmelz., bei 218° sied., schon langsam bei 15°, sowie mit Wasserdämpfen flüchtig, charakt. riechend, unlösl. in W., lösl. in Wg., Ä., Chloroform, fetten Ölen; beim Erhitzen mit sehr konz. H₂SO₄ (s. unten) oder mit Chromsäure wird es zu o-Phthalsäure oxydiert.

Mit konz. H₂SO₄ entstehen Naphthalinsulfonsäuren, C₁₀H₇-SO₃H, C₁₀H₆(SO₃H)₂, usw., welche beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden Oxynaphthaline, z. B. C₁₀H₇(OH), C₁₀H₆(OH)₂, usw. geben; 1,8 Naphtholsulfon- u. säure bildet leicht das innere Anhydrid Naphthsulton, C₁₀H₆(⁻SO₂O⁻) 1,8-Aminosulfonsäure das innere Anhydrid Naphthsultam, C₁₀H₆(⁻HN·SO₂⁻).

Mit konz. HNO₃ entstehen Nitronaphthaline, C₁₀H₇(NO₂), C₁₀H₆(NO₂)₂, usw., welche durch Reduktion leicht die entspr. Aminonaphthaline (Naphthylamine), C₁₀H₇(NH₂), C₁₀H₆(NH₂)₂ usw. bilden (s. S. 508).

Oxynaphthaline, C₁₀H₇-OH, Naphthole (Isomeren s. S. 544, Darst. s. Naphthalin), finden sich im Steinkohlenteer; sie dienen wie andere Phenole zur Darst. von Azofarbstoffen; Nitronaphthol u. Naphthalinketonderivate sind die Mottenschutzmittel Eulan u. Tetralon.

β-Naphthol, *Naphtholum, riecht phenolartig, schmilzt bei 122°, ist fast unl. in W., leichtl. in Wg.; die Lös. wird mit Ferrisalzlös. grün, mit NH₃ violett, Chlorkalklös. färbt nicht (Unterschiede von β-Naphthol).

α-Naphthol ist giftiger, schmilzt bei 94°, wird mit Ferrisalzlös. violett.

Med. Anw. finden β-Naphtholwismut als Orphol, β-Naphtholnatrium als Microcidin, Naphthylbenzoat als Benzonaphthol, Naphthylsalicylat als Betol, Naphthylxytoluylcarbonsäure als Epicarin.

β-Naphtholmethyläther, C₁₀H₇(O·CH₃), Nerolin, Yava-Yava, riecht wie äth. Orangenblütenöl (Neroliöl), dient daher als Parfüm, schmilzt bei 70°.

Aminonaphtholmonosulfonsäure, C₁₀H₅(OH)(NH₂)(SO₃H), bildet als leichtl. Natriumsalz den photogr. Entwickler Eikonogen.

β-Naphtholdisulfonsaures Calcium, C₁₀H₅(OH)(SO₃)₂Ca + 3H₂O, Asaprol Abrastol, dient als ungiftiges Konservierungsmittel. β-Naphtholsulfonsaures Aluminium findet als Alumnol med. Anw.

Naphthalinderivate, meist nicht sicher bekannter Struktur, bilden die wirksamen Bestandteile vieler Pflanzenstoffe, z. B. *Santonin, C₁₅H₁₈O₃ u. Oxysantonin, C₁₅H₁₈O₄ (Artemisin), im Wurtsamen (*Flores Cinae); ersteres schmilzt bei 170° u. ist das innere Anhydrid der Santoninsäure, C₁₅H₂₀O₄ isomer der Santonsäure; am Lichte geht es in eine gelbe isomere Modif. über. Hydrosantonine finden med. Anw. als Santonan.

Glycyrrhizinsäure, C₄₄H₈₄O₁₉, als saures Ca- u. Na-Salz (Süßholzzucker, Glycyrrhizin) in der *Radix Liquiritiae, ist spaltbar in das Naphthalinderivat Glycyrrhetin, C₃₂H₄₈O₇ u. 2 Mol. Glukuronsäure, C₆H₁₀O₇.

Juglon, ein Oxynaphthochinon, in den Fruchtschalen der Wallnuß, bildet gelbe Krist. Pimpinellin, C₁₃H₁₀O₅, ist der Bitterstoff der *Radix Pimpinellae, Osthrutin, C₁₈H₂₀O₃ u. Oxypeucedanin, C₁₃H₁₃O₄, u. Osthol, C₁₅H₁₀O₃ sind die Bitterstoffe von Rhizoma Imperatoriae.

Helenin (Alantollakton), C₁₅H₂₀O₂, ist der Bitterstoff der Alantwurzel von Inula Helenium (s. Alantol S. 557).

Auch manche Sesquiterpene, Saponine u. Harzbestandteile sind Naphthalinderivate (s. 467, 558, 560).

Naphthalinfarbstoffe, Dinitronaphthole, C₁₀H₅(NO₂)₂(OH), bilden das Naphthalingelb (Martiusgelb), als Sulfonsäure das Naphtholgelb.

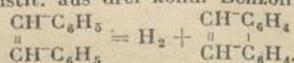
Ein Oxynaphthochinon, O=C₁₀H₅(OH)⁻O, ist der Hennafarbstoff der Orientalen, ein Dioxynaphthochinon, C₁₀H₄(OH)₂O₂, ist das Naphthazarinschwarz, fälschlich Alizarinschwarz genannt (S. 547); Viktoria-blau ist dem Rosanilin, Naphtholblau dem Indoanilin ähnlich konstituiert.

Naphthylamine bilden Diazoverb., welche sich in gelbe u. braune Naphthalinazofarbstoffe überführen lassen (s. Azofarbstoffe).

2. Kohlenwasserstoffe mit drei kondens. Benzolringen.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, (Struktur S. 542), isomer dem Anthracen, neben Pyren u. Fluoranthen im Stuppfett (S. 277), entsteht aus vielen K.W. bei Glühhitze u. ist daher im Steinkohlenteer neben Anthracen enthalten, von dem es durch gemäßigte Oxydation, die Anthracen zuerst angreift, u. Dest. getrennt wird.

Synth. entsteht es beim Leiten der Dämpfe von Diphenyläthylen (Stilben) durch eine glühende Röhre, wodurch (sowie durch seine Oxydierbarkeit zu Diphensäure) seine Konstit. aus drei kond. Benzolringen bewiesen wird:



Es schmilzt bei 99° , siedet bei 340° , gibt oxydiert gelbes geruchloses Phenanthrenchinon, $\text{O}^{\text{C}_{14}\text{H}_8}\text{O}$, weiter oxydiert o-Diphenylencarbonsäure, $\text{HOOC}^{\text{C}_6\text{H}_4}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (Diphensäure, S. 544).

Reten, $C_{18}H_{18}$, Methylisopropylphenanthren, im Nadelholzteer u. einigen Erdharzen, ist die Stammsubstanz der Coniferenharzsäuren.

Perhydroteten, $C_{18}H_{32}$, Fichtelit, im Torf fossil. Fichten, schmilzt bei 46° , ist eine Additionsverb. mit 14 H-Atomen u. enthält dementspr. keine Doppelbindungen der C-Atome mehr.

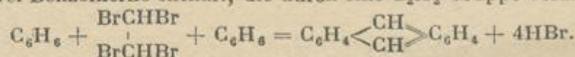
Alkaloide mit kondens. Phenanthren-Pyridinringen, sind Morphin, Codein, Thebain (s. diese), im Opium vorkommend.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$ (Struktur S. 542), entsteht aus vielen C-Verb. bei Glühhitze u. findet sich daher im Steinkohlenteer (Anthracenöl, S. 504) nebst Phenanthren, Carbazol (Dibenzopyrrol, s. dieses) usw.

Darst. 1. Aus dem Anthracenöl durch Dest. mit K_2CO_3 , wobei Carbazol als Kaliumverb. zurückbleibt; hierauf wird es vom Phenanthren durch Behandeln mit Toluol oder Pyridin oder flüss. SO_2 getrennt, die nur Phenanthren lösen.

2. Durch Dest. seiner Oxyderivate mit Zinkstaub, ferner durch Leiten von o-Benzyltoluol über erhitztes Bleioxyd:

$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$, (s. Figur S. 542), sowie durch Erhitzen von Benzol mit Tetrabromäthan u. AlCl_3 (S. 504,2), was (wie auch seine Oxydierbarkeit zu 2 Mol. Benzoesäure, S. 544) beweist, daß Anthracen zwei Benzolkerne enthält, die durch eine C_2H_2 -Gruppe verknüpft sind:



Eigensch. Blau fluoreszierende, schuppige Krist., bei 213° schm., unl. in W., schwerl. in Wg., Ä., lösl. in heißem Benzol; mit HNO_3 gibt es Nitroanthracen oder wird zu Anthrachinon, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, oxydiert.

Die drei Oxyanthracene, $\text{C}_{14}\text{H}_9(\text{OH})$ heißen α - u. β -Anthrole u. Anthranol, die drei Amine $\text{C}_{14}\text{H}_9(\text{NH})$ heißen $\text{C}_{14}\text{H}_9(\text{NH}_2)$ Anthramine.

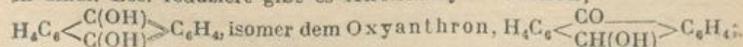
Alkylanthracene, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CH}_3$, usw., finden sich im Steinkohlenteer, bilden Krist. u. werden analog den Alkylbenzolen erhalten; oxydiert geben sie Anthrachinoncarbonsäuren, z. B. $\text{O}^{\text{C}_{14}\text{H}_7}(\text{COOH})\text{O}$, die reduzierbar sind zu Anthracencarbonsäuren, z. B. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{COOH}$.

Anthrachinon, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ oder $\text{H}_4\text{C}_6 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$, Diphenyldiketon, bildet sich neben Diphenylketon aus Calciumbenzoat (S. 537) u. wird dargestellt durch Oxydation vom Anthracen (meist mit Natriumchromat + verd. H_2SO_4).

Es bildet gelbe, bei 285° schm. Nadeln von den Eigensch. der Diketone (S. 537), nicht der Chinone, denn es hat nicht deren Geruch u. Flüchtigkeit, ist schwer zu Anthrahydrochinon reduzierbar u. gibt ein Ketoxim.

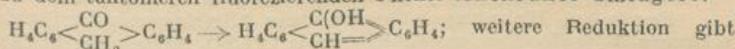
Mit rauchender H_2SO_4 entstehen Anthrachinonsulfonsäuren, z. B. $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{SO}_3\text{H})\text{O}_2$, mit HNO_3 Nitroanthrachinone, z. B. $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{NO}_2)\text{O}_2$.

In alkal. Lös. reduziert gibt es Anthrahydrochinon,



ersteres gibt mit Alkalilauge eine rote Lös., die beim Schütteln mit Luft, durch Bild. von Anthrachinon, farblos wird (Reakt. auf Anthrachinon).

In saurer Lös. reduziert gibt es das Keton Anthron, das mit Basen erhitzt, sich zu dem tantomeren fluorezierenden Phenol Anthranol umlagert:



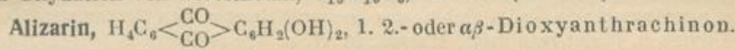
Anthracen.

Dioxyanthranol, $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{OH})_2$, findet med. Anw. als Cignolin, u. sein Isomeres, durch Redukt. von Alizarin entstehend, als Anthrarobin.

Methyldioxyanthron, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, *Chrysarobinum, Gaspulver, im Stamm von Andira Araroba abgelagert, bildet gelbe Krist., deren Lös. in Alkalilauge beim Schütteln mit Luft rot wird, infolge von Oxydation zu Chrysophansäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (s. unten).

Dioxyanthrachinone, $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OH})_2\text{O}_2$ bilden gelbe oder rote Krist. 1,2 Verb. Alizarin (s. unten), die 1,3-Verb. Purpuroxanthin, die 1,4-Verb. Chinizarin, die 1,5-Verb. Anthrarufin u. die 1,8-Verb. Istizin (med. Anw. findend) sind die wichtigsten der 10 Isomeren.

Ein Derivat ist das Rhein, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_6$, in der *Radix Rhei, das auch durch Oxydation von Aloeemodin, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, entsteht (s. unten).



Vork. Als Glykosid in der Krappwurzel (von Rubia Tinctorum); es soll als Bestandteil des Panzers der Krabbe bei deren Kochen Türkischrot bilden.

Darst. Früher aus der Krappwurzel, deren Glykosid Rubierythrin säure durch Gärung oder Hydrolyse Alizarin abscheidet (S. 467), jetzt nur durch Oxydation einer Lös. von Anthrachinon in Alkalilauge, oder (statt direkt aus der teureren Anthrachinondisulfonsäure) durch Schmelzen von Anthrachinonmonosulfonsäure mit Alkalihydroxyd u. einem Oxydationsmittel: $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{SO}_3\text{H})\text{O}_2 + 4\text{NaOH} + \text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_6(\text{O-Na})_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{HOH}$, worauf man aus dieser Na-Verb. das Alizarin mit Säuren abscheidet.

Eigensch. Techn. Alizarin bildet einen braunen Teig, reines Alizarin rote Nadeln, bei 289° schm., unl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä. mit gelber, in Alkalilauge mit roter Farbe; Nitroalizarin bildet den Farbstoff Alizarinorange.

Aus den Lös. des Alizarins fallen Aluminiumsalze rote, Stannisalze rosa, Chromsalze braune, Ferrisalze schwarzviolette Alizarinmetallverb. (Krapplacke, s. S. 542) u. dienen dementspr. als Beizen; beizt man Gewebe mit Türkischrotöl oder ranzigem Fett, so erzeugt Alizarin darauf das schöne Türkischrot (S. 490).

In der Zeugdruckerei (S. 542) werden Muster mit vorerwähnten Metallsalzen auf das Gewebe gedruckt u. dieses in W. getaucht, in welchem Alizarin suspendiert ist, worauf sich der entspr. Krapplack auf der gebeizten Stelle beim Erhitzen niederschlägt.

Methyldioxyanthrachinone, $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\text{O}_2$. Ein solches ist Chrysophansäure (Chrysophanol); sie entsteht aus Chrysarobin (s. oben), findet sich in Rumexarten, Senesblättern, Rhabarberwurzeln, einigen Flechten, bildet gelbe Nadeln, in Alkalilauge purpurrot lösl., bei 196° schm.

Trioxyanthrachinone, $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OH})_3\text{O}_2$, sind die synth. Farbstoffe Flavoo-, Iso-, Anthrapurpurin, Anthragallol (Alizarin- oder Anthracenbraun) u. Purpurin, neben Alizarin in den Krappwurzeln, aus Alizarin durch Oxydation entstehend; alle werden ähnlich wie Alizarin verwendet.

Diacetyltrioxyanthrachinon dient med. als Purgatol, Purgatin.

Methyltrioxyanthrachinone, $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{OH})_3(\text{CH}_3)\text{O}_2$, sind die isomeren, gelben, abführenden Emodine, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, frei oder als Glykoside in *Rhabarberwurzel, *Aloe, *Faulbaumrinde, Cascararinde, *Senesblättern.

Derivate sind Kapaloin, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7$, Nataloin, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$, in der *Aloë, u. Quassiin, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_5$, in *Lignum Quassiae.

Anthrachinonfarbstoffe, unrichtig Alizarinfarbstoffe genannt, sind nur solche Oxyanthrachinone, welche wie Alizarin zwei HO-Gruppen in Ortho-

stellung enthalten; außer vorerwähnten Di- u. Trioxyanthrachinonen gehören hierher die synth. erhaltenen Farbstoffe, die

Tetraoxyanthrachinone Chinalizarin (Alizarinbordeaux), Anthrachryson, Ruffiopin usw., welche Beizenfarbstoffe sind, u. ebenso die

Penta- u. Hexaoxyanthrachinone Alizarincyanin, Anthrazenblau u. braune Ruffigallussäure, aus Gallussäure mit H_2SO_4 entstehend; ihr Diacetyl-tetramethyläther findet als Exodin med. Anw.

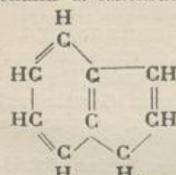
Durch Eintritt von Arylamino- u. Alkylaminogruppen in Oxyanthrachinone entstehen weitere Farbstoffe, z. B. Alizarinblau, -indigoblau u. -grün.

Farbstoffe mit kondens. Azin- u. Anthrachinonringen (oder Oxy- u. Polyoxyanthrachinonringen), sowie mit durch NH -Gruppen verketteten Anthrachinonringen sind die blauen, gelben u. roten Indanthrenfarben, welche Küpenfarbstoffe sind, z. B. Indanthren gelb (Flavanthren), Algolorange, Anthrachinongrün, Chinizarin grün, Cyananthrol, Saphirolgrün; Azoderivate des Anthrachinons finden keine Anw. als Farbstoffe.

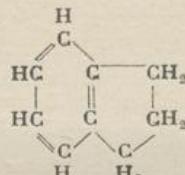
Oxyanthrachinonderivate sind auch die Farbstoffe der Alkannawurzel, $C_{15}H_{14}O_4$ (Alkannin, Alkannarot, Anchusasäure), der orangerote Farbstoff der Kermesschildlaus, die Kermessäure, $C_{18}H_{12}O_9$, der rote Farbstoff der Stocklacklaus, die Laccinsäure, $C_{20}H_{14}O_{10}$, ferner die Carminsäure, $C_{22}H_{20}O_{13}$ (Carminrot); sie findet sich in der Cochenillelaus u. den Blüten von *Monarda didyma* u. bildet rote krist. Massen, in W. u. Wg. gelbrot, bei Gegenwart von Alkalien karmoisinrot lösl. Carmin des Handels ist ein Tonerdelack (S. 540) der Carminsäure.

3. Kondens. Kohlenwasserstoffe mit Benzolringen nebst fünfgliedrigen C-Ringen u. deren Derivate.

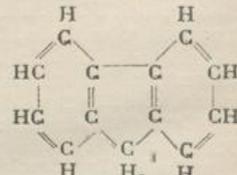
Hierher gehören Inden, C_9H_8 , u. Fluoren, $C_{13}H_{10}$, ferner Picenfluoren, $C_{21}H_{14}$, aus zwei Naphthalinringen u. einem fünfgliedrigen C-Ring gebildet, sowie Chrysenfluoren, $C_{17}H_{12}$, aus einem Benzol- u. einem Naphthalinring u. einem fünfgliedrigen C-Ring gebildet; dieselben geben alle Derivate wie Naphthalin u. Anthracen.



Inden, C_9H_8



Hydrinden, C_9H_{10}



Fluoren, $C_{13}H_{10}$

Inden, C_9H_8 , im Steinkohlenteer, bei 182° sied., hat Naphthalingeruch, polymerisiert sich mit H_2SO_4 zu harzartigen Stoffen (Indenharze), wird von HNO_3 zu Phthalsäure $C_8H_4(COOH)_2$ oxydiert; durch Substitution einer CH_2 -Gruppe durch NH entsteht Indol C_8H_7N (daher sein Name).

Hydrinden, C_9H_{10} , Begleiter des Pseudocumols (S. 505) u. Baustein der Cholesterine u. Cholansäuren, entsteht durch nasz. H auf Inden, siedet bei 177° . Diketohydrindendihydroxyd, $C_9H_8(OH)_2O_2$, dient als Ninhydrin zur Eiweißerkennung.

Fluoren, $C_{13}H_{10}$, Diphenylenmethan, neben Hexahydrofluoren, $C_{13}H_{16}$, im Steinkohlenteer, bildet bei 113° schmelz., fluoreszierende Blättchen; es gibt oxydiert durch Austausch seiner zwei mittelständigen H-Atome sein Keton Fluorenon, $C_{13}H_8O$, mit HNO_3 Nitrofluoren, $C_{13}H_9NO_2$.

Hydroisozykl. Kohlenwasserstoffe u. deren Derivate.

Hydroisozykl. Verb. heißen die H-Additionsprodukte der zykl. Verb., welche aus diesen entstehen, indem vorhandene Doppelbindungen der C-Atome des Rings zum Teil oder insgesamt in einfache Bindungen über-

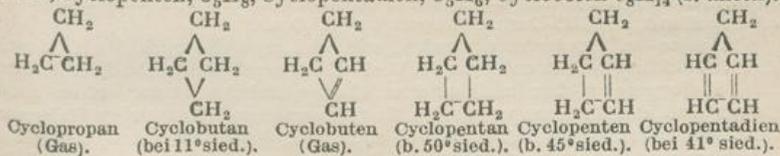
gehen; wie alle Verb. mit weniger wie 3 Doppelbindungen der C-Atome gehören sie nach ihren Eigensch. zu den alizykl. Verb. (S. 357); die meisten wurden bei den entspr. zykl. bzw. aliph. Verb. betrachtet.

Entspr. ihrer Struktur können sie sek. Alkohole (Ringalkohole S. 509) bilden.

Alle gefärbten zykl. Verb. gehen durch nasz. H in farblose Verb. über, was einerseits auf der Bild. hydrozykl. Verb. (Leukoverb.) beruht, andererseits bei Nitroverb. auf Bild. von Aminoverb., bei Azoverb. auf Bild. von Hydrazoverb. u. dann von Aminoverb. (S. 571).

Zu den hydrozykl. Verb. gehören auch die einfachst konstituierten Verb. mit C-Ringen, nämlich die aus 3 bis 9 Methylengruppen CH_2 bestehenden, meist synth. erhaltenen Polymethylene; dieselben sind den Olefinen C_nH_{2n} isomer u. enthalten die C-Atome des Rings nur mit je einer Wertigkeit verkettet, z. B. Trimethylen, C_3H_6 (Cyclopropan), Tetramethylen, C_4H_8 (Cyclobutan), Pentamethylen, C_5H_{10} (Cyclopentan), Hexamethylen, C_6H_{12} (Cyclohexan, Hexahydrobenzol), Octomethylen, C_8H_{16} (Cyclooctan), Nonomethylen, C_9H_{18} (Cyclononan).

Verb. mit Doppelbindungen der C-Atome des Rings sind, z. B. Cyclobuten, Cyclopenten, C_5H_8 , Cyclopentadien, C_5H_6 , Cycloocten C_8H_{14} (s. unten).



Vork. Penta- u. Hexamethylen, sowie Homologe desselben, bilden den Hauptteil des Naphtha genannten galiz. u. kaukas. Petroleums u. heißen daher Naphthene; auch Säuren dieser K.W. finden sich im betr. Petroleum als Naphthen- oder Petrolsäuren, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{COOH})(\text{H})_6$; diese sind den unges. Ölsäuren isomer, aber nicht wie diese in ges. Säuren überführbar (S. 489₃); sie haben niedere Schmelzpunkte u. finden techn. Anw., z. B. ihre Alkalisalze als Seifenersatz.

Im Braunkohlen- u. Schieferter, sowie im Destillat des Colophoniumharzes (dem Harzöl) kommen ebenfalls Naphthene vor.

Dihydrocymole (S. 551) u. eigenartig kondens. isomere Verb. derselben sind die im Pflanzenreich verbreiteten Terpene $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ usw., sowie deren Ringalkohole oder Ringketone, die Campher!

Die getrockneten, techn. wichtigen Pflanzenmilchsäfte Kautschuk u. Guttapercha, beide $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x$, enthalten anscheinend einen hydrierten Ring mit 20 C-Atomen u. werden auch synthet. erhalten.

Tetrahydrobenzolderivate sind der Riechstoff Iron der Veilchen u. des Irisrhizoms, sowie das synth. Veilchenparfüm Ionon.

Cyclohexanole finden sich in der Natur als Inosit, $\text{C}_6(\text{OH})_6\text{H}_6$, Hydrobenzoesäurederivate als Chinasäure u. Naphthensäuren (s. oben), Hydrophthalsäurederivate als Cantharidin u. Anemonin (S. 524).

Benennung. Hydrozykl. K.W. ohne Doppelbind. der C-Atome heißen wegen der Ähnlichkeit ihres chem. Verhaltens mit den entspr. aliph. K.W. Cycloparaffine oder Cyclane, oder nach der Zahl der vorhandenen

Methylengruppen Trimethylene usw., z. B. C_5H_{10} Cyclopentan oder Pentamethylen; dementspr. heißen hydrozykl. K.W. mit einer Doppelbindung Cycloolefine oder Cyclene, z. B. C_5H_8 Cyclopenten, mit zwei Doppelbindungen Cycloolefine oder Cyclodiene, z. B. C_6H_8 Cyclopentadien, Benzol $C_6H_6 =$ Cyclohexatrien; Hydroderivate des Benzols werden meist nach diesem benannt, z. B. Cyclohexan, C_6H_{12} , als Hexahydrobenzol.

Isomeren. Außer den Isomeren der Benzolderivate treten noch solche auf, die durch versch. Stellung der Doppelbind. der C-Atome in der Mol. bewirkt werden; man bezeichnet dieselben mit Δ (delta) u. der Nummer der C-Atome von denen die Doppelbind. ausgeht (S. 373).

Eigensch. Teilweise hydrierte K.W. haben den Charakter der Olefine, ganz hydrierte den der Paraffine; letztere unterscheiden sich von den isomeren Olefinen durch Fehlen des Additionsvermögens u. ihre Beständigkeit gegen Kaliumpermanganatlös., welche sie nicht entfärben. Oxydation führt Cyclohexane usw. in entspr. zykl. Verb. über, Ringe mit mehr oder weniger wie 6 C-Atomen werden gesprengt u. es entstehen aliph. Verb.

Schwefel- u. Salpetersäure wirken versch. ein, je nachdem noch Doppelbind. der C-Atome vorhanden sind oder nicht; z. B. wird Cyclohexan von beiden nicht angegriffen; entspr. dem mehr aliph. Charakter der hydrozykl. Verb. sind deren Sulfonsäure- u. Nitroderivate nur vereinzelt direkt darstellbar, u. sind daher von geringer Bedeutung für Synthesen.

HNO_3 wirkt meist verharzend, oder spaltet angelagerte H-Atome durch Oxydation ab u. nitriert dann die entstandene zykl. Verb. oder nitriert die aliph. Seitenketten usw.; H_2SO_4 wirkt meist polymerisierend oder umlagernd oder spaltend; aus HO-Derivaten spaltet sie H_2O ab.

Amino- u. Azoderivate werden, wie andere hydrozykl. Verb., durch direkte Addition aus den entspr. zykl. Verb. erhalten; sie sind nicht diazotierbar.

Halogene wirken addierend u. ebenso Halogensäuren, sofern noch Doppelbind. der C-Atome vorhanden sind; im anderen Falle wirken Halogene substituierend; Jod spaltet H als HJ ab; die Halogenatome sind, außer bei den Terpenen, schwer austauschbar; die Einw. von Halogenen oder HNO_3 kann zur Entzündung heterozykl. Verb. führen; alkoh. Alkalilauge spaltet aus Halogenverb. Halogenwasserstoff ab, wodurch zykl. Verb. entstehen können, z. B. $C_6H_5Cl_2 = 2HCl + C_6H_6$.

Metallderivate bildet Cyclopentadien, auch kennt man Cyclohexylenmagnesiumhalide, z. B. $C_6H_{11}MgCl$, aus denen entspr. Ring- u. Seitenkettenalkohole darstellbar sind (S. 395, 6).

Darst. 1. Aus zykl. K.W. u. deren Derivaten beim Leiten ihrer mit H gemischten Dämpfe über erhitztes Nickelpulver (S. 351).

2. Aus aliph. Alkylenbromiden durch Erhitzen mit Natrium (S. 00), z. B. $C_3H_5Br_2 + 2Na = 2NaBr + C_3H_6$ (Cyclopropan. Struktur S. 549).

3. Aus aliph. Dicarbonsäuren; diese geben bei der Dest. ihrer Ca-Salze hydrozykl. Monoketone (deren zykl. Stammketone unbekannt sind), die über die entspr. Ringalkohole in hydrozykl. K.W. überführbar sind; z. B. gibt das Ca-Salz der Suberinsäure Cycloheptanon, $C_7H_{12}O$ (S. 425) u. dieses gibt mit nasz. H Cycloheptanol $C_7H_{13}OH$ (Suberon), welches mit HJ den Ester $C_7H_{13}J$ bildet, der zu Cycloheptan C_7H_{14} reduzierbar ist.

Ein Gemenge von Cycloketonen findet als Negu von med. Anw.

4. Aus Alkylenhaliden mit Malonsäureestern entstehen Derivate der Polymethylene (S. 427).

Cyclopentadien, C_5H_6 , kommt im Steinkohlenteer vor, siedet bei 41° ; die H-Atome seiner CH_2 -Gruppe sind durch Metalle ersetzbar, auch zeigt es ähnliche Reaktionsfähigkeit, wie die der β -Ketonsäureester (S. 417); z. B. B_4 bildet es mit Ketonen oder Aldehyden den Alkylbenzolen isomere K.W., die im Gegensatz zu anderen K.W. gefärbt sind u. daher Fulvene (fulvus rotgelb) heißen, z. B. Fulven, $C_5H_5=CH_2$, Dimethylfulven, $C_5H_4=CH(CH_3)_2$.

Cyclohexan, C_6H_{12} , Hexamethylen, Hexahydrobenzol, Vork. S. 549, Darst. s. oben, siedet bei 81° , riecht nach Petroleum.

Kautschuk, $(C_{10}H_{16})_x$, Federharz, Gummilasticum, ist eine hydro-

zykl. Verb., anscheinend mit einem Ring aus 20 C-Atomen, der durch Umlagerung von vier aus Isopren, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$, gebildeten Resten $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ besteht, da Kautschuk bei der trocknen Dest. Isopren liefert u. bei der Behandlung mit Ozon ein Diozonid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{O}_3)_2$, das mit W. 2 Mol. Laevulinolaldehyd, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ abspaltet (S. 350).

Rohkautschuk ist der eingetrocknete Milchsaft tropischer Euphorbiaceen, Apocynen usw.; durch Einweichen u. Kneten in W. wird er von größeren Beimengungen gereinigt u. bildet dunkle, amorphe, elastische Massen (techn. Kautschuk, *Cautschuc), unl. in Wg., Ä., W., lösl. in C_6H_6 , CS_2 , CCl_4 , Chloroform; über 30° wird er klebend, unter 0° spröde.

Um techn. Kautschuk verwendbar zu machen, d. h. ihn elastisch zu erhalten, die Eigensch. des Klebens zu nehmen u. chem. Angriffe zu mindern, wird er vulkanisiert, d. h. mit Schwefel unter Erwärmen u. Druck innig gemengt oder kurze Zeit in Schwefelchlorid gelegt; bei Anw. von 4–15 Proz. Schwefel entsteht Weichgummi, von 40 Proz. Schwefel unter Zusatz von Gips, Kreide usw. Hartgummi; (Ebonit); rote Gummiwaren enthalten auch noch rotes Schwefelantimon (S. 222); Rädiergummi enthält Bimsteinpulver.

Die Vulkanisation ist ein Adsorptionsvorgang, bei längerer Dauer derselben wird aber der Schwefel auch zum Teil chem. gebunden.

Techn. Kautschuk enthält noch Harze, Eiweißstoffe, anorg. Salze usw., die für seine Vulkanisation unentbehrlich sind, weshalb synth. Kautschuk solche Zusätze erhalten muß.

Synth. Kautschuk bildet gelbliche, amorphe, durchsichtige Massen u. wird erhalten aus den aliph. unges. K.W. Butandien, C_4H_6 oder dessen Methylderivaten Isopren, $\text{C}_4\text{H}_7-\text{CH}_2$, u. Dimethylbutandien, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{CH}_3)_2$ (s. S. 486); dem Kautschuk ähnlich konstit. Verb. finden als „künstlicher Kautschuk Anw.; Kautschuksurrogate, durch Vulkanisieren von trocknenden Ölen erhalten, heißen Faktis. Alter u. frischer Naturkautschuk u. aus diesem hergestellter Isokautschuk, regen. Altkautschuk u. aus Dimethylbutadien enthaltener synth. sog. Methylkautschuk haben mehr oder minder versch. Eigensch., was auf versch. Polymerisationsvorgängen beruht.

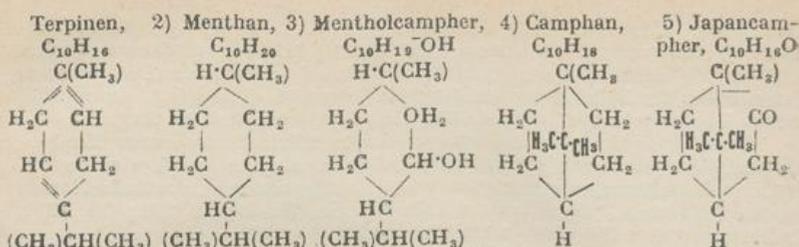
Guttapercha, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x$, ebenfalls ein wenig gekanntes Ringpolymeres des Isoprens, ist der getrocknete Milchsaft trop. Sapotaceen (Rohguttapercha) u. liefert, wie Kautschuk gereinigt, die techn. Guttapercha. Diese bildet gelbe, amorphe, wenig elast. Massen, erwärmt weich u. formbar, in der Kälte hart, unl. in W., Wg., Ä., lösl. in C_6H_6 , CS_2 , CCl_4 , *Traumaticinum ist eine Lös. in Chloroform.

Guttapercha dient zur Umhüllung von Telegraphenkabeln, gemengt mit MgO , CaCO_3 usw., als künstliches Elfenbein, gemengt mit Harzen als Kittsubstanz (Hufkitt) usw.; gewalzte Guttapercha heißt Guttaperchapapier (*Percha lamellata); reine Guttapercha (Guttapercha depurata) ist weiß u. meist in Stangen geformt.

Hydroisozykl. Kohlenwasserstoffe der Terpengruppe u. deren Derivate.

Terpene oder Monoterpene, heißen isomere Dihydroderivate $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ des Cymols oder p-Isopropylmethylbenzols $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ oder $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Struktur s. S. 554), welche wie dieses entweder nur einen Benzolring enthalten (z. B. Terpinen, Terpinolen, Limonen) oder noch einen zweiten, mit diesem kondensierten C-Ring, welcher durch Verschiebung der Isopropylgruppe in das Innere des Benzolrings, unter Umlagerung ihres H-Atoms entsteht (z. B. Caren, Pinen, Bornylen).

Sie bilden nebst ihren Ringalkoholen u. Ringketonen, den Camphern, welche sich aber fast alle nur von den durch H-Addition aus den Dihydrocymolen erhaltenen Tetracymolen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (z. B. von Camphan) u. Hexahydrocymolen $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (z. B. vom Menthan) ableiten, die Terpengruppe.



Durch die versch. Lage der Doppelbindungen der C-Atome (s. oben Fig. 1 u. Fig. 2, 3, 4, 5 S. 544), sowie durch die versch. Bindung des Isopropylrestes $(CH_3 \cdot C \cdot CH_3)$ im Innern des Benzolrings (s. Figuren S. 555) entstehen weitere Isomerien, wozu bei Derivaten die Ortsisomerien kommen.

Außerdem treten, infolge meist vorhandener asym. C-Atome, Stereoisomerien (namentlich opt. Isomerien) auf.

Zur Terpenegruppe zählt man auch die prozentig ebenso zusammengesetzten Sesquiterpene, $C_{15}H_{25}$, u. Polyterpene, $(C_{10}H_{16})_x$, deren Konstit. meist noch unbekannt ist; dieselben können durch Polymerisation der Monoterpene entstehen oder durch Eintritt aliph. Seitengruppen in dieselben; aber sie können auch Derivate des Naphthalins, Anthracens usw. sein, sowie Polymere des Isoprens, C_5H_8 , z. B. Kautschuk u. Guttapercha, die dann nur der Formel nach zu den Terpenen gehören.

Monoterpene, $C_{10}H_{16}$, zuerst im Terpininöl gefunden u. darnach benannt, sind fast alle flüchtig u. finden sich als Gemenge, meist mit noch anderen Verb., zuweilen auch mit Sesquiterpenen in vielen äth. Ölen.

Pinen bildet das Terpininöl, welches das Destillat der Harzbalsame der Nadelhölzer (Pinusarten) ist, u. findet sich auch in vielen äth. Ölen; mit HCl bildet es krist. Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, wegen seines Geruchs fälschlich künstlicher Campher genannt (synth. Campher s. S. 557).

Terpinen, nach Zitronen riechend, findet sich in versch. äth. Ölen u. entsteht beim Kochen der meisten Terpene mit verd. H_2SO_4 .

Sesqui- u. Polyterpene, $C_{15}H_{24}$ u. $(C_{10}H_{16})_x$, finden sich nur selten in äth. Ölen, hingegen in vielen Harzbalsamen sowie Harzen u. bilden dicke Flüss. Ringalkohole derselben bilden versch. äth. Öle.

Alle Terpene riechen charakt. schwach, meist nicht angenehm; der charakt. Geruch der äth. Öle rührt fast nur von anderen, neben Terpenen in ihnen enthaltenen, namentlich zykl. Verb. her.

Campher, $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$ usw. (S. 555), finden sich namentlich gelöst in Terpenen als äth. Öle in vielen Pflanzen, meist deren Geruch bedingend; sind kristallisiert, selten flüchtig.

Japancampher, $C_{10}H_{16}O$ (Struktur s. oben), der Campher der Apotheken, ist das Keton eines ges. Ringalkohols, des Borneolcamphers, $C_{10}H_{17}OH$; er wird durch Sublimation aus dem Holz des tropischen Campherbaums als opt. akt. Modif. erhalten oder synth., als opt. inakt. Modif., aus Terpininöl, bzw. aus dessen Pinen (s. oben).

Mentholcampher, $C_{10}H_{19}OH$, Menthol, ist der Riechstoff des Pfefferminzkrants (*Mentha piperita*).

Ätherische Öle heißen aus vielen Phanerogamen u. Harzen durch Dest. mit W. abscheidbare flüss., flüchtige. in W. fast unl., Gemenge org. Verb., welche den Geruch u. Geschmack der betr. Pflanzenteile besitzen.

Zu den eigentlichen Ölen haben sie keine Beziehungen, u. bilden, mit Ausnahme der wenigen, aus zykl. oder olefinischen Terpenen, bzw. Camphern, bestehenden äth. Öle, keine chem. zusammengehörige Gruppe, enthalten aber fast alle auch ein oder mehrere Terpene beigemengt.

Harzbalsame heißen dicke Lös. von Harzen in äth. Ölen, die aus Verletzungen best. Pflanzen austreten; echte Balsame, z. B. Peru-, Styrax-, Tolubalsam sind Gemenge zykl. Säuren u. Alkohole u. deren Estern.

Harze heißen amorphe, spröde, schmelzbare, meist gelb bis braun gefärbte Pflanzensekrete, welche nur C, H, O, enthalten, den Terpenen in der Mehrzahl nahe stehen, die beim Ausfließen unter Oxydation eintrocknen; sie bestehen nur aus C, H, O, stehen den Terpenen chem. nahe u. enthalten Alkohole, Säuren u. Ester von meist noch unbekannter Konstit.; sie können auch in Terpentinöl, äth. Ölen gelöst als Harzbalsame auftreten, u. dann bei deren Dest. zurückbleiben. Sie finden Anw. zur Darst. von Lacken (S. 448), Seifen (S. 448) u. Arzneistoffen.

1. Allgemeines über Terpene.

Eigensch. Monoterpene sind (außer Camphen, Camphan u. Bornylen) flüssig, zwischen 160° u. 190° sied., charakt. riechend, opt. aktiv, oder in opt. aktive Modif. spaltbar. Schütteln mit etwas konz. H₂SO₄ oder wiederholtes Destillieren macht aktive Terpene inaktiv oder polymerisiert sie.

Sesquiterpene sind dicke, gelbliche Flüss., bei 250°–280° sied., Polyterpene (Di-, Triterpene usw.) sind dicke gelbe Flüss., über 300° sied.

Durch Anlagerung von zwei, bzw. 4 Halogenatomen entstehende Derivate (S. 554) tauschen die Halogenatome leicht gegen HO-Gruppen um u. andererseits geben die so entstandenen Alkohole mit Halogensäuren wieder Halogenester (s. i-Campher, S. 557).

Gegen H₂SO₄ u. HNO₃ verhalten sich Terpene analog anderen hydrozykl. K.W. (S. 550); beim Erhitzen mit Jod bilden viele Terpene Cymol: C₁₀H₁₆ + 2J = C₁₀H₁₄ + 2HJ; bei bitykl. Terpenen beruht dies darauf, daß eine der beiden Bindungen der Isopropylgruppe wieder vom Benzolring getrennt wird (Fig. 1 u. 6, 7, 8 S. 554 u. 555).

Schon beim langen Stehen an der Luft oxydieren sie sich zu den natürl. Harzen ähnlichen festen Verb. (Anw. zur Darst. von Lacken, S. 559).

Vorsichtig oxydiert geben viele Terpene p-Toluylsäure C₆H₄(CH₃)(COOH), oder Terephthalsäure, C₆H₄(COOH)₂, welche auch bei der Oxydation von Cymol entstehen; durch Einw. von Ozon entstehen Ozonide, deren Spaltprodukte auf die Konstitution der Terpene schließen lassen (s. S. 350).

Campher, Vork. S. 552, verursachen meistens den Geruch der betr. Pflanzen, bilden Krist., selten Flüss., sind opt. aktiv, bzw. durch Vereinigung der beiden opt. aktiven Modif. racemisch, u. haben abgesehen von ihrem Charakter als Ringketone oder Ringalkohole, das chem. Verhalten der Terpene.

Alkoholcampher lassen ihre HO-Gruppe durch Cl ersetzen u. diese Chlorderivate sind durch alkoholische Alkalilauge unter HCl-Abspaltung in Terpene überführbar; ferner ist ihre HO-Gruppe durch NH₂ ersetzbar, wodurch Aminbasen entstehen; Ketoncampher gehen mit nasz. H in Alkoholcampher über, die bei der Oxydation wieder Ketoncampher geben.

Darst. Aus den betr. äth. Ölen durch frakt. Dest.; aber ihre naheliegenden Siedepunkte gestatten oft keine Trennung, so daß man Gemenge der betr. Terpene erhält; die Trennung derselben erfolgt dann durch ihre Eigensch. mit Halogenatomen, bzw. Halogensäuren (s. oben), sowie auch mit Nitrosyl-

chlorid, z. B. $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, gut krist. Verb. von versch. Schmelzpunkt zu bilden, die sich leicht trennen u. in die entspr. reinen Terpene überführen lassen.

Vereinzelte Terpene wurden synth. aus zykl. u. aliph. Verb. erhalten, namentlich aus olefin. Terpenen u. olefin. Terpenalkoholen (S. 492).

Campher gewinnt man durch Dest. mit Wasserdampf aus den entspr. Pflanzen, bzw. durch Abkühlen ihrer dabei als äth. Öle erhaltenen Lös. in Terpenen usw. Alkoholcampher lassen sich auch darstellen durch Addition von Halogenwasserstoff an Terpene u. Austausch des Halogens gegen HO, Ketoncampher durch Oxydation von Terpenen (s. Campher, S. 551).

Benennung. Da alle Monoterpene die Formel $C_{10}H_{16}$ haben, so handelt es sich bei deren wissenschaftlicher Benennung nur um eine solche der zahlreichen Isomeren (s. unten), die bei den Sesqui- u. Polyterpenen, da deren Konstit. meist unbekannt ist, noch nicht möglich ist, weshalb diese gewöhnlich, wie auch die natürlichen Monoterpene, empirische Namen, nach den Pflanzen in denen sie vorkommen, führen, z. B. Cineol nach *Artemisia cina*.

2. Isomeren der Terpene.

Aliph. Isomere $C_{10}H_{16}$ sind die unges. vierwert. K.W., welche wegen ihrer ähnlichen Eigensch. auch olefinische Terpene heißen (z. B. Myrcen $C_{10}H_{16}$, Linaloolen, $C_{10}H_{16}$), sowie deren den Camphern isomere olefin. Terpenalkohole usw. (z. B. Linalool, $C_{10}H_{17}OH$); dieselben gehen leicht in Terpene über u. finden sich mit diesen als Riechstoffe in vielen äth. Ölen (s. S. 558).

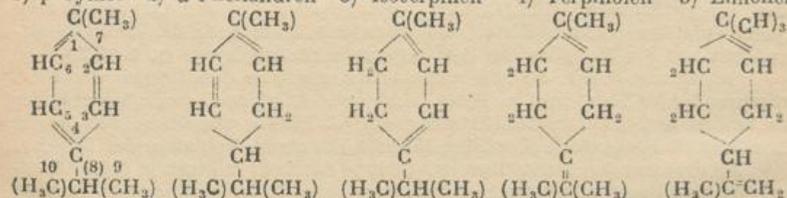
Sesquiterpenen isomere Hydronaphthalinderivate finden sich ebenfalls als Riechstoffe in äth. Ölen, z. B. Santalen u. Cedren (S. 558).

Ortsisomeren der Terpenderivate (z. B. der Campher) werden durch Zahlen vor den Substituenten bezeichnet; z. B. steht beim 3-Menthanol (3 Menthol) $C_{10}H_{19}OH$ die OH -Gruppe am C-Atom 3 (s. Fig. 3, S. 552), im 2-Camphanol (Borneol) am C-Atom 2 (s. Fig. 4, S. 552).

Einringige Monoterpene $C_{10}H_{16}$ können noch vier andere einwert. Atome usw. addieren, enthalten also zwei Doppelbindungen der C-Atome in der Mol.; ihre Isomeren werden dadurch bedingt, daß sich die Doppelbind. an versch. C-Atomen befinden, wobei diese Verschiedenheit durch die relative Lage der Doppelbind. zu den Seitengruppen CH_2 u. CH_3CHCH_2 entsteht (s. Figur 1—5 unten). Versch. Stellung der Seitenketten gibt *o*-, *m*-, *p*-Isomeren.

Man nennt die ges. Tetrahydroterpene $C_{10}H_{20}$ als gesätt. Verb. Menthane u. dementspr. die Dihydroterpene $C_{10}H_{18}$, da sie eine Doppelbind. enthalten, Menthene u. die Monoterpene $C_{10}H_{16}$, da sie zwei Doppelbind. enthalten, Menthadiene (s. S. 374) u. bezeichnet die Lage der Doppelbindungen mit Δ unter Anfügung der Nummer des C-Atoms, von dem die Doppelbindung ausgeht (s. S. 494); dementspr. heißt Terpinen (Fig. 1, S. 552) $\Delta 1,4$ Menthadien, Isoterpinen (s. unten, Fig. 2) $\Delta 1,3$ -Menthadien, Limonen (s. unten, Fig. 5) $\Delta 1,8(9)$ -Menthadien, Sylvestren (S. 555) *m*-1,8(9)-Menthadien.

1) *p*-Cymol 2) α -Phellandren 3) Isoterpinen 4) Terpinolen 5) Limonen

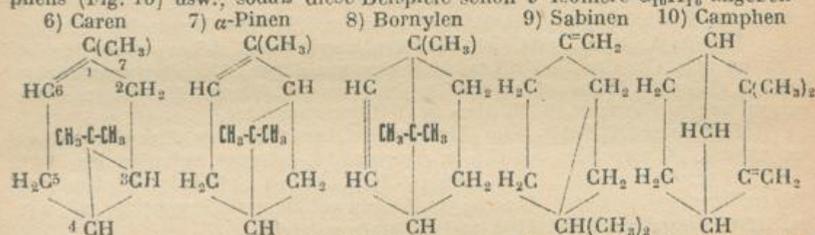


Zweiringige Monoterpene $C_{10}H_{16}$ (S. 551) können noch zwei einwert. Atome usw. addieren, enthalten also nur noch eine Doppelbindung der C-Atome, da die beiden C-Ringen gemeinsame Doppelbind. nicht in Betracht kommt.

Die Bild. kondens. Cymolringe aus einfachen erfolgt meist, indem die Isopropylgruppe unter Abstoßung eines H-Atoms, in das Innere des Benzolrings umklappt u. dort durch Verknüpfung mit einem zweiten C-Atom des Benzolrings noch einen Ring bildet (s. Fig. 6, 7, 8, S. 555).

Solche kondensierte Ringe, in denen mehr wie zwei gemeinsame Atome auftreten, nennt man **Brückenringe** u. die gemeinsamen Atome **Brückenatome** (S. 542).

Die Isomerien (S. 554) entstehen hier dadurch, daß die durch den Isopropylrest $-(CH_2)C(CH_3)-$ verketteten beiden Ring-C-Atome zueinander in Ortho-, oder Meta- oder Parastellung stehen können, woraus sich dreierlei Isomerien ergeben, nämlich Kondens. eines sechsgliedrigen mit einem dreigliedrigen C-Ring (Fig. 6), oder mit einem viergliedrigen C-Ring (Fig. 7) oder Kondens. zweier fünfgliedriger C-Ringe (Fig. 8); hierzu kommt noch die Isomerie, welche bei Kondens. eines fünfgliedrigen mit einem dreigliedrigen C-Ring durch die Diagonalstellung der einen C-Bindung erfolgt (Fig. 9), die Isomerie des Camphens (Fig. 10) usw., sodaß diese Beispiele schon 9 Isomere $C_{10}H_{16}$ angeben.



Man unterscheidet die bicykl. Monoterpene, d. h. die zweiringigen, nach der Struktur, ausgehend von dem Namen ihrer gesätt. Verb. auch als Carane, Pinane, Camphane (Bornylane), Sabinane u. spricht von Caran-, Pinanstruktur usw. (s. Menthan usw. S. 554).

3. Monoterpene mit einem Benzolring.

Sylvestren, $C_{10}H_{16}$, bei 176° sied., hat m-Limonenstruktur. d-Sylvestren kommt im russ. u. schwed. Terpentinöl vor, r-Sylvestren heißt Carvestren. Limonen (S. 554) hat p-Struktur, d. h. die Substit. stehen 1:4.

Terpinolen, $C_{10}H_{16}$, Struktur S. 554, siedet bei 185° , entsteht beim Kochen von Terpeneol, Cineol, Terpin mit verd. H_2SO_4 , von Pinen mit konz. H_2SO_4 .

Terpinen, $C_{10}H_{16}$, Struktur S. 552, entsteht beim Kochen der meisten Terpene mit verd. H_2SO_4 , siedet bei 180° , riecht nach Citronen-i-Terpinen, findet sich mit i-Isoterpinen in äth. Kardamomen-, Koriander-, Ajowanöl.

Limonen, $C_{10}H_{16}$, Struktur S. 554, riecht nach Citronen, siedet bei 175° . d-Limonen, Citren, Carven, Cajeputen, Hesperiden, ist der Hauptteil des äth. Dill-, Pomeranzenschalen-, Kümmel-, Bergamott-, Citronenöls. l-Limonen ist im äth. Edeltannen- u. Fichtennadelöle enthalten, r-Limonen, Dipenten, Cinen, findet sich im schwed. u. russ. Terpentinöl neben Sylvestren, im äth. Öle des Camphers, Wurmsamens usw. u. entsteht beim Erhitzen der akt. Limonene u. bei der Dest. des Kautschuks (S. 551).

Phellandren, $C_{10}H_{16}$ (Struktur S. 554), findet sich als 5,7-Menthadien (β -Phellandren) im äth. Öle des Wasserfenchels (Oenanthe Phellandrium), als 1,5-Menthadien (α -Phellandren) im äth. Bay-, Fenchel-, Elemi-, Eucalyptusöl.

Pinocarveol, $C_{10}H_{15}OH$, im äth. Eucalyptusöl, siedet bei 218° .

Menthol, $C_{10}H_{19}OH$, 3-Menthanol, ist ein ges. Ringalkohol (Struktur S. 552), bei 43° schm. l-Menthol, *Mentholum, Mentholcampher, bildet den Riechstoff des äther. Pfefferminzöls, aus dem es bei Abkühlung auskrist.

Oxydiert gibt es Menthon (s. unten), durch H_2O -Abspaltung Menthen, $C_{10}H_{18}$, das leicht in ges. Menthan, $C_{10}H_{20}$, überführbar ist (Struktur S. 552). Menthol bildet die Migränestifte; valeriansaures Menthol findet med. Anw. als Validol, Chlormethylmenthol als Forman, äthylglykolsaures Menthol als Coryfin u. Rhenovalin, borsaures Menthol als Estoral, salicylsaures Menthol als Salimenthol, dessen Acetylderivat als Mentholspirin, ferner Mentholthymol als Mentholthymat.

l-Menthon, $C_{10}H_{18}O$, Menthanon, das Keton des Menthols, neben diesem im äth. Pfefferminzöl, siedet bei 207° , riecht schwach.

l-Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, ein Menthenketon, findet sich im äth. Poleiöle (von *Mentha pulegium*), gibt wie Menthon mit nasz. H Menthol, siedet bei 221° .

Carvon, $C_{10}H_{14}O$, (Carvol), ein Menthadienketon, siedet bei 230° , riecht nach Kümmel, ist leicht in isomeres Carvacrol (S. 513) überführbar.

l-Carvon findet sich im äth. Krauseminzöle, **d-Carvon** im äth. Dill- u. Kümmelöl neben Dihydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$; letzteres lagert sich leicht um in isomeres Carvenon (Carveol, ein Menthenketon), bei 232° sied.

Dihydrocarvenon, $C_{10}H_{17}OH$, ein sek. Ringalkohol, riecht nach Flieder, findet sich im äth. Kümmelöl (aus *Carum Carvi*).

Cineol, $C_{10}H_{18}O$, Eucalyptol, Cajeputol, ein ges. inneres Anhydrid des Terpins, $C_{10}H_{20}O_2$ (s. unten), ist opt. inaktiv, findet sich im äth. Eucalyptus-, Cajeput-, Salbei-, Wurmsamenöl usw., bildet charakt., campherartig riechende Krist. u. spaltet leicht H_2O ab unter Bild. von Terpinolen (S. 555).

Terpineol, $C_{10}H_{17}OH$, ist ein Menthenalkohol, **d-Terpineol** findet sich im äth. Öle der *Radix Levistici*, Orangenblüten, *Kardamomenfrüchte im äth. Cajeput-, Majoranöl usw., **l-Terpineol** im äth. Citronenöl; ersteres dient wegen seines Geruchs als Flieder- u. Maiblumenparfüm.

Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, ein Menthandiol, entsteht aus Terpinhydrat (s. unten), ist geruchlos, als Cis- u. Transmodif. bekannt, schmilzt bei 104° .

*Terpinhydrat, $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, bildet sich beim Stehen von Pinen, Terpeneol mit verd. Säuren, von Terpin mit W., von Terpinöl mit Wg. u. HNO_3 ; es schmilzt bei 116° , wobei Terpin entsteht.

4. Monoterpene mit zwei kondens. C-Ringen.

Pinen, $C_{10}H_{16}$ (Struktur S. 555), bei 156° sied., bedingt den Geruch des Terpinöls u. dient zur Darst. des synth. Camphers u. des wegen seines Geruchs künstl. Campher genannten, krist. Bornylchlorids (s. unten).

l-Pinen, Terebenten, bildet das franz. Terpinöl, u. findet sich in vielen anderen äth. Ölen, Canadabalsam, Weihrauch. **d-Pinen**, Australen, bildet das amerik. u. deutsche Terpinöl, findet sich in vielen äth. Ölen.

Durch Einw. von HCl-Gas auf abgekühltes Pinen entsteht flüss. Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{16}HCl$, das sich bei höherer Temp. leicht in isomeres festes Bornylchlorid umlagert; **d-Pinen** gibt dabei **i-Pinenhydrochlorid**; mit Alkalilauge geht Pinenhydrochlorid, unter molek. Umlagerung, in Bornylchlorid u. dann in Camphen über.

Salven u. Sabinen, $C_{10}H_{16}$, haben Sabinanstruktur (S. 555).

l-Salven findet sich im äth. Öl der **Folia Salviae*,

l-Sabinen neben Sabinol (S. 557) in den Sumitates *Sabinae* u. Kardamomen.

Camphen, $C_{10}H_{16}$ (Struktur S. 555), ist der einzige natürliche feste Terpen-K.W., schmilzt bei 45° , riecht campherartig u. gibt oxydiert Campher, $C_{10}H_{16}O$; es entsteht durch H_2O -Abspaltung aus Borneol, $C_{10}H_{18}O$, u. durch HCl-Abspaltung aus Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{16}HCl$; durch Einw. von HCl-Gas auf seine Lös. in Ä. entsteht Camphenchlorid, $C_{10}H_{14}HCl$ (Fig. 7 u. 10 S. 555).

Mit 2H bildet es, unter molek. Umlagerung, Dihydrobornylen, $C_{10}H_{16}$, welches daher irreführend Camphan, klarer Nor(mal)camphan oder Bornylan heißt (Fig. 4 S. 552).

d-Camphen findet sich im äth. Rosmarin-, Spik-, Ingweröl u. franz. Terpinöl usw., **l-Camphen** im äth. Campher-, Citronell- u. Baldrianöl.

Bornylen, $C_{10}H_{16}$ (Struktur S. 555); schmilzt bei 113° , entsteht aus Camphan (s. Camphen) durch gelinde Oxydation, aus Bornylchlorid, $C_{10}H_{16}HCl$ (s. Pinen) mit alkal. Alkalilauge (S. 487) u. gibt oxydiert Camphersäure (S. 557).

Borneol, $C_{10}H_{17}OH$, Bornylalkohol, ein sek. Alkohol des Dihydrobornylens (Camphans, S. 552), mit benachbarter $=C(CH_3)$ u. $CH(OH)$ -Gruppe (s. S. 552 Fig. 5), schmilzt bei 204° u. bildet eine **d-** u. **l-**Modif., die aus den entspr. Ketonen, den Camphern, durch nasz. H entstehen (s. unten) u. in der Natur vorkommen, sowie eine synth. erhaltene **r-** u. **i-**Modif.

Oxydation führt es über in Campher, bzw. Camphersäure (s. unten), Reduktion in Camphan, welches kein asym. C-Atom mehr hat.

d-Borneol, Borneocampher, findet sich in dem Baume Dryobalanops Camphora, im äth. Rosmarin- u. Spiköl, riecht campherähnlich.

Isovaleriansaures d-Borneol findet als Bornyval med. Anw., salicylsaures Borneol als Salit, bromisovaleriansaures Borneol als Valisan, isovaleriansaures Isoborneol als Gynoval.

l-Borneol neben i-Borneol u. als Valeriansäureester im äth. Baldrianöl, dessen Geruch, u. als Essigsäureester den Kieferngeruch bedingend.

Isoborneol, bei 212° schm., ist dem Borneol stereoisomer u. entsteht in versch. Modif. neben Borneol bei der Reduktion der entspr. Modif. des Camphers, in die es bei Oxydation wieder übergeht.

Campher, $C_{10}H_{16}O$, das Keton des Borneols (Struktur S. 552) bildet krist. Massen, charakt. riechend, bei gew. Temp. flüchtig, bei 174° schmelz., unl. in W., leichtl. in Wg., Äther, Chloroform, Fetten.

Erwärmt man eine Lös. des Camphers mit Na, so bildet sich Natriumcampher u. Natriumborneol: $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{15}NaO$, welche mit W. Campher u. d-Borneol, $C_{10}H_{16}O$, abspalten.

Durch wasserentziehende Substanzen (P_2O_5 , $ZnCl_2$) wird Campher in Cymol verwandelt: $C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O$, mit Jod erhitzt, in das Cymolphenol Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$ (S. 513): $C_{10}H_{16}O + 2J = C_{10}H_{14}O + 2HJ$.

d-Campher, Japan- oder Laurineencampher, *Camphora, Kampher, entsteht durch Oxydation aus seinem Alkohol, dem Borneol.

Er wird aus den Blättern u. Zweigen des Baumes Cinnamomum Camphora durch Sublimation gewonnen. Med. Anw. findet seine Lös. in Wg. (*Spiritus camphoratus), in Olivenöl (*Oleum camphoratum u. *Oleum camphoratum forte); seine Emulsion mit Weißwein (*Vinum camphoratum), ferner Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, u. Oxycampher, $C_{10}H_{15}(OH)O$ (Oxaphor) u. desoxycholsaurer Campher als Cadechol u. Camphochol.

l-Campher, Matricariacampher, im äth. Öle von Matricaria Parthenium u. Tanacetum entsteht durch Oxydation von l-Borneol.

i-Campher wird im großen synth. dargestellt, als Ersatz des Japancamphers, aus Terpentinöl, bzw. aus darin enthaltenen Pinen.

Wird Terpentinöl mit Oxal- oder Salicylsäure erhitzt, so entstehen die betr. Bornylester, welche verseift i-Isoborneol liefern; wird aus Pinen erhaltenes Bornylchlorid verseift (s. oben) entsteht ebenfalls i-Isoborneol, welches dann, gelinde oxydiert, i-Campher liefert.

Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ oder $C_8H_{14}(COOH)_2$, enthält nur einen C-Atomring, da die benachbarten Gruppen $-CH_2-$ u. $-CO-$ des einen Campherringes in $-COOH$ -Gruppen übergehen (s. S. 552, Fig. 5), ferner enthält sie 2 asym. C-Atome in einer asym. Mol. (S. 337) u. bildet dementspr. 4 opt. akt. u. 2 r-Modif., alle geruchlos, schwerl. in W., bei 186° schm.; d-Camphersäure, *Acidum camphoricum, entsteht bei Oxydation von d-Campher mit HNO_3 , schmilzt bei 186°, u. gibt bei längerer Einw. von HNO_3 Campheronsäure, $C_8H_{14}O_6$; eine Trimethylpropantricarbonsäure.

Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, ein Keton von Camphanstruktur (S. 555), siedet bei 193°, findet als Terpacid med. Anw. u. bildet leicht Fenchon, $C_{10}H_{16}$, d-Fenchon ist im äth. Fenchelöle, l-Fenchon im äth. Thujaöle enthalten.

Caron, $C_{10}H_{16}O$, ein ges. Keton von Caranstruktur (S. 555), entsteht durch HBr-Abspaltung aus Hydrobromdihydrocarvon, $C_{10}H_{17}BrO$ (S. 556).

Thujon, $C_{10}H_{16}O$, ein ges. Keton von Sabinanstruktur (S. 555), siedet bei 200°, riecht nach Salbei, findet sich im äth. Thujaöl, als Salveol im äth. Salbeiöl, als Tanaceton im äth. Rainfarnöl (aus Tanacetumarten), als Absinthol (Wermutcampher, aus Artemisia absinthium) im äth. Wermutöl.

Sabinol, $C_{10}H_{15}OH$, ein sek. Alkohol von Sabinanstruktur (S. 535), siedet bei 208°, ist der Riechstoff des äth. Sadebaumöles. Isomer ist Alantol (Alantcampher (S. 545) in der Alantwurzel u. Myristicol in der Muskatnub.

Teresantalol, $C_{10}H_{15}OH$, ein sek. Alkohol von Camphanstruktur, findet sich im äth. Öle des Sandelholzes nebst Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, usw.

Ascaridol, $C_{10}H_{16}O_2$, hat Peroxydstruktur u. findet sich im äth. Wurm-samenöl von Chenopodiumarten, dient gegen Spulwürmer (Ascariden).

5. Terpene unbekannter Konstitution.

Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, Eigensch. s. S. 553. Cadinen findet sich im äth. Öle der Juniperusarten, des Wermut, Patschuli- u. Pfefferminzkrautes, im Ylang-Ylangöle usw., Caryophyllen im äth. Öle der Hopfenblüten (als Humulen), der Nelkenblüten u. des Nelkengewürzes, Zingiberen im äth. Ingweröle, α - u. β -Santalol im Santelholz, Cedren im Zedernholz (S. 554).

Sesquiterpenalkohole, $C_{15}H_{23}(OH)$, sind Betulol im äth. Öle der Birkenknospen, Farnesol, in Linden- u. Akaziablüten, im Kassaöl, dient als Parfüm. Zingiberon, ein Keton, findet sich im äth. Ingweröl. d- und l-Santalol, nebst ihrem Keton Santalon im äth. Öle des Sandelholzes (*Oleum Santali, Gonorol); der Salicylsäureester des Santalols findet med. Anw. als Santyl, der Allophansäureester als Allosan, der Kohlensäureester als Bienal, der Methyläther als Thyresol, die Verb. mit Hexamethylentetramin als Urogosan, mit Kawakaharz als Gonosan.

Sesquiterpendihydroalkohole, $C_{15}H_{25}(OH)$, sind Cedrol, im äth. Zedernöl, Cubeben-, Patschuli-, Ledumalkohol, Amyrol in den entspr. äth. Ölen, Daucol, $C_{15}H_{24}(OH)_2$, im äth. Öle von Daucus carota.

Diterpene, $C_{20}H_{32}$ (s. S. 553), sind Copaiven im *Copaivabalsam, u. Colophen (Retinol) bei der Dest. des Kolophoniums entstehend.

Triterpene, $C_{30}H_{48}$ (s. S. 553). $C_{30}H_{47}(OH)$ findet sich als Amyrin im Elemiharze, Urson, $C_{30}H_{48}O_2 + 2H_2O$, in den *Folia Uvae Ursi.

Carotene, $C_{40}H_{56}$, Carotine, heißen krist., gelbrote K.W., von denen der erste in Daucus carota gefunden u. Carotin genannt wurde; sie sind opt. aktiv, unl. in W., Säuren, Basen, u. anscheinend kondens. Terpene.

Zu ihnen gehören fast alle gelben u. roten Farbstoffe der Blumen u. Früchte (s. Anthocyane), des Safrans (*Crocus), hier Crocin oder Polychroit genannt, der Tomaten, hier Lycopin genannt, das auch das Chlorophyll stets begleitet, das Fucoxanthin der Baumalgen, der Farbstoff der Corpora lutea.

Lipochrome (Luteine, Fettfarbstoffe) sind Lös. der Carotene in Fetten; sie werden mit diesen gemengt erhalten aus den Corpora lutea, den Federn, der gelben Fußhaut der Vögel, dem Seh epithel der Vögel u. Reptilien (hier Chromophan u. je nach der Farbe Chloro-, Xantho- u. Rhodophan genannt), den Maiskörnern, vielen Staubfäden, Blüten usw.

Xanthophyll, $C_{40}H_{56}O_2$ (Xanthocarotin, Chrysophyll, Dioxycaroten), der das Chlorophyll begleitende Farbstoff, der nach dessen Zerstörung erscheint (Herbstfärbung der Blätter), bildet rote Krist., isomeres Lutein, $C_{40}H_{56}O_2$, der Farbstoff des Eigelbs, bildet gelbe Krist.

6. Allgemeines über äth. Öle, Riechstoffe, Harze.

Ätherische Öle (S. 553) werden infolge ihrer Flüchtigkeit u. geringen Lösl. in W. durch Dest. der Pflanzenteile mit Wasser erhalten (S. 163 u. 553), seltener durch Auspressen der Pflanzenteile, Ausziehen derselben mit Lösungsmitteln u. Verdunsten derselben, Ausziehen mit Fetten, welche die äth. Öle lösen u. mit kaltem Wg. dieser Lös. entzogen werden.

Fast alle äth. Öle sind opt. aktiv u. machen Papier vorübergehend durchscheinend; von letzterer Eigensch. u. von ihrer häufig ölartigen Konsistenz haben sie den Namen Öle, von ihrer Flüchtigkeit den Namen ätherisch.

Sie sind leichtl. in Wg., Ä., Chloroform, fetten Ölen, an der Luft nehmen sie O auf u. verdicken sich zu Harzen oder oxydieren sich, wenn sie Alkohole oder Aldehyde sind, zu Säuren; die aus den äth. Ölen beim Abkühlen sich ausscheidenden festen Bestandteile heißen früher Stearoptene.

Sie finden Anw. in der Parfümerie, Likördarst. u. Medizin; in letzterer namentlich Verreibungen mit Zucker als Ölzucker (*Elaeosacchara).

Äth. Öle, fast nur aus Monoterpenen bestehend, sind Kiefernadelöl, Latschenkieferöl, Terpentinöl, Wachholderöl (*Ol. Juniperi).

Als Riechstoffe enthalten, außer Terpenen, noch andere Terpenivate folgende äth. Öle: Rosmarinöl Cineol u. Borneol, Santelholzöl (*Ol. Santali) Santalol u. Teresantol, Eucalyptusöl Cineol, Cajepütöl Cineol u. Terpeneol,

Sadebaumöl Sabinol, Salbeiöl Thujon, Cineol u. Borneol, Baldrianöl enthält Borneolester der Ameisen- u. Valeriansäure, Wermutöl Thujon.

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae, durch Dest. des aus Nadelhölzern fließenden Terpentins (*Terebinthina) mit W. gewonnen, siedet bei 160°, löst S, P, Harze, Kautschuk; durch Dest. mit Kalkwasser erhält man es säure- u. harzfrei als *Oleum Terebinthinae rectificatum; an der Luft nimmt es O auf u. verharzt (Anw. zu Lacken usw.).

Tereben, ein Gemenge inaktiver Terpene, durch Dest. von Terpentinöl mit wenig H_2SO_4 erhalten, findet med. Anw.

Äth. Öle aus Mono- u. Polyterpenen bestehend s. S. 558.

Äth. Öle aus Gemengen von Terpenen mit zykl. Verb. als Riechstoffen bestehend, sind Bittermandelöl (Ol. Amygdalarum amararum), enthält Benzaldehyd; Zimtöl (*Ol. Cinnamomi) enthält Zimt-aldehyd, Gaultheriöl Salicylsäuremethylester, Muskatnußöl Myristicin.

Anisöl (*Ol. Anisi) enthält Anethol, Fenchelöl (*Ol. Foeniculi) Anethol u. Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, Muskatnußöl (*Ol. Macidis) enthält Myristicin, $C_{16}H_{18}O$, Kümmelöl (*Ol. Carvi) enthält Carvol, $C_{10}H_{14}O$, Nelkenöl (*Ol. Caryophyllorum) enthält Eugenol, Pfefferminzöl (*Ol. Menthae piperitae) Menthol, Thymianöl (*Ol. Thymi) enthält Thymol, Ylangöl enthält Isoeugenol, Petersilienöl Apiol, Kalmusöl Eugenol u. Asaron, Sassafrasöl enthält Safrol, das äth. Öl der Satureja- u. Origanumpflanzen enthält Carvacrol.

Äth. Öle aus Gemengen von Monoterpenen mit aliph. Terpenen bestehend (S. 492) u. als Riechstoffe dienend, sind Rosenöl (*Ol. Rosae), das Geraniol enthält, Citronenöl (*Ol. Citri), das Linalool, Citral u. Citronellal enthält, Bergamottöl u. Lavendelöl, die Linaloolacetat enthalten, Pomeranzenschalenöl, das Citral u. Citronellal enthält, Rautenöl enthält Methylonylketon, Orangenblütenöl enthält Nerol, Geraniol, Indol.

Schwefelhaltige äth. Öle sind Isosulfocyanallyle, z. B. Senföl (*Ol. Sinapis) u. Meerrettigöl, oder Allylsulfide, z. B. Knoblauch- u. Zwiebelöl.

Riechstoffe heißen solche riechende Verb., welche wegen ihres Geruchs angewendet werden; die Mehrzahl der riechenden Verb. u. Riechstoffe findet sich als Bestandteile der äth. Öle; die Träger des Geruchs sind aliph. u. zykl. Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester, Sulfide, Nitrile, ferner Phenoläther u. einige heterozykl. Verb. (Skatol u. Indol); Terpene sind nur vereinzelt eigentliche Riechstoffe, hingegen ihre Alkohole u. Ketone, die Campherarten.

Da Terpene oft den Wohlgeruch der äther. Öle stören, so werden die Riechstoffe von ihnen häufig durch frakt. Dest. getrennt u. fast rein als Parfume in den Handel gebracht.

Während früher als Riechstoffe dienende äth. Öle fast nur aus Pflanzen südlicher Länder gewonnen wurden, stellt man sie jetzt, nachdem ihre Zusammensetzung genau erforscht ist, namentlich in Deutschland, durch Mischen ihrer synthet. erhaltenen Bestandteile, im großen her.

Harze (S. 553) bestehen (abgesehen von Beimengungen aus Gummi, Enzymen, Pflanzenschleim, Bitterstoffen, äth. Ölen usw.) aus Gemengen versch. Harze, die schwer trennbar u. nicht unzersetzt destillierbar sind.

Sie sind unl. in W. u. Säuren, lösl. in Wg., Ä., äth. Ölen (Darst. von Lacken); sie lösen sich, infolge ihres Gehalts an Harzsäuren, in Alkalilauge zu sog. Harzseifen, welche wie Seifen schäumen u. als Seifenbeimengungen sowie zum Leimen von Papier Anw. finden (S. 448); harzsaures Blei, Mangan, Kobalt, als sog. Resinate durch Fällen der Lös. der Harzseifen mit den betr. Metallsalzlös., oder Schmelzen der Harze mit den betr. Metalloxyden erhalten, lösen sich in fetten Ölen u. finden Anw. als Sikkative (S. 309); Mischungen von Harzen mit Leinölfirnis oder Terpentinöl, nebst Zusätzen von Schwefel, Bimsstein usw., dienen als Kitte (Harzkitte).

Beim Schmelzen mit Ätzalkalien bilden viele Harze Protocatechusäure, Phloroglucin, Oxybenzoesäure, Brenzcatechin, Orcin, Resorcin, flüchtige Fettsäuren; mit heißer HNO_3 geben sie Trinitroresorcin, Pikrinsäure, Phthalsäure u. zuletzt Oxalsäure; beim Destillieren mit Reduktionsmitteln entstehen Toluol, Xylol, Methylantracen usw., bei der trocknen Dest. Harzöle (S. 354).

Als Hauptbestandteile der gereinigten Harze unterscheidet man nachfolgende Gruppen von Verb. meist wenig gekannter Konstit.

Resinosäuren, Harzsäuren, sind zum Teil Derivate des Retens (S. 546), z. B. Abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, der Hauptbestandteil der Harze der Nadelhölzer, Pimarsäuren, $C_{20}H_{30}O_2$, u. isomere Colophen- u. Sapinsäuren, Pimarolsäure, $C_{16}H_{26}O_2$, usw.

Sie finden sich meist frei, z. B. im Bernstein, Kolophonium (Geigenharz), *Podophyllin, Kopal, *Copaivabalsam (Copaiva- u. Illurinsäure), Fichtenharz, Canadabalsam (Canadin- u. Canadolsäure), Sandarak, *Terpentin.

Resinole sind C-reiche, zykl. Alkohole oder Phenole (s. Amyrin S. 558 u. Phytosterine S. 561); sie treten teils frei, teils als Ester auf u. finden sich im Bernstein (als Ester der Bernsteinsäure, S. 427). Guajakharz, Stocklack (Schellack), Thapsiaharz, Gummigutt, Japanlack, Jalapenharz, Euphorbium.

Resinotannole sind Resinole von Gerbstoffcharakter u. finden sich als Ester (Tanno-resine) im Ammoniakharz, Acaroid- u. Aloeharz, Galbanum-, Asa foetida-, Benzoe-harz, im Peru- u. Tolubalsam, Opopanax, Stryax.

Resine sind Ester der Resinole mit Harz-, Benzoe-, Zimtsäure usw. u. bilden den Hauptbestandteil des Perubalsams (*Bals. peruvianum), Tolu-balsams (*Bals. toluatanum), Stryax (Storax) u. des Bernsteins; Glukoresine, z. B. Convolvulin, spalten Zucker ab.

Resene sind indifferentere sauerstoffarme Terpenderivate, unl. in Alkali-lauge; sie finden sich im Myrrhen-, Weihrauch-, Mastix-, Dammarharz, Bdellium, Gurjunbalsam, Elemiharz, Canadabalsam, Terpentin usw., Croton-harz, $C_{13}H_{18}O_4$, bedingt die Wirkung des Crotonöles.

Im Handel unterscheidet man die Rohharze als **Weichharze** (Harzbalsame); dieselben sind weiche oder halbflüssige Gemenge von äth. Ölen u. Harz, unl. in W., lösl. in Wg. oder Ä.; da äth. Öle O aufnehmen (verharzen), so erhärten sie allmählich.

Gummiharze (Schleimharze, Gummi-Resinae), amorphe Gemenge von Gummi, Pflanzenschleim, Harz u. äth. Ölen, sind in W. (das Gummi) u. im Wg. (das Harz) nur zum Teil lösl., z. B. *Galbanum, *Myrrha.

Fossile Harze sind Bernstein, Erdwachs u. Asphalt (Erdpech); letzterer jedenfalls durch allmähl. Oxydation von Petroleum entstanden.

Hartharze (Resinae) sind amorph, meistens hart u. spröde, wenig oder gar kein äth. Öl enthaltend, unlösl. in W., lösl. in Wg., meist auch in Ä. u. äth. Ölen, z. B. Gummilack (Schellack), *Dammarharz.

Kunsthharze aus Terpenen, Phenolen, Cumaron, Inden usw. durch Kondensation mit Formaldehyd, H_2SO_4 usw. in flüss., fester u. harter Form darstellbar, finden als Bakelit, Resinit, Kunstmastix usw. techn. Anw.

Hydroisozykl. Kohlenwasserstoffe der Cholestan- gruppe u. deren Derivate.

Cholestan, $C_{27}H_{48}$, aus den Cholesterinen, $C_{27}H_{46}O$, usw. erhaltbar, sowie die aus beiden durch Oxydation entstehenden Cholansäuren, $C_{24}H_{40}O_2$, usw. enthalten einen Hydronaphthalinring mit einem Hydroindenring kondensiert, also vier kondens. C-Ringe (S. 548).

Cholesterine oder Sterine sind einwert. unges. Ringalkohole mit 24 u. mehr C-Atomen; sie bilden opt.-aktive Krist. u. finden sich verbreitet im Pflanzen- u. Tierreich, namentlich in der Galle (cholos Galle, stereos fest); ihre Palmitin- u. Stearinsäureester kommen vor in den Hautgebilden, namentlich in der Wolle, u. finden als Wollfett, ferner dieses gemengt mit W. als Lanolin, med. Anw.

Oxycholansäuren sind vierwert. einbas. unges. Säuren mit 24 C-Atomen, welche nebst den Choleinsäuren gebunden an Glykokoll oder an Taurin die versch. Gallensäuren bilden.

Choleinsäuren sind Verb. von Dioxycholensäure, $C_{24}H_{40}O_4$, mit 8 Mol. höherer Fettsäuren; auch alle anderen Fettsäuren u. viele zykl. in W. unl. Verb. geben mit Dioxycholensäure Molekelverb., deren Alkalisalze leichtl. in W. sind. **Cholesterine**, Cholestearine sind geruch- u. geschmacklose Krist., unl. in W., verd. Säuren u. selbst konz. Alkallilauge, lösl. in Ä., Fetten u. sied. Wg.; mit giftigen Saponinen u. Toxinen bilden sie ungiftige Verb.

Tiercholesterine schmelzen bei 145° – 146° , Pflanzencholesterine bei 136° – 137° (Nachweis von Tierfetten neben Pflanzenfetten durch Isolierung ihrer Cholesterine).

Die Lös. der Cholesterinverb. in Chloroform auf H_2SO_4 geschichtet gibt eine rote Zone u. die H_2SO_4 fluoresziert grünlichgelb; verdunstet man die rote Chloroformlös., so wird sie blau, grün u. gelb (Salkowskis Reaktion).

Die Lös. der Cholesterinverb. in Essigsäureanhydrid wird durch konz. H_2SO_4 violett u. dann tiefgrün (Liebermanns Reaktion).

Tiercholesterine. 1-Cholesterin, $C_{27}H_{46}(OH)$, findet sich gelöst in geringer Menge in allen Fetten, im Blute, in fast allen tierischen Flüss., in den Fäzes, selten im Harn, reichlich im Gehirn, Eidotter, in der Nervensubstanz u. in der Galle; die meisten Gallensteine der Menschen bestehen daraus.

Oxycholesterin, $C_{27}H_{46}O_2$, ist ein steter Begleiter des 1-Cholesterins.

Isocholesterin, $C_{27}H_{46}O$, findet sich ebenfalls im Wollfett, Koprosterin, $C_{27}H_{46}O$, u. isomeres Cholestanol in den Fäzes der Menschen usw., Bufonin, $C_{34}H_{54}O_2$, u. Bufotalin, $C_{34}H_{54}O_{10}$, die Gifte des Krötenhautsekrets, stehen dem Isocholesterin nahe.

Cholesterinester der Palmitin-, Stearin- u. Hyänasäure ($C_{25}H_{50}O_2$) nebst Cerylerotinat finden sich in den Hautgebilden (Haaren, Hufen, Haut usw.) u. bilden das beim Waschen der Schafwolle erhaltene Wollfett.

Sie dienen gereinigt, da sie nicht ranzig werden u. viel W. binden, als die Salbengrundlage *Adeps Lanae anhydricus, Alapurin, Vellolin, gemischt mit Paraffin u. W. als Lanolinum; Thilalanin ist eine S-Verb. des Wollfetts, Eucerin ist Paraffinsalbe gemischt mit Oxycholesterin.

Pflanzencholesterine, Phytosterine, finden sich frei in geringer Menge in allen Pflanzenteilen u. Pflanzenfetten.

Zu erwähnen sind Paracholesterin $C_{26}H_{44}O$, in der Gerberlohe, Caulosterin, $C_{26}H_{44}O_2$, in den Lupinenkeimen, Onocerin (Onocol), $C_{26}H_{44}O_2$, in der *Rad. Ononidis, Sitosterin, $C_{25}H_{44}O$, in den Weizen- u. Roggenkeimen.

Ferner Betasterin, $C_{25}H_{44}O$, in der Runkelrübe, Hefecholesterin, $C_{25}H_{44}O$, Euphorbon, $C_{30}H_{48}O$, im *Euphorbium, Ergosterin, $C_{24}H_{40}O$, im *Secale cornutum, Phytosterin, $C_{24}H_{44}O$, im Gries usw.

Auch andere C-reiche, in Pflanzen vorkommende Alkohole werden wegen ihrer Farbenreaktionen (s. oben), trotz ihrer abweichenden Zusammensetzung, zu den Phytosterinen gezählt, z. B. Angelicin, $C_{26}H_{40}O_2$ (Hydrocarotin), in der Engelwurzel (*Radix Angelicae) u. in der Mohrrübe, Quebrachol, Cupreol, Cinchol, alle $C_{20}H_{34}O$, in der Chinarinde, Cannabinol, $C_{19}H_{28}O_2$ in Cannabis sativa, Viscol, $C_{21}H_{38}O$, in Viscum album, Avenol, $C_{26}H_{42}O$, in Avena sativa, Lupeol, $C_{26}H_{42}O$, in Lupinus luteus, ferner viele Harzalkohole (Resinole, S. 560) usw.

Oxycholensäuren, nämlich die Monooxycholensäure, $C_{24}H_{40}O_3$ (Lithocholsäure), die Dioxycholensäure, $C_{24}H_{40}O_4$ (Desoxycholensäure) u. die Trioxycholensäure $C_{24}H_{40}O_5$ (Cholsäure), finden sich neben Choleinsäuren im Tierreich als Bestandteil der Gallensäuren, frei im Kot, bei Gelbsucht im Harn.

Sie bilden bittere Krist., schwerl. in W. u. Ä., leichtl. in Wg., in der Lös. rechtsdrehend u. unterscheiden sich namentlich durch ihre versch. Schmelzpunkte; beim Kochen mit Säuren, bei der Fäulnis oder beim Erhitzen verlieren sie W. u. bilden amorphe, in W. u. Alkalien unl. Anhydride (Choloidinsäuren, Dyslysine usw.); alle geben die Pettenkofersche Reaktion (s. unten).

Cholsaures Quecksilber findet als Mergal med. Anw., cholsaures Strontium als Agobilin, tauro- u. glycocholsaures Natrium (gereinigte Ochsen-galle) als Natrium choleinicum, choleinsaures Silber als Choleval.

Gallensäuren sind Verb. der Oxycholan- u. Choleinsäuren mit Glykokoll, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$, oder mit Taurin, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)^-\text{SO}_3\text{H}$ unter H_2O -Abspaltung entstanden u. durch Basen wieder in dieselben spaltbar; sie bilden Krist. u. finden sich als Natriumsalze in der Galle, pathologisch auch im Harn u. serösen Flüssigkeiten (Gallenfarbstoffe s. Pyrrolverb.).

Cholan-, Cholein- u. Gallensäuren geben die Pettenkofersche Reaktion; Mischt man ihre Lös. mit H_2SO_4 u. dann mit Spuren von Rohrzucker oder Furol, so entsteht violette Färbung.

Glykocholeinsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_6$, in Rinder- u. Menschengalle.

Glykocholeinsäure, $(\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_6)_x$, in der Menschen- u. Rindergalle.

Glykocholeinsäure, $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_6$, in der Schweinegalle, ist spaltbar in Glykokoll u. Hyocholsäure, $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$.

Taurocholeinsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NO}_7\text{S}$, in der Rinder- u. Menschengalle.

Taurocholeinsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NO}_6\text{S}$ in der Hunde- u. Rindergalle.

Taurochenocholsäure, $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{NO}_6\text{S}$, in der Gänsegalle, ist spaltbar in Taurin u. Chenocholsäure, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$.

Isozykl. u. hydroisozykl. Kohlenwasserstoffe mit Metallatomen als Substituenten.

Organometalle entsprechen den aliph. (S. 467) u. sind Verb. von Metallatomen mit Arylen oder mit Arylen nebst Alkylen oder mit Arylen nebst Halogenatomen; Verb. mit direkter Bindung der Metallatome an mehrwert. K.W.-Radikale, z. B. $\text{Mg}^-\text{C}_6\text{H}_5$, sind nicht bekannt.

Sie entstehen entweder durch Substit. von einem H-Atom in je einer aliph. Seitenkette, z. B. Phenylacetylenkupfer $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$, Phenylmagnesiumchlorid $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{Mg}^-\text{Cl}$, oder durch Substit. von einem H-Atom in je einer Benzolmol. usw., z. B. Diphenylquecksilber $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$, Naphthylwismut $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Bi}$, Naphthylmagnesiumbromid $\text{C}_{10}\text{H}_7^-\text{Mg}^-\text{Br}$, Ditoluylzinn, $(\text{C}_6\text{H}_4^-\text{CH}_3)_2\text{Sn}$, Triäthylphenylblei $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Durch Addition, unter Lös. von Doppelbindungen der C-Atome, gebildete Derivate sind ebenfalls bekannt, z. B. Anthracennatrium, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Na}_2$, Stilbennatrium, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Na}_2$; einige Zinn- u. Bleiaryle haben gelbe bis braune Farbe.

Bei Cyclomethylenen (S. 549) sind ferner Derivate bekannt, welche im C-Ring selbst, an Stelle einer $^-\text{CH}_2$ -Gruppe ein zweiwert. Metallalkyl, z. B. $>\text{Bi}(\text{CH}_3)$ oder $>\text{Pb}(\text{CH}_3)_2$ enthalten u. dementspr. heterozykl. Verb. sind.

Sie werden wie die aliph. Organometalle erhalten u. sind ebenso reaktionsfähig, weshalb sie gleichfalls Anw. zu Synthesen finden.

Isozykl. u. hydroisozykl. Kohlenwasserstoffe mit drei- u. höherwert. Metalloidatomen, bzw. mit Resten von deren H-Verb., als Substituenten.

Metalloiddervate entstehen entweder durch Substit. von H-Atomen in der aliph. Seitenkette u. entsprechen dann den aliph. Metalloiddervaten, z. B. Xylylamin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)$, Tribenzylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}_2)_3\text{P}$, oder durch Substit. von H-Atomen am Benzolring, z. B. Phenylamin $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{NH}_2$, Triphenylamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, Tritoluylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_4^-\text{CH}_3)_3\text{P}$, Diaminodioxyarsobenzol oder Salvarsan $(\text{NH}_2)(\text{HO})\text{H}_3\text{C}_6^-\text{As}=\text{As}^-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)$, das med. Anw. findet gebunden an HCl als an der Luft bald zersetzliche Krist.

Auch Verb. mit mehreren höherwert. Metalloidatomen in der Mol. sind bekannt, z. B. Phosphazine wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^-\text{N}^-\text{N}^-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Phosphinimine wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Arsinstibine wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}^-\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Eine Verb., in der alle fünf Wertigkeiten des N-Atoms an C-Atome gebunden sind, ist das Triphenylmethyltetramethylammonium $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-\text{N}(\text{CH}_3)_4$ zu den wenigen Verb. in denen das N-Atom zwei-, bzw. vierwertig auftritt, gehört der Diphenylstickstoff $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_5$ u. das Diphenyloxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-\text{N}=\text{O}$.

Verb., welche ein mehrwert. Metalloidatom an mehreren C-Atomen einer Benzolmol. enthalten, z. B. $C_6H_5^+O^-$ oder $C_6H_5^+N^-$, sind nicht bekannt; hingegen kennt man Cyclomethylene (S. 549), welche im C-Ring selbst an Stelle einer $-CH_2-$ Gruppe ein zweiwert. Metalloidalkyl $>P(CH_3)$, $>Sb(C_2H_5)$ usw. enthalten, also heterozykl. Verb. sind, z. B. Cyclopentylensarsinmethyl (C_5H_{10}) $>As^-CH_3$, sowie die wichtigsten Stammverb. aller heterozykl. Verb., welche entstehen, wenn $-CH-$ Gruppen im Benzolring selbst durch N^- Atome oder $-CH_2-$ Gruppen im Cyclopentadienring durch $-O^-$, $-S^-$, $-NH^-$ ersetzt werden.

1. Stickstoff als Cyangruppe enth. Kohlenwasserstoffe.

Zykl. Nitrile oder Arylcyanide, z. B. Benzonitril, $H_5C_6^-CN$, werden wie die entspr. aliph. Nitrile erhalten u. ihre aliph. Derivate haben deren Eigensch. neben denen der zykl. Nitrile.

Darst. aus Sulfonsäuren s. S. 508, aus Diazoverb. S. 570, durch Anlagerung von Blausäure, HCN, an die Aldehyde u. Ketone S. 395 u. S. 397.

Zykl. Nitrile mit der Gruppe $-CN$ in der aliph. Seitenkette, z. B. Benzylcyanid $C_6H_5^-CH_2^-CN$, entstehen aus den entspr. Halogenverb. mit KCN.

Zykl. Isonitrile, Arylcarbylamine oder Isoarylcyanide, entstehen aus prim. zykl. Aminen mit Chloroform u. alkohol. Alkalilauge, z. B. $C_6H_5^-NH_2 + CHCl_3 = 3HCl + C_6H_5^-NC$ (Phenylisocyanid, s. unten).

Zykl. Isonitrile mit der Gruppe $-NC$ in der aliph. Seitenkette entstehen aus den entspr. Halogenverb. durch $AgNC$ (statt KCN, s. oben u. S. 474, 2).

Benzonitril, $C_6H_5^-CN$, Cyanbenzol, findet sich im Steinkohlenteer, riecht nach äth. Bittermandelöl, schmilzt bei 37° .

Phenylacetnitril, $C_6H_5^-CH_2^-CN$, Benzylcyanid, bildet das äth. Öl der Kapuziner- u. Gartenkresse, neben Benzylisocyanid, $C_6H_5^-CH_2^-NCS$ (Benzylisocyanid, S. 474); es riecht angenehm, siedet bei 232° .

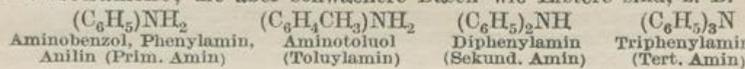
Phenylpropionitril, $C_6H_5^-CH_2^-CH_2^-CN$, Phenylpropylcyanid, im äth. Öl der Brunnenkresse, siedet bei 231° .

Phenylisonitril, $C_6H_5^-NC$, Phenylcarbylamin, Darst. s. oben, riecht unerträglich, siedet bei 166° , lagert sich beim Erhitzen unter Druck um in Benzonitril, dient zum Nachweis von Chloroform u. prim. Aminen, S. 474).

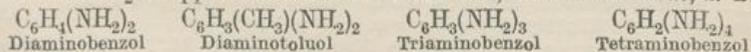
2. Stickstoff als Ammoniakrest enth. Kohlenwasserstoffe.

Während man aliph. Amine am besten als Derivate des Ammoniaks betrachtet, ist dies bei den zykl. Aminen nicht allgemein durchführbar, da z. B. auch Di- u. Polyamine auftreten, welche alle NH_2 -Gruppen in einer K.W.-Mol. besitzen (s. unten u. Isomerien S. 565).

Durch Ersatz von H-Atomen in einer Mol. NH_3 durch Aryle oder Aryle u. Alkyle, entstehen den aliph. Aminen entspr. prim., sek. oder tert. Monamine, die aber schwächere Basen wie Erstere sind, z. B.



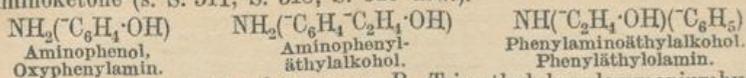
Durch Ersatz von H-Atomen im Benzolring durch zwei oder mehr NH_2 -Gruppen entstehen die Diamine, Triamine usw., z. B.



Durch Ersatz von H-Atomen in aliph. Seitenketten durch NH_2 -Gruppen entstehen Amine von rein aliph. Eigensch., also nicht diazotierbar (S. 569), z. B. Benzylamin, $C_6H_5^-CH_2^-NH_2$.

Außer gemischten Aminen, d. h. solchen mit zykl. u. aliph. Radikalen, sind auch Amine mit noch anderen Substituenten bekannt, welche entweder H-Atome des Benzolrings oder der aliph. Seitengruppe oder des Ammoniakrestes ersetzt haben; diese Derivate wurden bereits bei den

entspr. Stammverb. befrachtet, z. B. die Aminophenole, Aminoalkohole, Aminoketone (s. S. 511, S. 518, S. 526 usw.).



Auch Ammoniumbasen, z. B. Trimethylphenylammoniumhydroxyd $\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-OH}$, u. deren Salze sind bekannt.

Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ (Phenylamin) findet sich im Steinkohlen- u. Knochenteer, die anderen Amine werden synth. erhalten; es entsteht durch Reduktion von Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$, als giftige Flüss., die farblose Salze bildet u. ausgedehnte Anw. zur Darst. der sog. Anilin- sowie der Azofarbstoffe u. vieler Arzneistoffe findet.

Durch Eintritt von Säureradikalen in die NH_2 -Gruppe des Anilins entstehen die den Amidan analogen Anilide, z. B. die Arzneistoffe Acetanilid (Antifebrin), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}(\text{CH}_3\text{-CO})$, u. Äthoxylacetanilid (Phenacetin) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O-C}_2\text{H}_5)\text{-NH}(\text{CH}_3\text{-CO})$.

Gemenge von Anilinen (s. unten) mit Toluidin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, geben oxydiert die Rosaniline, die Ausgangsstoffe der sog. Anilinfarben.

Salpetrige Säure führt bei niederer Temp. die Salze prim. Aniline in explosive Diazoverb. über, aus denen mit Phenolen oder cykl. Aminen die wertvollen Azofarbstoffe entstehen, indem sich die Gruppe =N=N in -N=N- umlagert (S. 571).

Diphenylamin, $\text{H}_5\text{C}_6\text{-NH-C}_6\text{H}_5$, wird in H_2SO_4 gelöst durch Oxydationsmittel tiefblau (Nachweis von HNO_3 usw.).

Benennung. Dieselbe ergibt sich, sofern sie aliph. Aminen analog konstituiert sind, aus vorstehenden Beispielen; Amine mit aliph. Radikalen usw. in der NH_2 -Gruppe benennt man meist als substituierte aliph. Ammoniakderivate, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}(\text{CH}_2\text{-CHO})$ Aminophenylacetaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{-NH}(\text{CH}_3\text{-CO})$ Aminophenylacetamid (s. ferner S. 567).

Zyklische Monamine mit K.W.-Radikalen in der NH_2 -Gruppe benennt man wie aliph. Amine, meist aber als Aniline, d. h. als substituiertes Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}(\text{CH}_3)$ Phenylmethylamin oder Methylanilin. Homologe cykl. Monamine, also kernsubstituierte Derivate des Anilins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$, heißen gemeinsam Aminoalkylbenzole oder Anilidine u. dementspr. speziell

die Methylaminobenzole $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ Toluidine,
die Dimethylaminobenzole $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ Xylidine,
die Trimethylaminobenzole $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$ Mesidine usw.

Eigensch. Monamine sind farbl. Flüss. oder Krist. von aromat. Geruch, schwerl. in W., mit Wasserdämpfen flüchtig.

Di- u. Polyamine bilden Krist., leichtl. in W., an der Luft sich unter Bräunung oxydierend, mit FeCl_3 oft charakt. Färbungen gebend, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; Triamine usw. sind unbeständig.

! Amine kondens. K.W., z. B. Naphthylamin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH}_2$ usw. (S. 545) u. Anthramine $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{-NH}_2$ usw. (S. 546) schließen sich in Eigensch. u. Darst. den anderen Aminen an.

Alle Amine sind im Gegensatz zu den aliph. Aminen nur schwache Basen u. bilden diesen analoge Verb. Mit verd. Säuren verbinden sie sich, analog dem NH_3 , direkt zu Arylammoniumsalzen, z. B. zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2\cdot\text{H}\cdot\text{Cl}$ Phenylammoniumchlorid; die Salze der HCl werden oft, wie auch die entspr. Salze anderer bas. org. Verb. Hydrochloride u. irreführend Chlorhydrate genannt, also vorstehende Verb. Phenylaminhydrochlorid oder Phenylaminchlorhydrat (Hydrate sind Verb. von H_2O mit Salzen oder Oxyden, s. S. 187).

Alkalimetalle substituieren in der Hitze H-Atome der Aniline, z. B. $C_6H_5^-NHK$; W. zersetzt diese Derivate.

Halogene substituieren die H-Atome des Benzolrings u. zwar leichter wie im Benzol; zuweilen wirken sie so heftig ein, daß ihre Derivate nur aus geschützten Aminen entstehen (s. unten).

H_2SO_4 führt Amine in Aminosulfonsäuren, also in kernsubstituierte Verb. über, die meist durch Alkalihydroxyde nicht in Aminophenole überföhrbar sind (S. 510,3); z. B. Aminobenzolsulfonsäure (Anilinsulfonsäure) $C_6H_4(SO_3H)(NH_2)$ isomer der Phenylsulfamidsäure, $C_6H_5^-NH(SO_3H)$.

HNO_3 wirkt meist heftiger ein wie auf andere zykl. Verb., weshalb man die Aminogruppe schützt, d. h. Säureradikale in dieselbe einföhrt u. dann erst nitriert, oder man unterwirft Polynitrobenzole einer gemäßigten Reduktion, z. B. $C_6H_4(NO_2)_2 + 4H = 2H_2O + C_6H_4(NH_2)(NO_2)$; diese Nitroaniline sind isomer den Phenylnitraminen, z. B. $C_6H_5^-NH(NO_2)$ u. ebenso die Nitrosoaniline, z. B. $C_6H_4(NH_2)(NO)$, isomer den Phenylnitrosaminen z. B. $C_6H_5^-NH(NO)$; Phenylnitramin wird auch als Diazobenzolsäure, $C_6H_5^-N^+NO(OH)$ betrachtet (S. 570,2).

Darst. 1. Primäre Amine werden aus der entspr. Nitroverb. durch Reduktion (Aminierung), jedoch nur in saurer Lös. (s. Azoverb.), erhalten.

2. Sek. u. tert. Amine entstehen durch Erhitzen prim. Amine mit deren Salzen, z. B. $C_6H_5^-NH_2 + C_6H_5^-NH_2(HCl) = (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl$. Sek. u. tert. Monamine, welche zugleich Alkyle enthalten, entstehen durch Einw. von Alkyljodiden auf primäre, zykl. Amine, z. B. $C_6H_5^-NH + CH_3J = C_6H_5^-NH^+CH_3 + HJ$.

3. Di- u. Polyamine entstehen durch Reduktion zykl. Di- u. Polynitro-K.W. oder Nitroamine, z. B. $C_6H_3(NO_2)_2(NH_2) + 12H = C_6H_3(NH_2)_3 + 4H_2O$.

a. Isomerien der Amine u. Unterscheidung derselben.

Isomerien der Amine sind in großer Zahl bekannt u. entsprechen denen der aliph. Amine; dazu kommen noch Ortsisomerien, z. B. von $C_6H_4(NH_2)_2$, als o-, m- u. p-Diphenylamin, sowie die Isomerien, welche entstehen durch Eintritt der NH_2 -Gruppe am Benzolring oder an der aliph. Seitenkette oder an beiden, deren Benennungen sich aus nachstehenden Beispielen ergeben:

$C_6H_4(CH_3)(NH_2)$ Aminomethyl-Benzol.	$C_6H_5^-CH_2(NH_2)$ Phenylmethylamin.	$C_6H_4(NH_2)^-CH_2(NH_2)$ Aminobenzylamin.
Methylphenylamin.	Benzylamin.	Aminophenylmethylamin.
Toluyamin.	Phenylaminomethan.	

Dazu kommen ferner die Isomerien, welche aus diesen Verb. entstehen durch Substit. von H-Atomen entweder am Benzolring oder an der aliph. Seitengruppe oder in der NH_2 -Gruppe, z. B.

$C_6H_3Cl(CH_3)(NH_2)$ Aminomethylchlorbenzol.	$C_6H_4(CH_2Cl)(NH_2)$ Amino-chlor-methylbenzol.	$C_6H_3(CH_3)(NHCl)$ Chloramino-methylbenzol.
---	---	--

Unterscheidung isomerer Amine erfolgt durch HNO_2 .

Prim. zykl. Amine geben mit HNO_2 in der Kälte Diazoaminoverb. (S. 571), ihre Salze hingegen Diazoniumsalze (S. 569), während in der Wärme prim. Amine u. deren Salze Phenole bilden; prim. Amine mit der NH_2 -Gruppe in der aliph. Seitenkette, bilden mit HNO_2 sofort Alkohole (s. S. 417).

Sek. zykl. Amine geben, wie sek. aliph. Amine, mit HNO_2 Nitrosamine, welche die NO-Gruppe am N-Atom enthalten, z. B. Phenyläthyl-nitrosamin, $(C_6H_5)(C_2H_5)^-N^+NO$.

Tert. zykl. Amine geben mit HNO_2 Nitrosoverb. (isomer den Nitrosaminen), welche die NO-Gruppe am Benzolkern enthalten u. Nitrosoaniline heißen (s. oben), z. B. Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4(NO)^-N(CH_3)_2$; tert. aliph. Amine werden nicht angegriffen.

o-Diamine geben mit HNO_2 farblose Aziminoverb., z. B. $C_6H_4^-(NH_2)_2 + HNO_2 = 2H_2O + C_6H_4(N^+N^-NH)$ Aziminobenzol, m-Diamine geben braune Azofarbstoffe (Vesuvium, Bismarckbraun usw. S. 572).

p-Diamine werden von HNO_2 nicht angegriffen.

o-Diamine geben mit Aldehyd unter Austritt von W. heterozykl. Benzo-

diazole, mit Dialdehyden heterozykl. Benzodiazine, während diese Verb. der m- u. p-Diamine unbeständig sind (s. S. 581).

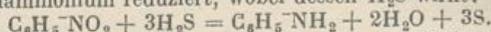
Prim. zykl. Amine geben wie aliph. prim. Amine mit Chloroform Alkalilauge Carbylamine (S. 574); mit CS_2 geben sie disubstit. Sulfoharnstoffe, z. B. $CS_2 + 2NH_2 \cdot C_6H_5 = CS(NH \cdot C_6H_5)_2 + H_2S$, die mit Säuren zykl. Senföle (S. 474) abspalten, z. B. $CS(NH \cdot C_6H_5)_2 = CSN \cdot C_6H_5 + NH_2 \cdot C_6H_5$.

b. Monamine u. Diamine.

Anilin, $C_6H_5 \cdot NH_2$, Aminobenzol, Phenylamin, Aminophenyl.

Bild. Bei der trocknen Dest. vieler org. Verb., z. B. der Steinkohlen, Knochen, des Indigos (Indigo = Anil), daher im Steinkohlenteer usw.

Darst. Durch Reduktion von Nitrobenzol in saurer Lös. (s. Azoverb.), indem man dasselbe mit Eisen oder Zink + HCl erwärmt, u. aus dem entstehenden Anilinhydrochlorid durch Dest. mit Ätzkalk das Anilin freimacht; auch Schwefelammonium reduziert, wobei dessen H_2S wirkt.



Eigensch. Giftige Flüss., charakt. riechend, bei 184° sied., sich an der Luft bräunend, wenigl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä.; es löst viele sonst schwerl. Stoffe, z. B. Indigo, Schwefel; es reagiert neutral, verbindet sich aber, wie alle Aminbasen, direkt mit Säuren zu farblosen Salzen, z. B. $(C_6H_5 \cdot NH_2) \cdot H \cdot NO_2$, $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2 \cdot SO_4$, aus denen Alkalilauge wieder Anilin abscheidet.

Selbst in sehr verd. Lös. läßt es sich nachweisen durch Violettfärbung mit Chlorkalklös. (Indophenolbild.), sowie durch Blaufärbung mit Kaliumdichromat + H_2SO_4 (Indophenol- u. Anilinschwarzbild.); mit Formaldehyd bildet es Anhydroformaldehydanilin, $(C_6H_5 \cdot N = CH_2)_2$, das bei 40° schmilzt u. zum Nachweis von Formaldehyd u. Anilin dienen kann (S. 395).

Oxydiert gibt es Anilinschwarz (S. 545), dann Chinone (S. 516) u. zuletzt Nitrobenzol (S. 509); Halogen- u. Nitroverb. des Anilins s. S. 565, Arsin- u. Stibinsäureverb. s. S. 508, Arsoverb. S. 573, Anilinfarben S. 539.

p-Aminobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)(NH_2)$, Sulfanilsäure, wird nach S. 508 oder durch Erhitzen von Anilinhydrosulfat erhalten; $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4 = H_2O + C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$, u. dient zur Darst. von Diazobenzolsulfonsäure für die Farbenindustrie (S. 570); es krist. mit 1 Mol. H_2O , hat alle Eigensch. der Amine, gibt mit Alkalihydroxyd nicht Aminophenol sondern Anilin; sulfanilsaures Zink findet als Nizin med. Anw.

In verd. HCl nebst einer Spur Alkalinitrit gelöst, gibt sie beim Mischen mit manchen Harnen, nach dem Zusatz von NH_3 rote Färbung, anscheinend durch Histidin u. zykl. Dioxysäuren bewirkt (Ehrlichs Diazoreaktion).

Aminotoluole, $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$, Toluidine, isomer dem Methylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$, entstehen durch Reduktion der drei Nitrotoluole; o- u. p-Toluidin dienen wie Anilin zur Darst. der Fuchsin- u. Safraninfarben usw.

Aminoxylole, $C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)$, Xylidine, isomer dem Dimethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$, sind sechs krist. Isomere möglich u. bekannt.

Benzylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, isomer den Aminotoluolen, entsteht durch Erhitzen von Benzylchlorid mit NH_3 als alkalische Flüss., bei 187° sied.

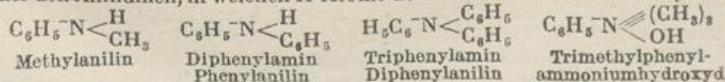
Phenylendiamine, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, Diaminobenzole (Darst. S. 565, 5). Die giftige m-Verb. dient zum Nachweis der Nitrite durch Bild. der Azoverb. Bismarckbraun (S. 202, 5); ihr HCl-Salz findet als Lentin med. Anw.

Die giftige p-Verb. dient als Ursol zum Schwarzfärben von Haaren (Pelzwaren) u. ebenso deren ungiftiges sulfonsaures Natriumsalz als Eugatol.

p-Aminodimethylanilin, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, bildet mit $FeCl_3$ -Lös. u. H_2S den Thioninfarbstoff Methylenblau (Reaktion auf Spuren von H_2S).

c. Alkyl- und Arylderivate der Monamine.

Werden im Anilin u. seinen Homologen die H-Atome der NH_2 -Gruppe durch Alkyle oder Aryle ersetzt, so entstehen die sek. u. tertiären Aniline, isomer den Anilindinen, in welchen H-Atome des Benzols substituiert sind (S. 564).



Diese Verb. entsprechen im Verhalten u. der Darst. den aliph. Aminen, wobei die Alkyle, bzw. Aryle, ihren aliph. bzw. zykl. Charakter behalten.

Diphenylamin, $H_5C_6-NH-C_6H_5$, Darst. S. 565, 2, blumenartig riechend, bei 54° schm., ist kaum lösl. in W., leichtl. in Wg. u. Ae., überhitzt bilden seine Dämpfe Dibenzopyrrol (S. 599); die Lös. in konz. H_2SO_4 wird durch Oxydationsmittel tiefblau, durch Bild. von Salzen des Diphenylbenzidins (S. 206, 1 u. S. 536); konz. HNO_3 führt es in Hexanitrodiphenylamin über; mit Thymolbenzoat kondensiert findet es med. Anw. als Arhovin.

Amino- u. Oxyderivate des Diphenylamins sind die Stammverb. versch. Farbstoffe, welche sich von den Chinonen ableiten u. bei diesen betrachtet wurden (S. 517); Oxythiodiphenylamin findet als Sulfaminol med. Anw.

Arylammoniumhydroxyde sind nur mit Alkylen zugleich bekannt, z. B. $N(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2(OH)$, Diphenyldiäthylammoniumhydroxyd; dieselben entsprechen in Eigensch. u. Darst. den betr. Alkyllammoniumverb. (S. 479).

Arylammoniumbasen mit vier versch. Radikalen haben ein asym. N-Atom u. sind in eine d- u. l-Modifik. spaltbar (S. 538, 4).

d. Derivate org. Säuren der Monamine.

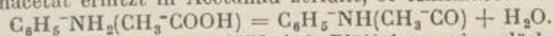
Durch Vertretung der H-Atome am Benzolring der Monamine durch org. Säureradikale entstehende Derivate sind nur vereinzelt bekannt, z. B. Acetylphenylamin, $C_6H_4(CH_3CO)(NH_2)$; als Derivate mit Säureresten kann man alle zykl. Aminosäuren betrachten, z. B. Aminobenzoessäure, $C_6H_4(COOH)(NH_2)$.

Durch Vertretung der H-Atome in der NH_2 -Gruppe durch org. Säureradikale entstehende Derivate entsprechen den aliph. Amiden u. heißen Anilide oder Arylamide, z. B. Acetylanilid (Acetanilid oder Phenylacetamid), $C_6H_5NH(CH_3CO)$, entspricht dem Acetamid, $NH_2(CH_3CO)$, Oxanilid (Diphenyloxamid), $H_5C_6NHCOCONH-C_6H_5$, entspricht dem Oxamid, $H_2NCOCO-NH_2$.

Derivate mit org. Säureresten (also von Säurecharakter), welche den aliph. Aminosäuren entsprechen, heißen Anilino- oder Anilidosäuren, z. B. Anilinoessigsäure, $C_6H_5NHCH_2COOH$, entspricht der Aminoessigsäure, NH_2CH_2COOH ;

Derivate mit org. Säureresten, welche den Amidsäuren entsprechen, heißen Anilsäuren, z. B. Oxanilsäure, $C_6H_5NHCOCOOH$, entspricht der Oxamidsäure $H_2NCOCOOH$.

Acetanilid, $C_6H_5NH(CH_3CO)$, Antifebrinum, *Acetanilidum. Wie Ammoniumacetat erhitzt in Acetamid zerfällt, so Anilinacetat in Acetanilid:



Es bildet bei 113° schmelz., bei 295° sied. Blättchen, schwerlösl. in W.

Als primäres Amin gibt es die Isonitrilreaktion (S. 474); wird es oder seine Derivate mit HCl gekocht u. mit Phenollös. versetzt, so gibt Chlorkalklös. violettblaue Färbung, welche durch NH_3 blau wird (Indophenolbildung).

Außer Acetanilid finden noch andere Anilide med. Anw., z. B.

Bromacetanilid,	$C_6H_4BrNH(CH_3CO)$, als Antiseptin u.
Äthylkohlenensäureanilid,	$C_6H_5NH(CO \cdot O \cdot C_2H_5)$ als Euphorin,
Methylacetanilid,	$C_6H_5N(CH_3)(CH_3CO)$, als Exalgin,
Formanilid,	$C_6H_5NH(HCO)$, als Phenylformamid,
Gallussäureanilid,	$C_6H_5NHCO \cdot C_6H_2(OH)_3$, als Gallanol,
Kohlensäureanilid,	$C_6H_5NHCO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Diphenylharnstoff.

e. Methoxyl- und Äthoxylderivate der Monamine.

Wird im Anilin oder in seinen Homologen ein H-Atom des Benzolrings durch $-OCH_3$ ersetzt, so entstehen die Anisidine oder Methoxyaniline, tritt OC_2H_5 ein, so entstehen die Phenetidine oder Äthoxyaniline (S. 412); in diesen Verb. sind die H-Atome der NH_2 -Gruppe ebenfalls durch Alkyle, Acyle usw. ersetzbar.

p-Phenetidin, $C_6H_4(O \cdot C_2H_5)NH_2$ siedet bei 242°. Derivate finden med. Anw., z. B. Phenetidincitrat als Citrophen, Phenetidintartrat als Vino-

pyrin, Bromisovalerianylphenetidin als Phenoval, Salicylphenetidin als Malakin, Acetophenonphenetidin als Malarin, Methylglykolyphenetidin als Kryofin, Aconitylphenetidin als Apolysin, Propionylphenetidin als Triphenin, Salicylsäurephenetidin als Phenosal.

p-Acetylphenetidin, $C_6H_4(O \cdot C_2H_5)NH(CH_3 \cdot CO)$, *Phenacetinum, p-Acetphenetidinum, durch Kochen von p-Aminophenetidin mit Essigsäure erhalten, schmilzt bei 135° , ist fast unl. in W., leichtl. in Wg., wird beim Schütteln mit HNO_3 gelb; Phenacetinurethan findet als med. Anw. als Thermodin, Aminophenacetin als Phenocoll (Phenamin), dessen Salicylat als Salokoll, Trijoddiphenacetin als Jodophenin.

***Lactylphenetidin**, $C_6H_4(O \cdot C_2H_5)NH(CH_3 \cdot CHOH \cdot CO)$, Phenetidinum lactylatum, Lactophenin, schmilzt bei 117° , ist wenigl. in W., leichtl. in Wg., wird mit HNO_3 wie Phenacetin gelb.

Acotin, $(H_3C \cdot O \cdot C_6H_4)HN^+C(N^+C_6H_4 \cdot OC_2H_5)NH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)$, Phenetyltyldianisylguanidin, ein trisubstit. Guanidin $H_2N^+C(NH)NH_2$, u.

Holokain, $H_3C^+C(N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)$, ein Äthan mit 2 versch. Phenetidinradikalen, finden als HCl-Verb. med. Anw. wie Cocain.

3. Stickstoff als Hydrazin- u. Hydroxylaminreste enth. Kohlenwasserstoffe.

Zykl. Hydrazine, Arylhydrazine, sind Alkylhydrazinen ähnlich, aber weniger bas.; sie reduzieren wie diese, sind leicht oxydierbar zu K.W. bzw. sek. Aminen, aber gegen Reduktionsmittel beständig.

Sie verbinden sich direkt mit Säuren zu Salzen, ferner unter H_2O -Austritt mit Aldehyden u. Ketonen (daher auch mit den Zuckerarten) zu krist. Hydrazonen (S. 480), bzw. zu Dihydrazonen (Osazonen, S. 456 u. 480).

Phenylhydrazone zeichnen sich aus durch ihre Fähigkeit durch innere Kondensation heterozykl. Verb. zu bilden.

Nach der Anzahl der durch Aryle oder Alkyle ersetzten H-Atome unterscheidet man wie bei Aminen primäre, sekundäre Hydrazine usw., ferner gemischte Hydrazine, z. B. unsym. Phenyläthylhydrazin, $(C_6H_5)(C_2H_5)N^+NH_2$, u. sym. Phenyläthylhydrazin, $C_6H_5NH^+NH^+C_2H_5$.

Zykl. Hydrazine entstehen durch Reduktion aus Nitrosamin- u. Diazoverb. z. B. Diazobenzolchlorid, $(C_6H_5)(Cl)N=N + 4H = HCl + C_6H_5HN^+NH_2$; erhitzt lagern sie sich leicht zu isomeren Phenylendiaminen um (S. 566).

Zykl. Hydrazide, den Amiden entspr. (S. 372) entstehen durch Eintritt von Säureradikalen in den Hydrazinrest; durch Eintritt von Säureresten (mit COOH-Gruppen) entstehen die den Aminosäuren entspr. Hydrazinsäuren, z. B. $C_6H_5NH^+NH^+CH_2COOH$, Phenylhydrazinoessigsäure.

Hydrazoverb. heißen die Derivate des sym. Diphenylhydrazins (Hydrazobenzols) $H_5C_6NH^+NH^+C_6H_5$, da sie durch Reduktion der Azoverb. (u. auch der Nitroverb.) entstehen, denen sie auch mehr gleichen, wie den anderen Arylhydrazinen (s. S. 571); stärkere Reduktionsmittel, z. B. Natriumamalgam, verwandeln sie in Aminoverb.; oxydiert geben sie wieder Azoverb.

Mit starken Säuren lagern sie sich zu Diaminodiphenylverb. um, z. B. (Hydrazobenzol) $H_5C_6NH^+NH^+C_6H_5 = H_2N \cdot H_4C_6 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Benzidin), weshalb durch Reduktion der Azo-, bzw. Nitroverb. in saurer Lös. ebenfalls diese Verb. entstehen; diese für die Azofarbstoffdarst. wichtige Umlagerung der Hydrazoverb. heißt Benzidinumlagerung.

Phenylhydrazin, $C_6H_5HN^+NH_2$, Darst. oben, bei 23° schmelz., giftige Krist., an der Luft dunkel werdend, dient zum Abscheiden u. Erkennen von Aldehyden, Ketonen u. Zuckerarten (s. S. 398, 5 u. 455, 6).

Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N^+NH_2$, ist isomer dem Hydrazobenzol, $C_6H_5NH^+NH^+C_6H_5$; Tetraphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N^+N^+(C_6H_5)_2$ entsteht durch Oxydation von Diphenylamin u. wird durch Säuren blau durch Bild. von Diphenylbenzidin (s. oben u. Diphenylamin S. 567).

Phenylacetylhydrazid, $(C_6H_5)HN^+NH(CH_3 \cdot CO)$, Hydracetin, Pyrolin, Toluyicarbaminsäurehydrazid, $(C_6H_4 \cdot CH_3)HN^+NH(CO \cdot NH_2)$, Maretin,

Phenylmethyalsalicylhydrazid, $(C_6H_5)(CH_3)N=NCH-C_6H_4-OH$, Agathin, u. **Phenylhydrazinlävulinsäure**, $C_6H_5HN=NCH(CH_3)CH_2COOH$, Antithermin, finden med. Anw. u. bilden in W. schwerl. Kristalle.

Phenylhydroxylamin, $C_6H_5NH\cdot OH$, entsteht bei gemäßigter Reduktion von Nitrobenzol (S. 571) oder Oxydation von Anilin u. geht leicht in isomeres Aminophenol, $C_6H_4(OH)NH_2$, über; bei weiterer Oxydation entsteht Azoxybenzol, $C_6H_5N=O\cdot N\cdot C_6H_5$ (S. 571), u. dann Nitrosobenzol, C_6H_5NO .

4. Stickstoff als Diazogruppe enth. Kohlenwasserstoffe.

Diazoverb. enthalten die aus einem drei- u. einem fünfwertigen N-Atom gebildete, zweiwertige Gruppe $=N=N$, in welcher das eine N-Atom mit einer Wertigkeit an das C-Atom eines einwert. zykl. Radikals gebunden ist, mit der anderen aber an einen einwert. organ. oder anorg. Säurerest, z. B. an Halogene, $\cdot O\cdot NO_2$, $\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$, $\cdot CN$ usw., also an ein Anion, z. B. Diazobenzolnitrat, $(C_6H_5)(NO_3)N=N$.

Da zykl. Diazoverb., im Gegensatz zu aliph. Diazoverb., sich den quaternären org. Ammoniumsalzen ähnlich verhalten, nimmt man auch in ihnen ein fünfwert. N-Atom an u. nennt sie auch Diazoniumsalze.

Im Gegensatz zu den quaternären org. Ammoniumhydroxyden, z. B. zu $(HO)(C_6H_5)N\equiv(CH_3)_3$, sind aber die salzbildenden Diazoniumhydroxyde, z. B. $(HO)(C_6H_5)N=N$, frei unbeständig u. daher wenig gekannt; auch unbeständige Äther, z. B. $(H_3C\cdot O)(C_6H_5)N=N$, sowie Alkalisalze (die Diazotate), z. B. $(KO)(C_6H_5)N=N$, leiten sich von den Hydroxyden ab.

Darst. Während prim. aliph. Amine u. deren Salze bei Einw. von HNO_2 stets ihre NH_2 -Gruppe gegen eine HO-Gruppe austauschen u. so Alkohole bilden (S. 477), gelingt es bei Salzen primärer zykl. Amine, als Zwischenprodukte Diazoverb. zu gewinnen, wenn man salpetrige Säure (oder KNO_2 + Säure) unter Abkühlung einwirken läßt (sog. Diazotierung), indem die drei H-Atome am Stickstoff durch das N-Atom der salpetrigen Säure ersetzt werden, z. B. $C_6H_5NH_2(HCl) + HNO_2 = 2H_2O + (C_6H_5)(Cl)N=N$ (Diazobenzolehlorid).

Bei höherer Temp. hingegen entstehen sofort HO-Verb., nämlich Phenole; z. B. $C_6H_5NH_2(HCl) + HNO_2 = H_2O + HCl + 2N + C_6H_5OH$.

Läßt man salpetrige Säure auf freie prim. zykl. Amine bei Abwesenheit anderer Säuren unter Abkühlung einwirken, so entstehen Diazaminoverb.: $2C_6H_5NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N=N\cdot NH(C_6H_5) + 2H_2O$.

Eigensch. Sie sind kristallin., meist farblos, schwerl. in Wg., unl. in Ä., u. explodieren meist durch Schlag oder Erhitzen.

Sie gehören zu den reaktionsfähigsten org. Verb. und finden daher ausgedehnte Anw. zu Synthesen u. zur Darst. der Azofarbstoffe (S. 572), wozu sie aus ihren beständigen, wäss. Lös. nicht isoliert zu werden brauchen.

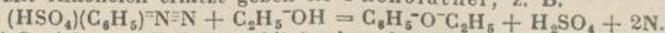
Ihre Reaktionsfähigkeit beruht einerseits auf der Eigensch. die Diazogruppe $=N=N$ gegen H , $\cdot OH$, $\cdot SH$, $\cdot CN$, $\cdot SCN$, $\cdot OCN$, $\cdot Cl$, $\cdot Br$, $\cdot J$ leicht auszutauschen, wobei ihr Säurerest u. die beiden N-Atome abgespalten werden (Gries'sche Reaktion), andererseits darauf, daß sich die Diazogruppe $=N=N$ mit Phenolen, Aminen usw. umlagert u. so Azo-, Isodiazaminoverb. usw. mit der Gruppe $=N=N$ entstehen.

1. Reduziert (z. B. mit $SnCl_2$) geben sie Hydrazine, z. B. $(C_6H_5)(Cl)N=N + 4H = HCl + (C_6H_5)HN\cdot NH_2$ (Phenylhydrazin).

2. Oxydiert geben sie Nitrosoverb., z. B. C_6H_5NO (Nitrosobenzol) oder Nitrosamine, z. B. $(C_6H_5)(CH_3)NNO$ (Phenylmethylnitrosamin) od. Diazobenzolsäuren, z. B. $C_6H_5N=NO\cdot OH$ (tautomer den Nitroaminen S. 565), die sich mit Säuren umlagern zu Nitroanilinen, z. B. zu $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$.

3. Mit H_2O erhitzt geben sie einwert. Phenole, z. B. $(Cl)(C_6H_5)N=N+HOH = C_6H_5OH + HCl + 2N$.

4. Mit Alkoholen erhitzt geben sie Phenoläther, z. B.

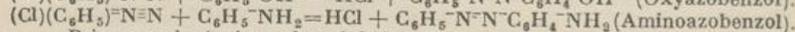
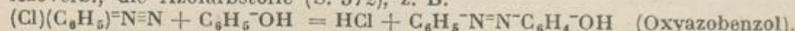


Mit C-reicheren Alkoholen erhitzt geben sie zykl. K.W., wobei die Alkohole zu Aldehyden reduziert werden, z. B. $(Cl)(C_6H_5)N=N + C_6H_{11}OH = C_6H_5 + C_5H_{10}O + HCl + 2N$ (S. 504,3).

5. Mit Cuprohaliden oder Cuprocyaniden erhitzt geben sie Halide oder Cyanide (Sandmeyers Reaktion), z. B. $(NO_2)(C_6H_5)N=N + CuBr = C_6H_5Br + CuNO_2 + 2N$; so erhaltene Cyanide dienen weiter zur Synth. zykl. Säuren (S. 520,2); mit HNO_2 bei Gegenwart von Cu_2O entst. Nitroverb.

6. Mit Halogensäuren entstehen Halogenverb., z. B. $(HO_2S)(C_6H_5)N=N + HJ = C_6H_5J + H_2SO_4 + 2N$ (namentlich bei Gegenwart von Cu-Pulver).

7. Mit Phenolen, bzw. zykl. oder gemischten Aminen, erhitzt (sog. Kuppeln) entstehen hydroxylierte, bzw. amidierte (also saure, bzw. bas.) Azoverb., die Azofarbstoffe (S. 572), z. B.



Prim. u. sek. Amine geben dabei als Zwischenprodukte die unbeständigen Diazoaminoverb., tert. Amine geben sofort Aminoazoverb. (S. 571,c).

8. Mit Alkalilauge entstehen Alkalisalze, die Diazotate (S. 511), welche erhitzt Isodiazotate bilden, z. B. $(Cl)(C_6H_5)N=N + 2KOH = KCl + HOH + (KO)(C_6H_5)N=N = KO\cdot N=N\cdot C_6H_5$.

Benzoldiazoniumchlorid, $(Cl)(C_6H_5)N=N$, Diazobenzolchlorid, bildet farblose Nadeln, gibt mit feuchtem Ag_2O

Benzoldiazoniumhydroxyd $(HO)(C_6H_5)N=N$, das nur in wäss. Lös. bekannt u. daraus als Ka-Salz abscheidbar ist (S. 569); ihre Sulfonsäure, die sog. Diazobenzolsulfonsäure, aus Aminobenzolsulfonsäure durch Diazotierung erhalten, explodiert nicht u. dient daher zur Darst. von Azofarben (S. 572).

5. Stickstoff als Azogruppe usw. enth. Kohlenwasserstoffe.

Azoverb. enthalten wie die Diazoverb. die zweiwert. Stickstoffgruppe N_2 , aber diese besteht als Azogruppe aus zwei dreiwert. N-Atomen $N=N$, so daß an jedem der N-Atome noch Anlagerung erfolgen kann.

Man kennt aber nicht nur Verb. mit zwei verketteten N-Atomen, wie in der Hydrazin-, Diazo- u. Azogruppe, sondern auch Verb. mit drei u. vier verketteten N-Atomen; solche Verb. leitet man ab von den hypothetischen Stickstoffwasserstoffen Triazan $H_2N\cdot NH\cdot NH_2$, u. Triazen $H_2N\cdot N\cdot NH$, ferner vom Tetrazen (Hydrotetrazen) $H_2N\cdot NH\cdot NH\cdot NH_2$ u. Tetrazen (Tetrazen) $H_2N\cdot N\cdot N\cdot NH_2$, u. benennt sie entsprechend.

Die Derivate des Hydrazins $H_2N\cdot NH_2$ kann man daher auch als Diazane (Hydrodiazone, Hydrazone) benennen u. die der hypoth. Verb. $HN\cdot NH$ statt Azoverb. als Diazene, wobei die Endung an auf einfach, die Endung en auf zweifach verkettete N-Atome in der Mol. hinweist (S. 374).

Triazene heißen, wegen ihrer Darst. aus Diazoverb. (s. oben 6), fälschlich auch Diazoaminoverb., trotzdem sie keine Diazogruppe $N=N$ enthalten.

Azine, Diazine, Azole, Diazole usw. sind Verb., welche n-Atome im C-Ring enthalten, also heterocarboykl. Verb. (s. diese).

a. Isodiazoderivate.

Isodiazoverbindungen leiten sich ab vom Isodiazoniumhydroxyd, $HO\cdot N=N\cdot C_6H_5$, isomer dem Diazoniumhydroxyd $(HO)(C_6H_5)N=N$, das wie dieses unbeständig, aber im Gegensatz zu ihm eine Säure ist.

Eigensch. Es lagert sich leicht in das isomere Phenylnitrosamin, $ON\cdot HN\cdot C_6H_5$, um (s. S. 565); versetzt man letzteres mit Alkalilauge, so entsteht durch Umlagerung wieder ein Isodiazotat, z. B. $KO\cdot N=N\cdot C_6H_5$.

Darst. Diazobenzolkalium (S. 570,₈) u. seine Derivate lagern sich mit Alkalilauge zu Isodiazotaten um, aus denen Säuren Isodiazoniumhydroxyd fällen.

b. Diazoaminoderivate.

Diazoaminoverb., richtiger Triazene oder Isodiazaminoverb. (S. 570), denn sie enthalten wie Azoverb. die Gruppe $\text{N}=\text{N}$, einerseits gebunden an das C-Atom eines zykl. Radikals, andererseits an das N-Atom eines Arylamin- oder Alkylaminrests; z. B. Diazoaminobenzol oder Diphenyltriazene, $\text{H}_5\text{C}_6\text{N}=\text{N}^-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$; auch die einfachste Verb. Phenyltriazene, das Diazobenzol $\text{H}_5\text{C}_6\text{N}=\text{N}^-\text{NH}_2$ ist bekannt, aber leicht zersetzlich.

Darst. Aus Diazoniumsalzen durch Einw. prim. oder sekund. Amine (S. 570,₇) oder durch Einw. von salpetriger Säure auf freie zykl. Amine, da dann statt eines Diazoniumsalzes zuerst freies Diazoniumhydroxyd entsteht, welches sofort mit dem noch unzersetzten Amin reagiert, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + (\text{HO})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}=\text{N}$; $(\text{HO})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}=\text{N} + \text{H}_2\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_5 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{NH}^-\text{C}_6\text{H}_5$; bei Gegenwart noch einer anderen Säure geben zuerst entstandene Diazoaminoverb. sofort Diazoniumsalze, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) + 2\text{HCl} + \text{HNO}_2 = 2(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}=\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Eigensch. Sie bilden neutrale, gelbe Krist., wie Azoverb. beständig (explodieren erst beim Erhitzen) u. verbinden sich nicht mit Basen oder Säuren, stehen aber durch ihre Reaktionsfähigkeit den Diazoverb. nahe u. gehen mit HNO_2 in dieselben über; ihr Imidwasserstoff ist durch einwert. Metalle ersetzbar. Sie lagern sich in isomere bas. Aminoazoverb. um: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{NH}^-\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^-\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, beim Stehen, bzw. Erwärmen ihrer Lös., was kleine Mengen von Anilinsalzen beschleunigen.

Mit W. oder HCl erhitzt werden sie in Phenole u. Amine gespalten, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) + \text{HOH} = 2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$.

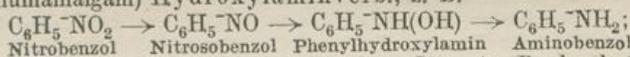
c. Azoderivate.

Azoverb. enthalten die aus zwei dreiwertigen N-Atomen gebildete zweiwertige Gruppe $\text{N}=\text{N}$, welche mit jeder ihrer beiden, verfügbaren Wertigkeiten an ein C-Atom eines zykl. Radikals oder eines zykl. u. eines aliph. Radikals gebunden ist, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_5$; CH_3 Azophenyltoluyl, $\text{CH}_3\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_5$ Azophenylmethyl; letztere Azoverb. heißen gemischte.

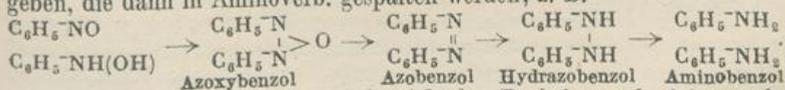
Während aliph. Nitroverb. bei der Reduktion direkt Amine geben, können bei zykl. Nitroverb. folgende Zwischenverb. erhalten werden:

durch Reduktion in saurer Lös. (z. B. durch Fe oder Zn + Säure) entstehen direkt Amine, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$;

durch Reduktion in neutraler Lös. (durch Zinkstaub u. W.) entstehen vor der Aminbild. Nitrosoverb. oder (durch Magnesium- oder Aluminiumamalgam) Hydroxylaminverb., z. B.



durch Reduktion in alkalischer Lös. (z. B. durch SnCl_2 + Alkalilauge) verbinden sich zuerst entstehende Nitroso- u. Hydroxylaminverb. zu Azoxyverb., welche bei weiterer Reduktion Azo- u. Hydrazoverb. geben, die dann in Aminoverb. gespalten werden; z. B.



Durch den elekt. Strom läßt sich der Reaktionsverlauf besser beherrschen wie chemisch; man kann durch Änderung der Stromdichte u. elekt. Spannung in der sauren Lös. der zykl. Nitroverb. die aus einer Mol.

derselben entstehenden Reduktionsprodukte, in alkalischer Lös. die aus zwei Mol. entstehenden Reduktionsprodukte, nacheinander darstellen (S. 128).

Azoxy- u. Azoverb. bilden gelbe oder rote Krist., Hydrazoverb. sind als Leukoverb. (S. 538) farblos; alle Verb. der drei Gruppen sind unl. oder wenig lösl. in W., leichtl. in Wg., u. indifferenten Natur.

Azoverb. entstehen durch Oxydation der Hydrazoverb. oder durch schwache Reduktion (z. B. mit Stannochlorid + Alkallauge) von Nitro- oder Azoxyverb., oder durch Oxydation der zykl. Aminoazoverb., welche leicht aus Diazoverb. entstehen (S. 570); oxydiert geben sie Azoxy-, reduziert Hydrazo- u. dann Aminoverb. (S. 571); Halogene substituieren.

Azoxyverb. erhält man durch Reduktion der Nitro- oder Nitrosobenzole, sowie durch Oxydation der Azo-, Hydrazo- u. Aminoverb., zu denen sie sich leicht wieder reduzieren lassen; mit warmer konz. H_2SO_4 übergossen, lagern sie sich in Oxyazoverb. um (Struktur S. 570,7).

d. Azofarbstoffe.

Viele wichtige Farbstoffe sind Azoverb., die aus diesen indifferenten Verb. durch Eintritt von HO-Gruppen als Oxyazoverb., z. B. als Dioxyazobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_3(OH)_2$, von Säurecharakter, oder durch Eintritt von NH_2 -Gruppen, als Aminoazoverb., z. B. als Aminoazobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_4(NH_2)$, von Basencharakter, entstehen u. so durch die Auxochrome HO oder NH_2 die Eigensch. von Farbstoffen erhalten (S. 541).

Durch Einführung von Aryl- oder Alkylgruppen oder Vermehrung der Azogruppen in den erwähnten Verb. wird deren gelbe oder rote Farbe violett, blau oder schwarz.

In W. unl. Azofarbstoffe geben durch Einführung von SO_3H -Gruppen in W. lösl. Sulfonsäuren, die als Alkalisalze zum Färben dienen.

Azofarbstoffe, namentlich Dimethylaminoazobenzol u. Methylorange, finden auch Anw. als Indikatoren (S. 83); med. Anw. finden Trypanrot, Chrysoidin, Anilingelb, Scharlachrot u. dessen Acetylderivat als Pellidol.

Azofarbstoffe werden stets durch Einw. von zykl. Aminen oder Phenolen auf Lös. von Diazoverb. dargestellt (S. 570,7).

Benzoloxiazoverb. färben orange bis braun u. heißen Tropäoline, speziell Chrysoin (Tropäolin O), Resorcingelb, Äthylorange, Metanilgelb, Tartrazingelb, Orange 10 usw. (Bedeutung der Buchstaben u. Zahlen bei Farbstoffen s. unten).

Benzolaminoazoverb. färben orange bis braun u. heißen Echtgelb, Anilingelb (Aminoazobenzol), Chrysoidin (Diaminoazobenzol), Phenylenbraun (Bismarckbraun, Vesuvium), Manchesterbraun, Orangegelb, Metanilgelb usw.; Aminoazotoluol u. Aminoazotoluol-azo- β -naphthol heißen Scharlachrot.

Buchstaben hinter den Namen der Farbstoffe bedeuten deren Farben, also R = rot, G oder Y = gelb (yellow), O = Orange; die Anzahl der Buchstaben (bzw. die Zahlen) geben die Intensität der Färbung an.

Dimethylaminoazobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$, sowie sein sulfonsaures Na-Salz (Methylorange, Helianthin, Orange III) dienen als Indikatoren, da ihre gelbe Lös. durch anorg. Säuren, nicht aber durch org. Säuren, H_2S , H_2CO_3 , rot wird (Titrieren von HCl im Magensaft).

Diaminoazobenzolcarbonsäure, $(HOOC)C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$, Methylrot dient als Indikator für Basen, Diacetylaminoazotoluol, $C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_3(CH_3)-N(CO-CH_3)_2$, gelbe, nichtfärbende Krist., findet med. Anw. als Pellidol, die Monoacetylverb. als Azodermin.

Naphthalinoxiazoverb. sind Orange II, Azorubin, Amarant, Scharlachrot, Sudan III, Ponceau, Echrot, Brillantschwarz, Palatin- u. Naphtholschwarz, Naphthalinblau, Naphtholorange, Scharlach- u. Eisrot.

Dis- u. Trisazofarbstoffe enthalten die Azogruppe $\text{N}=\text{N}$ zwei- u. dreifach, z. B. Biebricher- u. Croceinscharlach, Azoschwarz, Benzopurpurin, Benzograu, Brillantkongo, Benzobraun, Diamingrün.

Eine Verb. von Naphthylamindisulfonsäure mit Tetrakisazotoluidin findet als Trypanblau, mit Tetrakisazobenzidin als Trypanrot med. Anw.

Substantive Farbstoffe (S. 541) verdrängen adjekt. Farbstoffe immer mehr; sie sind Schwefelfarbstoffe (S. 541) oder Dis- (=Tetrazo-) u. Trisazoverb., die mehrere direkt verkettete C-Atomringe in der Mol. enthalten, z. B. Kongorot, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}^-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)$, während z. B. die Disazoverb. Biebricher Scharlach, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}^-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$, nur mit Beizen färbt, da sie keine direkt verkettete C-Atomringe enthält.

Z. B. erhält man durch Diazotieren von Benzidin (S. 536), Dianisidin (S. 536) oder Diaminostilben, $\text{H}_2\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (S. 538), Disazoverb., welche beim Kuppeln (S. 570,7), namentlich mit Naphthalinverb., die entspr. substantiven Disazofarbstoffe geben u. Benzidinfarbstoffe heißen; hierher gehören z. B. Benzazurin, Kongorot, -gelb, -orange, Chrysamingelb, Diaminschwarz, -rot, -braun, Brillantgelb (Curcumein), Sambesirof.

6. Phosphor, Arsen usw. enth. Kohlenwasserstoffe.

Man kennt, wie bei aliph. Verb., nicht nur Verb. der Aryle mit den betr. Metalloiden, z. B. Triphenylarsin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$, Naphthyl-diäthylphosphin, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, sondern auch Verb., welche Reste der H-Verb. der betr. Metalloide enthalten, z. B. Phenylphosphin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$, ein Derivat von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$, fand als Kampfgas (Blaukreuzgas) Anw.

Auch Verb. der Aryle mit einem drei- oder fünfwert. Jodatom sowie mit einem vierwert. Schwefelatom sind bekannt (S. 482), z. B. Jodobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2$, Jodosobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}$, Diphenyljodoniumhydroxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}^+\text{OH}^-$. Zykl. Ammoniumbasen analoge Verb. von P, As usw. sind nur als Salze bekannt, z. B. Tetraphenylphosphoniumjodid $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PJ}$.

Außerdem gibt es eine Reihe von Verb., welche, analog den Azoverb. mit der Gruppe $\text{N}=\text{N}$ konstituiert, die Gruppen $\text{P}=\text{P}$, $\text{As}=\text{As}$ usw. (oder auch Gruppen wie $\text{As}=\text{Sb}$, $\text{As}=\text{Bi}$) enthalten, u. daher Phospho-, Arso- (Arseno-)verb. usw. heißen, z. B. Phosphobenzol, $\text{H}_5\text{C}_6\text{P}=\text{P}\text{C}_6\text{H}_5$, Arso-naphthalin, $\text{H}_2\text{C}_{10}\text{As}=\text{As}\text{C}_{10}\text{H}_7$. Sie bilden gelbe, braune oder schwarze Krist.

Arsodiaminodioxybenzol, $(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{As}=\text{As}\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)$. Das Hydrochlorid, Ehrlich-Hata 606, *Salvarsan, ist ein gelbes Pulver, lösl. in W. u. Wg., unl. in Äther, enthält 34 Proz. As; Neosalvarsan u. Sulf-oxylat, sind Verb. von Salvarsan mit Rongalit (S. 396), die sich schwerer oxydieren, Silbersalvarsan ist eine Verb. von 1 Mol. Ag_2O mit Dinatrium-salvarsan, Neosilbersalvars. enthält Silber- u. Neosalvars., Arsalyt ist Arso-methylaminodiphenylamin $(\text{CH}_3)\text{HN}^-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{As}=\text{As}\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)$.

Arsophenylaminoessigsäure, Arsophenylglycin (Arso s. oben), $\text{HOOC}\text{CH}_2\text{HN}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{As}=\text{As}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}^-\text{CH}_2\text{COOH}$, findet als Na-Salz (Spirarsyl) med. Anw. gegen Trypanomiasis.

III. Heterokarbozyklische Verbindungen.

Konstitution.

Heterokarbozykl. oder heterozykl. Verb. heißen alle Verb., deren Mol. eine ringförmige geschlossene Atomkette (Heteroring) enthält, die aus C-Atomen u. einem oder mehreren anderen Atomen gebildet ist (S. 331).

In solchen Heteroringen vorhandene Atome, welche keine C-Atome sind, heißen Heteroatome u. nach deren Zahl unterscheidet man mono-, di-, usw. -heteroatomige Ringe, nach der Zahl aller Ringatome aber drei-, vier-, usw. -gliedrige Ringe, bzw. heterozykl. Verb. oder Heteroverbindungen (s. Figuren S. 574).

Heterozykl. Ringe mit drei u. vier, sowie mit mehr als sechs Ringatomen, sind in geringer Zahl bekannt; erstere wurden schon im Anschluß an die sie bildenden aliph. u. zykl. Verb. betrachtet (s. S. 578), zu letzteren gehören z. B.

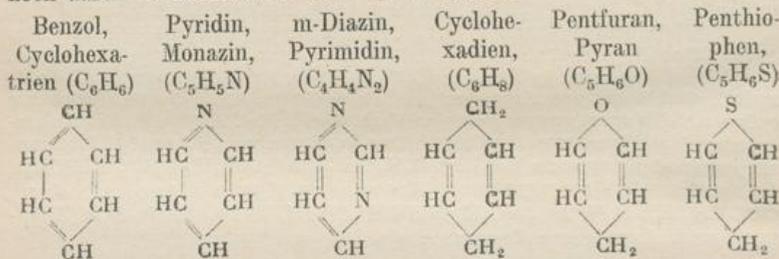
Pentame- $(\text{CH}_2)_3 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{NH}$ u. Sebacinsäure- $(\text{CH}_2)_8 \begin{matrix} \text{CO-NH} \\ | \\ \text{CO-NH} \end{matrix}$; solche Verb. sind, wie andere hydroheterozykl. Verb., die keine oder nur einen Teil der möglichen Doppelbindungen der Ring-Atome besitzen, alizykl. Verb. (S. 357).

Heterozykl. Verb. mit fünf u. sechs Ringatomen u. mit mehreren Doppelbindungen der Ringatome, wie im Cyclopentadien- (S. 549) oder im Benzolring, sind nebst ihren Derivaten mit mehreren Atomringen, den isozykl. Verb. chemisch sehr ähnlich u. bilden die nachfolgend betrachtete Gruppe der heterozykl. Verb. im engeren Sinne.

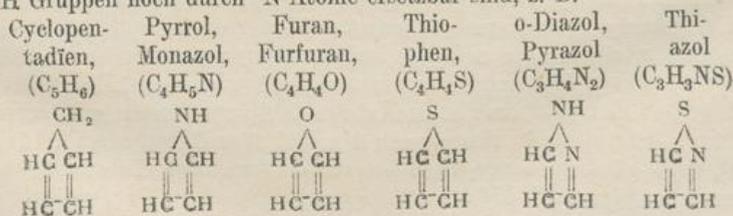
Im Gegensatz zu heterozykl. Verb. mit weniger oder mehr wie 5 u. 6 Atomen im Ringe lassen sich heterozykl. Verb. mit 5 u. 6 C-Atomen, analog den ihnen entspr. isozykl. Verb., nicht in einfacher Weise sprengen.

Von fünf- u. sechsgliedrigen Heteroverb. sind die mit N^- , S^- u. O^- Atomen im Ring die wichtigsten; kein Element aber vermag so viele u. so beständige Heteroverb. zu bilden, wie der Stickstoff.

Sechsgliedrige Heteroverb. mit N-Atomen im Ring können als Derivate des Cyclohexatriens, C_6H_6 (Benzols), gelten, in dem CH -Gruppen (Methylenylgruppen, S. 361) durch N -Atome ersetzt wurden; die Verb. mit einem O^- oder S^- Atom im Ring können als Derivate des Cyclohexadiens, C_6H_8 (Dihydrobenzols), gelten, in dem eine der beiden CH_2 -Gruppen durch ein O^- oder S^- Atom ersetzt ist, während die vorhandenen CH -Gruppen noch durch N -Atome ersetzbar sind usw., z. B.



Fünfgliedrige Heteroverb. können als Derivate des Cyclopentadiens, C_5H_6 , gelten, dessen CH_2 -Gruppe durch die NH -Gruppe oder durch ein O^- bzw. S^- Atom ersetzt wurde, während außerdem dessen CH -Gruppen noch durch N -Atome ersetzbar sind, z. B.

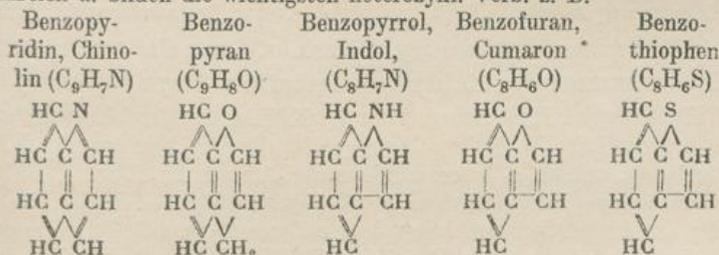


Pentfuran (Pyran) u. Penthiophen u. deren Derivate haben nur zwei Doppelbindungen in der Mol. u. verhalten sich daher wie alizykl. Benzol-derivate u. sind weniger beständig gegen chem. Angriffe wie Pyridin, während fünfgliedrige Heteroringe mit zwei Doppelbindungen sich wie isozykl. Ringe verhalten; andererseits sind Heteroverb. mit 5 u. 6 Ringatomen, wie die entspr. isozykl. Verb., beständiger wie solche mit mehr oder weniger Ringatomen. Verb. mit Metallheteroatomen (S. 572) werden S. 611 betrachtet.

Auch Verb. mit direkt oder durch C-Atome verketteten Atomringen, sind bekannt, z. B. Dipyridyl, $\text{NH}_4\text{C}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, Dichinoly, $\text{NH}_6\text{C}_9\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$, Pyridylpyrrol $\text{NH}_4\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$ (s. Nicotin S. 606), Furylmethyl-diazol, $\text{OH}_3\text{C}_4\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ (s. Pilocarpin S. 606).

Ferner kennt man Verb. mit kondens. Heteroatomringen u. mit verketteten kond. Atomringen, so einen kond. Pyrrol-Pyridinring in den Cocaalkaloiden, zwei kond. Pyridinringe, durch CH(OH) mit einem Chinolinring verkettet, in den Chinaalkaloiden (S. 606). Naphthyridin u. isomeres Copyrin bestehen aus zwei kond. Pyridinringen (S. 576).

Während diese kondens. Verb. nur in geringer Zahl bekannt sind, sind durch Kondens. von heterozykl. mit isozykl. Ringen entstehende Verb. zahlreich u. bilden die wichtigsten heterozykl. Verb. z. B.



Substitution. Addition. Isomerie.

Durch Substitution der H-Atome am Atomringe entstehen wie bei den isozykl. Verb. die versch. Derivate; wie bei isozykl. Verb. sind auch hier Alkohole u. Phenole, sowie deren Derivate, Halogen-, Sulfonsäure- u. Nitroverb., Derivate mit Metallatomen u. drei- u. höherwertigen Metalloiden (s. S. 611) bekannt; Diazo- u. Azoverb. kennt man nur vereinzelt, z. B. bei den Pyrrolen, Azolen, Pyridin, Chinolin.

Durch Addition am Atomring entstehen, indem sich, unter ganzer oder teilweiser Lös. der Doppelbindungen desselben, einwertige Atome oder Atomgruppen anlagern, aliheterozykl. Verb. (S. 494), welche wie die alizykl. Verb. mit Abnahme der Doppelbind. der Ringatome immer mehr aliph. Eigensch. annehmen; z. B. entsteht aus Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, das Hexahydropyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N(H}_6\text{)}$, welches durch Oxydation wieder Pyridin gibt.

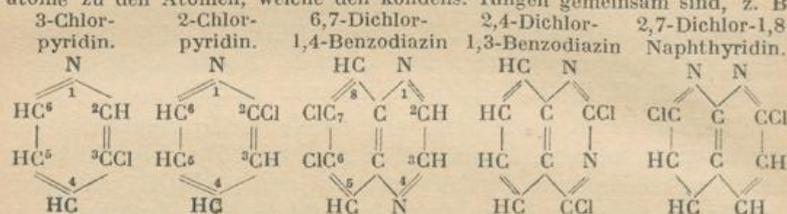
Ortsisomerien werden wie bei analogen Isomerien isozykl. Verb. durch die gegenseitige Stellung der Substituenten bedingt (S. 496) u. außerdem noch durch deren Stellung zu den Heteroatomen (Heteroisomerien), so daß schon Monoderivate Ortsisomere bilden (s. S. 576 Fig. 1 u. 2).

Ringisomerien (Heteroisomerien) treten auf bei Verb. mit zwei u.

mehr Heteroatomen durch deren versch. gegenseitige Stellung im Ring (s. unten in Figur 3 u. 4 die Ringe rechts).

Isomeren der aliph. Seitenketten entsprechen denen der analogen isozykl. Verb. u. werden wie diese bezeichnet (S. 501).

Isomeren bei kondens. Verb. treten wie bei kond. zykl. Verb. auf, wozu noch bei Verb. mit versch. Atomringen Ortsisomeren kommen können, die durch versch. Stellung der Substituenten an den versch. Atomringen entstehen, sowie Ringisomeren, bewirkt durch die versch. Stellung der Heteroatome zu den Atomen, welche den kondens. Ringen gemeinsam sind, z. B.



Alle diese Isomeren werden am klarsten wie vorstehend durch Numerierung der Ringatome in Uhrzeigerichtung, bei einem Heteroatom beginnend, bezeichnet; weitere Bezeichnungen s. S. 584 u. S. 595.

Isomeren bei Additionsprodukten kommen auch durch die versch. Stellung der noch vorhandenen Doppelbindungen zu stande u. werden wie die entspr. hydroisozykl. Verb. bezeichnet (s. ferner hydroheterozykl. Verb.).

Allgemeines über heterozykl. Verb. u. deren Benennung.

1. Benennung der Kohlenwasserstoffe u. ihrer Derivate.

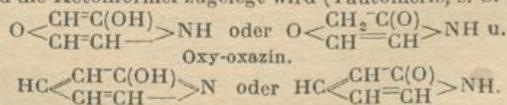
Heterozykl. K.W. haben, wie zykl. K.W., meist Trivialnamen, bzw. keine systematische Benennung; hingegen ist diese bei den azozykl. K.W. vorhanden (s. unten), d. h. bei K.W. mit N-Atomen im Ring.

Homologe K.W. entstehen durch Eintritt aliph. K.W.-Radikale u. werden dementspr. benannt, haben aber außerdem oft noch Trivialnamen, z. B. Methylpyridin oder Picolin $C_5H_4(CH_3)N$, Dimethylchinolin oder Cryptidin $C_9H_5(CH_3)_2N$.

Sechsgliedrige azozykl. K.W. enden, entspr. ihrem Charakter als Ringamine, auf -in u. heißen Azine, fünfgliedrige azozykl. K.W. enden auf -ol u. heißen Azole; nach der Zahl der vorhandenen N-Atome unterscheidet man Monazine (Pyridine), Diazine usw., bzw. Monazole (Pyrrole), Diazole usw., u. dementspr. heißen K.W. mit O- u. N-Atomen im Ring Oxazine, Dioxazine, Oxazole, Dioxazole, Dioxdiazole usw.

Verb. mit S- nebst N-Atomen im Ring heißen Thiazine, Thio-diazine, Thiazole, Thiodiazole usw.

Mit den Oxazinen, Oxazolen usw. sind nicht zu verwechseln die Oxy-azine, Oxyazole usw., d. h. die durch HO-Gruppen substit. heterozykl. K.W., welche sowohl als Phenole, als auch als Ketone reagieren, so daß ihnen bald die Enol-, bald die Ketonformel zugelegt wird (Tautomerie, s. S. 332), z. B.



Oxy-monazin (Oxypyridin, Pyridon).
Die -SH-Derivate heißen Mercaptazine, Mercaptazole usw., z. B. $C_4H_3(\text{SH})N_2$ Mercaptodiazin u. $C_4H_2(\text{SH})NS$ Meroapthiazol (s. S. 574).

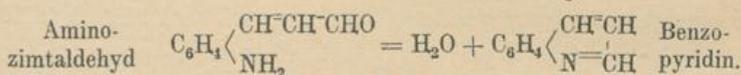
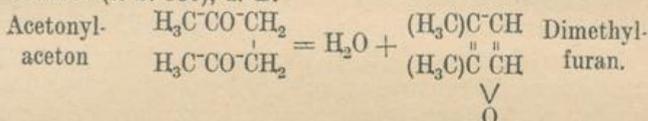
Heterozykl. K.W.-Radikale als Substituenten finden nur vereinzelt Anw. zur Benennung, da heterozykl. Verb. meist als Substitutionsderivate ihrer K.W., nach den bei den isozykl. Verb. angegebenen Regeln, benannt werden.

2. Allgemeines.

Die wichtigsten heterozykl. Verb. leiten sich ab von den vorerwähnten K.W., sowie von den entspr. kondens. K.W., namentlich von solchen mit Benzolringen (s. Figuren unten u. S. 578).

Derivate der heterozykl. einfachen u. kondens. K.W. werden, wegen ihrer geringeren Anzahl u. Bedeutung, nicht wie aliph. u. isozykl. Verb. in homologen Reihen, sondern gleich im Anschluß an die betr. K.W. besprochen.

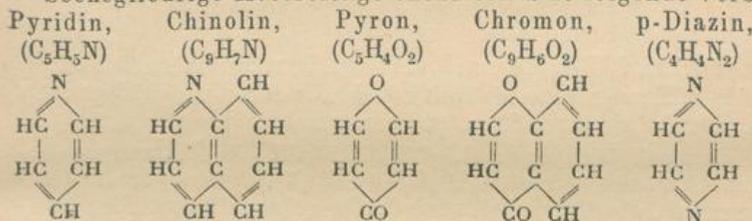
Zur Darst. gibt es nur wenige synth. Methoden von allgemeiner Anwendbarkeit; einfache heterozykl. Verb. werden namentlich durch Kondensation (S. 345) entspr. aliph. Verb. erhalten. Kondens. heterozykl. Verb. werden durch Kondens. einfacher, bzw. kondens. isozykl. Verb. mit aliph. Seitenkette erhalten (s. S. 580), z. B.



Nitro- u. Sulfonsäurederivate haben daher für die Synth. heterozykl. Verb. nicht die Bedeutung wie für die Synth. isozykl. Verb.

Viele Derivate werden direkt aus den heterozykl. K.W. gewonnen, welche sich im Steinkohlen- u. Holzteer vorfinden, namentlich aber im stinkenden Tieröl, d. h. in dem durch trockne Dest. der Knochen u. anderer tierischer Abfälle erhaltenen Teer.

Sechsgliedrige Heteroringe enthalten z. B. folgende Verb.:



Pyridin, C₅H₅N, Monazin u. dessen Homologe finden sich im Steinkohlen- u. namentlich im Knochensteer, als bas., charakt. riechende Flüss. von den Eigensch. der tert. Amine, entspr. ihrem trisubstit. N-Atom.

Pyridinderivate sind versch. Pflanzenbasen (Alkaloide), z. B. Coniin im Schierling, Piperin in den Pfefferkörnern, Arecolin in den Areca-(Betel-)nüssen; einen kond. Pyridinphenanthrenfuranring haben die wichtigsten Pflanzenbasen des Opiums, das Morphin, Codein, Thebain.

Chinolin, C₉H₇N, Benzopyridin, u. dessen Homologe, sind Begleiter des Pyridins u. bilden bas., charakt. riechende Flüss.

Chinolinderivate sind die Basen Chinin in der Chinarinde, Brucin

u. Strychnin in den Krähenaugensamen, ferner versch. synth. Farbstoffe (Chinolinfarben) u. Arzneimittel, z. B. Atophan u. Chinosol.

Isochinolinderivate sind Papaverin u. Narcotin im *Opium.

Pyron, $C_5H_4O_2$, das synth. erhaltene Keton des hypothet. Pentfurans (Pyrans, C_5H_6O , S. 574), ist eine arom., schwachbas. Flüss.

Benzopyron, $C_9H_6O_2$ (Chromon), synth. erhalten, bildet geruchl. Krist. (Struktur S. 577), ist die Stammverb. der Flavon- u. Xanthonfarben.

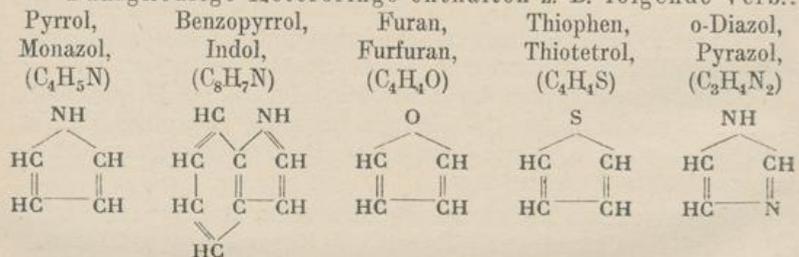
Phenylbenzopyron, $C_9H_5(C_6H_5)O_2$, (Flavon) u. Dibenzopyron, $C_{13}H_8O_2$ (Xanthon, aus drei kond. Ringen bestehend), sind die Stammstoffe der meisten gelben Pflanzenfarbstoffe; ein isomeres Phenylbenzopyron ist die Stammverb. der Anthocyanidine, welche als Glykoside (Anthocyane) die meisten blauen, violetten u. roten Beeren- u. Blütenfarben bilden.

Diazine, $C_5H_4N_2$, sind Bestandteile vieler Nucleinsäuren, welche die Phosphornucleoproteide genannten Eiweißstoffe aufbauen,

Hexahydrodiazin, $C_5H_4N_2(H)_6$, ist der Arzneistoff Piperazin; ein kondens. Diazindiazolring mit drei Ketongruppen bildet die Harnsäure.

Dibenzodiazine, $C_{12}H_8N_2$ (Struktur S. 595), ferner Tribenzodiazine, sowie Dibenzooxazine u. Dibenzothiazine, d. h. kondens. Verb. aus zwei oder drei Benzolringen u. einem entspr. Azinring, sind die Stammverb. vieler synth. erhaltener blauer oder violetter Farbstoffe (S. 598).

Fünfgliedrige Heteroringe enthalten z. B. folgende Verb.:



Pyrrrol, C_4H_5N , **Monazol**, u. dessen Homologe finden sich im Steinkohlen- u. Knochentee u. als Spaltlinge der Eiweißstoffe; sie bilden schwachbas., charakt. riechende Flüss. (s. Benzopyrrrol).

Dimethyläthylpyrrrol, $C_4H_2(C_2H_5)(CH_3)_2N$ (Hämopyrrrol), u. Trimethyläthylpyrrrol, $C_4H(C_2H_5)(CH_3)_3N$ (Phyllopyrrrol), sind die Stammverb. des Chlorophyllfarbstoffs der grünen Pflanzen, der Blut- u. Gallenfarbstoffe, der normalen Harn- u. Kotfarbstoffe.

Pyrrrolpyridinringe bilden die Stammverb. der Alkaloide Atropin in der Tollkirsche, Hyoscyamin im Bilsenkraut, Cocain in den Kokablättern, Nicotin in den Tabakblättern.

Benzopyrrrol, C_8H_7N , **Indol**, begleitet das Pyrrrol, bildet unangenehm riech., schwachbas. Krist.; es ist der Stammstoff des Farbstoffs Indigo, $C_{16}H_{10}O_2N_2$, der aus zwei verketteten Benzopyrrrolringen besteht, die zwei Ketongruppen enthalten. Methylindol, $C_8H_8(CH_3)N$, Skatol, wie Indol ein Spaltling der Eiweißstoffe, bedingt den Geruch des Menschenkots.

Indolaminopropionsäure, $C_8H_6(CH_2-CH-NH_2-COOH)N$, Trypto-

phan, u. Tetrahydropyrrolcarbonsäure, $C_4H_4(COOH)(H_4)N$, Prolin, sind Bausteine fast aller Eiweißstoffe u. daher Spaltlinge derselben.

o-Diazol, $C_3H_4N_2$, Pyrazol, bildet das Dihydropyrazol, $C_3H_6N_2$, dessen Keton, das Pyrazolon, $C_3H_4ON_2$, die Stammverb. wertvoller Arzneistoffe ist, z. B. des Antipyrins, Pyramidons u. Salipyrins.

Furan, C_4H_4O , nebst Methylfuran im Fichtenholztee, ist eine neutrale, schwachriech. Flüss.; sein Aldehydderivat Furool, $C_4H_3(CHO)O$, entsteht aus allen Pflanzenstoffen, welche Pentosen oder Pentosane enthalten, bei der Dest. mit verd. H_2SO_4 . Ein Furanring verkettet mit einem Diazolring, bildet die Stammsubstanz der Pflanzenbasen Pilocarpin u. Jaborin in den Jaborandiblättern (S. 606).

Benzofuran, C_8H_6O (Cumaron), analog dem Benzopyrrolkonstituiert, findet sich nebst seinen Homologen im Steinkohlenteer, ist eine neutrale Flüss., die mit anorg. Säuren harzartige Massen (Kunstharze) gibt.

Thiophen, C_4H_4S , im Steinkohlenteer u. daher im Benzol, hat mit diesem chem. u. physik. die größte Ähnlichkeit.

Bildung u. Zersetzung heterozykl. Verb.

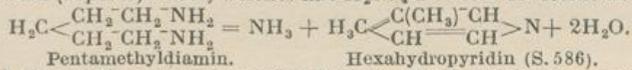
1. Bildung heterozykl. Verb. aus aliph. u. isozykl. Verb.

Während sich nur wenige isozykl. Verb. aus aliph. Verb. gewinnen lassen, ist dies bei den heterozykl. Verb. leicht u. daher ihre Darst. aus aliph. Verb., z. B. durch innere Kondensation, bzw. die Darst. kond. heterozykl. Verb. aus isozykl. Verb. mit aliph. Seitenkette, viel gebraucht.

Hierzu dienen namentlich Ketone u. deren Derivate (Ketonsäuren, Hydrazone usw.), auch finden namentl. isozykl. Amine nebst Aldehyden Anw.

a. Bildung von heterozykl. Verb. mit sechs Ringatomen.

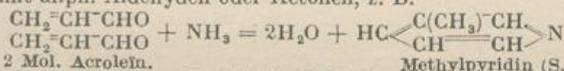
Pyridin, C_5H_5N , entsteht aus Pentamethylendiamin, das erhitzt Hexahydropyridin (Piperin) bildet, welches mit H_2SO_4 die sechs H-Atome abspaltet:



Pentamethylendiamin.

Hexahydropyridin (S. 586).

Alkylpyridine entstehen beim Erhitzen beim Erhitzen aliph. Aldehydammoniate für sich, oder mit aliph. Aldehyden oder Ketonen, z. B.

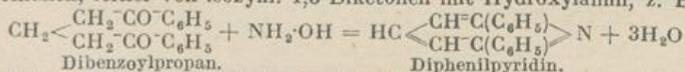


2 Mol. Acrolein.

Methylpyridin (S. 586).

Auf dieser Reaktion beruht die Bild. der Pyridin homologen bei der trocknen Dest. der Knochen usw., indem deren Fett Acrolein abspaltet, das mit dem aus dem Eiweiß entstehenden NH_3 reagiert (S. 585).

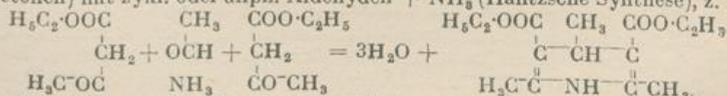
Arylpyridine entstehen beim Erhitzen von isozykl. mit aliph. Aldehydammoniaten, ferner von isozykl. 1,5-Diketonen mit Hydroxylamin, z. B.



Dibenzoylpropan.

Diphenylpyridin.

Wichtig ist ihre Darst. aus zykl. oder aliph. β -Ketonsäureestern (bzw. aus Diketonen) mit zykl. oder aliph. Aldehyden + NH_3 (Hantzsche Synthese), z. B.

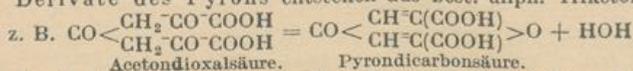


Aus den so entstehenden dihydrierten Alkylpyridincarbonsäureestern werden durch Oxydation die beiden H-Atome abgespalten, dann die Ester mit Alkalilauge in Alkalisalze übergeführt u. aus diesen durch Dest. mit CaO die COO -Gruppen abgespalten (S. 540,4).

Pyron, $C_5H_4O_2$, **Diazine**, $C_4H_4N_2$, **Triazine**, $C_3H_3N_3$ usw., werden am einfachsten aus ihren Carbonsäuren durch COO-Abspaltung gewonnen.

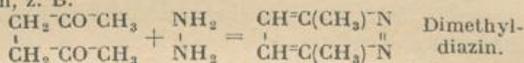
Man führt isozykl. Verb. mit aliph. Seitenketten durch H_2O -Abspaltung in kondens. heterozykl. Verb. über (Beispiele s. S. 581), die oxydiert heterozykl. einringige Carbonsäuren liefern (s. S. 583).

Derivate des Pyrons entstehen aus best. aliph. Triketonderivaten,

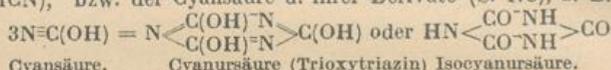


Acetondioxalsäure. Pyrondicarbonsäure.

Derivate des o-Diazins (Pyridazins) entstehen aus 1,4-Diketonen mit Hydrazin, z. B.

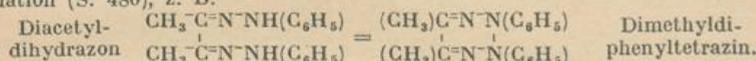


Derivate des s-Triazins entstehen durch Polymerisation der Blausäure (HCN), bzw. der Cyansäure u. ihrer Derivate (S. 475), z. B.



Cyansäure. Cyanursäure (Trioxotriazin) Isocyanursäure.

Derivate des v-Tetrazins entstehen aus Dihydrazonen durch Oxydation (S. 480), z. B.



b. Bildung von heterozykl. Verb. mit fünf Ringatomen.

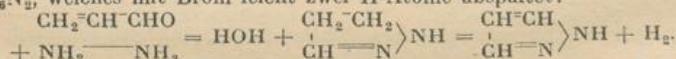
Pyrrrol, C_4H_5N , **Thiophen**, C_4H_4S , **Furan**, C_4H_4O lassen sich aus Zuckersäure u. isomerer Schleimsäure, $C_4H_4(\text{OH})_4(\text{COOH})_2$, Pyrrrol u. Thiophen auch aus Bernsteinsäure, $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, darstellen (Prozeß S. 589).

Acetylen bildet beim Erhitzen mit NH_3 Pyrrrol: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3 = \text{C}_4\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2$, mit Metallsulfiden Thiophen: $2\text{C}_2\text{H}_2 + \text{S} = \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$.

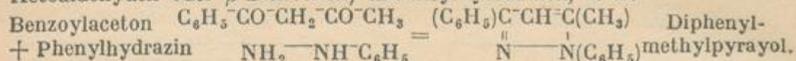
Derivate des Pyrrrols, Thiophens u. Furans werden aus aliph. γ -Diketonen erhalten (Prozeß S. 589).

m-Diazol, $C_3H_4N_2$ (Glyoxalin) entsteht durch Einw. von NH_3 auf Glyoxal + Formaldehyd: $\text{NH}_3 + \text{H}^{\text{CHO}} + \text{NH}_3 = 3\text{HOH} + \begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$.

o-Diazol (Pyrazol) entsteht aus Acrolein mit Hydrazin über Pyrazolin, $C_3H_5N_2$, welches mit Brom leicht zwei H-Atome abspaltet:

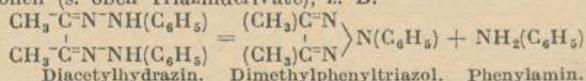


Derivate des o-Diazols entstehen aus β -Ketonensäureestern (bzw. aus Ketoaldehyden oder β -Diketonen) mit Arylhydrazinen, z. B.



o-Triazol, $C_3H_3N_3$ entsteht aus $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_3\text{H}$ (Azoimid).

Derivate des v-Triazols, $C_2H_3N_3$, entstehen beim Erhitzen von Dihydrazonen (s. oben Triazinderivate), z. B.



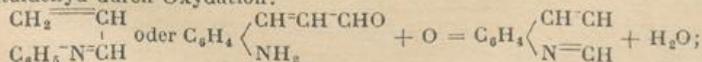
Diacetylhydrazin. Dimethylphenyltriazol. Phenylamin.

Tetrazol, CH_2N_4 entsteht aus $\text{N}_3\text{H} + \text{HCN}$ (Blausäure).

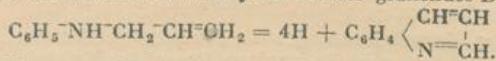
c. Bild. von kondens. heterozykl. Verb.

Dieselben entstehen aus o-Substitutionsderivaten des Benzols, Naphthalins usw. durch Kondens. unter Abspaltung von Atomgruppen, z. B.

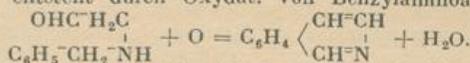
Benzopyridin, C_8H_7N , Chinolin, entsteht aus Acroleinanilin oder Aminozimtaldehyd durch Oxydation:



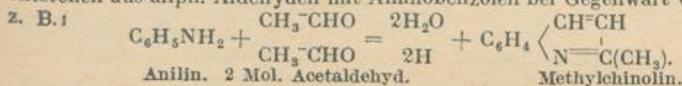
ferner entsteht es durch Leiten von Allylanilin über glühendes Bleioxyd:



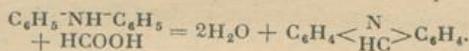
Isochinolin entsteht durch Oxydat. von Benzylaminoacetaldehyd:



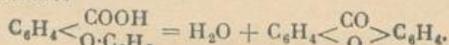
Alkylierte Chinoline, mit den Alkylen im Benzol- oder Pyridinring, entstehen aus aliph. Aldehyden mit Aminobenzolen bei Gegenwart von H_2SO_4 ;



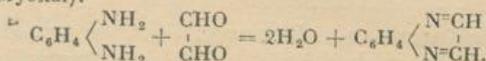
Dibenzopyridin, $C_{12}H_8N$, Acridin, entsteht aus Diphenylamin + Ameisensäure:



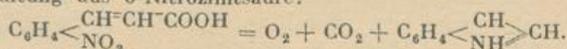
Dibenzo- γ -pyron, $C_9H_6O_2$, Xanthon, entsteht durch H_2O -Abspaltung aus Phenylsalicylsäure:



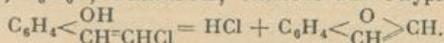
Benzodiazin, $C_8H_8N_2$, Chinoxalin, entsteht aus Phenylendiamin mit Dialdehyd (Glyoxal):



Benzopyrrol, C_8H_7N , Indol, entsteht aus Aminophenylchloräthylen (Prozeß analog der Benzofurandarst.), ferner durch Reduktion u. folgende COO-Abspaltung aus o-Nitrozimtsäure:

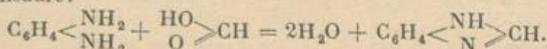


Benzofuran, C_8H_6O , Cumaron, entsteht aus Oxyphenylchloräthylen:

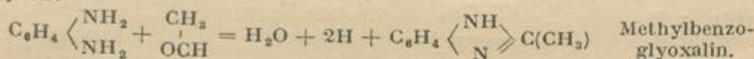


Benzothiophen, C_8H_6S , entsteht aus Thiophenylchloräthylen (Prozeß analog. d. Benzofurandarst.).

Benzodiazol, $C_7H_6N_2$, Benzoglyoxalin, entsteht aus o-Phenylendiamin mit Ameisensäure:



Derivate der Benzodiazole entstehen aus Aryldiaminen mit Aldehyden:

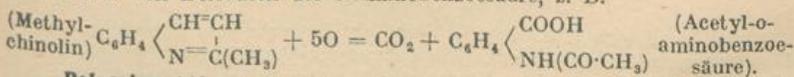


2. Zerlegung heterozykl. Verb. in isozykl., bzw. aliph. Verb.

Diese erfolgt schwierig, außer bei Additionsprodukten u. Verb. mit mehr oder weniger als 5 u. 6 Atomen im Ringe; Ringe mit N-Atomen sind gegen Aufspaltung meist beständiger wie Benzolringe (s. S. 583 u. 585).

Pyridine geben reduziert (z. B. beim Erhitzen mit HJ) Paraffine, z. B. Pyridin, C_5H_5N , gibt Pentan, C_5H_{12} , oxydiert Pyridincarbonsäuren (S. 585).

Chinoline geben oxydiert, unter Sprengung des Benzolrings, Pyridindicarbonsäuren (S. 596); in py-Alkylchinolinen wird der Pyridinring gesprengt unter Bild. von Derivaten der o-Aminobenzoesäure, z. B.



Polyazine, Alkylpolyazine geben reduziert oft Aminoparaffine, oxydiert Polyazincarbonensäuren; Benzopolyazine geben oxydiert, unter Sprengung

des Benzolrings, Polyazindicarbonsäuren, welche wie auch Pyridindicarbonsäuren, oft zu Derivaten aliph. Säuren reduzierbar sind.

Pyrrol- u. Furanderivate geben stark oxydiert Fumar- u. Maleinsäurederivate, z. B. gibt Furan die Fumarsäure, Pyrrol das Maleinimid (S. 583 u. 590).

Polyazole sind gegen Oxydation meist sehr beständig; Alkylderiv. geben oxydiert Polyazolcarbonsäuren, Benzopolyazole liefern Polyazoldicarbonsäuren durch Sprengung des Benzolringes (S. 581 u. 583).

Einteilung.

Man teilt die heterozykl. Verb. nach Anzahl u. Art der ringbildenden Atome ein (S. 573) u. dementspr. werden zuerst die Verb. mit sechsatomigen Ringen u. dann die mit fünfatomigen Ringen betrachtet.

Diese beiden Gruppen werden nach der Art der Heteroatome in Untergruppen eingeteilt u. in diesen die mono- u. dann die di- usw.-heteroatomigen Verb. besprochen; hierauf folgen die Verb. mit kondensierten Atomringen.

Die Derivate werden im Anschluß an die betr. K.W. betrachtet.

Die Additionsverb. (S. 494) werden den entspr. Derivaten ange-reiht, nur zwei große Gruppen derselben, die stickstoffhaltigen, bas. Alkaloide, sowie die stickstoffhaltigen Eiweißstoffe, deren Konstit. zum Teil noch nicht genau bekannt ist, werden gesondert betrachtet.

Eine scharfe Trennung aller heterozykl. Verb. von den isozykl. u. aliph. Verb. ist undurchführbar, da sich viele zwanglos in Anschluß an ihre aliph. u. zykl. Stammverb. betrachten lassen u. aus diesen sowohl gewonnen, als auch wieder in sie rückverwandelt werden können; es sind dies solche Verb. welche nur noch einzelne oder keine Ringatome mehr in doppelter Bindung enthalten u. daher zu den alizykl. Verb. gehören.

Von diesen Verb. wurden bereits bei den aliph. Verb. besprochen die Anhydride vieler Alkohole, Säuren u. deren Derivate, nämlich

Manche Salze z. B. Bleimalonat,	$\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Pb}$,	Lactone, z. B. Butyrolacton	$\text{O} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CO}\text{CH}_2 \end{matrix}$,
Alkylenoxyde, z. B. Aethylenoxyd,	$\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$,	Anhydride mehr- bas. Säuren, z. B.	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{O}$,
Imine, z. B. Tri- methylenimin,	$\text{HN} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$,	Polyamine, z. B. Tetramethylen-diamin,	$\text{HN} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{NH}$
Imide, z. B. Succinimid,	$\text{HN} \begin{matrix} \text{CO}\text{CH}_2 \\ \text{CO}\text{CH}_2 \end{matrix}$,	Ureide, z. B. Alloxan,	$\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}\text{CO} \\ \text{NH}\text{CO} \end{matrix} \text{CO}$
Betaine, z. B.	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO}\text{O} \end{matrix}$,	Harnsäure,	$\begin{matrix} \text{HN}\text{CO}\text{C}\text{NH} \\ \text{OC}\text{NH}\text{C}\text{NH} \end{matrix} \text{CO}$

Bei den isozykl. Verb. wurden ebenfalls viele betrachtet, z. B.

Phthal- imid, C_6H_4	$\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NH}$,	Äthylen- brenzkatechin, C_6H_4	$\begin{matrix} \text{O}\text{CH}_2 \\ \text{O}\text{CH}_2 \end{matrix}$,	Chinon- diimin, C_6H_4	$\begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix}$
Cum- arin, C_6H_4	$\begin{matrix} \text{O}\text{CO} \\ \text{CH}\text{CH} \end{matrix}$,	Sacch- arin, C_6H_4	$\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NH}$,	Diphen- ylenoxyd, C_6H_4	$\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$

Heterozykl. Kohlenwasserstoffe.

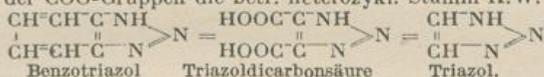
Während sich alle isozykl. Verb. als Derivate des Benzols u. seiner Homologen betrachten lassen, sind heterozykl. Verb. Derivate versch. K.W., nämlich des Cyclohexatriens (Benzols) C_6H_6 , des Cyclohexadiens C_6H_8 u. des Cyclopentadiens, C_5H_8 (s. S. 549).

Indem in den heterozykl. K.W. die H-Atome durch Alkyle ersetzt werden, leiten sich von ihnen die entspr. homologen Reihen ab.

Wie die einfachen isozykl. Verb. bilden auch die einfachen heterozykl. Verb. verkettete oder kondens. Verb., jedoch selten miteinander, sondern namentlich mit Benzolverb.

Bei der Oxydation entstehen aus den Homologen, analog wie aus den entspr. Benzol-K.W., je nach der Anzahl der aliph. Seitenketten, die entspr. Carbonsäuren, z. B. aus Methylpyridin, $C_5H_4(CH_3)N$ oder Äthylpyridin, $C_5H_4(CH_2CH_3)N$, die Pyridinmonocarbonsäure, $C_5H_4(COOH)N$, aus Dimethylpyridin, $C_5H_3(CH_3)_2N$ oder Diäthylpyridin, $C_5H_3(CH_2CH_3)_2N$, die Pyridindicarbonsäuren, $C_5H_3(COOH)_2N$, usw. (S. 503).

Bei kond. Verb. wird der Benzolring leichter oxydiert wie der Heteroring u. es entstehen heterozykl. Dicarbonsäuren; aus diesen werden durch Abspaltung der COO-Gruppen die betr. heterozykl. Stamm-K.W. erhalten:



Durch Lös. von Doppelbindungen können hydroheterozykl. Verb. u. dementspr. auch Ringalkohole u. Ringketone entstehen (S. 549).

Manche heterozykl. Stamm-K.W. sind nur in ihren Derivaten (Alkylverb., kondens. Verb. mit Benzol usw.) bekannt, z. B. Pyran, C_5H_6O , Penthiofphen, C_5H_6S , die Triazine, $C_3H_3N_3$, usw.

Azozykl. K.W. sind als sek. oder tert. Amine Basen u. verbinden sich daher mit Säuren, bzw. Alkylhaliden, durch direkte Addition zu den Ammoniumsalzen entspr. Verb., z. B. $C_5H_5N \cdot HCl$ Pyridiniumchlorid.

Mit Zunahme der N-Atome im Ring nimmt der bas. Charakter ab.

Darst.: Dieselbe erfolgt fast nur aus entspr. aliph. Verb. oder isozykl. Verb. mit aliph. Seitenketten wie S. 579 besprochen.

Vork. S. 577 u. 589, *Eigensch., Isomerien* s. S. 584 u. S. 588, Amino- u. Diazoderivate s. S. 611, Hydroverb. s. S. 604, Säurederivate s. unten

Heterozykl. Kohlenwasserstoffe mit Halogenatomen oder mit anorg. Säureradikalen als Substituenten.

Halogen-, Sulfonsäure-, Nitroderivate bilden sich bei direkter Einw. von Halogenen, H_2SO_4 , HNO_3 auf heterozykl. Verb. meist nicht so glatt, wie auf isozykl. Verb., da erstere oft gegen Halogene u. Säuren beständiger sind, bzw. durch Säuren Spaltung oder (bei Pyrrolen u. Furanen) Verharzung eintritt; diese Derivate finden daher nur selten Anw. zu Synthesen.

In den Halogenderivaten sind ferner die Halogenatome ebenso schwer austauschbar, wie in isozykl. Verb.

Nitro- u. Sulfonsäureverb. des Pyrons u. Penthiofphens sind unbekannt; aliph. Seitenketten verhalten sich gegen Halogene usw. wie bei isozykl. Verb.

Die erwähnten Derivate lassen sich aber, wie die entspr. aliph. Derivate, indirekt erhalten (s. unten) u. ebenso die Derivate mit anderen Säureradikalen, z. B. Nitrosodiazol, $C_5H_3(NO)N_2$, Arsenosothiophen, $C_4H_3(AsO)S$, Thiophenarsinsäure, $(HO)_2^-\text{AsO}^-\text{C}_4H_3S$, (S. 593), Benzodiazolarsinsäure, $N_2H_5C_7^-\text{AsO}^-(OH)_2$ (S. 599).

In ihren kondens. Verb. zeigen Heteroringe das vorerwähnte Verhalten, während in etwa vorhandenen Benzolringen die H-Atome leicht durch Halogene, NO_2 , usw. substituierbar sind, u. diese Derivate daher, ebenso wie die entspr. isozykl. Verb. zu Synth. Anw. finden.

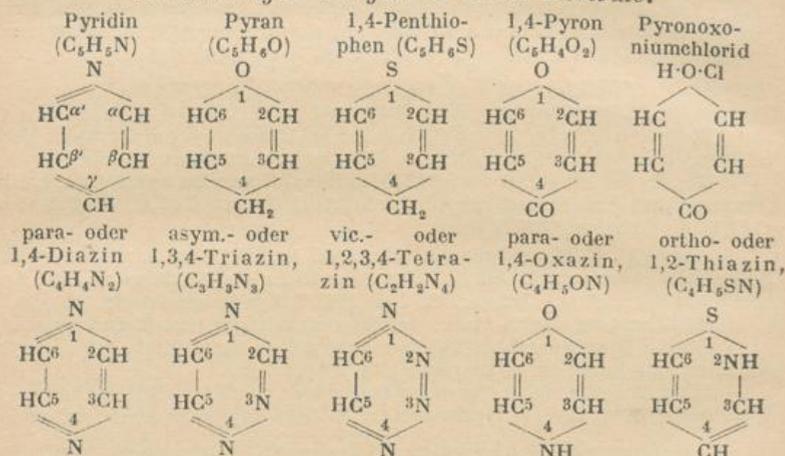
Halogenderivate entstehen meist durch direkte Einw. der Halogene; die Halogenatome sind oft, wie bei zykl. Derivaten, schwer austauschbar. Tetraiodopyrrol, C_4J_4NH , aus in Alkalilauge gelöstem Pyrrol durch Jod gefällt, ist ein gelbes geruchloses Pulver, das als Jodol med. Anw. findet.

Sulfonsäurederivate entstehen nur zum Teil durch direkte Einw. von konz. H_2SO_4 , z. B. Pyridinsulfonsäure, $C_5H_4(SO_3H)N$, Thiophendisulfonsäure, $C_4H_2(SO_3H)_2S$, Diazolsulfonsäure, $C_3H_2(SO_3H)N_2H$.

Manche wurden indirekt erhalten, z. B. Tetrazolsulfonsäure, $C(SO_3H)N_4H$ durch Oxydation von Tetrazolmercaptan, CN_4HSH .

Nitroderivate entstehen vereinzelt u. meist nicht leicht durch direkte Einw. von konz. HNO_3 , z. B. Nitropyridin, $C_5H_4(NO_2)N$, Dinitrothiophen, $C_4H_2(NO_2)_2S$, Nitrodiazol, $C_3H_3(NO_2)N_2$; andere werden indirekt erhalten, z. B. Nitropyrrrol, $C_4H_4(NO_2)N$ aus Pyrrol mit Äthylnitrat.

Heterozykl. Kohlenwasserstoffe mit sechsatomigen Ringen u. deren Derivate.



Benennung als Azine, Diazine, Oxazine usw. s. S. 576.

Eigensch. Pyridin u. seine Homologen sind widerlich riech. flüss. Basen; Pyran ist als Ringketon (Pyron) u. in dessen Derivaten bekannt, Penthiophen nur in seinen Alkylderivaten u. mit Benzol kondensiert; diese Derivate sind neutrale Krist.; Polyazine, bilden (außer flüss. o-Diazin) Krist., von denen die der Tetrazine rot oder gelb sind; fast alle riechen narkotisch oder pyridinartig; sie sind zum Teil nur in ihren Derivaten bekannt. S. ferner S. 583.

Isomerien wurden S. 575 betrachtet; Ringisomerien (Heteroisomerien) bezeichnet man am eindeutigsten, indem man die Ringatome numeriert (s. die Figuren oben); Ortsisomerien werden ebenfalls mit Zahlen bezeichnet (s. die Figuren oben), aber verwirrend werden oft griech. Buchstaben nur zur Bezeichnung der noch vorhandenen C-Atome des Rings angewendet, so daß der Bezeichnung $\alpha, \beta, \gamma, \alpha', \beta'$, die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6 entsprechen (s. Fig. 1 u. 2).

Auch die Bezeichnung o-, m-, p-, sym- usw. (S. 497) findet sowohl für Ring- als auch für Ortsisomerien Anw.; n- u. μ -Isomerien S. 588.

Dementspr. heißt z. B. 2-Methyl-1,4-diazin auch o-Methyl-p-diazin (s. Fig. 6), 2,6-Dimethyl-1,4-Pyron auch α, α' -Dimethyl- γ -Pyron (s. Fig. 4), 2-Methyl-1,3,4-Triazin auch μ -Methyl-asym. Triazin (s. Fig. 7, μ s. S. 588).

Monosubstit. gibt beim Pyridin (s. Fig. 1, oben) schon drei Ortsisomere, je nach der Substit. am C-Atom 2, 3 oder 4 (bzw. am C-Atom α, β, γ).

Disubstit. gibt sechs Isomere (s. Figur 1), nämlich 2,6-($\alpha\alpha'$ -), 2,3-($\alpha\beta$ -), 2,4-($\alpha\gamma$ -), 2,5-($\alpha\beta'$ -), 3,4-($\beta\gamma$ -), 3,5-($\beta\beta'$ -), sind die Disubstituenten ungleich, so sind schon zehn Isomere möglich.

Durch Eintritt versch. Alkyle entstehen weitere Isomerien, z. B. sind isomer die Verb. $C_5H_4(C_2H_5)N$ u. $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)N$ u. $C_6H_2(CH_3)_3N$.

Piperidin, $C_5H_{10}NH$ oder $H_2C < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > NH$, Hexahydropyridin, Pentylenimin, Darst. s. Pyridin, Synthese S. 579, a, eine Stammverb. der Koka- u. Solanumalkaloide (S. 609), wird aus dem Alkaloide Piperin abgespalten, riecht pfefferartig, siedet bei 106° (s. S. 605).

Propylpiperidin, $C_8H_{15}(C_3H_7)NH$ (Darst. S. 529), entsteht auch durch nasz. H aus Allylpyridin, $C_8H_{13}(C_3H_7)N$, läßt sich in eine links- u. eine rechtsdrehende Modif. spalten; letztere ist das Alkaloide Coniin des Schierlings.

Eucaïn B, $C_8H_9(CH_3)_3 \cdot (O \cdot OC \cdot C_6H_5)NH \cdot HCl$, Trimethylbenzoxypiperidinum hydrochloricum, ist lösl. in Wg., schwerl. in W., bei 268° schm.; die verd. Lös. wird durch $HgCl_2$ nicht gefällt (Unterschied von Cocain).

Euphthalmin, $C_8H_9(CH_3)_3 \cdot (O \cdot OC \cdot CH \cdot OH \cdot C_6H_5)N(CH_3) \cdot HCl$, das Hydrochlorid des Phenylglykolsäureesters des n-Methyl-trimethyloxypiperidins (n- S. 588), schmilzt bei 183° , findet med. Anw.

Alkaloide mit kondensierten Hydropyridinpyrrolkernen sind die Koka- u. Solanumbasen, mit Hydropyridinkernen sind das Coniin (s. oben), Piperin, Trigonellin, die Arekanuß- u. Granatrindenbasen.

2. Pyran, Penthiofen und deren Derivate.

Pyran, C_5H_6O , Pentfuran (Struktur S. 584) u. dessen Derivate sind unbekannt, außer seinem Ringketon **Pyron**, $C_5H_4O_2$ u. dessen Derivate; Pyronstruktur haben auch die aliph. Lactone u. Glutarsäureanhydride (S. 422).

Pyrone, $C_5H_4O_2$. 1,2-Pyron, Cumalin, ist neutral, siedet bei 209° , riecht nach Waldmeister, entsteht durch Erhitzen von Cumalinsäure (s. unten).

1,4- oder γ -Pyron, Pyrokoman, ist neutral, geruchlos, schmilzt bei 32° , entsteht durch Erhitzen von Chelidonsäure (s. unten).

Mit NH_3 erwärmt tauschen sie u. ihre Derivate den Ringsauerstoff gegen die NH -Gruppe aus u. bilden so Pyridinketone (Pyridone, S. 585); z. B. $O < \begin{matrix} CH \cdot CH \\ CH \cdot CH \end{matrix} > CO + NH_3 = H_2O + HN < \begin{matrix} CH \cdot CH \\ CH \cdot CH \end{matrix} > CO$, 1,4-Pyridon.

1,4-Pyron u. Alkylpyrone addieren, trotz ihrer neutralen Reaktion, Säuren u. bilden so Salze, in denen der Ringsauerstoff vierwertig auftritt (s. Fig. 5, S. 584), also Oxoniumsalze sind u. Pyrilium- oder Pyronoxoniumsalze heißen.

Thiopyrone, C_5H_4OS , enthalten statt der CO-Gruppe eine CS-Gruppe, entstehen aus Pyronen durch Dest. mit P_2S_5 , sind gelbe Krist. u. bilden Thiopyroniumsalze (Sulfoniumsalze, S. 400, 2).

Phenylpyron, $C_5H_3(C_6H_5)O_2$, bildet die Derivate Podophyllotoxin, $C_{15}H_{14}O_6$, u. Podophyllinsäure, $C_{15}H_{17}O_7$, beide im Harz Podophyllin.

Pyronphenole, $C_5H_3(OH)O_2$, Oxypyron, fälschlich Pyromekonsäuren genannt, aus Mekonsäuren darstellbar (s. unten), bilden Krist.; ein Methyl-oxypyron findet sich in den Nadelhölzern u. im Malz.

Pyronalkohole, $C_5H_3(CH_2OH)O_2$, u. Aldehyde sind unbekannt, hingegen **Pyroncarbonsäuren**, $C_5H_3(COOH)O_2$, z. B. Komansäure, aus Chelidonsäure (s. unten) entstehend u. Cumalinsäure, beide aus Äpfelsäure abspaltbar.

Chelidonsäure, $C_8H_2(COOH)_2O_2$, im Schöllkraut, bei 220° schm., gibt erhitzt Komansäure u. dann γ -Pyron; Mekonsäure, $C_5H(OH)(COOH)_2O_2$, an Morphin gebunden im Opium enthalten, gibt mit W. erhitzt Komansäure, $C_5H_2(OH)(COOH)O_2$, u. diese gibt erhitzt $C_5H_3(OH)O_2$ (β -Oxypyron).

Penthiofen, C_5H_4S (d. h. Thiophen mit 5 C-Atomen, Struktur S. 584) ist nur in einigen Derivaten, z. B. als Methylpenthiofen, bekannt, welche sich wie Thiophenverb. verhalten, ferner kondensiert mit Benzol. Der Penthiofenring bildet sich schwerer u. zerfällt leichter wie der Thiophenring.

3. Polyazine u. deren Derivate.

Diazine, $C_4H_4N_2$ (Struktur S. 584, Darst. S. 580) gibt es drei Isomere. o-Diazin (1,2-Diazin, Pyridazin, Oiazin), siedet bei 208° , riecht pyridinartig, ist neutral, bildet aber mit anorg. Säuren leichtl. Salze.

m-Diazin (1,3-Diazin, Pyrimidin, Miazin), neutral, schm. bei 22°. p-Diazin (1,4-Diazin, Pyrazin, Aldin, Piazin), schmilzt bei 55°. riecht heliotropartig, ist basisch; Alkyl-p-Diazine finden sich im Fuselöl, entstehen durch Einw. von NH_3 auf Glykose; Diazine usw. geben mit nasz. H Di-, Tetra-, Hexadiazine usw. (s. unten).

Hexahydro-p-diazin, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ (Struktur S. 478, Darst. S. 604), Diäthylen-diamin, Piperazin, aus Äthylenbromid mit Äthyldiamin erhalten, bildet wasserlösl., bas. Krist., bei 104° schm., welche viel Harnsäure lösen u. nebst dem weinsauren Dimethylpiperazin (Lycetol) als Gichtmittel dienen.

Spermin, sich als Böttchersche oder Schreinersche Krist., aus eingetrockneten Sperma abscheidend, ist anscheinend Piperazinphosphat.

2,6-Dioxy-m-diazin $\text{HC} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$ oder $\text{HC} \begin{array}{l} \text{N}=\text{C}(\text{OH}) \\ \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \end{array} \text{N}$, auch als Acrylsäureureid (Uracil) betrachtet (S. 438), schmilzt bei 335°.

Methyluracil, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{O}_2\text{N}_2$, Thymin u. Iminouracil, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}(\text{NH})_2$, Cytosin, bilden bas. Krist. u. sind Bausteine der Nucleinsäuren.

Die Ureide Barbitur- u. Dialursäure, Uramil u. Alloxan, lassen sich auch als Derivate des 2,6-Dioxy-p-Diazins betrachten (S. 437).

Nucleinsäuren, Nucleotide, bilden gebunden an Eiweiß die Phosphornucleoproteide (die Eiweißstoffe der Zellkerne); ihre Mol. enthält eine Phosphorsäureverb., bestehend aus Pentosen u. einer oder mehreren Purinbasen (Adenin, Guanin, Uracil), bzw. Pyrimidinbasen (Thymin u. Cytosin, s. oben).

Sie entstehen durch gelinde Hydrolyse (Enzyme, Säuren, Alkalilauge) aus den Phosphornucleoproteiden, wobei zuerst Nucleinsäuren, die mehrere Basen enthalten (Tetranucleotide), z. B. Thymo-, Hefe-, Triticonucleinsäure, abgespalten werden, die dann weiter in nur eine Base enthaltende Mononucleotide zerfallen u. nach diesen Basen als Adenyl- (Adenosin-), Guanyl- (Guanosin-), Uracil- (Uridin-), Cytosil- (Cytidin-) u. Thyminsäure unterschieden werden; so entsteht z. B. aus der Thymonucleinsäure ($\text{C}_{43}\text{H}_{57}\text{O}_{30}\text{N}_{15}$) PO_4 die Thyminsäure ($\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_{26}\text{N}_6$) PO_4 .

Durch Einw. best. Enzyme (s. Nucleasen) werden Mononucleotide weitergespalten u. zwar zuerst in phosphorsäurefreie Zuckerverb. (also Glykoside), die Nucleoside, welche als Adenosin, Guanosin (Vernin), Inosin usw. unterschieden werden, u. dann in die entspr. Purin- u. Pyrimidinbasen.

Nucleinsäuren sind weiße, amorphe Pulver, lösl. in Alkalilauge oder heißem W. die Biuret- u. Millonsche Reaktion gebend (S. 280); sie fällen Eiweiß aus sauren Lös. Nucleinsaures Natrium u. Silber (Sophol), nucleinsaures Eisen (Ferratogen u. Triferrin), nuclein-arsenigsäures Eisen (Nucleogen), Thyminsäure (Soluro), nucleins. Wismut als Parabismut finden med. Anw.

Triazine, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ (Struktur S. 584, Darst. S. 508) sind drei möglich.

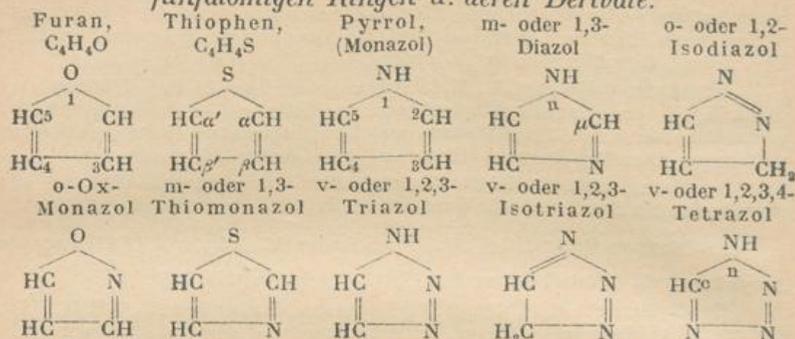
Sym. oder 1,3,5-Triazin (Kyanidin), asym. oder 1,2,4-Triazin u. v- oder 1,2,3-Triazin, von denen aber nur Derivate bekannt sind, z. B. Triphenyltriazin, $\text{C}_9(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3$ (Kyaphenin); Aminotriazin-sulfonsaures Natrium (Glucin) ist hundertmal süßer wie Zucker.

Tricyanwasserstoff, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ (S. 470) u. die Cyanurverb. (S. 475) haben Triazinstruktur.

Tetrazine, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$ (Struktur S. 584, Darst. S. 508) sind drei Isomere möglich; vom o- oder 1,2,3,4-Tetrazin sind nur Derivate bekannt, asym. oder 1,3,4,5-Tetrazin ist nebst seinen Derivaten noch unbekannt, sym. oder 1,2,4,5-Tetrazin bildet purpurrote Krist.

Aryl- u. Alkylderivate des v-Dihydotetrazins heißen Osotetrazine; sie sind neutrale, rote Krist. u. entstehen durch Oxydation aus Osazonen (Dihydrazonen, S. 456, daher ihr Name); sie gehen mit Säuren in entspr. Triazole (Osotriazole, S. 594) über.

*Heterozykl. Kohlenwasserstoffe mit
fünfatomigen Ringen u. deren Derivate.*

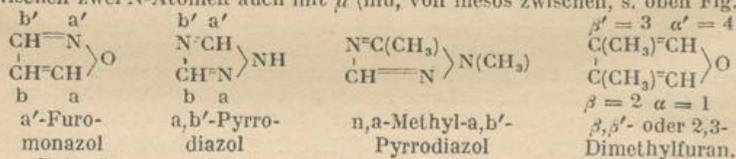


Benennung. Die N-Atome enthaltenden Verb. heißen Monazole, Diazole usw. (S. 576), die N-Atome enthaltenden Thiophene heißen Thiomonazole, Thiodiazole usw., die N-Atome enthaltenden Furane heißen Furomonazole, Furodiazole usw. oder Oxmonazole, Oxidiazole usw. u. dementspr. auch die Pyrrole selbst Pyromonazole, Pyrrodiazole usw.

Furan, Thiophen u. Pyrrol enthalten die Tetroldgruppe C_4H_4 , welche mit "O", "S" oder "NH" einen Ring bildet; dementspr. können sie Oxytetrold, Thiotetrold, Iminotetrold genannt werden.

Isomeren. Ring- oder Heteroisomeren bezeichnet man, wie bei sechsgliedrigen Heteroringen mit Zahlen (s. oben Fig. 1 u. 3) oder mit o-, m-, p-, sym.- usw. (S. 584); Ringsomere treten bei Diazolen zwei auf (1,2 u. 1,3), bei Triazolen vier (1,2,3 u. 1,2,5 u. 1,3,4), bei Tetrazolen zwei (1,2,3,4 u. 1,2,3,5), wozu noch die bis jetzt unbekanntenen Isazole kommen (Fig. 5 u. 9), welche durch Verschiebung der beiden Doppelbindungen entstehen könnten.

Ortsisomeren bezeichnet man, wie bei sechsgliedrigen Heteroringen, durch Zahlen oder griech. Buchstaben (s. unten Fig. 4); manchmal wird Substitution am N-Atom durch n-, am C-Atom durch c- bezeichnet (z. B. bei Triazol- u. Tetrazolderivaten, s. oben Fig. 10), Substit. an einem C-Atom, zwischen zwei N-Atomen auch mit μ (μ ü, von mesos zwischen, s. oben Fig. 4).



Beim Furan u. Thiophen sind zwei isomere Monoderivate möglich (ein 2- oder α u. ein 3- oder β -Derivat, beim Pyrrol bereits drei, z. B. vom Methylpyrrol, C₄H₄(CH₃)N, das 1- oder n-, das 2- oder α -, das 3- oder β -Derivat.

Biderivate sind beim Furan u. Thiophen je drei, beim Pyrrol bereits fünf Isomeren möglich u. bei versch. Substit. noch mehr.

Seitenkettenisomeren entsprechen denen der zykl. Verb. (s. S. 503).

N-Derivate des Pyrrols, Furans u. Thiophens, die entstehen, wenn in ihnen $\text{CH}=\text{C}$ Gruppen durch $\text{N}=\text{C}$ Atome substituiert werden, benennt man auch als Pyrazole, Furazole, Thiazole (s. oben) u. die so entstehenden Ringsomeren bezeichnet man (analog der Bezeichnung der Ortsisomeren mit $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$, s. oben Fig. 4) mit den lat. Buchstaben a, a', b, b' (s. oben Fig. 1 u. 2) oder analog mit Zahlen (s. oben Fig. 3).

Eigensch. Furan, Thiophen sind neutral. Pyrrol ist schwachbasisch; sie zeigen in ihren Eigensch. u. Darst. unter sich u. unter ihren Derivaten große Ähnlichkeit. Sie sind flüss., riechen nach Benzol, bzw. Chloroform, sind kaum lösl. in W., leichtl. in Wg. oder Ä. Siehe ferner S. 583.

Mit der Zunahme der $\text{N}=\text{C}$ Atome nehmen Azole immer mehr den Charakter

von Säuren an. Pyrrol u. Thiophen, sowie deren Derivate färben sich mit Isatin + H₂SO₄ blauviolett; Pyrroldämpfe färben mit HCl benetztes Fichtenholz rot (pyrrhos feuerrot), Furoidämpfe grün, anorg. Säuren verwandeln Pyrrol in ein amorphes, braunes Pulver (Pyrrolrot), Furan in ein amorphes, weißes Pulver (S. 583), u. ebenso verhalten sich die entspr. Derivate.

Oxydiert geben sie Carbonsäuren, z. B. C₄H(CH₃)₂(C₂H₅)NH die Pyrroltricarbonsäure, C₄H(COOH)₃NH, bzw. Fumar- od. Maleinsäure oder deren Derivate.

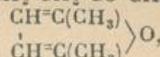
Polyazole bilden schwachbas. Krist., bei Tetrazolen auch von Säurecharakter, gegen Oxydation meist beständig (S. 582).

Nasz. H führt in heterohydrozykl. Verb. über, von denen sich Ringalkohole u. Ringketone ableiten (z. B. Pyrrolidole u. Pyrrolidone).

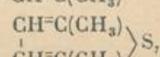
Auch prim. Alkohole u. deren Aldehyde, sowie Carbonsäuren sind bekannt (s. Furan), ferner Phenole (z. B. Oxyazole, nicht zu verwechseln mit Oxazolen S. 576), wobei, wie bei den Oxyazinen, oft nicht zu entscheiden ist, ob Phenol- oder Ketonstruktur vorliegt (Tautomerie S. 332).

Darst. Dieselbe wurde bereits S. 580 besprochen. Wichtig sind nachfolgende gemeinsame Darst. für Pyrrol, Furan, Thiophen oder deren Derivate,

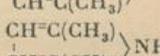
1. Aliph. γ -Diketone, z. B. Acetylaceton, CH₃-CO-CH₂-CH₂-CO-CH₃, geben durch H₂O-Abspaltung Dimethylfuran,



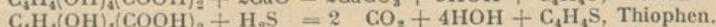
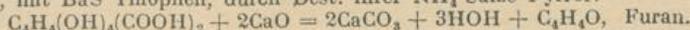
(z. B. durch Dest. mit Acetylchlorid)



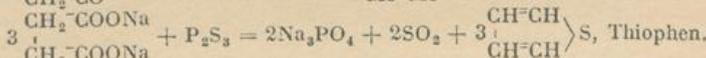
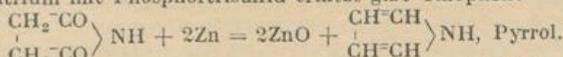
durch Dest. mit P₂S₅ Dimethylthiophen,



2. Aliph. Schleim- oder isomere Zuckersäure geben durch Dest. mit CaO Furan, mit BaS Thiophen, durch Dest. ihrer NH₄-Salze Pyrrol:



3. Bernstein säureimid mit Zinkstaub geglüht gibt Pyrrol, bernstein-saures Natrium mit Phosphortrisulfid erhitzt gibt Thiophen:



4. Homologe entstehen aus den entspr. Halogenderivaten mit Halogenalkylen u. Natrium (S. 583) oder aus heterozykl. K.W. mit Halogenalkylen u. AlCl₃ (S. 504₂).

1. Monazol (Pyrrol) und dessen Derivate.

Indem im Pyrrol die H-Atome an einem C-Atom oder am N-Atom durch Alkyle vertreten werden, erhält man die isomeren Homologen des Pyrrols, z. B. Homopyrrol, C₄H₅(CH₃)NH, u. Methylpyrrol, C₄H₄N(CH₃), welche sich neben Pyrrol im Tieröle finden u. samt diesem Pyrrolbasen heißen. Am N-Atom substit. Pyrrole (n-Pyrrole) lagern erhitzt das H-Atom am benachbarten C-Atom um, geben also α -Pyrrole, z. B. C₆H₄⁼N(CH₃) = C₆H₃(CH₃)⁼NH.

Pyrrol, C₄H₅N, oder C₄H₄⁼NH (S. 508) Monazol, im Steinkohlenteer u. Knochenleeröle (S. 354), entsteht bei der trocknen Dest. der Eiweißstoffe.

Es bildet einen Bestandteil der Eiweißmol. u. ist die Stammsubstanz des Chlorophylls, der Gallen- u. Blutfarbstoffe, sowie versch. Alkaloide (s. S. 606).

Es läßt sich durch zahlreiche Synthesen aus aliph. u. alizykl. Verb. erhalten (s. oben u. S. 586) u. siedet bei 131°; Pyrrolkalium gibt mit Chloroform Chlorpyridin: C₄H₄NK + CHCl₃ = C₅H₄NCl + KCl + HCl; Eigensch. S. 588.

Hydropyrrole, Nasz. H führt das schwachbas. Pyrrol über in Dihydropyrrol C₄H₇N, Pyrrolin, bei 91° sied., u. dann in Tetrahydropyrrol, C₄H₉N, Pyrrolidin, bei 86° sied.; letzteres entsteht auch durch Abspaltung

von NH_3 aus dem Putrescin (S. 478), u. findet sich neben Methylpyrrolidin in den Tabak- u. Mohrrübenblättern u. im Pfeffer; alle Hydropyrrole u. deren Derivate haben die stark bas. Eigensch. der sekund. aliph. Amine.

Pyrrolcarbonsäuren, $\text{C}_4\text{H}_7(\text{COOH})\text{NH}$, durch Oxydation der entspr. Alkylpyrrole darstellbar (S. 583), geben mit nasz. H die Pyrrolin- u. Pyrrolidincarbonsäuren; α -Pyrrolidincarbonsäure $\text{C}_4\text{H}_7(\text{COOH})\text{NH}$, Prolin, u. Oxyprolin sind Spaltlinge der Eiweißstoffe.

Alkaloide mit Pyrrolkernen sind Hygrin, Cuskygrin, Cytisin usw. (S. 606).

2. Methyläthylpyrrole u. deren Derivate.

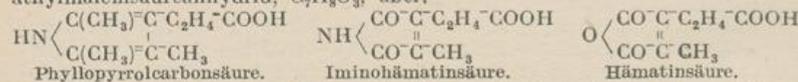
Hämopyrrol, $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$, Dimethyläthylpyrrol u. isomeres Kryptopyrrol, beide flüssig, u.

Phyllopyrrol, $\text{C}_4(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$, Trimethyläthylpyrrol, Krist., alle mit Kotgeruch, entstehen nebst anderen Alkylpyrrolen durch Reduktion aus Hämato- u. Phylloporphyrin, bzw. aus Ätioporphyrin, den Abbauprodukten des Chlorophylls u. der Blutfarbstoffe. Verhalten bei der Oxydation s. S. 589,

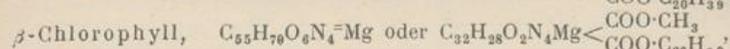
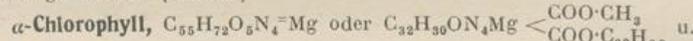
Hämopyrrolcarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, Phonopyrrolcarbonsäure (phonos vergossenes Blut), eine Dimethylpyrrolpropionsäure (s. unten), u. isomere Isohämopyrrolcarbonsäure, ferner

Phyllopyrrolcarbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, eine Trimethylpyrrolpropionsäure (s. unten), sind farblose, krist. Zwischenprodukte der Reduktion der Blutfarbstoffe, letztere Säure auch der Gallen- u. Harnfarbstoffe.

Iminohämaminsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, Biliverdinsäure, bei 114° schm., ein Diketoderivat des Pyrrolins (s. unten) u. Hämaminsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ (s. unten), bei 97° schm., sind Oxydationsprodukte der Blut- u. Gallenfarbstoffe, bzw. des Hämats, der Hämato- u. Phyllopyrrolcarbonsäuren; erstere geht durch COO-Abspaltung in Methyläthylmaleinimid $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, letztere in Methyläthylmaleinsäureanhydrid, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$, über.



Ätioporphyrin, $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_4$, entsteht aus Phylloporphyrin, dem Abbauprodukt des Chlorophylls (s. unten), u. aus Hämatorporphyrin, dem Abbauprodukt der Blutfarbstoffe (S. 591), ist also die gemeinsame Stammverb. des Chlorophylls u. der Blutfarbstoffe u. bildet ein braunes, kristallin. Pulver; durch Reduktion ist es spaltbar in 2 Mol. Hämopyrrol u. 2 Mol. Phyllopyrrol, woraus folgt, daß es vier durch C-Atome verkettete Pyrrolringe enthält (s. oben).



bilden gemengt das Chlorophyll (Blattgrün) der grünen Pflanzenteile, begleitet vom gelben Xanthophyll u. Caroten (S. 558), u. finden sich auch in grünen tierischen Teilen, z. B. in der Froshhaut.

Beide Chlorophylle sind neutrale, dunkle, amorphe, weiche Massen, grün lösl. in Wg., Ä., fetten Ölen, u. haben ein charakt. Absorptionsspektrum.

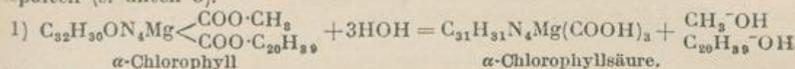
Eisenverb. finden als Chlorosan (Chlorophyllan) med. Anw.

Bei längerer Einw. von Wg. auf grüne Pflanzenteile erhält man krist. Chlorophyll, welches entsteht, indem durch Wirkung des Enzyms Chlorophyllase die Phetylgruppe $\text{C}_{20}\text{H}_{39}$ durch die Äthylgruppe des Wg. ersetzt wird.

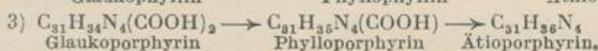
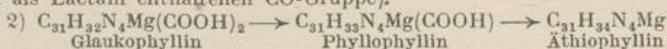
Beide Chlorophylle sind Ester der α - u. β -Chlorophyllsäure u. enthalten das Mg an ein N-Atom gebunden; das Magnesium der Chlorophyllmol. dürfte bei den synth. Vorgängen in den Pflanzenzellen eine ähnliche Rolle spielen, wie bei der Grignardschen Synthese (S. 349).

Durch Basen werden sie verseift (s. unten 1) unter Abspaltung von Methylalkohol, CH_3OH , u. Phytolalkohol, $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{OH}$ (S. 488); bei längerer

Einw. von Basen geben die Chlorophyllsäuren (auch Chlorophylline genannt) nacheinander ihre COO-Gruppen ab u. es entstehen die ebenfalls gefärbten Phylline (s. unten 2), aus denen Säuren die Mg-freien Porphyrine abspalten (s. unten 3).



(Die dritte COO-Gruppe der Chlorophyllsäure entsteht aus einer im Chlorophyll als Lactam enthaltenen CO-Gruppe).



Phylloporphyrin gibt oxydiert die Pyrrolderivate Hämatinsäure u. Methyläthylmaleimid (S. 590), reduziert ein Gemenge von Alkylpyrrolen (S. 590), durch COO-Abspaltung gibt es Ätioporphyrin, welches vier Pyrrolringe enthält (S. 590).

Blutfarbstoffe. Die Farbe des normalen Bluts bewirken die Blutfarbstoffe Hämoglobin u. dessen Verb. mit 1 Mol. O, das Oxyhämoglobin, welche lockere Verb. des Eiweißstoffes Globin (S. 616) mit etwa 4 Proz. des roten Farbstoffes Haemochromogen sind (s. unten).

Dieser Farbstoff wird bei Luftzutritt rasch zu Hämatin oxydiert, so daß man bei der gew. Darst. dieses, u. bei Anw. von HCl zu seiner Abspaltung aus den Hämoglobinen, die HCl-Verb. des Hämatins, das Hämin erhält, welche wie Hämochromogen ein Fe-Atom gebunden an Stickstoffatome enthalten; die Blutfarbstoffe u. ihre gefärbten Spalt- u. Abbauprodukte haben charakt. Absorptionsspektren (Blutnachweis, s. auch Benzidin u. Hämin).

Hämochromogen u. dessen Abkömmlinge lassen sich wie die Chlorophyllsäuren zu versch. Pyrrolderivaten abbauen (s. unten) u. schließlich auch zu Ätioporphyrin, $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_4$, enthalten also wie Chlorophyll vier Pyrrolringe.

Chemisch nahe stehen den Blutfarbstoffen die Farbstoffe der Galle u. des Harns (s. unten) u. die der Vogeleierschalen, das blaue Oocyanin, das rötliche Oorhodin, das grüne Oochlorin u. das gelbe Ooxanthin.

Haemochromogen, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_4\text{Fe}$, ist das Spaltprodukt der Haemoglobine durch Alkalilauge bei O-Abschluß (s. oben); es enthält ein Ferroatom u. bildet dunkelrote Krist., lösl. in verd. Basen u. Säuren, in saurer Lös. leicht Fe abspaltend u. in Hämatoporphyrin übergehend (s. oben).

Hämatin, $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}\text{-OH}$ oder $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_4\text{Fe}$, entsteht durch Oxydation des Hämochromogens an der Luft: $2\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_4\text{Fe} + 2\text{O} = 2\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$; es enthält zwei COO-Gruppen sowie ein Ferriatom mit einer HO-Gruppe u. bildet ein blauschwarzes, mikrokristallin. Pulver, lösl. in verd. Basen u. angesäuertem Wg., reduziert Hämochromogen bildend; oxydiert liefert es zwei Mol. Iminohämatinsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, u. zwei Mol. Hämatinsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$, enthält also vier Pyrrolringe (S. 590).

Hämin, $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}\text{-Cl}$, Hämatinchlorid, entsteht aus Blutfarbstoff, bzw. aus Hämin, durch HCl unter best. Bedingungen; reduziert gibt es Mesohämin, $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}\text{-Cl}$ u. dann Mesoporphyrin, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4$; es dient zum Nachweis kleinster Blutmengen:

Man zieht die betr. Gegenstände mit wenig W. aus, läßt den Auszug auf dem Objektglas verdunsten u. erwärmt mit einer Spur Kochsalz u. Eisessig; nach dem Erkalten sieht man unter dem Mikroskope charakt., trikline, im durchfallenden Lichte rotbraune Krist. von Hämin (Teichmannsche Krist.).

Hämatoporphyrin, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4$, das eisenfreie Produkt des Hämochromogens u. Hämatins bei Einw. von H_2SO_5 , entsteht auch aus Hämin durch $\text{HBr} + \text{Eisessig}$: $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}\text{-Cl} + 3\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4 + \text{HCl} + \text{FeBr}_3$; es ist eine Dioxydicarbonsäure, bildet violette Krist., lösl. in Wg., verd. Basen u. Säuren; es gibt reduziert Hämo-porphyrin, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4$, bei

energischer Reduktion ein Gemenge von bas. Alkylpyrrolen, sowie Isohämö-, Hämö- u. Phyllo-pyrrolcarbonsäure (S. 590); oxydiert gibt es Hämatinsäure u. Iminohämatinsäure, also ebenfalls Pyrrolderivate, auch läßt es sich (analog dem Phylloporphyrin, aber nur indirekt) in Ätioporphyrin, $C_{31}H_{36}N_4$, überführen, enthält also vier Pyrrolringe (S. 590).

Harn- oder Uroporphyrin, $C_{40}H_{36}O_6N_4$, sowie Kot- oder Koproporphyrin, $C_{36}H_{30}O_6N_4$, sind ebenfalls Pyrrolderivate.

Gallenfarbstoffe sind Bilirubin, $C_{33}H_{36}O_6N_4$, u. Biliverdin, $C_{33}H_{36}O_6N_4$, das auch durch Oxydation von Bilirubin entsteht.

Sie bilden gelbbraune Krist., sind schwache Säuren, unl. in W., lösl. in Wg. oder Alkalilauge u. haben kein Absorptionsspektrum; nasz. H verwandelt beide über Mesobilirubin, $C_{33}H_{40}O_6N_4$, in den Leukoharnfarbstoff Urobilinogen, $C_{33}H_{44}O_6N_4$, energisch reduziert geben sie Bilirubinsäure, $C_{17}H_{24}O_3N_2$ u. dann Alkylpyrrole, oxydiert geben sie Hämatinsäuren; Gallenfarbstoffe sind also Pyrrolderivate wie die Blutfarbstoffe.

In den Gallensteinen kommen angeblich ferner noch die wenig gekannten Farbstoffe Bilifuscin, -prasin, -humin, -cyanin vor.

Alle Gallenfarbstoffe geben die Gmelinsche Reaktion: Schichtet man die zu prüfende Flüss. auf etwas salpetrige Säure, so entsteht an der Trennungsschicht gelbrote (Choletelin), darüber rote, violette, blaue (Bilicyanin) u. zu oberst grüne Färbung (Biliverdin).

Harn- u. Kotfarbstoffe, stehen den Gallenfarbstoffen chem. nahe.

Urochrom, amorph. braun u. Uroerythrin, amorph, rosa, die Rotfärbung der Harnsedimente bedingend, sind wenig bekannte Harnfarbstoffe.

Urobilin, $C_{33}H_{40}O_7N_4$ (Hydrobilirubin, Sterkolin), der Farbstoff des Kotes u. der Kuhmilch ist amorph, braun, es entsteht aus dem farblosen Urobilinogen des Harns bei Luftzutritt, wodurch dieser gelber wird, u. findet sich in größerer Menge im Harn u. in Geweben bei Gelbsucht; im Kot der Säuglinge u. Kranker kommt auch Bilirubin vor; es löst sich fluoreszierend u. hat ein charakt. Absorptionsspektrum.

Urobilinogen, $C_{33}H_{44}O_6N_4$ (Hemibilirubin, Mesobilirubinogen), der Leukofarbstoff des Harns, entsteht auch durch nasz. H aus Bilirubin u. Biliverdin (s. oben), bildet farblose Prismen; seine Lös. färbt sich mit in HCl gelöstem p-Dimethylaminobenzaldehyd rot (Ehrlichs Reagens zum Nachweis im Harn).

3. Furan und dessen Derivate.

Furan, C_4H_4O , Furfuran (Struktur S. 588, Darst. S. 589, Eigensch. S. 588) findet sich im Holzteer u. entsteht bei der Dest. von Zucker mit CaO; es ist eine neutrale, im W. unl., bei 32° sied., eigentümlich riechende Flüss., mit HCl befeuchtete Fichtenspäne grün färbend.

Alkylfurane, z. B. Methylfuran, $C_4H_3(CH_3)O$, haben die gleichen Eigensch. u. werden aus γ -Diketonen erhalten (S. 589, 1).

Furanalkohol, $C_4H_3(CH_2OH)O$, in den Röslprodukten des Kaffees, aus Furanaldehyd darstellbar (s. Aldehyd S. 519, 3), siedet bei 171°.

Furanaldehyd, $C_4H_3(CHO)O$, Furof, Furfurof, Fukusol, ein sekund. Spaltling der Eiweißstoffe, findet sich im Bier, Branntwein, Fuselöl, äth. Nelkenöl u. entsteht durch Dest. von Kleie (Furfur), Sectangen, Pentosen, Pentosanen, Glykosiden usw., mit verd. H_2SO_4 (Nachweis von Pentosen); z. B. (Pentose) $C_5H_{10}O_5 = 3H_2O + C_4H_3O_2$ (Furof).

Er riecht charakt. (Ursache des Geruchs von frischem Brot), siedet bei 162°, bräunt sich an der Luft u. wird mit Anilin + HCl rot; weitere Eigensch. s. S. 519. Anw. zur Erkennung von Margarine s. Sesamöl S. 447).

Oxymethylfurof, $C_4H_3(CHO)(CH_2OH)O$, Furofcarbinol, entsteht aus Hexosen durch Dest. mit verd. H_2SO_4 ; z. B. $C_6H_{12}O_6 = 3H_2O + C_4H_3O_3$; er gibt mit Resorcin + HCl erwärmt dunkelrote Fällung (Erk. von Kunsthonig, bei dessen Darst. aus Rohrzucker stets Furofcarbinol entsteht).

Tetrahydrofuran, C_4H_8O , bildet ein Dimethyldiketon, das Fulgid, $C_6H_4O_3$, welches das innere Anhydrid der unbek. Dimethylenbernsteinsäure

oder Fulgensäure, $\text{HOOC}\cdot\text{C}(\text{CH}_2)\cdot\text{C}(\text{CH}_2)\cdot\text{COOH}$, ist; Alkylfulgide sind farblose, Arylfulgide gefärbte, glänzende (fulgere) Krist.

Glukal, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, ein Hydrofuranderivat, ist ein Reduktionsprodukt der Glukose, das mit H_2O Desoxyglukose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, bildet (S. 458).

Brenzschleimsäure, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{COOH})\text{O}$, Furancarbonsäure, durch Oxydation des Furols, sowie bei der trocknen Dest. der Schleimsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$, entstehend, bildet bei 134° schmelz. Kristalle.

Alkaloide mit einem durch CH_2 verketteten Furan- u. Diazolkern sind Pilocarpin, Pilocarpidin, Jaborin in den Jaborandiblättern (S. 406).

4. Thiophen und dessen Derivate.

Thiophen, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ (Struktur S. 588, Darst. S. 589, Eigensch. S. 588), nebst Methylthiophen (Thiotolen) u. Dimethylthiophen (Thioxen), im Ichthyolteer (S. 353), in geringer Menge im Steinkohlenteer (S. 504), daher im Rohbenzol u. daraus durch Ausschütteln mit konz. H_2SO_4 als Thiophensulfonsäure isolierbar (S. 584). Tetraphenylthiophen heißt Thionessal.

Es ist neutral, unl. in W., riecht benzolartig, siedet bei 84° .

Oxythiophene, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{OH})\text{S}$, Thiophenphenole, sind nur als Alkyl-derivate bekannt. Aminothiophene, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{S}$ usw., Thiophenine, sind diazotierbar (S. 569). Tetraphenylthiophen heißt Thionessal.

Thiophencarbonsäure, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{COOH})\text{S}$, entsteht durch Oxydation des Thiophenalkohols, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{CH}_2\text{-OH})\text{S}$ u. ist als α - u. β -Verb. bekannt, die Krist. bilden u. durch Oxydation der entspr. Alkylthiophene entstehen.

5. Polyazole u. deren Derivate.

Diazole, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$, sind vier Isomere möglich, nämlich 1,2- u. 1,3-Diazol, sowie unbekanntes 1,2- u. 1,3-Isodiazol (s. Fig. 5, S. 588).

1,3-Diazol (Struktur S. 588, Darst. S. 580), Glyoxalin, m-Diazol, Imidazol, Pyrro-b-monozol, ist starkbas., fischartig riechend, bei 92° schm.

1,2-Diazol (Struktur S. 588, Darst. S. 580), Pyrazol, o-Diazol, Pyrro-a-monozol, ist schwachbas., bei 70° schm., pyridinartig riechend.

Histidin, $\text{C}_6\text{H}_7(\text{CH}_2\text{-CH-NH}_2\text{-COOH})\text{N}_2$, Glyoxalinaminopropionsäure, Imidazylalanin, ein Spaltling aller Eiweißstoffe, außer den Protaminen, bildet mit den Eiweißspaltlingen Arginin (S. 436) u. Lysin (S. 411) die Gruppe der Hexonbasen; es schmilzt bei 253° , geht bei der Fäulnis unter Austritt von CO_2 über in Imidazyläthylamin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)\text{N}_2$, über; dieses bildet einen Bestandteil des Mutterkorns (*Secale cornutum) u. findet med. Anw. als Histamin, gemengt mit Oxypenyläthylamin als Tenosin.

Alanylhistidin, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$, findet sich als Carnosin (Ignotin) im Muskelsaft u. Fleischextrakt; isomere Triphenylglyoxaline sind das giftige Lophin, u. das ungiftige Amarin (S. 410).

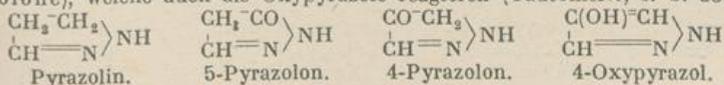
Alkaloide mit verkettetem Hydrofuranring u. Diazolring s. Furan.

Hydrodiazole entstehen durch Einw. von nasz. H auf Diazole.

Dihydro-1,3-diazole heißen Glyoxalidine; Methylglyoxalidin findet als Lysidin med. Anw.; Eigensch. der Hydrodiazole S. 604.

Tetrahydrodiazole sind die Stammverb. der Ureide u. Purine (S. 437).

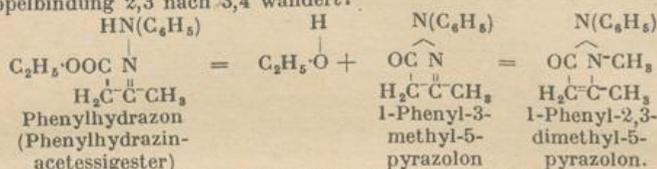
Dihydro-1,2-diazole heißen Pyrazoline, Tetrahydro-1,2-diazole heißen Pyrazolidine; durch Ersatz von zwei H-Atomen in den Pyrazolinen durch ein O-Atom entstehen die beiden isomeren Pyrazolinketone (Pyrazolone), welche auch als Oxy-pyrazole reagieren (Tautomerie, s. S. 332).



Jodmethylphenylpyrazolon findet als Mydrol Anw. als Mydriatikum, Dinitrophenylmethylpyrazolon (Picrolonsäure) fällt viele Alkaloide; auch Pyrazolonazofarbstoffe, z. B. gelbes Tartrazin, finden Anw.

Phenyldimethylpyrazolon, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, *Pyrazolonum phenyldimethylicum, Antipyrin, Analgesinum, Phenazon, wird aus Phenyldimethylpyrazolon mit Acetessigester u. nachfolgender Methylierung erhalten:

Acetessigester, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COO-C}_2\text{H}_5$, gibt als Ketonderivat mit Phenylhydrazin, $\text{H}_2\text{N-NH(C}_6\text{H}_5)$ unter H_2O -Abspaltung dessen Phenylhydrazon, das sich unter Abspaltung von Äthylalkohol sofort zu 1-Phenyl-3-Methyl-5-pyrazolon umlagert; dieses gibt mit Methyljodid das 1-Phenyl-2,3-methyl-5-pyrazolon, wobei, um die Anlagerung von CH_3 am N-Atom zu ermöglichen, die Doppelbindung 2,3 nach 3,4 wandert:



Antipyrin ist ein in W. u. Wg. leichtlös., bitteres, kristallin. Pulver, bei 112° schm.; seine wäss. Lös., sowie die seiner Derivate wird durch Ferrichloridlös. rot, durch rauchende HNO_3 grün gefärbt (Nitrosoantipyrinbild.).

Med. Anw. finden auch Antipyrinsalicylat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH-COOH})$ als Salipyrinum, *Pyrazolonum phenyldimethylieum salicylicum, der Acetylsalicylsäureester als Acetopyrin (Acopyrin), der Mandelsäureester als Tussol, der Methyläthylglykolsäureester als Astrolin, dann Toly-pyrin, das statt $\text{N(C}_6\text{H}_5)$ die Gruppe $\text{N(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$ enthält, Migränin, ein Gemenge von Antipyrin u. Coffeincitrat, Paraplejayrin, eine Verb. von Antipyrin mit Toluolsulfamid, Ferropyrin eine Verb. mit Ferrichlorid.

Ferner finden med. Anw. antipyrinmethansulfonsaures Natrium als Melubrin, Methylmelubrin als Novalgin, Antipyrin-Zinkchlorid als Zinco-pyrin, Methylaminoantipyrin als Neopyrin.

Phenyldimethyl-aminodimethyl-pyrazolon, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}(\text{N-CH}_3\text{-CH}_3)\text{ON}_2$ oder $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, Pyramidon, *Pyrazolondimethyl-amino-phenyldimethylieum, Dimethylaminoantipyrin, Phenopyrin, Amidopyrin, bildet ein krist., bitteres Pulver, bei 108° schmelz., durch kochende HNO_3 vorübergehend blaviolett werdend; die wäss. Lös. wird mit Ferrichloridlös. blaviolett; seine Verb. mit Butylchloral findet als Trigemin ebenfalls med. Anw.

Triazole, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$, Pyrroldiazole (Struktur S. 588, Darst. S. 580) sind sechs Isomere möglich, nämlich 1,2,3- u. 1,2,4- u. 1,2,5- u. 1,3,4-Triazol, sowie 1,2,3- u. 1,2,4-Isotriazol; sie sind schwachbas., riechen narkotisch, das H-Atom der NH-Gruppe ist durch Metalle ersetzbar.

Tautomere Triazole (s. unten) sind nur in ihren Aryl- u. Alkylderivaten bekannt, Isotriazole u. deren Derivate (Fig. 9, S. 588) sind nicht bekannt.

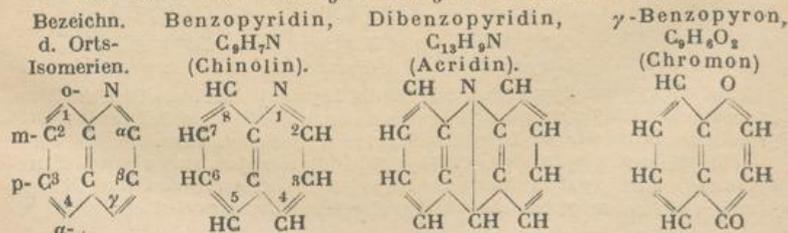
1,2,5-Triazol, Osotriazol (s. Osotetrazin S. 587), bei 23° schm., ist tautomer mit 1,2,3-Triazol u. 1,2,3-Isotriazol.

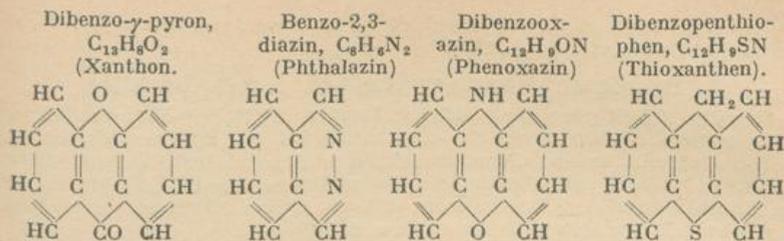
1,3,4-Triazol bei 121° schm., ist tautomer dem 1,2,4-Triazol.

Diphenyldianilidodihydrotriazol, Nitron, fällt (in verd. H_2SO_4 gelöst) HNO_3 als $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{-HNO}_3$ u. dient zu deren quant. Bestimmung.

Tetrazole, CH_2N_4 (Struktur S. 588, Darst. S. 580) sind drei Isomere möglich. 1,2,3,5-Tetrazol ist eine Säure, bei 156° schm., 1,2,3,4-Tetrazol ist nur als c-Aminotetrazol, $\text{CH(NH}_2\text{)N}_4$ bekannt.

Heterozykl. Kohlenwasserstoffe mit kondens. sechsatomigen Ringen u. deren Derivate.





Zwei Antrachinonringe kondensiert mit einem Chinolinring enthält das Pyranthriden, kondensiert mit einem Diazinring die Indanthrenfarbstoffe, mit einem Dipyridylring die Flavanthrenfarbstoffe (S. 548 u. S. 585).

Außer den aus Benzolringen u. sechsgliedrigen Heteroringen gebildeten kondens. Verb. kennt man auch eine kleine Zahl solcher, die nur aus Heteroringen bestehen u. versch. Alkaloide bilden (s. Cinchona- u. Solanumalkaloide).

Wie Pyridin vom Benzol so kann Chinolin u. Isochinolin vom Naphthalin, Acridin vom Anthracen durch Ersatz einer =CH= Gruppe durch ein =N= Atom abgeleitet u. diese Derivate als tertiäre Amine betrachtet werden; dementspr. können sie wie diese durch Addition von Halogenalkylen den Alkylammoniumsalzen entspr. Verb. bilden, z. B. $C_9H_7=N(CH_3)(J)$, Methylchinoliniumjodid.

Analog leiten sich ab, durch Ersatz einer =CH= Gruppe durch ein =N= Atom vom Chinolin u. Isochinolin die vier isomeren Benzodiazine, $C_8H_6N_2$, vom Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ (S. 542) das Naphthochinolin, $C_{13}H_8N$, vom Chrysen, $C_{18}H_{12}$ (S. 542) das Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N$, welche Verb. sich wie Chinolinbasen verhalten u. diesen entspr. Derivate bilden.

Vom Anthrachinolin leiten sich ab das Diketon Alizarinblau, u. dessen Hydroxylderivate Alizarin grün u. Alizarinindigo ab.

Die Vorworte Benzo- (Phen-), Naphtho-, Phenanthro- usw. bezeichnen das Vorkommen eines Benzol-, Naphthalin-, Phenanthrenringes usw. in der betr. kond. Verb., jedoch ist diese Benennung oft auch irreführend; z. B. enthält Naphthochinolin einen kond. Naphthalin-Pyridinring, Anthrachinolin einen kond. Anthracen-Pyridinring, Pyrrodiazol ist Triazol usw.

Isomerien. Entspr. dem gemischten Charakter als isozykl. u. heterozykl. Verb. treten beide Arten von Ortsisomerien auf u. werden entspr. bezeichnet; außer Substit. am Benzol- oder am Heteroring kann Substit. an beiden Ringen, sowie die relative Stellung der Substituenten zu den Heteroatomen, zu Isomerien führen; dementspr. gibt es für Chinolinmonoderivate, z. B. für $C_9H_6(CH_3)N$, schon sieben, für Chinolinderivate, z. B. für $C_9H_5(CH_3)_2N$, schon 21 Ortsisomere.

Am klarsten werden Ortsisomerien mit durchlaufender Numerierung aller Ringatome bezeichnet (S. 594, Figur 2) oder es werden bei Substit. am Benzolring Zahlen, am Heteroring griech. Buchstaben angewendet (S. 594, Figur 1).

Man benennt oft C-Atome des Benzolrings, an denen Substit. erfolgt, in Bezug auf ihre Stellung zum Heteroatom mit o-, m-, p-, a- (s oben Fig. 1), wobei a=ana die Substit. an dem C-Atom bezeichnet, das sich zum Heteroatom in Diagonalstellung befindet; beim Chinolin bezeichnet man Substit. am Benzolring auch mit Bz-, am Pyridinring mit Py-.

Ringisomerien kommen durch die versch. Stellung der Heteroatome zu den C-Atomen des Benzolrings zustande, z. B. ist im Chinolin das N-Atom den gemeinsamen C-Atomen beider Ringe benachbart, im Isochinolin aber von diesen durch ein C-Atom getrennt (s. unten Fig. 6); Ringisomerien werden, wie bei einringigen Heteroverb., mit Zahlen bezeichnet, verwirrend oft ebenfalls als ortho- usw. Isomerien (s. S. 584).

Eigensch. Dieselben sind die der entspr. cykl. u. heterozykl. Verb.; bei Oxydation wird meist der Benzolring leichter zerstört unter Bild. von Heterodicarbonsäuren. Nasz. H lagert sich meist zuerst am Heteroring an; die entstehenden heterohydrocycl. Verb. haben aliph. Eigensch. Vork. s. S. 577.

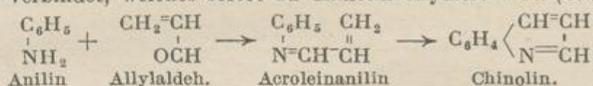
Darst. Diese erfolgt fast nur durch Kondens. von geeigneten zykl. Verb. mit aliph. Seitenkette (s. S. 580).

1. Benzoazin (Benzopyridin) und dessen Derivate.

Chinolin C_9H_7N (Struktur S. 594), **Lepidin** $C_{10}H_9N$ (γ -Methylchinolin), **Chinaldin** $C_{10}H_9N$ (α -Methylchinolin), **Cryptidin** $C_{11}H_{11}N$ (Dimethylchinolin) sind die wichtigsten sog. Chinolinbasen; sie bilden sich bei der Dest. vieler Alkaloide (s. diese) mit Alkalihydroxyden u. finden sich im Steinkohlen- u. im Knochenteeröl (S. 354); sie lassen sich aus diesem schwer rein darstellen u. werden daher synth. erhalten (s. unten u. S. 580).

Sie sind in W. schwerl., eigentümlich riechende, einbas. Flüss. u. bilden (analog dem Pyridin) Chinolin- u. Chinoliniumsalze (S. 585).

Chinolin, C_9H_7N , Benzoazin, Benzopyridin (Struktur S. 594, Synthesen S. 580), wird aus Knochen- u. Steinkohlenteer (Mittelöl) durch frakt. Dest. nur schwer rein erhalten u. daher meist dargestellt durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin u. Schwefelsäure, bei Gegenwart von Nitrobenzol als Oxydationsmittel; hierbei entzieht die H_2SO_4 dem Glycerin H_2O u. es entsteht Acrolein (Allylaldehyd), das sich mit Anilin unter Austritt von H_2O zu Acroleinanilin verbindet, welches sofort zu Chinolin oxydiert wird (S. 580):



Nimmt man substit. Aniline, so erhält man die entspr., im Benzolring substit. Chinoline (Skraupsche Synthese).

Chinolin ist eine charakt. riechende Flüss., bei 236° sied., schwerl. in W., ein schwerlös. Bichromat $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ bildend; Chinolinwismutrithodanat findet als Crurin med. Anw., Oxychinolinsulfonsäure als Chinaseptol.

Seine Konstit. ist durch die erwähnte Synthese festgestellt, ferner durch seine Oxydation, wobei es α - β -Pyridincarbonsäure (irreführend Chinolinsäure genannt), $C_5H_3(COOH)_2N$ gibt; da hierbei der Benzolring zerstört wird, so kann man durch Oxydation auch feststellen, ob sich Substituenten am Benzol- oder am Pyridinring befinden (Bz- u. Py-Isomerie, S. 595).

Isochinolin, C_9H_7N ; Stellung des N-Atoms = 2 oder = 3, s. S. 594, findet sich neben Chinolin im Knochen- u. Steinkohlenteer u. entsteht aus Benzylaminoacetaldehyd (s. S. 581) in bei 25° schm. Krist.

Seine Konstitution ist außer durch Synthese durch Oxydation festgestellt, indem sich dabei einerseits durch Zerstörung des Heteroringes Phthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, andererseits durch Zerstörung des Benzolringes β , γ -Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3(COOH)_2N$, bilden kann (S. 583 u. 595).

Chinolincarbonsäuren, $C_9H_6(COOH)N$, usw. können die COOH-Gruppen im Benzolring (Bz) oder Pyridinring (Py) enthalten u. bilden Krist.

Cinchoninsäure, eine der sieben isomeren Bz-Chinolinmonocarbonsäuren, wird durch Oxydation von Cinchonin (S. 607), ihr gelbes Methoxylderivat Chininsäure, durch Oxydation von Chinin (S. 607) erhalten.

Phenylcinchoninsäure findet als Atophan u. Derivate desselben als Neumatophan, Aritin, Synthalin, Hexophan, med. Anw.

Acridinsäure, eine der 21 isomeren Bz-Chinolindicarbonsäuren, $C_9H_5(COOH)_2N$, entsteht durch Oxydation von Acridin; eine Phenylcinchonindicarbonsäure findet als Lytophan med. Anw.

Oxychinoline, $C_9H_6(OH)N$, Chinophenole, haben Basen- u. Phenolcharakter. α -Oxychinolin, Carbostyryl, schmilzt bei 199° , γ -Oxychinolin, Kynurin, bei 201° schm., entsteht aus der Oxychinolincarbonsäure Kynurensäure, $C_9H_5(OH)(COOH)N$, im Hundeharn vorkommend.

o-Oxychinolin findet als Salizylat (Aguttan) u. als Sulfat (Chinosol) med. Anw., Jodoxychinolinsulfonsäuren als Loretin u. Yatren, Jodchloroxychinolin als Vieform, oxychinolinsulfonsaures Quecksilber als Mercochinol, Äthoxyacetamidochinolin als Analgen.

Hydrochinoline, z. B. $C_9H_7N(H_4)$, Py-Tetrahydrochinolin, siedet bei 244° ; med. Anw. findet die Methoxyverb. als Thallin, dessen Jodderivat als Thallinum perjodatum, die Methyl-Äthylverb. als Kairolin.

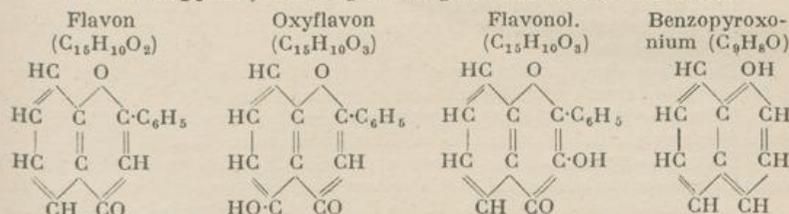
Alkaloide, mit Isochinolinkernen sind Berberin Papaverin Narkotin, Hydrastin, Hydrastinin, mit Chinolinkernen Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Strychnin, Brucin, Cephaelin.

Chinolinfarbstoffe. Durch Eintritt von Aminoaryl- oder Aminoalkylgruppen bildet Chinolin verschied. Farbstoffe, z. B. Chinolinrot, Chinolin-gelb (Chinophthalon), Chinolinblau, Flavanyl, die Cyanine u. Isocyanine;; letztere dienen zur Darst. farbenempfindlicher, photographischer Platten.

Acridin, $C_{13}H_9N$, Dibenzopyridin (Struktur S. 594, Darst. S. 581) ein N-substit. Anthracen, findet sich im Steinkohlenteer (im Rohanthracen), bildet Hautjucken erzeugende Nadeln, bei 110° schm.; die Lös. seiner Salze fluoreszieren grünblau. Es ist nebst seinen Homologen eine schwächere Base wie die Chinolin- u. Pyridinverb., bildet (analog dem Pyridin), Acridin- u. Acridiniumsalze, gibt oxydiert Chinolindicarbonsäure (Acridinsäure, s. oben) u. bildet ein dem Anthrachinon entspr. Keton, das Acridon.

Acridinfarbstoffe. Durch Eintritt von Amino- nebst Aryl- oder Alkylgruppen bildet Acridin Farbstoffe, z. B. Chrysanilingelb (Phosphin), Acridingelb; Salze derselben finden med. Anw. als Acridin-, Pan-, Proflavin, Flavacid, Rivanol, Trypflavin u. des letzteren Ag Verb. als Septacrol.

2. Benzopyron, Benzopenthiophen u. deren Derivate.



Benzo- α -pyron, $C_9H_6O_2$, ist das S. 535 besprochene Cumarin.

Benzo- γ -pyron, $C_9H_6O_2$, Chromon, Struktur S. 594, synth. erhalten, schmilzt bei 59° u. ist die Stammverb. der farbstoffbild. Flavone u. Xanthone.

2-Phenyl-benzo- γ -pyron, $C_{15}H_{10}O_2$ oder $C_9H_5(C_6H_5)_2O_2$, Flavon, schmilzt bei 97° , ist die Stammverb. vieler gelber, krist. Pflanzenfarben, die auch oft zum Färben dienen.

Sie sind HO-Derivate, bzw. HO- u. Alkylderivate, des hypothet. Oxyflavons, $C_{15}H_8(OH)_2$ oder des isom. Flavonols (bei 170° schm. gelbe Nadeln).

Oxyflavonderivate sind die gelben Pflanzenfarbstoffe Chrysin, $C_{15}H_8(OH)_2O_2$, in Pappelknospen, Apigenin, $C_{15}H_7(OH)_3O_2$, im Glykosid Apiin des Sellerie, Luteolin, $C_{15}H_6(OH)_4O_2$, im Wau (Reseda luteola) u. Fingerhutkraut. Kompliziertere Oxyflavone sind Gossypetin, $C_{16}H_{12}O_6$, in der Baumwollblüte, Catechin, $C_{15}H_{14}O_6$, im Catechu; ferner Santalin, $C_{15}H_{14}O_5$, im Santelholze; Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, im Rotholz (Fernambukholz), ist in Basen karminrot lösl., indem es sich zu Brasilein, $C_{16}H_{12}O_5$, oxydiert.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, im Blauholz (Kampecheholz), in Basen violett-blau lösl., wobei es sich zu Hämatein, $C_{16}H_{12}O_6$, oxydiert; Formaldehyd-hämatein findet als Almatein med. Anw.

Flavonolderivate sind die Pflanzenfarbstoffe Galangin, $C_{15}H_7(OH)_3O_2$ (Alpinin) u. isomeres Kämpferid im Rhizoma Galangae, Fisetin, $C_{15}H_6(OH)_4O_2$, im Fiset- u. Quebrachoholz, Quercetin, $C_{15}H_5(OH)_5O_2$, im Glykosid Quercitrin (S. 467), Morin, $C_{15}H_5(OH)_5O_2$, im Gelbholz, Scoparin, $C_{15}H_7(OH)_3O_2$ (Genistein), im Ginster, Rhamnetin (Methylquercetin), $C_{16}H_{12}O_7$, im Glykosid Xanthorhamnin, Rhamnacin (Methylrhamnetin), $C_{17}H_{14}O_7$, u. Rhamnolutin, $C_{17}H_{16}O_6$, der Kreuzdornfrüchte.

Benzopyrilium, $C_9H_7(OH)$, Benzopyroxonium, Struktur s. oben, das

hypothetische Isomere des hypothet. Benzopyrans (S. 584) hat das O-Atom als vierwert. Heteroatom u. ist also eine Oxoniumverb. (S. 482).

Phenylbenzopyrilium, $C_{15}H_{12}O$ oder $C_9H_6(C_6H_5)(OH)$, ist die Stammverb. basischer, krist., als Glykoside im Pflanzenreich verbreiteter blauer, violetter u. roter Blüten- u. Beerenfarbstoffe, der Anthocyane (richtiger Anthokyane, da sie keine Cyanverb. sind) durch Hydrolyse in Glykose oder Rhamnose u. die eigentlichen Farbstoffe, die Anthocyanidine zerfallen, aber nicht frei, sondern nur als Oxoniumsalze erhalten werden.

Letztere lassen sich auf drei Stammverb. zurückführen, nämlich auf das scharlachrote Pelargonidin, $C_{15}H_8(OH)_4O$, mit einer HO-Gruppe im Phenyl, auf das karminrote Cyanidin, $C_{15}H_7(OH)_5O$, mit zwei HO-Gruppen im Phenyl, u. auf das blaurote Delphinidin, $C_{15}H_6(OH)_6O$, mit drei HO-Gruppen im Phenyl; durch Ersatz von OH -Gruppen durch O-CH_3 -Gruppen entstehen weitere Abstufungen der Farbstoffe.

Glykoside der Pelargonidine sind Callistephin in den Asterblüten, Salvianin in den Salbeiblüten, Pelargonin in den Pelargonien.

Glykoside der Cyanidine sind Cyanin in den Kornblumen u. Rosen, Mekocyanin in den Mohnblüten, Idaein in den Heidelbeeren, Asterin in den Asten, Keracyanin in den Kirschen, Prunicyanin in den Schlehen.

Glykoside der Delphinidine sind Delphinin im Rittersporn, Violanin im Stiefmütterchen, Önin im Rotwein, Myrtillin in Heidelbeeren u. schwarzen Malven, Malvin in der wilden Malve, Petunin in Petunienblüten.

Die Farbenabstufungen der Blüten usw. werden bedingt durch die versch. Reaktion des Zellsafts oder die Mengen des Farbstoffs oder deren Mischung mit gelben Farbstoffen.

Sie haben den Charakter von Beizenfarbstoffen u. ihnen chem. nahestehend sind die synth. erhaltenen blauen u. grünen Pyranolfarbstoffe.

Dibenzo- γ -pyran, $C_{12}H_{10}O$, Diphenylenmethylenoxyd, ist die hypothet. Stammverb. der Fluorescein- u. Rhodaminfarben (S. 475).

Dibenzo- γ -pyron, $C_{12}H_8O_2$ (Struktur S. 595), Xanthon, Diphenylenketonoxyd, entsteht durch H_2O -Abspaltung aus Phenylsalicylsäure (s. S. 581), schmilzt bei 174° , geht mit nasz. H als Keton über in den sek. Ringalkohol Xanthydrolyd, $C_{12}H_{10}O_2$, das zur Fällung von Harnstoff dient (S. 435).

Oxyxanthere sind die gelben Farbstoffe Euxanthon, $C_{13}H_8(OH)_2O_2$, im Indischgelb, Gentisin (Gentiansäure, Gentianin), $C_{14}H_{10}O_5$, in der Enzianwurzel, Datisctetin, $C_{15}H_{12}O_6$, in der Datsikawurzel, Rhamnochrysin, $C_{18}H_{12}O_7$, u. Rhamnocitrin, $C_{18}H_{10}O_8$, in den Kreuzdornfrüchten.

Dibenzopenthiophen, $C_{13}H_{10}S$ (Struktur S. 595), Thioxanthen, Methylendiphenylensulfid, entsteht durch Einw. von 2HJ auf den Ringketon Thioxanthon (Benzophenonsulfid) $C_{13}H_8OS$, der es oxydiert wieder bildet u. der reduziert in den sek. Ringalkohol Thioxanthydrolyd, $C_{13}H_{10}OS$, übergeht. Alle bilden farb- u. geruchlose Kristalle.

3. Benzopolyazine und deren Derivate.

Benzodiazine, $C_8H_6N_2$ (Struktur S. 595, Darst. S. 581), sind die Orthoverb. Phthalazin (N-Atome 2,3) u. Cinnolin (N-Atome 3,4), die Metaverb. Chinazolin u. die Paraverb. Chinoxalin, alle bas. Krit. bildend; Chloroxydiphenylchinazolin ist der Indikator Luteol, Phenylidihydrochinazolin, $C_8H_6(C_6H_5)N_2(H_2)$, gebunden an Tannin findet als Orexin med. Anw.

Dibenzo-p-diazin, $C_{12}H_8N_2$, Phenazin, Azophenylene, ist Acridin, in dem die mittlere CH -Gruppe durch ein N -Atom ersetzt wurde; es findet sich im Steinkohlenteer, bildet gelbe Nadeln, bei 171° schm.

Durch Eintritt von Amino-, Alkyl- oder Arylgruppen liefert es wichtige Farbstoffe, z. B. Induline (p-Phenylenblau, Violanilin, Echtblau), Nigrosine, Safranine (z. B. Indoinblau, Mauvein, Indazinblau), Toluylenrot (Neutralrot), Magdala- der Naphthalinrot, Toluylenblau, Irisviolett, Janusgrün; rote Indonfarbstoffe (Rosindon, Aposafanon) haben Chinonstruktur. Auch Benzonaphthodiazine (Naphinduline) finden Anw.

Safranine finden auch med. Anw. als Trypasafrol; Phenosofraninchlorid

u. ähnlich konstit. Pinakryptol finden Anw. in der Photographie; eine in deren Lös. getauchte, belichtete photogr. Platte kann hierauf bei Kerzenlicht statt bei rotem Licht entwickelt werden (S. 134).

Tribenzo-p-diazin, $C_{16}H_{10}N_2$, Naphthophenazin, enthält einen Benzo-p-diazinring mit einem Naphthalinring kondensiert, entsteht durch Einw. von Säuren auf Azofarbstoffe des Naphthylamins u. bildet gelbe Krist.

Durch Eintritt von Amino- oder HO-Gruppen nebst Aryl- oder Alkylgruppen) liefert es rote Farbstoffe, z. B. Eurhodine (Indulinscharlach), Rosindulin, Azocarmin, Phenylrosindulin, sowie Oxynaphthophenazine oder Eurhodole u. Aminonaphthophenazine oder Naphthinduline.

Dibenzo-p-oxazin, $C_{12}H_8ON$; Phenoxazin, Oxydiphenylamin, Struktur S. 595), entsteht aus Brenzkatechin mit Aminophenol, schmilzt bei 148°.

Derivate mit HO-Gruppen sind die roten Farbstoffe Resorufin u. Resazurin, mit Alkylamino- oder Alkylamino-Gruppen das Resorcin-, Galloxyanin-, Gallopin- u. Capriblau; Naphthobenzooxazine sind Meldola-, Nil-, Muscarin-, Naphtholblau.

Dibenzo-p-thiazin, $C_{12}H_8SN$, Phenthiazin, Thiodiphenylamin (Struktur analog dem Dibenzo-p-oxazin S. 595), entsteht aus Diphenylamin beim Erhitzen mit S in gelben Blättchen.

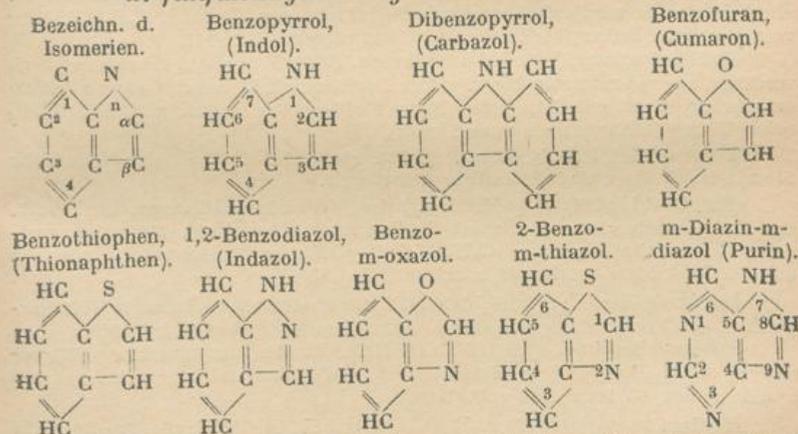
Derivate mit Arylamin- oder Alkylamino-Gruppen sind die Thioninfarbstoffe, z. B. Lauthsches Violett, Methylenblau u. -grün, Thiazinrot u. -braun, Thionin-, Brillant- u. Toluidinblau.

Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$, enthält an beiden Benzolringen eine Gruppe $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ als Substit. u. findet nebst Methylenblausilber (Argochrom) med. Anw.; beide sind löslich in W. u. Wg.

Eine Lös. von Eosin u. Methylenblau in Methylalkohol (Jennersche Lös.) dient zum Färben der Blutzellen. Eine schwach alkalische Lös. von Methylenblau in Wg. (Löfflersche Lös.), oder von Methylenblau in Boraxlös. (Boraxmethylenblaulös.) dient zum Färben von Bakterien.

Dibenzo-p-thiazinderivate sind manche der ohne Beizen färbenden Schwefel- oder Sulfinfarbstoffe (s. unten Benzothiazol); dieselben entstehen durch Schmelzen von p-Amino- u. p-Nitrophenolen, Indophenolen, Sägespänen usw. mit Schwefel oder Alkalisulfiden, z. B. Kryogen-, Katigen-, Immedial-, Vidal-, Schwefelschwarz, Immedialblau.

Heterozykl. Kohlenwasserstoffe mit kondens. sechs- u. fünfatomigen Ringen u. deren Derivate.



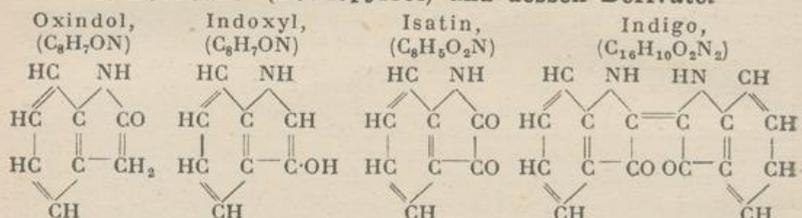
Außerdem kennt man kond. Verb. des Heterorings mit mehreren Benzolringen, bzw. mit Naphthalinringen usw. z. B. Naphthatriazol, $C_{10}H_7N_3$, dann Verb. mit Chinolin-Benzopyrrolringen (die Chinolinindole oder Chindoline), sowie nur aus Heteroringen bestehende Verb., z. B. Thiophten, $C_6H_4S_2$, mit zwei Thiophenringen, u. solche aus einem sechs- u. fünfgliedrigen Heteroring, z. B. Tropin (S. 609) u. Purin (S. 599, Figur 10).

Dibenzopyrrol, -furan u. -thiophen (s. Figur 3) kann man auch als zwei Benzolringe betrachten, die einerseits durch ein Ring-C-Atom, andererseits durch "NH" oder "O" oder "S" verkettet sind, u. sie dementspr. als Diphenylimid, -oxyd, -sulfid, benennen.

Ihre Eigensch. sind die der vorhandenen Ringsysteme, ihre Darst. erfolgt analog derjenigen von kondens. Verb. mit sechsgliedrigen Ringen (s. S. 580 u. S. 596).

Isomeren entsprechen denen heterozykl. kond. Verb. mit sechs Ringatomen u. werden wie diese bezeichnet u. zwar Ringisomeren nur mit Zahlen (s. oben Figur 2), Ortsisomeren mit Zahlen u. griech. Buchstaben (s. oben Figur 1), jedoch ist bei Purinderivaten u. Derivaten mit "S" oder "O" Ringatomen oder mit diesen nebst N-Ringatomen die oft von der gebräuchlichen abweichende Zahlenanordnung verwirrend (S. 559; Fig. 8 u. 9).

1. Benzoazol (Benzopyrrol) und dessen Derivate.



Indol, C_8H_7N , Benzopyrrol (Struktur S. 599), findet sich im äth. Jasmin- u. Orangeblütenöl, im Steinkohlenteer, u. bildet sich beim Schmelzen von Alkalihydroxyden mit Eiweißstoffen, sowie bei deren Fäulnis u. beim Kochen der Rübenzuckermelasse (aus deren Eiweiß) mit Basen. Aus Kot ist es, nebst den in diesen vorhandenen Skatol u. Phenolen, durch Dest. mit W. abscheidbar; es wird erhalten durch Reduktion von Oxindol, C_8H_7ON , oder von isomerem Indoxyl oder von o-Nitrozimtsäure (S. 581).

Es bildet schwachbas., bei 52° schmelz. Blättchen, riecht fäkalartig, stark verdünnt aber jasminartig (Anw. in der Parfümerie), ist durch Ozon zu Indigo oxydierbar, färbt mit HCl befeuchtete Fichtenspäne rot u. gibt mit HNO_3 rote Fällung (Unterschiede vom Skatol).

Dihydroindol, C_8H_9N , Darst. S. 604, siedet bei 217° , ist der eigentliche Stamm-K.W. des Oxindols, Isatins u. Indoxyls.

Skatol, $C_8H_9(CH_3)N$, β -Methylindol, in einigen Pflanzen, im Zibeth, im Kot (dessen charakt. Geruch bedingend, skatos Kot), als skatoxylschwefelsaures Kalium, $C_8H_9N(O \cdot SO \cdot OK)$, im Menschenharn, entsteht bei den Bildungen des Indols u. schmilzt bei 95° .

Indolessigsäure, $C_8H_9(CH_2 \cdot COOH)N$, Skatolcarbonsäure, ein Fäulnisprodukt des Eiweißes, kommt zuweilen im Harn vor, schmilzt bei 165° .

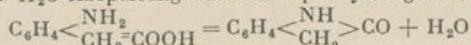
Indolpropionsäure, $C_8H_9(CH_2 \cdot COOH)N$, ist die Stammverb. des Thyroxins, $C_{11}H_{10}J_3O_3N$, dem Hormon der Schilddrüse, bildet in Säuren unl. braune Krist., 65 Proz. Jod enthaltend.

Indolaminopropionsäure, $C_8H_9 \cdot (CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH)N$; diel-Modif. heißt Tryptophan u. entsteht als Spaltprodukt vieler Eiweißstoffe bei Trypsinverdauung oder Einw. konz. HCl; schm. bei 289° ; sie gibt oxydiert violette Farbstoffe u. heißt daher auch Proteinchromogen (S. 541).

Tryptophanderivate sind der Harnfarbstoff Urochrom (S. 592)

u. die Melanine; letztere sind amorphe braune oder schwarze Farbstoffe (Eiweißabkömmlinge), lösl. in Alkalilauge, welche die Ursache der Färbung der Haut der Neger sind u. sich auch in den Haaren, der Choroidea, gewissen Geschwülsten, pathologisch im Harn u. Blut finden.

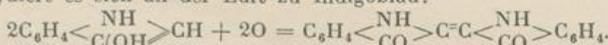
Oxindol, C_8H_7ON , ein Keton (Struktur oben), entsteht durch nasz. H aus Isatin oder H_2O -Abspaltung aus Aminophenyllessigsäure:



Es bildet bei 120° schmelz. Nadeln, geht durch weitere Reduktion in Indol, C_8H_7N über u. oxydiert sich an d. Luft zu Dioxindol, $C_8H_6(OH)ON$, Oxyoxindol, welches ein sekund. Ringketonalkohol ist.

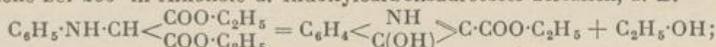
Indoxyl, C_8H_7ON , ist ein Phenol (Struktur S. 600), isomer dem Oxindol, findet sich als indoxylschwefelsaures Kalium (Harnindican), $C_8H_6(O^-SO_2^-OK)N$, im Harn, namentlich der Pflanzenfresser; oxydiert man Harn (vorsichtig, da sonst Isatin entsteht), so geht das Indoxyl der Indoxylschwefelsäure in Indigoblau über, welches sich in Chloroform blau löst.

Es entsteht aus Phenylglykokoll (s. unten), sowie aus Indicanbonsre. (S. 602), u. bildet gelbe Krist., lösl. in W., Wg., bei 85° schmelz., in saurer Lös. beständig, mit Wasserdämpfen nicht (wie Skatol u. Indol) flüchtig; in alkal. Lös. oxydiert es sich an der Luft zu Indigoblau:



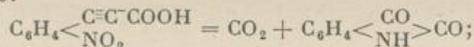
Indoxylcarbonsäure, $C_8H_7O_3N$, oder $C_8H_6(COOH)ON$, Indoxylsäure.

Darst. 1. Brommalonsäureester geben mit Anilin Anilidomalonsäureester, welche bei 260° in Alkohole u. Indoxylcarbonsäureester zerfallen, z. B.

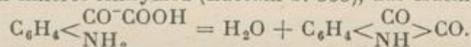


Eigensch. Farblose Prismen (Indophor des Handels), bei 123° schm., erhitzt in Indoxyl + CO_2 zerfallend; ihre alkal. Lös. sowie die ihrer Ester scheiden mit Luft geschüttelt (aus dem entstehenden Indoxyl) Indigoblau ab.

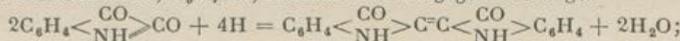
Isatin, $C_8H_5O_2N$, Dioxindol, ein Diketon (Struktur S. 600), durch Oxydation von Oxindol, Indoxyl oder Indigo mit HNO_3 entstehend, bildet gelbrote Prismen; es entsteht aus o-Nitrophenylpropionsäure (S. 535) durch Kochen mit Alkalilauge:



auch o-Aminobenzoylameisensäure (Isatinsäure) geht beim Erwärmen der wäss. Lös. in ihr inneres Anhydrid (Lactam S. 333), das Isatin, über:



Durch Reduktion geht Isatin in saurer Lös. über in Dioxindol, $C_8H_7O_2N$, u. dann in Oxindol, C_8H_7ON , in alkal. Lös. hingegen in Indigo:



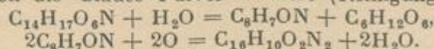
es findet also bei der Indigosynthese aus Indolverb. eine Verkettung zweier Isatin-, bzw. Oxindolreste \bar{C}_8H_5ON statt.

Indigoblau, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Indigo, Indigotin. (Strukturformel S. 600).

Vork. u. Bild. Nicht fertig, sondern im Glykosid Indican; es ist der Hauptteil des Handelsindigos u. kann auch in kleiner Menge aus Harn erhalten werden (s. Indoxyl). Dibromindigo entsteht aus dem Sekret der Purpurschnecke durch Oxydation an der Luft (Purpur des Alttertums).

Darst. aus Pflanzen. Durch Selbstgärung der gemahleneu u. mit W. übergosseneu Indigopflanzen (Indigoferaarten), im Mittelalter auch in Europa aus dem Waid (Isatis tinctoria) u. Färberknöterich (Polygonum tinctorium); diese Pflanzen enthalten, namentlich in den Blättern, das farblose Glykosid Indican, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, sowie das Enzym Indimulsin (Indoxylase), welches, wie auch Enzyme vieler Schimmelpilze, Indican bei Gegenwart von W. in

Glykose u. Indoxyl spaltet, das sich in der alkal. Lös. an der Luft zu Indigo oxydiert, der sich als blaues Pulver absetzt (Reinigung s. Indigoweiß):



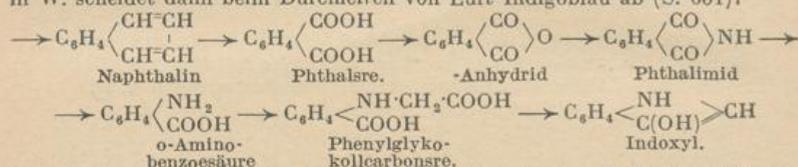
Darst. durch Synthese. Nachfolgende Methoden 1, 2, 3 sind zur Massendarst. zu teuer, während die Methoden 4, 5, 6, bei denen genügend u. billig zu beschaffendes Anilin, Toluol oder Naphthalin als Ausgangsstoff dient, die Darst. des Indigos aus Pflanzen verdrängen u. ein chem. reines Produkt liefern.

1. Aus *o*-Nitrophenylpropionsäure durch Erhitzen der alkal. Lös. mit Reduktionsmitteln (Erste Synthese, Adolf Baeyer 1880, s. Isatin, S. 601).

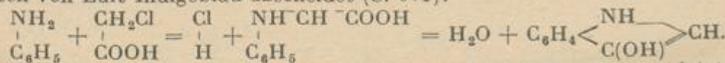
2. Aus *o*-Dinitrodiphenyldiacetylen, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (aus *o*-Nitrophenylpropionsäure über Nitrophenylacetylen erhalten) durch Reduktion: $C_{18}H_9O_4N_2 + 6H = C_{16}H_{10}O_2N_2 + 2H_2O$.

3. Aus Indol durch Oxydation mit Ozon (S. 600), aus Isatin durch Reduktion (S. 601) aus Indoxylcarbonsäure u. deren Estern durch Oxydation in alkal. Lös. (S. 601).

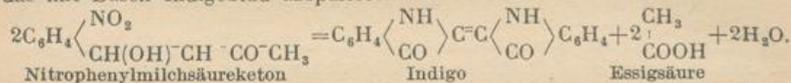
4. Aus Naphthalin (Heumanns Synth.); dieses wird zu *o*-Phthalsäure oxydiert, welche erhitzt in ihr Anhydrid übergeht; NH_3 führt letzteres in Phthalimid über, welches oxydiert *o*-Aminobenzoesäure (Anthranilsäure) bildet; diese gibt mit Monochloressigsäure die Phenylglykokollcarbonsäure, welche beim Schmelzen mit Alkalihydroxyd Indoxyl liefert; die Lös. der alkal. Schmelze in W. scheidet dann beim Durchleiten von Luft Indigoblau ab (S. 601):



5. Aus Anilin; dieses wird mit Monochloressigsäure in Anilinoessigsäure (Phenylglykoll) übergeführt, welches beim Schmelzen mit NaOH (oder besser mit Natriumamid, NH_2Na , das niedriger schmilzt u. weniger Phenylglykokoll zerstört) Indoxynatrium gibt, worauf die Lös. der alkal. Schmelze beim Durchleiten von Luft Indigoblau abscheidet (S. 601):



6. Aus Toluol; dieses wird in Nitrotoluol, $C_6H_4(NO_2)(CH_3)$, u. letzteres durch vorsichtige Oxydation in Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)(CHO)$, übergeführt, welches mit Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, Nitrophenylmilchsäureketon bildet, das mit Basen Indigoblau abspaltet:



Eigensch. Dunkelblaues, rötlich schimmerndes Pulver, bei 300° in Prismen sublimierend, unl. in W., Wg., Ä., verd. Säuren u. Basen, lösl. in Chloroform, Anilin, Terpentinöl, Benzol. Mit Alkalihydroxyd geschmolzen gibt Indigo, je nach der Temp., Indoxyl, Salicylsäure, Anthranilsäure, Anilin; oxydiert gibt er Isatin, reduziert Indigoweiß, bei trockner Dest. Anilin. Zum Färben muß Indigo gelöst werden, was durch Überführung in Indigoweiß (s. unten), seltener durch Lösen in H_2SO_4 geschieht, wobei

Indigosulfonsäuren, $C_{16}H_9(SO_3H)O_2N$ u. $C_{16}H_8(SO_3H)_2O_2N$, entstehen, deren Na-Salze als Indigokarmin u. lösl. Indigoblau Anw. finden u. ohne Beizen färben (Sächsischblaufärberei, s. S. 603).

Indirubin, $C_{16}H_{10}O_2N_2$, Indigorot, Indigopurpurin, isomer dem Indigoblau, bildet braunrote Nadeln, findet sich im Pflanzenindigo.

Es entsteht neben Indigoblau beim Zersetzen der Indoxylschwefelsäure im Harn durch HCl als Urorubin, sowie durch direkte Kondensation von Isatin mit Indoxyl: $C_8H_5O_2N + C_8H_7ON = C_{16}H_{10}O_2N_2 + H_2O$.

Indigoweiß, $C_{16}H_{12}O_2N_2$ oder $C_{16}H_{10}(OH)_2N_2$, entsteht wenn man Indigo mit Alkalilauge oder Kalkmilch u. Reduktionsmitteln (Ferrosulfat, Zinkstaub, jetzt meist Hydrosulfiten) bei Luftabschluß stehen läßt, wobei sich das entstehende Indigoweiß als Phenol in den Basen löst.

Wird die Lös. (Indigoküpe der Färber) bei Luftabschluß mit HCl versetzt, so fällt Indigoweiß als weißes, krist. Pulver, lösl. in Wg., Ä., Basen, das sich an der Luft zu Indigoblau oxydiert (Darst. reinen Indigoblau).

Das Färben der Gewebe erfolgt, indem man sie in die Indigoküpe taucht u. dann der Luft aussetzt (sog. Verhängen), wodurch das Indigoweiß zu Indigoblau oxydiert wird, welches sich im Gewebe absetzt (S. 541).

Kolloides Indigo u. koll. Indoxylcarbonsäure finden Anw. zum Blaudruck.

Indigoderivate. Durch Ersatz der H-Atome des Indigos durch Halogene entstehen noch beständigere blauviolette Küpenfarbstoffe (Indigoide), z. B. Tetrachlorindigo oder Brillantindigo, Tetrabromindigo oder Cibablau.

Werden im Indigo beide NH -Gruppen durch zwei S^- -Atome ersetzt, so entsteht Thioindigo, $C_{16}H_8O_2S_2$, ein blauroter Küpenfarbstoff, der nebst seinen Derivaten Thioindigoscharlach, Cibaviolett Anw. findet u. ebenso Indigogelb, $C_{23}H_{14}O_2N_2$ (Cibagelb), durch Ersatz der zwei H-Atome in beiden NH -Gruppen des Indigos $\text{CH}(C_6H_5)$, sowie Thionyl- u. Sulfoxylindigo, durch Ersatz einer NH -Gruppe durch SO^- , bzw. SO_2^- entstehend.

Dibenzopyrrol, Carbazol, Diphenylenimid, $C_{12}H_9N$ (S. 599), im Steinkohlenteer u. rohen Anthracen, entsteht beim Leiten von Diphenylamin-dämpfen durch glühende Röhren, schmilzt bei 238° , ist schwachbasisch.

2. Benzofuran, Benzothiophen und deren Derivate.

Benzofuran, C_8H_6O (Struktur S. 599, Darst. S. 581), Cumaron, entsteht auch aus Cumarin, $C_9H_8O_2$, durch CO-Abspaltung, findet sich nebst seinen Homologen im Steinkohlenteer, u. ist eine indifferente, dicke, bei 170° sied. Flüss., die mit anorg. Säuren sich zu harzartigen Massen polymerisiert, die als Kunstharze (Cumaronharze) Anw. finden.

Dibenzofuran, $C_{12}H_8O$, Diphenylenoxyd (Struktur analog dem Dibenzopyrrol S. 599), im Steinkohlenteer u. Stuppfett (S. 277), entsteht durch Dest. von Phenol mit PbO , schmilzt bei 81° .

Bergapten, $C_{12}H_8O_4$, u. isomeres Xanthotoxin haben Cumaron-Pyrrostruktur (S. 584 u. 599), finden sich in versch. äth. Ölen, z. B. im Bergamott- u. Rautenöl u. bilden geruchlose Krist.

Benzothiophen, C_8H_6S , Thionaphthen (Struktur S. 599), bei 31° schmelz., ist die Stammsubstanz des Thioindigos (s. oben) findet sich im Steinkohlenteer u. daher auch im Rohnaphthalin (S. 541).

Dibenzothiophen, $C_{12}H_8S$, Diphenylensulfid, bei 97° schm., findet sich im Steinkohlenteer u. daher auch im Rohphenanthren (S. 546).

3. Benzopolyazole und deren Derivate.

Benzodiazole, $C_7H_8N_2$ (Struktur S. 599, Darst. S. 581), sind Benzo-1,2-diazol, (Indazol, Benzopyrazol, $\text{NH}:\text{N}=1:2$), schwachbas., bei 146° schm., nur in Derivaten bekanntes Isobenzo-2,1-diazol, Isindazol ($\text{NH}:\text{N}=1:2$), sowie Benzo-1,3-diazol, Benzimidazol, Phenylformamidin das bei 167° schmilzt u. Säure u. Basencharakter hat.

Benzoxazole, C_7H_7ON . Benzo-m-oxazol, Benzofurazol, Methyl enylaminophenol (Struktur S. 599), schmilzt bei 31° .

Benzothiazol, C_7H_7NS , Methenylaminothiophenol (Struktur S. 599), ist dem Phenylsenföhl, $C_6H_5\text{NCS}$, isomer, bei 234° sied.

Aminoalkyl- u. Aminoarylderiv. sind die Thiazolfarbstoffe Erica-rot, Primulin- u. Thiazolgelb, Thioflavin, ohne Beizen färbend.

Sie scheinen auch die Stammverb. der gelben u. braunen Schwefelfarbstoffe zu sein (S. 599). z. B. des Thiocatechins u. Cachou de Laval.

Hydroheterozykl. Kohlenwasserstoffe u. deren Derivate.

Diese Verb. bilden wie die isohydrozykl. Verb. nach ihrem chem. Verhalten den Übergang von den heterozykl. Verb. zu den aliph. Verb. u. sind also aliheterozykl. Verb., die wenn alle Doppelbindungen im Atomring in einfache Bindungen übergegangen sind, rein aliph. Eigensch. annehmen u. dann schon bei den sie bildenden aliph. Verb. betrachtet wurden (s. auch S. 582).

Sie werden analog den hydroisozykl. Verb. erhalten, entweder durch Kondensation von aliph. bzw. konjugierten Verb., oder durch direkte Hydrierung heterozykl. Verb., was jedoch nicht allgemein durchführbar ist, denn viele, z. B. m-Diazole, m-Oxazole, m-Thiazole bleiben dabei unverändert u. andere werden dabei gespalten; heterozykl. Farbstoffe gehen, wie andere org. Farbstoffe, durch Hydrierung in Leukoverb. über (S. 538 u. S. 603).

Gegen chem. Angriffe (Sulfonierung, Nitrierung usw.) verhalten sie sich wie die entspr. isohydrozykl. Verb. mit noch vorhandenen Doppelbindungen.

Heterohydrozykl. Verb. ohne Doppelbind. der Atome im Ring sind entspr. ihrem aliph. Charakter nicht direkt nitrierbar oder sulfonierbar u. bilden keine Diazo- oder Azoverb. (S. 569 u. S. 570).

Die wichtigsten heterohydrozykl. Verb. wurden im Anschluß an ihre Stammverb. betrachtet z. B. die Arzneistoffe liefernden Hydropyridine (Piperidine, S. 586), Hydrochinoline (S. 597), Hydropyrazole (Pyrazoline S. 593), ferner die Hydropyrrole (Pyrrolidine, S. 509) Isatin, Hydroindole (S. 600).

Einfache oder kondens. Verb. mit hydrierten Heteroringen sind die Alkaloide im engeren Sinne welche wegen ihrer gemeinsamen Eigensch. nachstehend als besondere Gruppe betrachtet werden.

Die Isomerien entsprechen denen der heterozykl. Verb., wozu ferner die durch versch. Stellung der noch vorhandenen Doppelbindung entstehenden Isomerien kommen, deren Bezeichnung S. 550 betrachtet wurde.

Hydroheterozykl. Kohlenwasserstoffe der Alkaloidgruppe u. deren Derivate.

Alkaloide in weiterem Sinne heißen alle natürlichen N-haltigen, basischen Verb.; zu ihnen gehören also auch die aliph. Amine, Diamine u. Ammoniumbasen (z. B. Methylamin, Cholin, Neurin, Betain, usw.), die Purinbasen (z. B. Adenin, Hypoxanthin, Xanthin, Guanin, Theobromin, Coffein), von denen viele in Pflanzen u. Tieren vorkommen, ferner auch zykl. bas. Verb., welche den N in der Seitenkette enthalten (z. B. Hordenin, Ephedrin, Narcein, Colchicin).

Die ältere Bezeichnung Pflanzenbasen für Alkaloide ist nicht mehr zutreffend, da man jetzt auch N-freie Pflanzenbasen, z. B. die Anthokyane, kennt (S. 598).

Alkaloide im engeren Sinne (alkaloides alkaliähnlich) heißen in der Pflanzenwelt vorkommende basische Derivate azozykl. K.W., welche soweit ihre Struktur erforscht ist, ganz oder meist teilweise hydriert sind (außer Papaverin), meist mehrere kondens. Heteroringe enthalten, in ihren physiol. u. chem. Eigensch. große Ähnlichkeit haben u. die nachfolgend betrachteten Gruppen bilden.

Vork. In der Pflanzenwelt gebunden an org. Säuren, bilden sie fast stets den wirksamen Bestandteil der betr. Pflanzen u. sind meist starke Gifte; sie finden vielfach med. Anw. u. ebenso aus ihnen dargestellte Derivate, in denen ihre physiol. Eigensch. vorteilhaft verändert sind.

Eigensch. Sauerstofffreie Alkaloide sind Coniin, Nicotin, Piperidin, Spartein; sie riechen charakt., sind farblos, flüchtig u. flüchtig.

Sauerstoffhaltige Alkaloide sind geruchlos, meist kristallisierbar u. nicht flüchtig (außer den flüss. u. flüchtigen Alkaloiden Arecolin, Hygrin, Pilocarpidin, Spartein), sowie farblos (außer Berberin, Sinapin u. den Kolumbowurzelalkaloiden). Fast alle sind unlöslich in Alkalilauge.

Alle sind löslich in Wg., Benzol, Chloroform, Amylalkohol u. mit Ausnahme von Morphin u. Narcein in Ä., ferner mit Ausnahme von Nicotin schwer- oder unlöslich in W.; die bitteren Lös. reagieren alkalisch.

Sie haben den Charakter von Aminbasen u. verbinden sich wie diese mit Säuren (außer Colchicin u. Piperin) zu gut krist. Verb., die man nicht als Ester, sondern als Salze betrachtet, da sie, analog den Ammoniumsalzen, durch Addition mit den Säuren entstehen; diese Salze sind in W. u. Wg. löslich, in Ä. unlöslich; aus den wäss. Lös. scheiden Alkalihydroxyde wieder die freien Alkaloide ab.

Die meisten Alkaloide sind opt. linksdrehend; rechtsdrehend sind Aconitin, Corydalin, Ergotin, Pelletierin, Coniin, Chinidin, Cinchonin, Pilocarpin, inaktiv Piperin, Papaverin, Berberin, Atropin, Pseudopelletierin.

Aus ihren Lös. werden sie durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure u. Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, als unl. Verb. derselben gefällt, viele auch durch Jodlös.

Aus ihren gelösten salzsauren Verb. (verwirrend oft Chlorhydrate statt Hydrochloride genannt), fällt sie, analog den Ammoniumsalzen u. Aminbasen, Platinchlorid als krist., platinchlorwasserstoffsäure Salze.

Die Mehrzahl der Alkaloide gibt mit versch. Oxydationsmitteln (HNO₃, H₂O₂ usw.) charakt. Farbenreaktionen die nebst den physiologischen Eigensch. zum Nachweis der Alkaloide in der gerichtlichen Chemie dienen.

Darst. 1. Man zieht die Pflanzenteile mit verd. HCl aus; aus dieser Lös. werden flüchtige Alkaloide durch Dest. mit Alkalilauge gewonnen.

2. Zur Abscheidung nichtflüchtiger Alkaloide fällt man die Lös. mit Bleiacetat, um Gerbstoffe, Farbstoffe, Glykoside zu entfernen, befreit das Filtrat von überschüssigem Bleiacetat durch H₂S, fällt hierauf die Alkaloide durch Alkalilauge, löst den Niederschlag in Wg. u. kristallisiert um.

3. Einige Alkaloide (s. Coniin, S. 586) wurden auch synth. erhalten.

1. Hydropyridinderivate.

Arecaalkaloide, in den Betelnüssen (*Semen Arecae) enthalten, sind Guvacin, C₈H₉O₂N, Tetrahydronicotinsäure, u. bei 223° schm., Arecaidin, C₇H₁₁O₂N, Arecaïn, Methyltetrahydronicotinsäure, Arecolin, C₈H₁₃O₂N, Arecaidinmethylester, bei 209° siedend.

*Arecolinum hydrobromicum, C₈H₁₃O₂N, HBr, bei 170° schmelz.; die wäss. Lös. wird durch Gerbsäure u. Platinchlorid nicht gefällt.

Coniin, C₈H₁₇N, d-Hexahydropropylpyridin, findet sich in *Herba Conii neben Methylconiin, C₉H₁₉N, u. den Oxyconinen Conhydrin u. Pseudoconhydrin, C₈H₁₇ON, sowie neben Coniceïn, C₈H₁₅N (i-Tetrahydropropylpyridin). Coniin siedet bei 186°, ist schwerl. in W., wird an der Luft bald braun, gibt mit Metaphosphorsäure erhitzt blaugrüne Färbung.

Trigonellin, C₇H₇O₂N, enthält einen Methylpyridinring u. einen Ketoxazolring mit drei gemeinsamen Atomen und ist das Betaïn (S. 410) der Methylnicotinsäure, C₆H₅(COOH)N(CH₃). Es findet sich im *Semen Foenugraeci, *Semen Strophanti, im Hanf- u. Habersamen, einigen Kaffeearten u. schmilzt bei 218°.

Pseudopelletierin, C₉H₁₅ON, Methylgranatonin, leitet sich ab von zwei Hexahydropyridinringen mit drei gemeinsamen Atomen, ist benannt nach dem Chemiker Pelletier, schmilzt bei 46°. Es findet sich neben den flüss. Alkaloiden Pelletierin (Punicin) u. Isopelletierin, beide C₉H₁₅ON, u. Methylpelletierin, C₉H₁₇ON, in der *Cortex Granati.

Piperin, C₁₇H₁₉O₃N, piperinsaures Piperidin (Hexahydropyridin), im

gew. u. langem Pfeffer, zerfällt beim Kochen mit Alkalilauge unter H_2O -Aufnahme in Piperidin, $C_6H_{10}NH$ (S. 586) u. Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$.

2. Hydropyrrol- u. Hydrofuran Diazolderivate.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, enthält einen Pyridinring mit einem Tetrahydro-methylpyrrolring direkt verkettet. Es findet sich nebst isomeren Nicotinin u. Nicotein, 1-Nicotin bis zu 8 Proz. in den Tabaksblättern (*Folia Nicotianae) und Samen. Es bildet eine betäubend riechende, in W. leichtl., bei 247° sied. Flüss., an der Luft bald braun werdend, mit Metaphosphorsäure erhitzt sich orange färbend u. gibt oxydiert Nicotinsäure, $C_6H_4(COOH)N$ (S. 585).

Nicotinsalicylat findet als Eudermol med. Anw., Nicotin u. Nicotinsulfat dienen zur Bekämpfung schädlicher Insekten.

Hygrin, $C_8H_{15}ON$, u. Cuskygrin, $C_{13}H_{22}ON_2$, finden sich in den Koka-blättern (S. 609) u. sind flüssige Derivate von einem, bzw. zwei verketteten Methyltetrahydropyrrolringen.

Lupinenalkaloide in den Lupinensamen, enthalten zwei kondens. Tetrahydropyrrolringe. Lupinin, $C_{10}H_{19}ON$, schmilzt bei 68° , Lupanin, $C_{15}H_{24}ON_2$ (Oxysparteïn), schmilzt bei 84° , Lupinidin, $C_{15}H_{26}N_2$ (Sparteïn), siedet bei 325° , findet sich auch in Spartium scoparium.

Cytisin, $C_{11}H_{14}ON_2$, in versch. Leguminosen, namentlich im Goldregen, enthält einen Methylhydrochinolinring kondens. mit einem Hydropyrrolring.

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, es enthält einen Tetrahydrofuranring, durch $-CH_2-$ mit einem Diazolring verkettet, u. ebenso isomeres Jaborin, $C_{11}H_{16}O_2N_2$ (Isopilocarpin) und flüss. Pilocarpidin, $C_{10}H_{14}O_2N_2$; alle drei finden sich in den Jaborandi-blättern (Blättern der Pilocarpusarten).

*Pilocarpinum hydrochloricum, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$, bildet bei 194 schm. Krist., ist in rauchender Salpetersäure grünlich lösl. u. schwärzt beim Verreiben mit gleichviel Mercurchlorid dieses nach dem Befeuchten mit Alkohol.

3. Chinolin-Hydrobenzopyrrollderivate.

Strychnin, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, enthält anscheinend einen kondens. Chinolin-Dibenzopyrrolring (Carbazolring). Es findet sich nebst Brucin in den Krähenaugen (*Semen Strychni) u. Ignatiusbohnen, schmilzt bei 284° , ist nebst seinen Verb. intensiv bitter u. gibt mit konz. H_2SO_4 u. etwas Kaliumdichromat versetzt, eine blauviolette Lös., welche allmählich rot u. dann gelb wird.

*Strychninum nitricum, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HNO_3$, ist lösl. in 90 T. W.

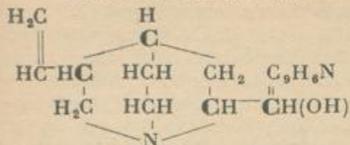
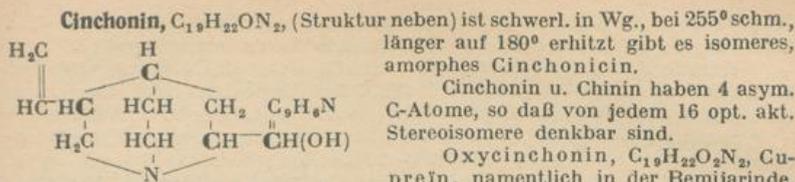
Brucin, $C_{21}H_{20}(O-CH_3)_2O_2N_2 + 4HOH$, Dimethoxylstrychnin, begleitet das Strychnin, schmilzt bei 178° , wird mit konz. HNO_3 rot (Reaktion auf HNO_3), beim Erwärmen gelb u. dann durch $SnCl_2$ violett.

Curarin, $C_{19}H_{26}ON_2$, scheint dem Strychnin ähnlich konstituiert zu sein. Es ist der wirksame Bestandteil des als Kalebassencurare bezeichneten Extraktes versch. Strychnosarten, welches als Pfeilgift dient u. bildet ein braunes, amorphes Pulver, durch H_2SO_4 violett, durch HNO_3 rot werdend.

4. Chinolin-Hydropyridinderivate.

Die Rinde der Cinchonaarten (*Cortex Chinae) enthält über 20 Alkaloide, gebunden an Chinasäure (S. 529), von denen folgende vier die wichtigsten sind. Diese sind Derivate eines Chinolinringes durch $CH(OH)-$ verkettet mit zwei kondensierten Piperidin-(Hexahydropyridin-)ringen. Chinin u. Chinidin sind leichtl. in Ä., Cinchonin u. Cinchonidin fast unl.

Fügt man zur wäss. Lös. der Chinin- oder Chinidinsalze Chlorw. u. dann NH_3 , so entsteht grüne Färbung (Thalleiochinreaktion). Chinoïdin heißen braune Massen, die bei der Darst. der Chinaalkaloide als Rückstände erhalten werden u. noch amorphe Alkaloide (z. B. Chinicin u. Cinchonin) enthalten.



findet med. Anw. als Äthylhydrocupreïn oder Optochin, als Isoamyhydrocupreïn oder Eucupin, als Isooctylhydrocupreïn oder Vuzin.

Cinchonidin, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, stereoisomer dem Cinchonin, auch daraus durch Umlagerung darstellbar, bildet große, bei 203° schmelz. Prismen.

Chinin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Methoxyleinchonin, bis zu 6 Proz. in der Chinarrinde enthalten, bildet mit 3 Mol. H_2O bittere, schwer in Wg. lösl. Nadeln, wasserfrei bei 175° schmelz.; länger auf 180° erhitzt, gibt es isomeres, gelbes, amorphes Chinicin, mit nasz. H bildet es Hydrochinin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, das med. Anw. findet. Durch direkte Addition mit Säuren bildet es bittere primäre u. schwerl. sekund. Salze; seine Lös. in anorg. Säuren fluoreszieren blau.

Unter Abspaltung einer HO-Gruppe bildet es Ester, die med. Anw. finden, z. B. Dichininkohlensäureester als Aristochin, Chininkohlensäurephenetidin als Chinaphenin, Chininkohlensäureäthylester als Euchinin, Chininsalicylsäureester als Salochinin, u. salicylsaures Salochinin als Rheumatin, ferner Chininvalerianat, -cinamat, -formicat usw.

*Chininum sulfuricum, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$, wird leichtl. in W. durch Zufügung von H_2SO_4 als Chininbisulfat, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2H_2SO_4$.

*Chininum hydrochl., $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl + 2H_2O$, ist lösl. in 34 T. W.; seine Verb. mit 1 Mol. Harnstoffhydrochlorid heißt Chininum dihydrochloricum carbamidatum, mit 1 Mol. Urethan Chininurethan hydrochloricum.

*Chininum ferro-citricum, Eisenchinincitrat, ein Gemenge beider Citrate, bildet rotbraune, durchscheinende Blättchen, leichtl. in W.

*Chininum tannicum, gelblich amorph, ist fast unl. in W.

Chinidin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Methoxyleinchonidin, stereoisomer dem Chinin, bildet mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O große Prismen, wasserfrei bei 172° schm.

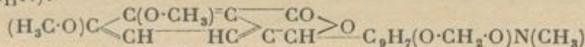
5. Hydroisochinolin-Benzolderivate.

Papaverin, $C_{20}H_{21}O_4N$ oder $C_6H_5(O-CH_2)_2-CH_2-C_9H_4(O-CH_2)_2N$, mit nicht hydrierten C-Ringen, bis zu 1 Proz. im *Opium, opt. inaktiv, schmilzt bei 147° .

Laudanin, $C_{20}H_{23}O_4N$, Tetrahydropapaverin, findet sich nebst

Laudanosin, $C_{21}H_{27}O_4N$, Tetrahydromethylpapaverin, im Opium.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}O_6N$ (Struktur unten), neben Berberin u. Canadin (S. 608) im *Rhizoma Hydrastis, enthält einen kondens. Benzoloxhydrofuranring durch eine Valenz verkettet mit einem substit. Tetrahydroisochinolinring ($C_9H_{11}N$):



es schmilzt bei 132° ; bei der Oxydation entsteht aus ersterem Ring Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$ (S. 530), aus letzterem Ring Hydrastinin, $C_{11}H_{13}O_3N$ oder $C_6H_5(O-CH_2 \cdot O)(CH_2-CH_2-NH \cdot CH_3)(CHO)$, bei 116° schm.

Methylhydrastinimid findet als Amenyl med. Anw.

*Hydrastininum hydrochloricum, $C_{11}H_{13}O_3N \cdot HCl$, bildet gelbliche, bei 212° schm. Nadeln, lösl. in W. mit Fluoreszenz; Bromw. fällt aus der Lös. gelbes Perbromid in NH_3 , farblos lösl. (Unterschied vom Hydrastin).

Narkotin, $C_{22}H_{23}O_7N$, Methoxylhydrastin. 1-Narkotin, bis zu 6 Proz. im *Opium, schmilzt bei 176° ; seine Jodmethylverb. gibt beim Erhitzen mit Basen Narceïn: $C_{22}H_{23}O_7N(CH_3J) + KOH = C_{22}H_{27}O_8N + KJ$.

Die Lös. in H_2SO_4 ist grüngelb u. wird erwärmt orange u. violett.

r-Narkotin, Gnoskopin, begleitet das Narkotin, schmilzt bei 233° . Narkotin zerfällt beim Überhitzen mit W. in Mekonin, $C_{10}H_{10}O_4$ (S. 530) +

Kotarnin, $C_{12}H_{15}O_4N$ (Methoxyhydrastinin). Kotarninhydrochlorid findet med. Anw. als Stypticin, phthalsaures Kotarnin als Styptol.

Narcein, $C_{23}H_{27}O_6N$, im *Opium, enthält einen am N-Atom geöffneten Hydrastinring (S. 607) u. bildet mit $3H_2O$ bei 165° schm. Krist. Darst. aus Narkotin S. 607. Narceinsalicylat findet als Antispasmin med. Anw.

Berberin, $C_{26}H_{19}O_5N$, enthält einen Isochinolinring u. einen Dihydroisochinolinring mit einem gemeinsamen C- u. N-Atom.

Es findet sich in den Berberisarten, in *Radix Colombo, *Rhizoma Hydrastis u. vielen zum Gelbfärben benutzten Pflanzen; es bildet mit 6 Mol. H_2O gelbbraune, bei 145° schmelz., opt. inakt. Nadeln u. ist eine starke Base, die aus Lös. durch Alkalilauge nicht gefällt wird (S. 605).

Mit nasz. H gibt es razemisches Hydroberberin, $C_{26}H_{21}O_4N$, dessen 1-Modif. das Canadin im Rhizoma Hydrastis ist (S. 607).

Protopin, $C_{26}H_{19}O_5N$, in allen Papaveraceen gefunden (daher Leitalkaloid genannt), im Opium nebst

Kryptopin, $C_{21}H_{23}O_5N$, haben Berberinstruktur; letzteres findet sich stets im Handelspapaverin u. wird mit H_2SO_4 blauviolett.

Jateorrhizin, $C_{26}H_{19}O_5N$, u. **Columbamin**, $C_{21}H_{21}O_5N$, u. **Palmatin**, $C_{21}H_{21}O_4N$, in der *Radix Colombo, sind gelbe Krist. von Berberinstruktur.

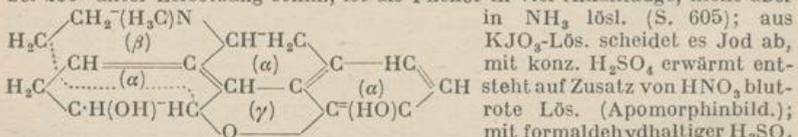
Corydalin, $C_{22}H_{27}O_4N$ u. **Corybulbin**, $C_{21}H_{25}O_4N$, in *Corydalis cava* (S. 809), sind farbl. Krist. von Berberinstruktur.

6. Hydropyridin-Hydrophenanthrenderivate.

*Opium, der eingetrocknete Milchsaft unreifer Mohnkapseln, enthält über 20 Alkaloide, gebunden an Mekonsäure (S. 530); ein Opiumpräparat, das alle Alkaloide desselben enthält, findet als Pantopon med. Anw.

Die wichtigsten Opiumalkaloide Morphin, Codein, Thebain, enthalten einen Hydrophenanthrenring (α), kondensiert mit Methylhydropyridinring (β) u. einem Furanring (γ), s. nachstehende Strukturformel.

Morphium, $C_{17}H_{19}O_3N + H_2O$ (Struktur neben), bis 20 Proz. im Opium, bei 230° unter Zersetzung schm., ist als Phenol in viel Alkalilauge, nicht aber in NH_3 lösl. (S. 605); aus



verrieben färbt sich Morphin rot, dann violett u. blau, seine neutrale Lös. wird durch Ferrisalzlös. blau; diese Reaktionen geben auch die Morphinsalze.

***Morphinum hydrochloricum**, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl$ ist lösl. in 25 T. W.

***Äthylmorphin hydrochloricum**, $C_{17}H_{19}O_3N(C_2H_5) \cdot HCl + H_2O$, Dionin, bei 122° schm., löst sich in H_2SO_4 farblos; die Lös. wird mit $FeCl_3$ -Spuren erwärmt grün, dann tiefblau, dann durch HNO_3 -Spuren tiefrot.

***Diacetylmorphinum hydrochloricum**, Heroinhydrochlorid, $C_{17}H_{19}ON(O-CO-CH_3)_2 \cdot HCl$, bei 230° schmelz., ist leichtlösl. in W. mit saurer Reaktion, lösl. in HNO_3 mit gelber Farbe; die Lös. in W. wird mit $FeCl_3$ nicht blau (Unterschied von Morphin). Med. Anw. finden ferner

Benzylmorphinhydrochlorid (Peronin), **Morphinbrommethyl** (Morphosan), **Morphinnarkotinmekonat** (Narcופן) u. **Morphinnarcotinlactat** (Amnesin) u. **Dihydromorphin** (Paramorfan).

Apomorphin, $C_{17}H_{17}O_3N$, entsteht durch Abspaltung von 1 Mol. H_2O , wenn Morphin mit HCl auf 150° erhitzt wird, als krist. oder amorphes Pulver.

***Apomorphinum hydrochloricum**, $2C_{17}H_{17}O_3N \cdot HCl + H_2O$, wird an feuchter Luft, im Lichte, bald grün, löst sich in HNO_3 blutrot; die Lös. in W. wird mit $FeCl_3$ -Spuren blau u. schwärzt Silbernitratlös. auf Zusatz von NH_3 . Euporphin ist Apomorphinbrommethyl.

Codein, $C_{18}H_{21}O_3N + H_2O$, Methylmorphin, bis 0,3 Proz. im Opium, schmilzt wasserfrei bei 155° ; die Lös. in konz. H_2SO_4 wird mit $FeCl_3$ -Spuren tiefblau u. dann mit HN_3 tiefrot. Med. Anw. finden Brommethylcodein (Euco-

din), Dihydrocodeinsalze als Paracodinsalze, Codeinanhydrid als Apocodein, Dihydrooxycodeinon (ein Keton) als Eukodal, ferner

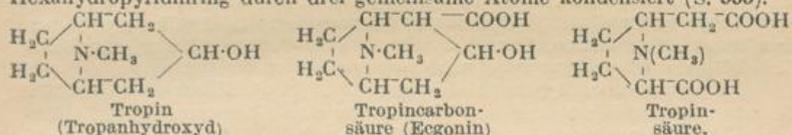
*Codeinum phosphoricum, $C_{15}H_{21}O_3N \cdot H_3PO_4 + 2H_2O$.

Thebain, $C_{19}H_{21}O_3N$, Dimethyldehydromorphin, bis zu 0,15 Proz. im Opium, bei 193° schm., ist in konz. H_2SO_4 tiefrot, in HNO_3 gelb lösl.

Corydalisalkaloide, in der Wurzel von *Corydalis cava*, haben apomorphinartige Struktur u. heißen z. B. Bulbocapnin, $C_{19}H_{19}O_4N$, Corytuberin, $C_{19}H_{21}O_4N$, Corydin, $C_{20}H_{23}O_4N$, Glaucin, $C_{21}H_{25}O_4N$ (S. 608).

7. Hydropyridin-Hydropyrrolderivate.

Die Solaneenalkaloide Hyoscyamin als Atropin u. Daturin vorkommend), Belladonnin, Scopolamin u. die Kokaalkaloide Cocain u. Tropacocain enthalten einen Tropanring, d. h. einen methylierten Tetrahydropyridinring mit einem Hexahydropyridinring durch drei gemeinsame Atome kondensiert (S. 555).



Die Solaneenalkaloide bewirken Pupillenerweiterung; erwärmt man sie mit konz. H_2SO_4 u. setzt etwas W. u. Kaliumpermanganat hinzu, so entsteht bittermandelölartiger Geruch (Benzoesäureester); löst man in H_2SO_4 u. setzt etwas Natriumnitrit hinzu, so entsteht orange Färbung, welche durch alkoholische Alkalilauge rotviolett wird (Vitalsche Reaktion).

Alle Verb. der Gruppe sind Ester u. spaltbar in Tropin (bzw. Tropinderivate) u. Säuren u. andererseits aus diesen Spaltlingen aufbaubar, z. B. (Atropin) $C_{17}H_{23}O_3N + H_2O \rightleftharpoons C_8H_{15}ON$ (Tropin) + $C_9N_{10}O_3$ (Tropasäure).

Tropeine heißen die synth. erhaltenen Tropinester der Tropasäure u. Atropasäure (S. 524 u. S. 535) u. ihrer Homologen, z. B. Atropin, Belladonnin (s. unten).

Tropin, $C_8H_{14}(OH)N$, Tropanhydroxyd, Tropanol (Struktur s. oben), der Ringalkohol des Tropan, $C_8H_{15}N$, schmilzt bei 62° , gibt oxydiert das Keton Tropinon, $C_8H_{13}ON$ u. dann, unter Sprengung des Piperidinringes zweibas. Tropinsäure $C_8H_{11}(COOH)_2N$, welche ein Hydropyrrolderivat ist (s. oben); HCl spaltet aus Tropin H_2O ab unter Bild. von Tropidin, $C_8H_{13}N$, das mit nasz. H Tropan, $C_8H_{15}N$, bildet (s. oben Figur 1).

Tropincarbonensäure, $C_8H_{13}(COOH)(OH)N$, Ecgonin (Struktur s. oben), ein Spaltling des Cocains, schmilzt bei 205° , ist linksdrehend.

Homatropin, $C_{14}H_{21}O_3N$, mandelsaures Tropin, bei 86° schm., synth. erhalten, wird durch HNO_3 + alkoh. Alkalilauge rotgelb (s. oben).

*Homatrop. hydrobromicum, $C_{14}H_{21}O_3N \cdot HBr$, schm. bei 214° .

Atropin, $C_{17}H_{23}O_3N$, r-tropasäures Tropin, r-Hyoscyamin, namentlich in Radix Belladonnae (von *Atropa Belladonna*), in *Folia Stramonii u. *Solanum nigrum*, schmilzt bei 115° (Reaktionen s. oben u. Belladonnin).

*Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}O_3N)_2H_2SO_4$, bei 180° schm., u. Atropinschwefelsäure (Atrinal), Atropinmethylnitrat (Eumydrin), Atropin-jodat usw. finden med. Anw.

Daturin, $C_{17}H_{23}O_3N$, l-tropasäures Tropin, l-Hyoscyamin, Duboisin, in den Blättern von *Hyoscyamus* u. *Duboisia*, *Atropa Belladonna* u. *Datura Stramonium*, schmilzt bei 108° u. geht dabei in r-Hyoscyamin über.

Belladonnin, $C_{17}H_{21}O_3N$, Atropinanhydrid, in *Atropa Belladonna*, ist amorph u. stereoisomer mit krist. Apotropin (Atropamin). Letzteres entsteht aus Atropin sowie aus Hyoscyamin durch H_2O -Abspaltung, schmilzt bei 60° u. geht dabei in Belladonnin über.

Beide Verb. sind spaltbar in Tropin u. Atropasäure (S. 535).

l-Scopolamin, $C_{17}H_{21}O_4N + H_2O$, Hyoscin, in der *Scopolia*- u. *Belladonnawurzel*, im *Bilsenkraut*- u. *Stechapfelsamen*, in den Blättern von *Duboisia*

myoporoides, schmilzt bei 56°, ist spaltbar in Tropasäure (S. 609) u. Scopolin (Oxytropin, Oscin, $C_8H_{13}O_2N$); Basen führen es über in i-Scopolamin (Atroscin), dessen HBr-Verb. als Euscopol med. Anw. findet.

*Scopolaminum hydrobromic., $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HBr + 3H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 191° u. gibt die Vitalse Reaktion (S. 609).

l-Cocain, $C_{17}H_{21}O_4N$, Methylbenzoyllecgonin (s. Fig. 2, S. 609) findet sich mit d-Cocain, Tropacocain, Cinnamylcocain, Truxillin u. den flüss. Hygrinen (S. 606) in den Kokablättern, schmilzt bei 98° u. ist spaltbar in Methylalkohol, Benzoesäure u. Tropincarbonsäure (l-Ecgonin); es kann aus diesen Bestandteilen aufgebaut werden, was von Bedeutung ist, weil l-Ecgonin aus den Rückständen der Cocaindarst. (aus dem Cinnamylcocain) gewonnen wird.

*Cocainum hydrochloricum, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl$, schmilzt bei 183°; sein Gemisch mit gleichviel Mercurchlorid schwärzt sich beim Befeuchten mit Wg.; seine wäss. Lös. wird durch Chromsäure u. Kaliumpermanganat gefällt.

Tropacocain, $C_{15}H_{19}O_2N$, Benzoylpseudotropin, der Benzylester des dem Tropin stereoisomeren Pseudotropins, findet sich namentlich in javanischen Kokablättern, ist weniger giftig wie Cocain, schmilzt bei 49°.

*Tropacocain hydrochloricum, $C_{15}H_{19}O_2N \cdot HCl$, schmilzt bei 271°, die wäss. Lös. wird durch HNO_3 , Chromsäure u. Kaliumpermanganat gefällt.

Cinnamylcocain, $C_{18}H_{23}O_4N$ (s. Cocain), bei 121° schm., spaltbar in Methylalkohol, Benzoesäure u. l-Methylecgonin, ist daher Cinnamyllecgonin.

Truxillin, $C_{28}H_{46}O_8N_2$ (s. Cocain), amorph, ist spaltbar in Methylalkohol, Truxillsäuren (S. 535) u. l-Ecgonin (Tropincarbonsäure S. 609).

8. Alkaloide unbekannter Konstitution.

Aconitin, $C_{34}H_{47}O_{11}N$, neben Pikroaconitin, $C_{32}H_{45}O_{10}N$, u. Pseudoaconitin in den Aconitumarten, namentlich in den *Knollen von Aconitum Napellus, schmilzt bei 198°, ist spaltbar in Essigsäure u. Pikroaconitin, $C_{32}H_{45}O_{10}N$, u. dieses weiter in Essigsäure, Benzoesäure u. Aconin, $C_{25}H_{41}O_9N$.

Deutsches Aconitin des Handels, ein Gemenge von Aconitin u. Pikroaconitin, gibt, mit dicker Phosphorsäure erwärmt, intensiv violette Lös.

Andere Aconitumarten liefern Aconitine, welche sich physiologisch u. chem. etwas anders verhalten, nämlich Pseudo-, Jap-, Ind- u. Bikhaconitin, welche aber ebenfalls Derivate des Aconins sind.

Achillethin, $C_{11}H_{17}O_4N$, wird aus dem in Achillea millefolium enthaltenen Glykoside Achillein, $C_{26}H_{38}O_{15}N_2$ (S. 465) abgespalten.

Apidospermin, $C_{22}H_{30}O_2N_2$, in der Rinde von Apidosperma Quebracho.

Bebeerin, $C_{18}H_{21}O_3N$, neben den stereoisomeren Betabebeerin u. Isobebeerin in der Radix Pareirae, findet med. Anw.

Colchicin, $C_{22}H_{25}O_6N$, in der Herbstzeitlose, namentlich in den Samen (*Semen Colchici), bildet mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O Krist.; wasserfrei ist es amorph, durch H_2SO_4 wird es gelb, durch HNO_3 violett gelöst; es ist spaltbar unter H_2O -Aufnahme in Colchicein, $C_{21}H_{23}O_6N$ (eine Säure) + Methylalkohol u. ist ein Amidester, enthält also N-freie Atomringe.

Dictamnin, $C_{12}H_{11}O_2N$, in der Dictamnuswurzel.

Emetin, $C_{20}H_{40}O_4N_2$, in der Brechwurzel (emein, erbrechen). *Radix Jpecacuanhae, neben Cephaelin, $C_{14}H_{20}O_2N$, u. Psychotrin, $C_{17}H_{26}O_2N$ (?).

Ergotamin, $C_{33}H_{35}O_6N_5$, Gynergen, der wirksamste Bestandteil des Mutterkorns, *Secale cornutum, geht leicht in schwerl. isomeres Ergotaminin über; ferner findet sich im Mutterkorn Ergotoxin, $C_{25}H_{41}O_6N_6$, Hydroergotin, u. dessen Anhydrid Ergotin, $C_{25}H_{39}O_6N_5$.

Lobelin, $C_{21}H_{23}O_2N$, ist in *Herba Lobeliae enthalten.

Pellotin, $C_{13}H_{19}O_3N$, in der Kaktée Anhalonium Williamsii.

Physostigmin, $C_{15}H_{21}O_2N_3$, Eserin, neben Eseridin, $C_{15}H_{23}O_3N_3$, in den Kalabarbohnen (von Physostigma venenosum), schmilzt bei 105°; seine Lös. färben sich bald rötlich; in warmer Ammoniakflüss. löst es sich gelbrot u. beim Abdampfen der Lös. bleibt ein blaugrüner Rückstand.

*Physostigminum salicylicum, $(C_{15}H_{21}O_2N_3)C_7H_6O_3$, ist schwerl.,

*Physostigminum sulfuricum, $(C_{15}H_{21}O_2N_3)_2H_2SO_4$, ist leichtl. in W.

Sinapin, $C_{16}H_{25}O_6N$, als Sulfocyanat im schwarzen Senfsamen, als das Glykosid Sinalbin (S. 467) im weißen Senfsamen, bildet gelbe Krist., ist spaltbar in Cholin (S. 479) u. Sinapinsäure (S. 535).

Solanidin, $C_{40}H_{61}O_2N$, ist als das krist. Glykosid Solanin, $C_{52}H_{63}O_{16}N$ (?) in den Keimen der Kartoffel (*Solanum tuberosum*) enthalten (S. 467).

Veratrin, $C_{37}H_{53}O_{11}N$, u. Cevadillin, $C_{34}H_{53}O_8N$, beide amorph., finden sich nebst krist. Cevadin, $C_{32}H_{49}O_8N$, Sabadinin, $C_{27}H_{45}O_8N$, u. Sabadin, $C_{29}H_{51}O_8N$, in den Sabadillsamen; nicht aber in *Veratrum album*.

Veratrin schmilzt bei 180° , ist spaltbar in Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$ (S. 530) u. Verin, (Methylcevin); Cevadin schmilzt bei 205° , ist spaltbar in Angelicasäure, $C_5H_8O_2$, u. Cevin, $C_{27}H_{43}O_8N$. *Veratrin der Apotheken besteht aus Veratrin u. Cevadin mit geringen Mengen der vorerwähnten Verb.; es reizt zum Niesen, färbt sich mit HCl erhitzt rot, mit Zucker u. H_2SO_4 verrieben blau.

Veratrumalkaloide in der Wurzel von *Veratrum album* (Nieswurz) sind Jervin, $C_{26}H_{37}O_3N$, Pseudojervin, $C_{26}H_{43}O_7N$, Rubijervin, $C_{26}H_{43}O_2N + H_2O$, u. Pseudoveratrin, $C_{32}H_{51}O_{11}N$ (Protoveratrin).

Yohimbin, $C_{22}H_{30}O_4N_2$, Menolysin, in der Yohimberinde, bei 234° schm., findet als Anhydroyohimbinhydrochlorid, $C_{22}H_{28}O_3N_2 \cdot HCl$, med. Anw., die Verb. mit Urethan als Vasotonin, mit Nucleinsäure als Nucleosan.

Heterozykl. u. hydroheterozykl. Kohlenwasserstoffe mit Metallatomen als Substituenten.

Metallderivate entstehen durch Substitution eines H-Atoms in der aliph. Seitenkette (S. 467) oder am Heteroring (z. B. Thiophendimercurihydroxyd, $C_4H_2(Hg \cdot OH)_2S$ oder bei entspr. kondens. Verb. auch am Benzolring.

Heteroverb. mit Metallatomen neben anderen Heteroatomen im Atomring sind nicht bekannt, hingegen Verb., welche Metallatome als Heteroatome in einem C-Ring enthalten (S. 562).

Bei Azinen sind einige Metallderivate bekannt, z. B. addiert Pyridin Alkalimetalle zu selbstentzündl. C_5H_5NNa u. $(C_5H_5N)_2Na$.

Bei Azolen, u. auch in den am N-Atom hydrierten Azinen, ist das H-Atom der NH-Gruppe meist durch Metalle ersetzbar; diese Verb. schließen sich im Verhalten den Metallderivaten der aliph. u. zykl. K.W. an, u. dienen, namentlich die Halogenmagnesiumderivate, ebenfalls zu Synthesen, z. B. Pyrrolkalium, C_4H_4NK , Pyrrolsilber, $C_4H_3N_2Ag$, Indolnatrium, C_8H_8Na , Indazolmagnesiumjodid, $C_7H_7N_2 \cdot MgJ$.

An die Pyrrolkerne des Chlorophylls ist ein Mg-Atom, an die Pyrrolkerne der Blutfarbstoffe ein Fe-Atom gebunden.

Manche Azole haben den Charakter von Säuren u. lösen dementsprechend Metalloxyde auf unter Bild. von Metallderivaten, z. B. von Triazolsilber, $C_2H_2N_3Ag$, oder von verpuffenden Tetrazolquecksilber, $(CHN_4)_2Hg$.

Heterozykl. u. hydroheterozykl. Kohlenwasserstoffe mit drei- u. höherwert. Metalloidatomen usw. als Substituenten.

Wie bei zykl. Verb. sind auch hier Derivate bekannt, welche Metalloide, bzw. Reste von deren H-Verb., in der aliph. Seitengruppe oder am Heteroring enthalten, bzw. bei kondens. Verb. auch am Benzolring.

Heteroverb., die neben einem \bar{N} , \bar{NH} , \bar{O} , \bar{S} Atom noch weitere N-Atome im Ring halten, wurden bereits als heterozykl. Verb. betrachtet; auch ähnlich konstit. Verb. mit einem P-, Sb- oder As-Atom im Ring sind vereinzelt bekannt.

Benzoxoniumverb. enthalten ein vierwert. O-Atom im Ring (s. S. 597).

Die Darst. nacherwähnter, am Heteroring substit. Verb. entspricht derjenigen, der am Benzolring substit. Verb. (S. 563 usw.).

Amine, Hydrazine, Phosphine, Arsine usw. sind bekannt, z. B. Aminopyridin, $H_2N^+C_5H_4N$, Methylpyridylhydrazin, $H_2N^+NH^+C_5H_3(CH_3)N$, Thiophendiäthylphosphin $(C_2H_5)_2P^+C_4H_3S$, Tetrahydrochinalinphosphin, $(C_8H_{10}N)_3P$, Siliciumtetrapyrrol, $(C_4H_4N)_4Si$.

Alkylamino- u. Arylaminderivate des Chinolins, Dibenzodiazins u. Dibenzothiazins sind wertvolle Farbstoffe (s. S. 597, 598, 599).

Nitrile dienen auch hier zur Synthese von Säuren, z. B. ist Cyanpyridin, $NC^+C_5H_4N$, das Nitril der Nicotinsäure $HOOC^+C_5H_4N$ (S. 585).

Diazoverb. sind ebenfalls bekannt, z. B. Diazopyridinnitrat $N=N(C_5H_4N)(NO_3)$, Diazopyrazolchlorid $N=N(C_4H_3N_2)(Cl)$ (s. S. 593).

Azoverb. haben nicht die techn. Bedeutung wie die cykl. Azoverb.; man kennt z. B. Azopyridin $NH_4C_5^+N^+N^+C_5H_4N$, Azochinolin $NH_4C_8^+N^+N^+C_8H_8N$, Pyrrolazobenzol $H_5C_6^+N^+N^+C_4H_4N$, Azoindazol $N_2H_5C_7^+N^+N^+C_7H_5N_2$, Azotetrazol- $HN_4C^+N^+N^+CN_4H$ (S. 594).

Arsoverb. sind z. B. Arsobenzodiazin, $N_2C_6H_5^+As^+As^+C_6H_5N_2$, Arsothiophen, $C_4H_3S^+As^+As^+SC_4H_3$ (S. 593).

Eiweißstoffe u. deren Derivate.

Eiweiß- oder Proteinstoffe (fälschlich Albuminstoffe (S. 614) nennt man eine Anzahl von in allen Pflanzen u. Tieren enthaltenen, kolloiden Verb., welche sich chem. u. physiologisch ähnlich verhalten u. eine annähernd gleiche qual. u. quant. Zusammensetzung aus den Elementen C, H, O, N, S haben; die einfachsten Eiweißstoffe, die Protamine, sind schwefelfrei; Proteinstoffe (protos der Erste) heißen sie wegen ihrer Bedeutung für die Entwicklung der Lebewesen.

Ihre Zusammensetzung beträgt in 100 T. im Durchschnitt Kohlenstoff 52 T., Wasserstoff 7 T., Stickstoff 16 T., Sauerstoff 23 T., Schwefel 2 T.; auch enthalten sie, wahrscheinlich in der Mol., stets Metalle, bzw. anorg. Salze.

Ihr Mol.-Gew. ist noch unerforscht; wegen der geringen Gefrierpunktniedrigung ihrer Lös. (S. 19) u. wegen ihres wenig ausgeprägten chem. Charakters konnten bis jetzt nicht einmal empirische Mol.-Formeln (S. 42) festgestellt werden; dieselben sind aber sicher sehr groß, z. B. ist für das Eieralbumin als kleinste Mol.-Formel $C_{72}H_{112}O_{22}S$ anzunehmen, da in der dieser Formel entspr. Gewichtsmenge erst die Gewichtsmenge S enthalten ist, welche dessen Atomgew. entspricht.

Durch Hydrolyse gelingt es die Eiweißstoffe in krist. Aminosäuren zu zerlegen, welche durch Überführung in ihre Ester u. nachherige frakt. Dest. im Vakuum getrennt werden können (S. 411₆) u. aus denen synth. die eiweißartigen Peptide darstellbar sind (S. 613).

Hieraus folgt, daß die Bausteine der Eiweißstoffe aliph., cykl. u. heterozykl. Aminosäuren sind u. daß die Mol. der meisten Eiweißstoffe von einer größeren Anzahl unter sich versch. Aminosäuren gebildet wird, die nach Art der Polypeptide untereinander verkettet sind (s. S. 411).

Diese Annahme läßt eine große Anzahl von Eiweißstoffen voraussehen, selbst wenn nur die Anzahl u. die Verschiedenheit der Aminosäuren, welche die Molekel aufbauen, betrachtet wird, wozu noch die Möglichkeit einer fast unbegrenzten Anzahl von Isomeren u. Stereoisomeren kommt.

Vork. In den Pflanzen sind sie nur in geringerer Menge enthalten; es überwiegen hier die Kohlenhydrate, besonders die Zellulose; hingegen bilden sie im Tierreich die Hauptmasse der festen u. flüss. Bestandteile; arm an Eiweißstoffen sind im normalen Zustande nur Harn, Schweiß, Tränen.

Sie finden sich stets zu mehreren nebeneinander, entweder gelöst oder im halbweichen, feuchten Zustande oder pathologisch als amorphe Gerinnel in tierischen Flüss.; in fester Form finden sie sich in den Ernährungsorganen der Pflanzen (oft kristallin., s. unten), sowie in den Eiern mancher Tiere, u. bilden als Albuminoide die tierischen organ. Gerüststoffe.

Enzyme, welche org. Katalysatoren sind, u. giftige Eiweißstoffe oder Toxoproteine finden sich in Pflanzen u. Tieren, geben die meisten Reaktionen der Eiweißstoffe, denen sie aber anscheinend nur anhaften (S. 621).

Bild. Sie entstehen ausschließlich in den Pflanzen u. erleiden im Tierkörper, dem sie durch die Pflanzennahrung zugeführt werden, bei der Verdauung, durch Bild. von Albumosen u. Peptonen, nur geringe Veränderung.

Darst. Die annähernde Trennung ihrer gelösten natürlichen Gemenge erfolgt durch Erhitzen, wobei die einzelnen Eiweißstoffe bei versch. Temp. als denaturierte Gerinnel ausfallen, oder durch Zusatz best. anorg. Salze, welche je nach Konz. ihrer Lös. oder ihrer Verschiedenheit, nur best. Eiweißstoffe fällen, u. zwar ohne Denaturierung; feste natürliche Gemenge trennt man durch Einw. von Enzymen usw., welche nur best. Eiweißstoffe unter Denaturierung auflösen, andere aber nicht angreifen.

Auf synth. Wege ist es Emil Fischer gelungen, aus Aminosäuren hochmolekulare Verb. herzustellen, welche den, den Eiweißstoffen am nächsten stehenden Abbauprodukten derselben, den Peptonen, chem. u. physiologisch ähnlich sind u. Peptide heißen (S. 611); deren weitere Polymerisation dürfte zur Synthese der Peptone u. Eiweißstoffe führen.

Eigensch. Sie bilden weiße, flockige oder klumpige, geruch- u. geschmacklose Massen, getrocknet gelbe, durchscheinende, spröde Massen, welche mit Ausnahme der Peptone kolloide Lös. geben.

Eiweißstoffe in Kristallform finden sich in manchen Pflanzensamen; ferner wurden Eieralbumin, Eierglobulin, Serumalbumin u. Hämoglobin auch kristall. dargestellt.

Wenige sind in W. lösl., alle, unter teilweiser Zersetzung, in starken Alkalilaugen zu Albuminaten, in anorg. Säuren zu Acidalbuminen (S. 618), in Wg. sind die Eiweißstoffe des Klebers u. die Peptone lösl.; mit vielen Aldehyden geben sie, mit Ausnahme der Peptone, unlösl. Verb.

Ihre Lös. drehen die Polarisationssebene nach links, die von Hämoglobin u. Nukleoproteiden nach rechts (S. 93).

Bei ihrer Spaltung (namentlich bei der Verdauung) treten zuerst einfacher gebaute Eiweißstoffe (die den Polypeptiden nahestehenden Albumosen u. Peptone) u. dann Aminosäuren auf; bei deren weiterer Spaltung (z. B. bei der Fäulnis) entstehen schließlich Fettsäuren, Ptomaine, Methylmercaptan, Skatol, Indol, Phenole u. Alkylalkohole; alle bei der Eiweißspaltung erhaltenen Verb., welche nicht Aminosäuren sind, entstehen also aus letzteren u. sind dementspr. sekund. Spaltlinge (s. ferner denaturierte Eiweißstoffe).

Eiweißstoffe bilden viele Verb.; entspr. ihrer Natur als Säuren u.

Basen bilden sie Salze, von denen die mit HNO_3 u. mit Alkaloidreagenzien (S. 605) in W. unl. sind. Anw. solcher Verb. als Arzneistoffe s. S. 622.

Org. Säuren u. Basen, sowie H_3PO_4 , bilden mit Eiweißstoffen Salze u. kommen so in der Natur vor, z. B. Verb. der Nucleinsäuren als Phosphornukleoproteide, der Aminozucker als Glykoproteide, caseinsaures Calcium als Casein, muoinsaure Alkalien als Schleimstoffe, Phosphorsäureverb. als Phosphorproteide u. Phosphornukleoproteide.

H-Atome der Eiweißstoffe lassen sich durch Halogene substituieren; auch solche Verb. kommen in der Natur vor, z. B. Jodeiweiß in der Schilddrüse, u. finden nebst chem. erhaltenen med. Anw.

Erk. Eiweißstoffe (einschließlich der Albumosen u. Peptone) geben viele charakt. Farbenreaktionen:

1. Beim Erhitzen mit konz. HNO_3 werden sie oder ihre Lös. gelb u. dann durch NH_3 tief orange (Xanthoproteinreaktion durch Tyrosin- u. Tryptophanbild. hervorgerufen, s. S. 600).

2. Beim Erhitzen mit Millons Reagenz (S. 280) werden sie purpurrot infolge von Tyrosinbild. (s. S. 529).

3. Fügt man zur Lös. Glyoxylsäurelös. (oder Essigsäure, die meist Glyoxylsäure enthält) u. konz. H_2SO_4 , so wird sie violett u. zeigt einen best. Absorptionsstreifen (Adamkiewiczische Reaktion durch Tryptophanbild.).

4. Erwärmt man mit Alkalilauge u. einem Tropfen Cuprisulfatlös., so entsteht blauviolette Färbung (Biuretreaktion durch Peptidbild.).

5. Erwärmt man selbst Spuren von Eiweiß mit Ninhydrinlös. (S. 548), so entsteht blaue oder violette Färbung (durch Peptidbild.).

Eiweißstoffe geben folgende Fällungsreaktionen, bei denen sie chem. verändert werden; Peptone werden nur durch Metallsalze, Alkohol u. Alkaloidreagenzien gefällt.

1. Sättigen der neutralen Lös. mit Ammoniumsulfat.

2. Vermischen mit entspr. Mengen von Äthylalkohol.

3. Kochen der schwachsauren Lös., namentlich bei Anwesenheit von anorg. Alkalisalzen (außer Albumosen u. Nucleoproteiden).

4. Durch HNO_3 , welche man der kochend heißen Lös. bis zur stark sauren Reaktion zusetzt. 5. Durch Kaliumferrocyanidlös. + Essigsäure.

6. Durch die Schwermetallsalze (Eiweiß als Gegengift bei Metallsalzvergiftungen).

7. Durch Trichlor-, Sulfosalicyl-, Metaphosphorsäure u. viele der sog. Alkaloidreagenzien (S. 605).

Einteilung. Die chem. Einteilung ist infolge der unbekanntenen Molekulargröße u. Konstitution unsicher; nachstehende, vorherrschende Einteilung beruht mehr auf Unterschieden in gewissen Reaktionen; dabei bilden viele Eiweißstoffe Übergänge zwischen einzelnen Gruppen u. manche lassen sich in keine Gruppe zwanglos einreihen.

Man unterscheidet: 1. Einfache Eiweißstoffe oder Proteine. 2. Zusammengesetzte Eiweißstoffe oder Proteide, welche sich in Eiweißstoffe u. andere Stoffe spalten lassen. 3. Gerüst-eiweißstoffe (Albuminoide oder Proteinoide). 4. Denaturierte Eiweißstoffe oder Depeptide. 5. Giftige Eiweißstoffe oder Toxoproteine. 6. Enzyme oder ungeformte Fermente.

1. Einfache Eiweißstoffe oder Proteine.

Albumine lösen sich in W.; aus dieser Lös. fallen sie beim Erhitzen nur bei Gegenwart von Salzen. Sie werden durch Sättigen ihrer neutralen Lös. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt, nicht aber, wie Globuline, mit MgSO_4 .

Man unterscheidet Eieralbumin, Serumalbumin, im Blutserum, Chylus, in allen serösen Flüss., pathologisch im Harn; Muskelalbumin (Myogen, Myosinogen) im lebenden Muskel; Milchalbumin (Laktalbumin) in Milch u. Kolostrum. Pflanzenalbumin (Phytoalbumin).

Globuline sind unl. in W., lösl. in verd. Lös. von Neutralsalzen; erhitzt man diese Lös., so fallen sie aus; ferner werden sie aus ihren Lös. durch Sättigen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ od. MgSO_4 gefällt. Tierglobuline sind Milch-, Eier-, Pankreas-, Harn-, Kolostrumglobuline u. Kristallin, in der Kristalllinse des Auges.

Muskelglobulin, (Myosin, Paramyosinogen) ist neben Muskelalbumin (Myogen) der Hauptteil des Muskelplasmas (s. Fibrin, S. 608).

Serumglobulin (Blutcasein, Paraglobulin) im Blutserum.

Fibrinogen (Metaglobulin) in allen tierischen Flüss., welche mit Fibrinferment (S. 622) durch Fibrinbild. gerinnen.

Fibringlobulin entsteht in Lös. aus Fibrinogen neben d. Fibrin (S. 619).

Thyreoglobulin, in der Schilddrüse, zerfällt mit Säuren in Globulin u. braunes Thyreoiodin (Jodothyrin) einen Eiweißstoff der 9 Proz. Jod enthält u. med. Anw. findet (s. Thyroxin S. 600).

Pflanzenglobuline finden sich namentlich in den Samen, u. zwar häufig kristallin., Globuline der Ölsamen sind Edestin, Excelsin, Amandin, Corylin usw.; solche der Leguminosensamen sind Conglutin, Glycinin, Legumin, Legumelin, Phaseolin, Vignin usw.; solche der Getreidesamen sind die Leukosine, Glutenin usw.

Klebereiweißstoffe. Kleberproteine, unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in verd. Weingeist von allen anderen natürlichen Eiweißstoffen; sie sind unl. in W. u. verd. Lös. der Neutralsalze; mit Säuren bilden sie in W. lösl. Salze, welche aus der Lös. durch Sättigen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder MgSO_4 wieder gefällt werden.

Sie finden sich nur in den Getreidekörnern, u. zwar als Gliadin im Roggen u. Weizen, als Hordein in der Gerste, als Zein im Mais.

Enthalten Getreidekörner neben Gliadin (Hordein, Zein) das Globulin Glutenin, so geben ihre Mehle mit W. eine aus beiden Stoffen bestehende, klebrige Masse, das Klebereiweiß (Pflanzenleim, Gluten, Kleber), dessen physik. Eigensch. es ermöglichen, aus Mehl Brot zu backen; Mais u. Reis lassen sich wegen Mangel an Glutenin nicht zu Brot verbacken.

Klebereiweiß bildet getrocknet eine gelbliche, spröde Masse (Aleuronat), welche zur Darst. von Makkaroni, Diabetikernahrung, als Albuminersatz (Lucin) in der Zeugdruckerei u. als Wienerleim für Schuster dient (S. 542).

2. Zusammengesetzte Eiweißstoffe oder Proteide.

Phosphorproteide, Phosphorglobuline (früher Paranucleoproteide oder Nucleoalbumine genannt) zerfallen durch Hydrolyse usw. zuerst in Globuline (s. oben) u. Paranucleinsäuren (früher Pseudo- oder Parankleine genannt), welche weiter in Eiweißstoffen u. Orthophosphorsäure spaltbar sind; sie bilden den Hauptteil des Protoplasmas, sind Säuren u. daher löslich in schwachalkal. W.; die neutralen Lös. gerinnen nicht beim Kochen, durch MgSO_4 werden sie gefällt.

Zu erwähnen sind Vitellin im Eigelb, Froscheiern, Pflanzensamen, ferner Gallenmucin in der Rindergalle, Opalisin in der Frauenmilch, Ichthulin in den Fischeiern u. Helicoproteid in *Helix pomatia*, beide neben Paranucleinsäuren auch Hexosen abspaltend.

Casein, in der Milch als Caseincalcium, wird beim Erhitzen seiner Lös. auf 130° gefällt, bei gew. Temp. durch Labferment oder Säuren.

Fügt man zu Milch einige Tropfen Säure oder etwas Labferment (S. 622), so scheidet sich zugleich mit dem Casein alles Fett ab (Quark, Topfen, gekäste Milch, woraus durch einen Fäulnisvorgang Käse dargestellt wird) u. in Lös. bleiben Milchzucker, Albumin u. die Salze; diese Lös. heißt süße Molke (Serum Lactis). Läßt man Milch länger stehen, so gerinnt sie gleichfalls, indem durch Milchsäurebazillen aus dem Milchzucker Milchsäure entsteht (Sauer Milch); die abfiltrierte Lös. heißt saure Molke.

Casein, mit gelöschtem Kalk gemischt, dient als Porzellankitt u. gibt mit vielen Mineralfarben wetterbeständige Anstrichfarben (Caseinfarben); mit Formaldehyd gibt es eine zelluloidähnliche Masse, den Galalith (S. 396).

Phosphornucleoproteide lassen sich durch Hydrolyse zuerst spalten in Eiweißstoffe (meist Protamine u. Histone) u. Nucleinsäuren Pepsin spaltet

sie zu Nuclein, einem Gemenge von Eiweiß u. Nucleinsäuren (S. 587); sie sind schwache Säuren, fast unl. in W., verd. Säuren, neutralen Salzlös., leichtl. in verd. Alkalilaugen u. daraus durch Säuren wieder fällbar.

Protaminphosphornucleoproteide, Nucleoprotamine, im Sperma vieler Fische, sind spaltbar in Nucleinsäuren u.

Protamine; diese sind starkbas. giftig u. im Gegensatz zu allen anderen Eiweißstoffen schwefelfrei; sie lösen sich in W. u. gerinnen nicht beim Erhitzen dieser Lös.; sie sind die einfachst aufgebauten Eiweißstoffe u. werden durch Hydrolyse zuerst in den Peptonen ähnliche Protone u. dann in Aminosäuren übergeführt; Protamine sind Salmin, $C_{30}H_{57}O_6N_{17}$, aus Lachs- u. Heringsperma Clupein, $C_{30}H_{62}O_9N_{14}$, aus Heringsperma, Sturin, $C_{34}H_{71}O_9N_{17}$, aus Störsperrma.

Histonphosphornucleoproteide, Nucleohistone, finden sich in den Zellkernen aller Pflanzen u. Tiere, als Globin in den Blutkörperchen, in der Thymusdrüse, Leber, Pankreas usw., u. zerfallen in Nucleinsäuren u.

Histone; diese bas. Spaltlinge stehen in ihren Reaktionen zum Teil den einfachen Eiweißstoffen, zum Teil den Protaminen nahe, sind nebst ihren Salzen leichtl. in W. u. gerinnen beim Erhitzen ihrer Lös. nur auf Zusatz von Salzen; sie fällen andere Eiweißstoffe aus ihren Lös.

Lecithoproteide, Lecithide (früher Lecithalbumine genannt) sind spaltbar in Eiweißstoffe u. Lecithine, bzw. Phosphatide (S. 444); sie finden sich in allen lebenden Zellen, im Tierreich namentlich in Gehirn- u. Nervensubstanz, Thymusdrüse, Eigelb (7–10 Proz. s. Vitellin S. 615), im Pflanzenreich als Phytovitelline, namentlich in Samen, Knollen, Knospen.

Chromoproteide, Blutfarbstoffe, lassen sich zerlegen in das Histonproteid Globin u. den Pyrrolfarbstoff Hämochromogen, bzw. Hämatin (S. 591).

Hämoglobin, der Farbstoff der Venenblutkörperchen, bildet tiefrote Krist., welche in W. gelöst ein charakt. Absorptionsspektrum aus einem dunklen Streifen zeigen (s. unten Oxyhaemoglobin).

Mit Gasen wie O, H_2S , CO, CO_2 , NO, C_2H_2 , HCN gibt es Verb.; leitet man durch eine Lös. von Oxyhämoglobin (oder von Arterienblut) die erwähnten Gase, so verdrängen sie den O u. verbinden sich mit dem Hämoglobin; leitet man durch die nun entstandenen Verb. wiederum O, so wird nur Kohlendioxydhämoglobin wieder in Oxyhämoglobin verwandelt; hierauf beruht die Giftwirkung dieser Gase, indem sie Hämoglobin binden u. so unfähig machen, dem Organismus weiterhin O zuzuführen.

Oxyhämoglobin, der Farbstoff der Arterienblutkörperchen, bildet blutrote Krist., welche in W. gelöst ein charakt. Absorptionsspektrum aus zwei Streifen zeigen; setzt man zur Lös. ein Reduktionsmittel, so wird deren Farbe dunkler, beide Absorptionsstreifen verschwinden u. der für Hämoglobin charakt. einzige breite Streifen tritt auf (Unterscheid. von dem ebenfalls zwei Absorptionsstreifen zeigenden Kohlenoxydhämoglobin S. 230).

Methämoglobin, dem Oxyhämoglobin ähnlich, aber den Sauerstoff fester gebunden enthaltend (S. 591), entsteht aus Oxyhämoglobin oder Hämoglobin durch vorsichtige Oxydation, sowie als erstes Produkt der Einw. von Säuren oder Basen, u. findet sich bei vielen Vergiftungen im Harn u. Blut.

Das Absorptionsspektrum der braunen wäss. Lös. zeigt einen Streifen u. geht durch Reduktion in das des Hämochromogens über (S. 591).

Glykoproteide sind spaltbar in Eiweißstoffe u. die Kohlenhydratderivate Glykosamin oder Chondroitinschwefelsäure (S. 617); sie sind unl. in W. u. haben Säurecharakter; auch die Phosphornucleoproteide enthalten in ihren Nucleinsäuren eine Pentose oder Hexose, sind also zugleich Glykoproteide.

Mucine sind spaltbar in Eiweißstoffe u. Glukosamin, bzw. Glukosaminschwefelsäure (Mucitinschwefelsäure); sie sind die von Epithelzellen sezernierten Schleimstoffe u. bedingen als kolloide Lös. den Charakter tierischer, schleimiger Flüss.; ihre Lös. werden durch Erhitzen nicht koaguliert; durch Essigsäure werden sie gefällt u. sind, im Gegensatz zu allen anderen Eiweißstoffen, unl. im Überschuß der Essigsäure.

Sie finden sich in vielen Sekreten u. Exkreten (Menschengalle, Speichel,

Schleim, Synovia, Faeces, Harn usw.), im Bindegewebe, in allen Drüsenorganen, in den niederen Tieren, meist gebunden an Eiweiß als Mucinogene; man unterscheidet Schnecken-, Sehnen-, Submaxillarismucin usw.

Mucoide (Mucinoide), ebenfalls spaltbar in Eiweiß u. Glukosamin, sind durch Essigsäure aus ihren Lös. nicht fällbar. Sie finden sich gelöst im Blutserum, Eiereiweiß (Ovomucoid), als Ascitesmucoid u. Pseudomucin (Para- oder Metalbumin) in der Ascites- u. Ovarialcystenflüss., oder in tier. Geweben, z. B. in Krebsgeschwülsten (Collomucoid), im Glaskörper der Augen (Hyalomucoid).

Chondroglykoproteide, sind spaltbar in Eiweißstoffe u. Chondroitinschwefelsäure (S. 457); sie finden sich als amyloide Substanz, irreführend auch Amyloid genannt (s. S. 457), das nur pathol. in versch. Organen (Milz, Niere, Leber usw.) vorkommt; es färbt sich, abweichend von den anderen Eiweißstoffen, mit Jodlös. rötlich, mit Jodlös. + H_2SO_4 violett bis blau (analog der Zellulose, s. Pergamentpapier S. 461), woher sein Name rührt.

Ferner gehören hierher die wegen einiger Eigensch. früher als Mucoide betrachtete Verb., nämlich Chondromucoid in den Knorpeln, Osseomucoide in den Knochen, Tendomucoid in den Sehnen.

3. Gerüsteiweißstoffe oder Proteinoide.

Proteinoide oder Albuminoide finden sich im Tierreich als org. Grundlage der Gerüstgewebe u. Schutzgebilde der Haut.

Sie sind unl. in W. u. Salzlös. u. auch meist in verd. Säuren u. Basen; gegen eiweißverdauende Fermente u. chem. Eingriffe sind sie widerstandsfähiger wie andere Eiweißstoffe u. geben nur zum Teil deren Reaktionen.

Hyalogene heißen in manchen niederen Tieren als Stützsubstanzen verbreitete, wenig bekannte Stoffe, spaltbar in Eiweißstoffe u. Hyaline, die anscheinend Chondroitinderivate sind (S. 457).

Skeletine bilden ebenfalls die Gerüstsubstanz mancher niederer Tiere, z. B. Spongin, eine Jodeiweißverb., das Gerüst des Badeschwamms, Conchiolin, das Gerüst der Muscheln, Cornein (Gorgonin), das Gerüst der Korallen.

Byssussubstanz aus dem Byssus (Fäden best. Muschelarten) abgeleitet u. Fibroin u. Sericin (Seidenleim), die Hauptbestandteile der Seidenfäden, schließen sich in ihren chem. Eigensch. hier an; beim Kochen mit verd. Säuren liefert Fibroin Glykokoll u. Tyrosin (S. 457), Sericin aber Leucin u. Serin (s. Abbauprodukte S. 620).

Collagen, leimgebende Substanz, bildet den Hauptbestandteil des leimgebenden Gewebes der Haut, Bindegewebsfibrillen, des Knochengewebes (hier Oss ein genannt), der Knorpelsubstanz (hier, gemengt mit Chondromucoid u. Chondroitinschwefelsäure, Chondrin oder Chondrigen genannt), der Hausenblase usw.; es wird von Trypsin nicht angegriffen; die leimgebenden Gewebe werden durch Gerbsäure usw. gegerbt, d. h. in Leder verwandelt (S. 532).

Glutin, Leim, entsteht durch Hydrolyse des Kollagens, ist rein farblos, durchsichtig, amorph, in kaltem W. quellend, in heißem W., verd. Säuren u. Basen lösl.; die wäss. Lös. wird durch Bleiessig oder Alaun nicht gefällt, aber durch Gerbsäuren; ihre konz. wäss. Lös. erstarrt beim Erkalten gallertig.

Kocht man die Lösung länger, so verliert sie die Fähigkeit zu erstarren, da das Glutin in Glutosen (Gelatosen) u. Glutinpeptone (den Albumosen u. Peptonen analoge Verb., S. 619) übergeht.

Unreines Glutin heißt Tischlerleim (Colla) u. wird durch Auskochen von Hautabfällen erhalten; durch Mischen von Leimlös. mit HCl, Essigsäure, erhält man sog. flüss. Leim, Syndetikon ist eine Lös. von Leim u. Calciumsaccharat (S. 458) in W.

Gelatine, Gelatina animalis, *Gelatina alba, aus Knorpeln junger Tiere, besteht vorwiegend aus Glutin, das gelatiniert, aber nicht klebt; Leim besteht namentlich aus Glutosen, welche Klebekraft haben.

Keratin, Hornstoff, ist der Hauptbestandteil des Fischbeins, der Horngewebe, Epidermis, Nägel (Klauen, Hufe), Haare (Federn, Stacheln), Hörner.

Werden diese feingepulvert nacheinander mit kochendem W., Wg., Ä. u. Pepsinsalzsäure behandelt, so bleibt Keratin übrig; dasselbe fault nicht, verbrennt mit charakt. Geruche, löst sich in Ammoniak, Alkalilauge u. kochender Essigsäure, wird von Pepsin oder Trypsin nicht angegriffen; sein Schwefel ist zum Teil so lose gebunden, daß keratinhaltige Gewebe durch Blei u. Silbersalze geschwärzt werden, indem sich Sulfide bilden (Haarfärbung).

Elastin, ein elastisches Gewebe höherer Tiere, bleibt beim aufeinanderfolgenden Kochen derselben mit verd. Alkalilauge, Essigsäure, Salzsäure, Wg., Ä., W., als gelbweißes Pulver zurück, lösl. in warmer konz. HCl u. HNO₃.

4. Denaturierte Eiweißstoffe oder Deproteine.

Aus den natürlichen (nativen oder genuinen) Eiweißstoffen, bzw. aus deren Lös., entstehen zuerst, durch Erhitzen, Füllen mit Schwermetallsalzen, Stehenlassen mit Wg. vorsichtige Oxydation, namentlich aber durch Hydrolyse (d. h. durch Einw. von Fermenten, von überhitztem Wasserdampf, Erwärmen mit verd. Säuren oder Basen) ohne tiefgehendere Spaltung der Eiweißmol. (als Zwischenprodukte vor dem weiteren Abbau in Aminosäuren) die denaturierten Eiweißstoffe; dieselben haben andere Eigensch. wie ihre Stammverb. u. sind nicht mehr in diese zurückführbar.

Durch überhitzten Wasserdampf entstehen je nach der Temp. usw. Atmidalbumine, die zwischen den Albumosen u. Eiweißstoffen stehen, dann Atmidalbumosen, dann Peptone u. schließlich Aminosäuren.

Durch gelinde Oxydation entsteht Oxyprotsulfonsäure u. dann Peroxyprotsäure, mit H₂O₂ entsteht Oxyprotein, ebenfalls eine Säure; mit HNO₃ entstehen gelbe Nitroderivate (Xanthoproteine); alle zeigen noch manche Eigensch. der Eiweißstoffe.

Durch stärkere Oxydation entstehen flüchtige Fettsäuren, Oxal- u. Bernsteinsäure, Guanidin usw.

Durch verd. Säuren oder Basen entstehen die Acidalbumine (Syntonine) oder Alkalialbuminate (Albuminate) als Salze der zuerst sich bildenden denaturierten Eiweißstoffe, die auch als Salze der Protalbin- u. Lysalbinsäure betrachtet werden (s. unten); bei längerer Einw. von Säuren entstehen Kyrine, welche Polypeptide sind.

Durch das Enzym Pepsin des Magensaftes (also bei der Verdauung S. 621) geben die Eiweißstoffe Proteosen (Albumosen u. Peptone).

Durch das Enzym Trypsin des Pankreas entstehen Proteosen, dann Peptide u. schließlich Aminosäuren; beim normalen Stoffwechsel verlassen verdauliche Eiweißstoffe den Tierkörper als Harnstoff, CO₂ u. H₂O.

Bei der Verdauung durch Pepsin u. Trypsin entstehen auch zwischen Eiweißstoffen u. Proteosen stehende Verb., z. B. Antialbumid, Antipeptone u. Plasteine, bei der Einw. von Alkalilauge Salze der Protalbin- u. Lysalbinsäure genannten Zwischenprodukte.

Ferner finden sich solche Zwischenprodukte im Fleischextrakt als Fleischsäure (dem Spaltprodukt der Phosphorfleischsäure, einem aus Phosphornucleoproteiden erhaltenen Nuclein S. 616), im normalen Harn als Oxyprotein-säure (in die einfacheren Eiweißstoffe Uroprot- u. Uroferrinsäure spaltbar) u. als Carniferrin in den Muskeln.

Durch Erhitzen der neutralen oder schwachsauren wäss. Lös., oder durch Einw. best. Enzyme (S. 621), oder durch Füllen mit Wg., verd. Säuren, Schwermetallsalzen usw., entstehen ohne Spaltung der Eiweißmolekel die koagulierten Eiweißstoffe; aus ihren Lös. in Neutralsalzen bei gew. Temp. so ausgefallte Eiweißstoffe sind nicht denaturiert, also reversibel; dieselben sind unl. in W., Salzlös., verd. Säuren u. Basen u. bilden getrocknet farblose oder gelbe hornartige Massen.

Fibrine scheiden sich durch Einw. best. Enzyme aus ihren Lös. ab.

Tierfibrin, Faserstoff, bildet sich beim Austritt der Lös. des Fibrinogens (z. B. des Blutes) aus dem Tierkörper, wodurch die Lös. gerinnen; die Gerinnung wird anscheinend bewirkt durch das im Blut enthaltene Parathrombin, welches an der Luft, unter Mitwirkung der Ca-Salze des Blutes usw.

in Thrombin (Thrombase) übergeht; dieses eigentliche Fibrinferment zerlegt das Fibrinogen in festes Fibrin u. gelöst bleibendes Fibringlobulin (S. 615).

Myogenfibrin u. Myosinfibrin sind die aus den Lös. der Muskel-eiweißstoffe Myogen u. Myosin (S. 614) sich abscheidenden festen Eiweißstoffe (Eintritt der Totenstarre), deren Bild. ein unbekanntes Ferment veranlaßt.

Proteosen. Eiweißstoffe werden von Pepsin (ausgenommen Fibrin, Keratin, Amyloid, Nukleine, Protamine) oder von Trypsin (ausgenommen Keratin u. Kollagen) zuerst in einfacher konstit. Proteosen, d. h. in Albumosen, u. dann in schwefelfreie Peptone, verwandelt; beide entstehen auch als Zwischenprodukte bei der Fäulnis der Eiweißstoffe u. bei deren Behandlung mit starken Basen (S. 618).

Albumosen, Hemialbumosen, Propeptone, sind die bei der Verdauung entstehenden, in W. lösl. Abbauprodukte zwischen den Eiweißstoffen u. den Peptonen (s. unten); sie finden sich daher nebst Peptonen im Magen u. Darm u. auch im patholog. Harn; ihre Lös. gerinnen nicht beim Kochen, wodurch sie nebst den Peptonen von den andern Eiweißstoffen getrennt werden, worauf aus der Proteosenlös. alle Albumosen durch Sättigen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt werden (S. 614₃).

Primäre Albumosen (Proto-, Hetero-, Dysalbumosen) werden gefällt durch CuSO_4 , HNO_3 , $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; die Fällungen verschwinden beim Erwärmen, treten aber beim Erkalten wieder auf.

Sekundäre Albumosen (Deuteroalbumosen) entstehen aus primären Albumosen; sie werden von CuSO_4 , HNO_3 usw. nicht gefällt.

Peptone sind komplizierte Gemische versch. Polypeptide; Peptone aus Histonen heißen Histo-peptone, aus den Protaminen Protone, die mit Pepsin erhaltenen Pepsin-peptone usw.; sie unterscheiden sich von allen andern Eiweißstoffen durch folgende Reaktionen: a. Sie lösen sich in W. in jedem Verhältnisse, die Lös. gerinnen nicht beim Kochen (s. „Albumosen“). b. Ihre Lös. diffundieren durch Membrane. c. Ihre Lös. werden weder gefällt durch $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, noch durch Säuren oder Alkalien, noch durch Essigsäure u. Neutralsalze, noch durch Sättigen mit Ammoniumsulfat; durch die letztere Methode werden alle andern Eiweißstoffe von den Peptonen getrennt. d. Sie werden in der von andern Eiweißstoffen befreiten Lös. erkannt durch die Biuretreaktion (S. 435) sowie durch ihre Fällbarkeit mit den Alkaloidreagenzien (S. 605).

5. Giftige Eiweißstoffe oder Toxoproteine.

In manchen lebenden Pflanzen u. Tieren finden sich Stoffe, welche sich einerseits den Eiweißstoffen, andererseits den Enzymen anschließen, dabei aber mehr oder minder giftig sind u. daher Toxoproteine (fälschlich auch Toxalbumine) heißen.

Die Giftigkeit ist wohl meist durch Ptomaine oder Toxine bewirkt, deren Trennung noch nicht gelungen ist (S. 620).

Zu erwähnen sind Abrin in den Jequiritysamen, Crotin in den Croton-samen, Ricin in den Ricinussamen, Lupinotoxin zuweilen in den Lupinen, Robin in der Robiniarinde, das Gift der Schlangen, Spinnen, Fische usw., ferner die Protamine (S. 616), die Toxoproteine im Blutserum u. in den Bakteriensekretan (S. 624).

Auch artfremdes Eiweiß ist ein Gift für jeden Warmblüter, wenn es direkt in die Blutbahn eingeführt wird, an das sich aber Tiere durch allmähliche Zuführung gewöhnen; das Blutserum so behandelter Tiere besitzt die Eigensch. mit Lös., welche denselben Eiweißstoff enthalten, der ihrem Blut einverleibt wurde, eine Fällung zu geben; z. B. fällt Blutserum von mit Kuhmilch behandelten Tieren nur das Serum der Kuhmilch, nicht aber das Serum anderer Milcharten; Blutserum von mit Menschenblut behandelten Tieren fällt nur Menschenblut, Blutserum von mit Pferdeblut behandelten Tieren fällt nur den wäss. Auszug von Pferdefleisch usw. (Biologischer Nachweis versch. Blutarten nebeneinander, von Menschenblut, von Pferdefleisch in Wurstwaren usw.).

6. Abbauprodukte der Eiweißstoffe.

Eiweißstoffe können, außer in die einfacher konstit. Proteosen, auch in ihre einfacheren Bausteine, die Aminosäuren, gespalten werden durch längere Hydrolyse (S. 618); die hierbei erhaltene Verb., welche nicht Aminosäuren sind, entstehen durch deren Zerfall (S. 613).

Durch Hefepilze entstehen Aminosäuren u. dann aus diesen unter Abspaltung von CO_2 u. NH_3 , Alkohole (Fuselöle, s. S. 389).

Durch Fäulnisbakterien entstehen Proteosen u. hierauf Aminosäuren, welche aber weiter zerlegt werden, indem unter NH_3 -Abspaltung Fettsäuren u. zykl. Säuren entstehen u. andererseits durch Abspaltung von CO Ptomaine, häufig auch Skatol, Indol, Phenole, Methylmercaptan, Amine.

Gewisse pathogene Bakterien erzeugen giftige Eiweißstoffe (S. 619). **Aminosäuren**, die als Bausteine der Eiweißmol. aus denselben abspaltbar sind, jedoch aus jedem einzelnen Eiweißstoff in versch. Mengen u. die voneinander durch die Estermethode trennbar sind (S. 411,5), sind folgende:

1. Aliph. Monaminosäuren: Aminoessigsäure (Glykokoll), Amino-propionsäure (Alanin), Oxyaminopropionsäure (Serin), Aminobuttersäure, Aminovaleriansäure (Valin), Aminocaprinsäure (Leucin), Aminobrensteinsäure (Asparaginsäure), Aminobrenzweinsäure (Glutaminsäure), ferner Aminothio-milchsäure (Cystein, bzw. Cystin) der schwefelhaltige Anteil der Eiweißstoffe.

2. Aliph. Diaminosäuren: Diaminocaprinsäure (Lysin), Diamino-essigsäure, Diaminovaleriansäure (Ornithin), Diaminoadipinsäure, Diamino-brensteinsäure, Diaminobrenzweinsäure, Guanidinaminovaleriansäure (Arginin).

3. Zykl. Aminosäuren: Phenylaminopropionsäure, Oxyphenylamino-propionsäure (Tyrosin), Phenylaminoessigsäure (Phenylalanin).

4. Heterozykl. Aminosäuren: Indolaminopropionsäure (Tryptophan), Imidazolaminopropionsäure (Histidin, S. 593).

5. Hydroheterozykl. Aminosäuren: Pyrrolidincarbonsäure (Prolin), Oxy-pyrrolidincarbonsäure (Oxyprolin, S. 590).

Ptomaine, Septicine, Ptomaine, Fäulnisbasen nennt man eine Anzahl bas. stickstoffhaltiger org. Verb., welche, meist giftig, sich durch Mikroorganismen aus in faulendem Eiweiß zuerst auftretenden Aminosäuren (also auch in Leichen, ptoma, Leichnam) bilden können.

Viele Ptomaine sind giftig u. heißen dann Toxine; aus ihren Lös. werden sie durch dieselben Reagenzien gefällt wie die Alkaloide (s. diese).

Da gewisse Eiweißstoffe u. andere Verb. ähnliche Farbenreaktionen wie Alkaloide geben, so können diese auch mit unreinen Ptomainen entstehen, weshalb man glaubte, daß den Ptomainen die Reaktionen der Alkaloide zukämen u. sie daher „Fäulnis- oder Leichenalkaloide“ nannte.

Ptomaine sind nach ihrer Konst. Amine, Diamine, Ammoniumbasen, Guanidin- u. Pyridinderivate, zum Teil aber noch unbekannter Konst.; einige sind flüss. u. flüchtig, andere nicht flüchtig, flüssig oder kristallisierbar.

Hierher gehören Methylguanidin u. Betain, dann die Ammoniumbasen Neurin u. Muscarin, die Diamine Neuridin, Cadaverin, Saprin.

Ptomaine unbekannter Konst. sind Marcitin, $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_3$, Putrin $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$, Viridinin, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ u. Sepsin, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, das Hauptgift faulender Tierstoffe, ferner Mydatoxin, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, u. Mydin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$, aus gefaultem Fleisch, Gadinin, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus gefaulten Fischen, Mytili-toxin, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus giftigen Miesmuscheln, Wurst- u. Käsegift, Pyo-cyanin, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, die Ursache der Blaufärbung faulen Eiters usw.

Leukomaine sind ungiftige, den Hormonen nahestehende, bas. Stoffe, welche als Zersetzungsprodukte des Eiweißes im lebenden Tierkörper entstehen.

Toxine sind starkgiftige, wenig gekannte Verb., welche wahrscheinlich als Zersetzungsprodukte von Eiweißstoffen im lebenden Tierkörper entstehen; manche enthalten Eiweiß, anscheinend aber nur als Beimengung u. sind wahrscheinlich auch die wirksamen Anteile der Toxoproteine; im Tierkörper eingeführt bewirkt jedes Toxin die Bild. eines best. Gegengiftes oder Antitoxins.

Toxine sind z. B. Anthracin aus Milzbrandbazillen, Tetanin,

$C_{12}H_{20}O_4N_2$, u. Tetanotoxin, $C_6H_{11}N$, aus Tetanusbazillen, Typhotoxin, $C_7H_{17}O_2N$, aus Typhusbazillen, Samandrin, $C_{24}H_{41}O_2N$, das Gift des Salamanders, Bufotoxin, $C_{40}H_{62}O_{11}N_4$, das Gift der Kröten (S. 561).

Die meisten Toxine werden durch Verdauungsenzyme zerstört, u. auch durch höhere Temp., Säuren, Basen, jedoch kann ein Toxin, das seine Giftigkeit verloren hat, noch die Bild. von Antitoxinen bewirken (S. 624).

7. Enzyme.

Enzyme sind rein nicht bekannt (S. 354); sie geben die Reaktionen der Eiweißstoffe, die aber anscheinend nur schwer trennbar sind, denn das Enzym Peroxydase ist als das N-haltige Glykosid einer Pentose u. Hexose erkannt.

Sie sind in schwach saurem oder schwach alkalischem W., sowie in Glycerin leichtlös. Pulver, welche aus ihren Lös. nicht durch Kochen, hingegen durch Wg. oder Sättigen mit Ammoniumsulfat gefällt werden.

Ihre Lös. verlieren die Wirkung meist schon bei 80°, sämtliche bei 100°; trocken können manche über 100° erhitzt werden, ohne ihre Wirkung einzubüßen; am besten wirken sie bei 35° bis 40°; manche wirken nur in Gegenwart eines best. anderen Stoffes (Coferments, s. Pepsin).

Gelöste Enzyme werden ausgefällt, wozu auch das Mitreißen dient (S. 263); in Zellen eingeschlossene Enzyme werden mit W. oder Glycerin in Lös. gebracht, wobei die Zellwandungen öfters durch Verreiben mit Quarzsand zerrissen u. dann die Massen mit sehr starkem Druck ausgepreßt werden.

Eiweißspaltende Enzyme, auch proteolytische Enzyme genannt, sind: Pepsin (*Pepsinum), im Magensaft, wirkt nur bei Gegenwart best. Säuren, namentlich HCl; eine solche Lös. ist *Vinum Pepsini.

Trypsin, Pankreatin, im Pankreassaft, ist am wirksamsten in schwach alkalischen Flüss. (0,2–0,3 Proz. Na_2CO_3); die Eiweißspaltung geht damit meistens weiter wie mit Pepsin, also zur Bild. von Aminosäuren.

Erepsin, im Dünndarm, spaltet Casein, Albumosen, Peptide, Peptone in Aminosäuren; Papain (Papajotin) im Saft des Melonenbaums, Ingluvin im Hühnerkropf spalten in alkal. Lös. nur soweit wie Pepsin.

Autolytische Fermente, in der Leber u. anderen Organen, bewirken deren Selbstverdauung, wenn man sie verrieben bei Körpertemp. stehen läßt. **Kohlenhydrate spaltende Enzyme**, auch diastatische, saccharifizierende, amylolytische Enzyme genannt, sind:

Diastase, Amylase, führt Stärke in Dextrine u. Maltose über (S. 460); sie finden sich in allen Pflanzen (vegetabilische Diastase), in vielen Organen aller Tiere (animalische Diastase), hauptsächlich im Pankreassaft (Pankreasdiastase, Amylopsin), u. Speichel (Ptyalin).

Inulase spaltet Inulin (S. 463) in Lävulose, findet sich in manchen Pflanzen statt Diastase; Cellulase spaltet Cellulose in Hexosen usw., findet sich in vielen keimenden Pflanzen, vereinzelt im Tierreich.

Invertase (Sucrase, Invertin), in vielen Pflanzen, in der Hefe, im Dünndarm, spaltet Rohrzucker in Dextrose u. Lävulose.

Glucose in gekeimten Gerstenkörnern spaltet Maltose in d-Glukose. Maltase, in Hefearten, im Dünndarm, Pankreas, Blutserum usw., spaltet Maltose (S. 460) in d-Glukose; Lactase, in Saccharomyces-, Kefir- u. Tyrokolapilzen, im Dünndarm, spaltet Milchzucker in Glukose u. Galaktose (S. 459); Trehalase, in Aspergillus niger, spaltet Trehalose (S. 460).

Zymase, die Alkoholgärung bewirkend (S. 355), findet sich in den Hefezellen; auch in tierischen Zellen finden sich zymaseähnliche Enzyme.

Glykoside spaltende Enzyme sind Ptyalin (s. oben), dann Emulsin (Synaptase) in den süßen u. bitteren Mandeln, das die Glykoside Amygdalin u. Salicin zerlegt (S. 465), ferner Myrosin, im Samen des weißen u. schwarzen Senfs, das Glykosid myronsaures Kalium (Sinigrin) spaltend (S. 467).

Glyceride spaltende Enzyme sind Lipase (Steapsin, Steaptase) im Pankreas- u. Magensaft u. in einigen Pflanzensamen (s. S. 443) u. Esterase, die Glyceride niederer Fettsäuren spaltend.

Eiweiß koagulierende Enzyme (Koagulasen), sind: Pectase, in fleischigen

Früchten, macht deren ausgepreßten Saft erstarren; Fibrinferment (Trombin, Thrombase), die Blutgerinnung bewirkend (S. 619).

Labferment, Chymosin, die Gerinnung neutraler Caseinlös. (z. B. der Milch) bewirkend, findet sich im Magensaft des Menschen, Kalbes u. Schafes, auch in versch. Pflanzen u. findet Anw. als Naturlab (Auszug des Labmagens mit verd. Salzlös.), Labessenz, Liquor seriparius (dieselbe Lös. mit Borsäure versetzt), Labpulver (durch Sättigen mit NaCl aus der Salzlös. gefällt).

Oxydierende Enzyme in den Crustaceen, in der Leber, Milz, Niere, vielen Pflanzensäften (des Meerrettigs usw.), sind Peroxydasen, welche nur bei Anwesenheit von Superoxyden oxydieren oder Oxydasen, welche schon bei Gegenwart von Luft oxydieren.

Laccase, im Saft des japan. Lackbaums, u. derselben nahestehende Oxydasen sind in den Pflanzen sehr verbreitet.

Tyrosinase, in Pilzen, Dahlia- u. Kartoffelknollen, Krebsen, Insekten usw., oxydiert Tyrosin (S. 529) u. andere cykl. Verb. (Dunkelwerden von Pflanzensäften, angeschnittenen Pflanzen, Früchten (S. 531).

Reduzierende Enzyme (Reductasen) bewirken Reduktionsvorgänge, kommen in vielen Pflanzen u. Tieren vor. Katalasen, im Pflanzen- u. Tierreich sehr verbreitet, machen aus Superoxyden, z. B. aus H_2O_2 , Sauerstoff frei.

Versch. Enzyme. Amidasen, Ureasen, finden sich in den Pilzen, welche Hargärung hervorbringen.

Nucleasen, in der Milch, Pankreas- u. Thymusdrüse, einigen Bakterien, bewirken den Abbau der Nucleinsäuren (S. 587); man unterscheidet Nucleinasen, welche Polynucleotide in Mononucleotide spalten, Nucleotidasen, welche Mononucleotide in Nucleoside + H_3PO_4 spalten, u. Nucleosidasen, welche Nucleoside in ihre Basen u. Zucker u. Eiweiß spalten.

Carboxylasen, in vielen Tieren u. Pflanzen, namentlich in der Hefe, spaltet Ketonensäuren in Aldehyde u. Ketone.

Arginase, in Leber, Niere, spaltet Arginin (S. 436), Gummase, in gummiführenden Harzen, steht zur Gummibildung in Beziehung.

Hirudin, in den Blutegeln, verhindert die Gerinnung des Blutes.

Opsonine, im normalen Blut, fördern die Angreifbarkeit pathogener Bakterien durch Phagoocyten (weiße Blutkörperchen).

Hormone (hormon das Antreibende) sind Stoffwechselprodukte tierischer Organe, die durch das Blut in ein anderes Organ geführt, erst dort wirken; sie sind die wirksamsten Bestandteile vieler Organpräparate (S. 624), sind aber nicht stets Enzyme, z. B. Adrenalin in der Nebenniere, Secretin in der Dünndarmschleimhaut, Hormone sind auch die unbekannteren Verb. in den Sexualdrüsen, welche das Wachstum des Bartes u. der Brüste veranlassen.

Biokatalysatoren, irreführend Vitamine oder Nutramine genannt, trotzdem sie keine Amine sind, heißen eine Anzahl wenig bekannter Stoffe, welche sich in geringer Menge in best. Nährstoffen der Tierwelt finden u. bei deren Mangel best. Krankheiten (Avitaminosen) auftreten; sie heißen auch Ergänzungsstoffe oder akzessorische Nährstoffe. Vitamine A finden sich in best. Pflanzenfetten, Vitamine B in der Hefe, den Keimen u. der Kleie best. Getreidearten usw., im Tierreich im Eidotter, wenig in der Milch, dem Fleisch u. den Eingeweiden; Vitamine C finden sich in frischen Pflanzenteilen (namentlich der Kruziferen), den Orangen, Apfelsinen usw. u. heißen auch antiskorbutische Vitamine; ein Vitamine, Phosphatide u. Eiweißstoffe enthaltendes Gemenge findet als Promonta med. Anw., ferner ein Präparat aus Mohrrübensaft als Rubio.

8. Medizinische Eiweißpräparate.

Zahlreiche Eiweißpräparate finden in der Technik Anw., z. B. Leim als Klebstoff, Gelatine in der Photographie, Caseinprodukte als Hornersatz, aus Hefe (bzw. aus dem Kühlschifftrub der Brauereien) mit Formaldehyd erhaltene Massen als Erolith zum Ersatz für Horn u. Hartgummi.

Als Arznei- oder Nährstoffe finden viele mehr oder minder chem. veränderte Eiweißstoffe oder deren Verb. Anw., z. B. nachfolgende:

Albuminpräparate sind die Halogenverb. Brom- u. Jodalbacid, Jodvitin (Lecithinjodeiweiß), Jodolen, Brom- u. Jodeigon; Brom- u. Jodglidine, die Kupferverb. Cupronat, die Silberverb. Novargan, die Eisenverb. Bioson, Ferratin, Ferratose, Ferrogline, Jodferratose; Phosphorsäureverb. sind die Protylene, Wismutverb. Jodomenin, Bismutose, Arsenverb. sind Merlusan, Arsan u. Arsenglidine; eine Gerbsäureverb. ist *Tannalbin, eine Guajacolverb. ist Histosan, eine Ichthyolverb. das Ichthalbin, eine Gallensäureverb. das Ovogal, *Liquor ferri albuminati ist das Natriumferrialbuminat.

Globulinpräparate, aus dem jodhaltigen Thyreoglobulin der Schilddrüse dargestellt, sind Thyroiodin, Thyraden, Jodothyryn (Thyroxin s. S. 600).

Phosphoproteinpräparate sind Caseinammonium (Eucasin), Caseinnatrium (Nutrose), Caseineisen (Bioson), Caseinsilber (Argonin), Caseincalcium (Larosan), Caseincalciumphosphat (Tricalcol), Aluminiumcaseintannat (Noventerol), Oxychlorcaseintannat (Tannyl), Caseinsilbertannat (Tannargentan, Tannargan).

Hefe findet getrocknet Anw. als Nahrungsmittel (Nährhefe), Hefepreparate finden med. Anw. als Fermentin, Furunculin, Faex medicinalis, Levuriose, Biozyme, Hefefett als Cerolin, Hefenucleine als Nuclein u. Nucleol, Neuraton; Hefextrakt dient statt Fleischextrakt als Bios, Ovos, Wuk usw.

Chromoproteinpräparate sind Hämoglobin (Eubiose, Bioferrin, Hämol, Hämatogen, Sanguinal), Hämalbumin, Hämatineiweiß, Hämogallol.

Gerüsteiweißpräparate sind Albargin (Gelatinesilber), Tannocol (Gelatinegerbsäure), Bromocoll u. Tannobromin (Bromgelatinegerbsäure), Glutol (Formaldehydgelatine), Jodospongin (aus Spongin erhalten), CaCl_2 in Gelatine gelöst (Kalzine); Leimkapseln (*Capsulae gelatinosae) u. Keratinkapseln, letztere nur im Dünndarm lösl., dienen zur Umhüllung von Arzneistoffen.

In seine Aminosäuren, namentlich in Cystin, gespaltenes Keratin findet als Humagsolan Anw. als Haarwachsmittel per os.

Proteosenpräparate sind die Albumosesilberverb. Protargol (*Argentum proteinicum), Largin, Argaldin, Hegonon u. Syrgol, Eisenalbumosen sind Eisenpepton, Eisensomatose, Roborin, Eisenmanganpepton, Ferrogen, Lecin, Carniferrin (phosphorfleischsaures Eisen), Romauxan (Albumoseferriphosphat), Quecksilberpepton (Hydrargyrum peptonatum).

Durch teilweise oder ganze Überführung in Albumosen leicht verdaulich gemachte tierische u. pflanzliche Eiweißstoffe (oft aus sonst nicht verwertbaren Produkten hergestellt) dienen als med. Nahrungsmittel; da Peptone bitter schmecken, Albumosen aber geschmacklos sind, finden außer Fleischpeptonen fast nur Albumosenpräparate Anw.

Aus Rückständen der Fleischextrakt darst. wird Soson u. Tropon hergestellt, aus der abgerahmten Milch Plasmon, Sanatogen, Galaktogen, Milchsomatose, aus Blutserum Protoplasmin, aus Pflanzeneiweiß Glidin, Tutulin, Fortose, Roborat, aus Seefischen Riba, aus Fleisch Somatose, Nutrose; Gluten besteht fast nur aus Aminosäuren.

Serumpräparate heißen künstlich im Tierkörper erzeugte Heilmittel (Serumtherapie) oder Schutzmittel (Immuntherapie) gegen durch Bakterien entstehende Krankheiten.

Es werden Tieren Antigene, d. h. Toxoproteine oder Reinkulturen der betr. Bakterien, in allmählich steigender Menge in die Blutbahn injiziert, worauf mäßig starke Erkrankung der Tiere u. dann deren allmähliche Immunität (Widerstandsfähigkeit gegen die Giftstoffe) eintritt, indem sich im Blut der Tiere neue Toxoproteine (Anti- oder Immunstoffe) bilden, welche die Wirkung der eingeführten Toxoproteine aufheben u. Antitoxine heißen.

Nach mehreren Monaten hat sich das Blut mit genügenden Mengen von Antitoxinen angereichert, worauf den Tieren ein Quantum Blut entzogen wird; die nach dem Gerinnen des Blutes abfiltrierte Flüss. (das Serum) wird sterilisiert u. findet so subkutan oder intravenös med. Anw., z. B. Diphtherieheils Serum (*Serum antidiphthericum), Starrkrampfserum (*Serum antitetanicum), Rotzserum (Malleinum siccum), Cholera-, Typhus-, Syphilisserum.

Gegen Pocken findet der Inhalt der Kuhpockenpusteln, gegen Tollwut Aufschwemmungen des Rückenmarcks wutkranker Tiere Anw.; auch normales Blut hat bakterienfeindliche Eigensch., indem es Bakterien auflöst, was die wenig gekannten Alexine (alexo wehre ab) desselben bewirken sollen.

Wie durch Bakteriengifte kann durch Einverleibung vieler Tier- u. Pflanzengifte ein Antitoxine enthaltendes Heilserum dargestellt werden z. B. aus Schlangengift das Antivenin, aus den giftigen Jequiritisamen das Jequiritol, aus den Pollenkörnern der Gräser das Heufieberserum Pollantin.

Bakteriensekretpräparate. Aus dem Nährboden von manchen Reinkulturen pathogener Bakterien können Lös. von deren Toxoproteinen gewonnen werden, welche sterilisiert direkte subkutane oder intravenöse Anw. finden, z. B. aus den Tuberkelbazillen Tuberkulin (*Tuberculinum Koch, Alt-tuberkulin), Tuberkulacidin, Toxomuroid, aus den Typhusbazillen, Thyphin usw.

Auch Emulsionen lebender oder abgestorbener pathogener Bakterien finden direkt als Vakzine, d. h. als Impfstoff, med. Anw., z. B. Staphylokokkenvakzine als Opsonogen u. Leukogen, Gonokokkenvakzine als Antigonserum (Antigon ist hingegen Albargin, S. 623), Typhusvakzine usw.

Organpräparate. Die Anw. versch. tierischer, namentlich drüsiger Organe als Heilmittel (Organo- oder Opothérapie) findet per os statt in der Form der getrockneten u. gepulverten Organe oder der flüss. sterilisierten Auszüge derselben mit Glycerin usw., bzw. der bei niederer Temp. zur Trockne verdampften Auszüge oder von Verb. derselben mit Tannin, Salicylsäure usw.

Ihre Wirkung beruht meist auf Enzymen (S. 621) oder Hormonen (S. 622), die fest an Eiweiß gebunden sind, doch sind vereinzelt eiweißfreie Verb. als wirksame Stoffe isoliert worden, z. B. aus Nebennieren das Adrenalin (S. 524), aus dem Dünndarm das Secretin (S. 622), aus der Thymusdrüse das Thymin (S. 587), aus den Hoden das Spermin (S. 587), aus der Gehirnrinde das Cerebrin (S. 583), aus dem Hirnanhang das Oxyphenyläthylen (S. 621), aus dem Magensaft das Pepsin (S. 621), aus dem Pankreas das Pankreatin (Trypsin S. 621).

Wichtige Organpräparate sind Heparon, Heparoden, Hepatin, aus Leber. Hypophysen u. Pitruitin aus Gehirnanhang, Hormonal u. Lien aus Milz, Medulladen aus Knochenmark, Optone aus innersekretorischen Organen, Oophorin, Ovaraden, Ovariin u. Systemensin aus Eierstöcken, Reniin u. Renaden aus Nieren, Renoforn aus Nebennieren, jodhaltiges Thyrojodin, Thyreogen, Thyreoidin aus der Schilddrüse usw. (S. 623).

geführt
N
bei der
z. B. M
N
bei die
I
den de
phosph
N
an die
sonder
werden
folge d
a = a
a = a
α = A
- s. c
ter.
Abbrer
Abient
Abklin
Abklin
Abklin
Abkōn
Abrasi
Abrast
Abrau
Abrin
Absch
179.
Absint
Absint
Absorp
- d.
- opt
- ph
Absorp
- der
- ko
Abspa
Abwäs
Acetal
Acetal
Acet-a
-an
-an
Acetat
Acet-e
-ess
Acetal
Acetin
Acetof
Acetol
A