

I. Aliphatische Verbindungen.

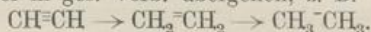
Konstitution. Substitution. Addition.

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).

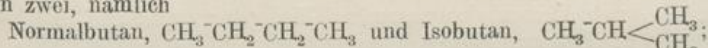
Addition kann nur bei unges. aliph. Verb. erfolgen, wobei dieselben unter Aufnahme der entspr. Anzahl von Atomen oder Atomgruppen in niedrigerwertige oder in ges. Verb. übergehen, z. B.



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.

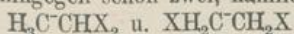
Anzahl der C-Atome	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
Mögliche Anzahl der Kohlenwasserstoffe	5.	9.	18.	35.	75.	159.	355.	802.

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

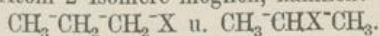
Bei Betrachtung der Stellung der mit den C-Atomen verbundenen versch. Atome ergeben sich folgende Isomerien (Ortsisomerien), wenn man die an die C-Atome gebundenen gleichartigen Atome, z. B. die Wasserstoffatome, entspr. ihrer Wertigkeit durch andere Atome oder durch Atomgruppen (X) ganz oder teilweise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

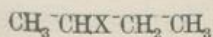
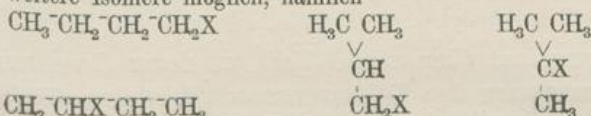


bei $H_3C-CH_2-CH_3$ (S. 330) sind schon bei der Substitution nur eines H-Atoms durch ein anderes Atom 2 Isomere möglich, nämlich:



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



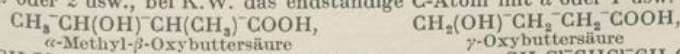
Substituiert man in einem ges. K.W. zwei H-Atome durch ein zweiwertiges Atom, ferner drei H-Atome durch ein dreiwertiges Atom oder durch ein zweiwertiges u. ein einwertiges Atom (bzw. durch entspr. Atomgruppen), so erhält man Isomere, deren Konstitution sich aus Vorstehendem ergibt, z. B. für C_3H_6O 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.

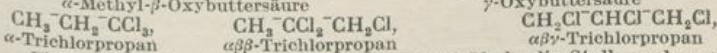
Bei ungesättigten aliph. Verb. wird die Zahl der möglichen Isomeren noch größer wie bei gesättigten, da außer Substit. an verschiedenen Orten auch noch die mehrfache Bindung der C-Atome an verschiedenen Orten stattfinden kann (Bindungsisomeren), z. B. $H_3C-CH=CH(OH)$ u. $H_3C-C(OH)=CH_2$, ferner Isomeren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

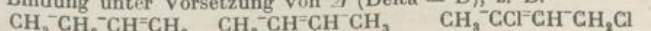


α -Trichlorpropan

$\alpha\beta$ -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.



α -Butylen

β -Butylen

α - γ -Chlor- β -Butylen

oder β -1-Buten

oder β -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.

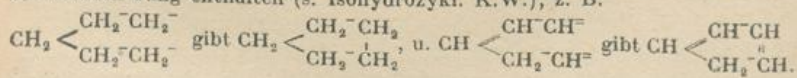
Radikale heißen solche unges. Atomgruppen, welche in einer größeren Anzahl sich voneinander ableitender Verb. unverändert auftreten, also sich ähnlich wie Elemente verhalten; z. B. enthalten CH_3OH , CH_3Cl , CH_3NH_2 , die alle aus einander darstellbar sind, das gemeinsame Radikal $\text{CH}_3\text{}$ (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 $\text{CH}_2\text{}$; 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 C_2H_4 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. CHCH 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 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 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 $\text{CH}=\text{CCl}$ das Radikal $\text{CH}=\text{C}^\cdot$; 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 $\text{CH}=\text{C}^\cdot\text{CHCl}_2$ das Radikal $\text{CH}=\text{C}^\cdot\text{CH}^\cdot$.

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.	$\text{-CH}^\cdot\text{-CH}_2$ Äthylenyl (Vinyl)	$\text{-CH}^\cdot\text{-CH}^\cdot\text{-CH}_3$ Propenyl (Allyl)	$\text{-CH}^\cdot\text{-CH}^\cdot\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 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. $\text{-CH}^\cdot\text{-CH}^\cdot$, $\text{-CH}^\cdot\text{-C}^\cdot\text{-CH}_3$, $\text{-CH}^\cdot\text{-C}^\cdot\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{-CH}^\cdot\text{-CH}^\cdot\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}^\cdot\text{-CH}^\cdot\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 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 $\text{CH}^\cdot\text{=CH}^\cdot$, $\text{CH}^\cdot\text{=C}^\cdot\text{-CH}_2$ 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 Isomerien 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.

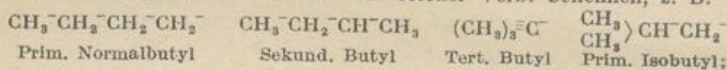
Z. B. müßte Äthylencarbonsäure eine Additionsverb. der Radikale Äthylen (C_2H_4^-) u. 2 (COOH^-) also $\text{HOOC}\text{C}_2\text{H}_4\text{COH}$ sein, aber das Endwort „Carbonsäure“ bezeichnet an ges. u. unges. K.W. stets eine Substitution u. dementspr. ist Äthylenmonocarbonsäure, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{COOH})$, 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).

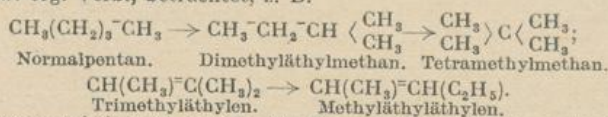
Das Wort „Oxy“ vor dem Namen eines geradwert. K.W. oder einer Verb. bedeutet Substit. eines oder mehrerer H-Atome derselben durch HO-Gruppen; z. B. Oxymethan, CH_3^-OH (Methylhydroxyd), Oxyessigsäure, $CH_2(OH)^-COOH$, Dioxyaceton, $(HO)H_2C^-CO^-CH_2(OH)$; das Wort „Oxyd“ hinter dem Namen eines Radikals 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. Alkylidenverb. 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.

Alkylidenverb. 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 Alkyldenmilchsäure, 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.

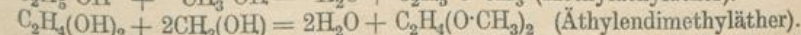
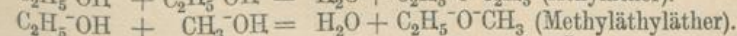
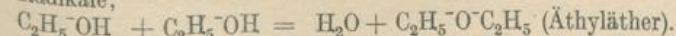
Isomere Alkohole unterscheidet man als prim., sek., tertiäre (S. 367).

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;

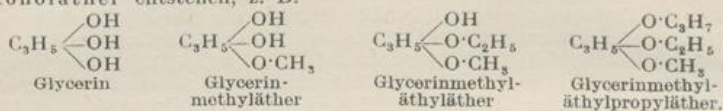


Äther mit gleichen Radikalen heißen einfache, mit versch. Radikalen gemischte; letztere Äther sind die Anhydride zweier versch. Alkohole.

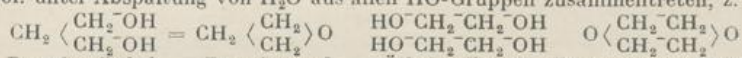
Äther tert. Alkohole (S. 337) sind nicht bekannt.

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 H₂O 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. H₂O-Abspaltung erfolgen oder es können zwei Mol. unter Abspaltung von H₂O aus allen HO-Gruppen zusammentreten, z. B.



Propylenalkohol, Propylenoxyd, Äthylenalkohol, Tetramethylendioxyd. Diese Äther enthalten Atomringe aus C- u. O-Atomen u. heißen innere Äther oder innere Alkoholanhydride 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, CH₃-SH, entspr. K⁻SH; sie sind die sauren Ester von H⁻S (s. S. 366) u. geben oxydiert Sulfonsäuren (S. 345).

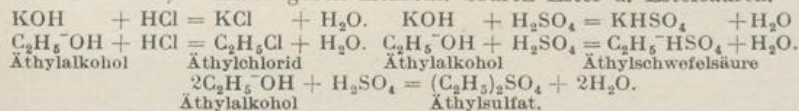
Thioäther, Sulfäther, verhalten sich zu den Thioalkoholen wie Äther zu den Alkoholen, z. B. 2CH₃-SH = H₂S + (CH₃)₂S (Methylthioäther); sie entsprechen den Metallsulfiden, z. B. (CH₃)₂S entspricht K₂S, u. sind die neutralen Ester von H⁻S.

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-O 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. C₂H₅-O-NO₂ Äthylnitrat, C₂H₅-O-SO₂-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-CH₂-CH₂-Cl Äthylenchlorhydrin, Cl-CH₂-CH₂-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 $C_4H_9(OH)$.

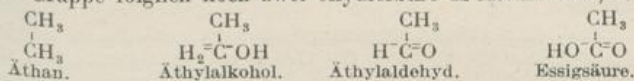
Primäre Alkohole geben bei der Oxydation zuerst zwei H-Atome ab unter Bild. von Aldehyden (Alkohol dehydrogenatus), welche weiter oxydiert durch Aufnahme von je einem O-Atom für je zwei ausgetretene H-Atome dann Säuren bilden.

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.

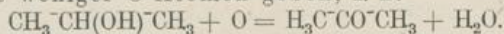


Primäre Alkohole enthalten eine oder mehrere einwert. Gruppen CH_2OH u. zwar endständig, da deren C-Atom nur eine freie Valenz hat, also nur noch an ein anderes C-Atom gebunden sein kann.

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.

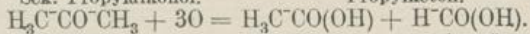
Thioaldehyde, z. B. $CH_3\text{CSH}$, werden synth. erhalten (s. Thioalkohole).

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.

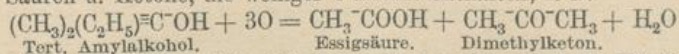
Ketone enthalten eine oder mehrere Carbonylgruppen CO u. zwar wie ihre entspr. Alkohole nicht endständig, sondern beiderseits an je ein Atom eines K.W.-Radikals gebunden.

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.

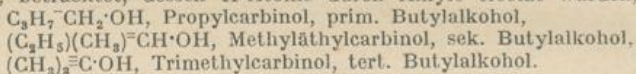
Tertiäre Alkohole zerfallen bei der Oxydation sofort in Ketone, bzw. Säuren u. Ketone, die weniger C-Atome enthalten, z. B.



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.

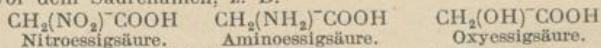
Säuren entstehen namentlich durch Oxydation von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen u. enthalten dann die charakt. Carboxyl- oder Carbonsäuregruppe -CO(OH) , meist geschrieben -COOH .

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.



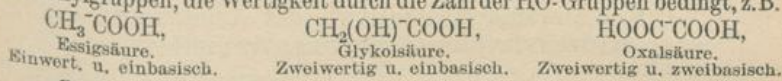
Säuren mit COOH-Gruppen heißen Carbonsäuren u. nach Anzahl der COOH-Gruppen Mono-, Di-, Tricarbonsäuren usw.; z. B. ist Essigsäure, $CH_3\text{-COOH}$, eine Monocarbonsäure, Malonsäure, $COOH\text{-CH}_2\text{-COOH}$, eine Dicarbonsäure usw.; Säuren mit mehr als zwei COOH-Gruppen an einem C-Atom sind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

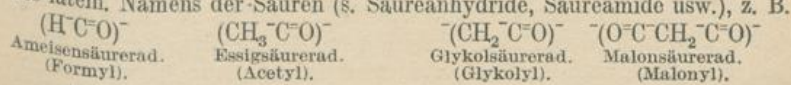
Alkoholsäuren oder Oxysäuren enthalten neben Carboxylgruppen noch Alkoholgruppen, z. B. Glykolsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-COOH}$, Alkyldenmilchsäure, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$; sie können aus mehrwert. Alkoholen durch Oxydation eines Teils der vorhandenen $\text{CH}_2\text{-OH}$ -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).

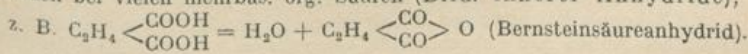
Säurereste heißen frei unbekanntene Radikale, welche durch Austritt von H-Atomen aus den K.W.-Gruppen oder den -COOH -Gruppen der Säuren entstehen würden, z. B. sind $\text{CH}_3\text{-COO}^-$, $\text{-CH}_2\text{COOH}$, -CH-COOH Essigsäurereste u. in den Nitrilen ist ein O-freier, dreiwert. Säurerest 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 Säureanhydriden 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 $\text{CH}_3\text{-CO}$, 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. $\text{NH}_3 + \text{HCl} = (\text{NH}_4)\text{Cl}$, $\text{NH}_2\text{-CH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{H}\text{-Cl}$ (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.

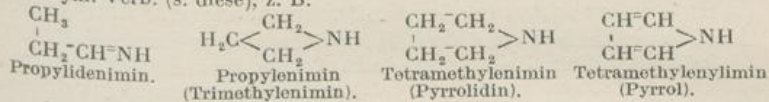
Auch Alkohole, die Ammoniakreste enthalten, sind bekannt u. heißen Aminoalkohole (Oxaminbasen oder Hydramine), z. B. Oxyäthylamin, $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$; dialkylierte Oxyäthylamine heißen auch Alkamine, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$, Oxyäthyl-dimethylamin 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. $\text{HO}^-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{OH}$. 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.

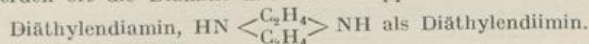
Imine (nicht Iminbasen, s. S. 370) entstehen durch Eintritt der zweiwertigen Iminogruppe ($=\text{NH}$) an Stelle von zwei H-Atomen in einer Mol. eines K.W., wobei die $=\text{NH}$ -Gruppe an ein oder zwei C-Atome der Mol. gekettet sein kann. Erstere Verb. sind selten, letztere haben ringförmige Struktur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

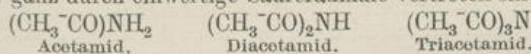


Hydroxylamin- u. Hydrazinderivate werden, analog den Aminen, am besten als durch K.W.-Radikale substit. Hydroxylamin, NH_2OH bzw. Hydrazin, $\text{H}_2\text{N}^-\text{NH}_2$ betrachtet, z. B. $\text{NH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ Methylhydroxylamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{CH}_3)$ Trimethylhydroxylamin,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



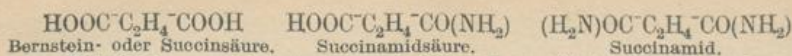
Man unterscheidet primäre, sekundäre oder tertiäre Amide, je nachdem ein, zwei oder drei H-Atome des NH_3 vertreten sind.

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 Amiden 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 Amiden 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 $=\text{O}$ -Atoms der COSH -Gruppe durch $=\text{NH}$; 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 Hydroxyloaminosäuren 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. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ *Ä*-Butylen, $\text{CH}_2=\text{CHCHClCOOH}$ α -Chlor-*Ä*-Crotonsäure.

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

11. Internationale Substitutionsbenennung.

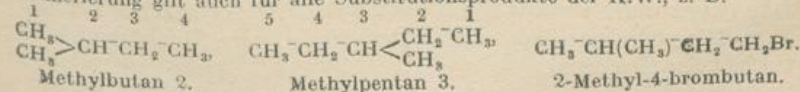
Diese 1892 beschlossene internationale oder Genfer Nomenklatur soll die Konstit. aliph. Verb. eindeutig ausdrücken, findet aber fast nur Anw. bei der Veröffentlichung chem. Forschungen u. in Sammelwerken, sowie bei Verb. deren Benennung nach den älteren Regeln schwierig ist.

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; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ heißt also Methylpropan u. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ Äthylpentan.

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. $H_2C=CH_2$ heißt Äthen statt Äthylen, $CH_2=CH-CH_2=CH-CH_2=CH_2$ 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 $CH\equiv CH$ Äthin statt Acetylen, $H_3C\equiv C\equiv C\equiv CH_3$ 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. C_2H_5-OH Äthylalkohol = Äthanol, $C_2H_4(OH)_2$ Glykol = Äthandiol, $C_3H_5(OH)_3$ Glycerin = Propantriol. Unges. Alkohole mit Doppelbindung enden auf -enol, z. B. $CH_2=CH-OH$ Äthenylalkohol = Äthenol, unges. Alkohole mit dreifacher Bindung auf -inol, z. B. $CH\equiv C-CH_2OH$ Propargylalkohol = Propinol.

Äther werden durch die K.W., aus denen sie entstehen, unter Einschlebung der Silbe -oxy bezeichnet, z. B. Äthyläther $(C_2H_5)_2O$ = Äthanoxyäthan.

Sulfäther erhalten analog die Einschlebung -thio, z. B. $C_2H_5-S-C_2H_5$ Äthanthioäthan, $C_2H_5-S-S-C_2H_5$ Äthandithioäthan.

Aldehyde erhalten die Endsilbe -al, Sulfaldehyde -thial am betr. K.W., z. B. Acetaldehyd CH_3-CHO heißt Äthanal, CH_3-CHS Äthanthial.

Ketone erhalten die Endsilbe -on, Diketone, Triketone enden auf -dion, -trion, z. B. $CH_3-CO-CH_3$ Propanon, Thioketone enden auf -thion.

Säuren werden benannt durch Anfügung von -säure, -disäure, trisäure an den Stamm K.W., z. B. CH_3-COOH Äthansäure = Essigsäure, $C_2H_4(COOH)_2$ Butandisäure = Bernsteinsäure, oder bei Alkoholsäuren, Ketonensäuren usw. an den Namen des betr. Alkohols, Ketons usw., z. B. 2-Propanolsäure $CH_3-CH(OH)-COOH$ statt Äthylidenmilchsäure,

$CH_2(OH)-CH_2-COOH$, 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. $CH_3-CO(SH)$ Äthanthiolsäure, $CH_3-CS(OH)$ Äthanthionsäure.

Salze u. Ester enden auf -at; man nennt also $(HCOO)_2Ca$ Calciummethanat statt Calciumformat, $(COO)_2K_2$ 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. $CH_3-CH_2-CH=O$ Propionaldehyd heißt auch α -Oxopropan, $CH_3-CO-CH_3$ 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 CH_3-CH_2-OH zu den Mono-, sein Aldehyd $CH_3-CH=O$ zu den Di- u. seine Säure $CH_3-C(=O)(OH)$ 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. $CH_3-CH=$, seine Säure zu den Verb. des dreiwert. Radik. $CH_3-C=$.

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} ,

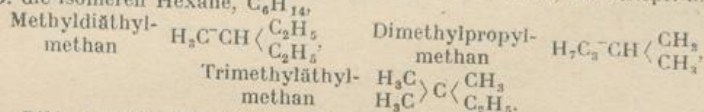
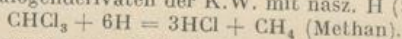


Bild. 1. Alle lassen sich aus Methan aufbauen, wenn man dessen Monohalide mit Na (oder Zink, S. 379, 8) erhitzt: $2CH_3J + 2Na = 2NaJ + C_2H_6$; wird aus dem Produkt wieder ein Halid hergestellt u. dieses wieder mit Methylhalid u. Na erhitzt, so erhält man den nächsten K.W. usw. (Fittig-Würtzische Synthese),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

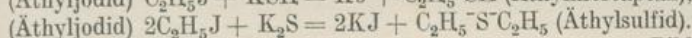
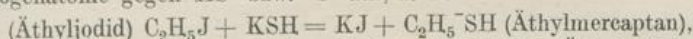
Tri- u. Tetrahalogenderivate tauschen die Halogenatome an einem C-Atom beim Erhitzen mit HOH usw. gegen HO-Gruppen aus, z. B. $CHCl_3 + 3HOH = 3HCl + CH(OH)_3$, $CCl_4 + 4HOH = 4HCl + C(OH)_4$; da aber Verb.

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).

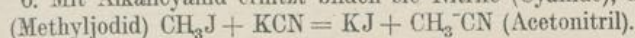
Bei gelinder Einw. von alkoholischer Alkalilauge erhält man hingegen Halogenderivate unges. K.W. (Darst. derselben), z. B. (Dichloräthan) CH₂ClCH₂Cl + KOH = KCl + HOH + CH₂=CHCl (Chloräthylen).

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

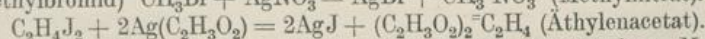


5. Mit NH₃ erhitzt spalten sie die Halogenatome ab unter Bild. von Aminen (s. diese), z. B. CH₃J + NH₃ = HJ + CH₃-NH₂ (Methylamin).

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).

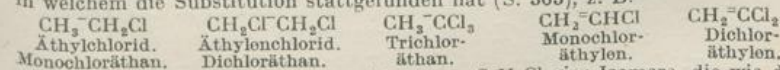


8. Mit vielen Metallen erhitzt geben sie Metallalkyle, bzw. Metallalkylhalide (s. Metallderivate der K.W.), z. B. 2CH₃-J + 2Zn = ZnJ₂ + Zn(CH₃)₂ (Zinkdimethyl); CH₃-J + Mg = J-Mg-CH₃ (Methylmagnesiumjodid).

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).

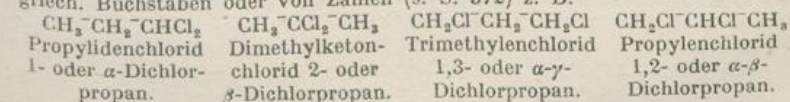
Eigensch. Die meisten Halogenderivate sind flüssig, CH₃Cl, CH₃Br, u. C₂H₅Cl sind bei gew. Temp. gasförmig, solche mit vielen C-Atomen oder Halogenatomen, z. B. C₂J₄, C₂Cl₆, C₁₇H₃₅Cl, sind fest; sie sind in W. ganz oder fast unlösl., leichtlösl. in Wg. u. Ae., die leichtsiedenden riechen ätherisch u.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

Benennung u. Isomeren. 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.



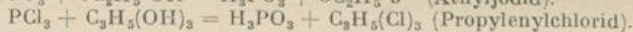
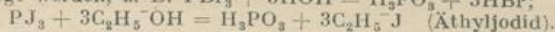
Darst. 1. Direkte Einw. der Halogene auf ges. K.W. ist praktisch selten anwendbar, da meist schwer trennbare Gemenge verschieden substit. Halogenverb. entstehen; Brom wirkt nur langsam ein u. beim Jod findet durch die entstehende HJ Umkehrung des Vorgangs statt, z. B. $\text{CH}_3 + \text{J}_2 \rightleftharpoons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

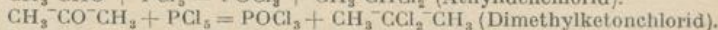
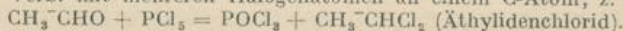
2. Aus Alkoholen durch Einw. von Halogensäuren, wobei aber der Vorgang nur bis zu einem Gleichgewicht verläuft (S. 107), z. B. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HOH}$; nimmt man aber einen Überschuß der Halogensäure oder bindet man das W. durch Zusatz 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. $\text{PBr}_3 + 3\text{HOH} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HBr}$;

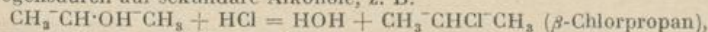


4. Aldehyde u. Ketone (bzw. deren Derivate) geben mit Phosphorhaliden erhitzt Verb. mit mehreren Halogenatomen an einem C-Atom; z. B.

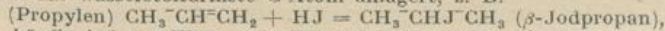


5. Durch Einw. von Halogenen oder Halogenwasserstoffsäuren auf unges. K.W., wobei Addition erfolgt, z. B. (Äthylen) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (Chloräthan); (Acetylen) $\text{CH}\equiv\text{CH} + 4\text{Cl} = \text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ (Tetrachloräthan).

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: $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{OH} + \text{HBr} = (\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{Br} + \text{HOH}$.

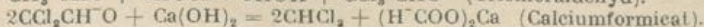
Trichlormethan, CHCl_3 , *Chloroform, Methylenechlorid.

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

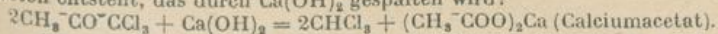
2. Aus Trichloressigsäure durch Dest. mit Alkalilauge: $\text{CCl}_3\text{COOH} + \text{KOH} = \text{CHCl}_3 + \text{KHCO}_3$ (Kaliumhydrocarbonat).

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, CH_3COCH_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, Methylenyljodid.

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 Alkalihypoiodit wirkt analog wie bei der Chloroformdarst. das Calciumhypoiodit 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, $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$, 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 Chloride, 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 $\text{HO-SO}_2\text{-OH}$, des Radikals -NO_2 der Salpetersäure HO-NO_2 , des Radikals -NO der Salpetersäure HO-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, $\text{H}_3\text{C}^-\text{C} \begin{cases} \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5, \text{ als Derivat des Methans betrachtet auch bei } 126^\circ \text{ schm. } \text{H}_3\text{C} \\ \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$ Disulfonäthylmethylmethan benannt;

Trional, $\text{H}_3\text{C}^-\text{C} \begin{cases} \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5, \text{ als Derivat des Methans betrachtet auch bei } 76^\circ \text{ schm. } \text{H}_3\text{C}_2 \\ \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$ Disulfonäthylmethyläthylmethan benannt;

Tetronal, $\text{H}_3\text{C}_2^-\text{C} \begin{cases} \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5, \text{ als Derivat des Methans betrachtet auch bei } 85^\circ \text{ schm. } \text{H}_3\text{C}_2 \\ \text{SO}_2^-\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$ 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. $(CH_3)_3^{\cdot}CJ + HOH = HJ + (CH_3)_3^{\cdot}COH$ (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 (Vinsasse, 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: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{CO}_2$; 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, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$, 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 Südweihenfen 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.

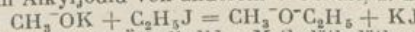
2. Alle H-Atome der Äther zeigen gleiches Verhalten, metallisches Natrium wirkt nicht auf sie ein (S. 386, s), Halogene substituieren.

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. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$.

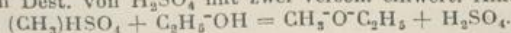
5. Darst. a. Einfache Äther entstehen durch Erhitzen der Alkohole mit H_2SO_4 oder der Halogenalkyle mit Natriumalkoholaten (s. Äthyläther).

b. Gemischte Äther (S. 365) entstehen durch Erhitzen eines Kaliumalkoholats mit einem Alkyljodid von anderem C-Gehalt, z. B.



Kaliummethylat Äthyljodid Methyläthyläther

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.

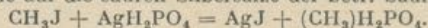
2. Wichtig sind Alkylschwefelsäuren als Zwischenprodukte bei der Darst. der Äther, ferner zur Darst. unges. K.W. u. zu Synthesen, da sie den Säurerest leicht gegen andere Gruppen, z. B. ^-CN , ^-SH usw. austauschen.

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.: $C_2H_5O + HNO_2 = CH_3CHO + H_2O + HNO$.
 $C_2H_5O + HNO_2 = C_2H_5ONO + H_2O$; 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. $3CH_3O^-Na + CHCl_3 = 3NaCl + HC(O^+CH_3)_3$, 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 $\text{C}(\text{OH})\text{=}$ 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 Alkalihydrosulfittlös. 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 CH_3CHO , 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_3CCOCH_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) $(CH_3)_2C(OH)OSO^+Na^-$, 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.

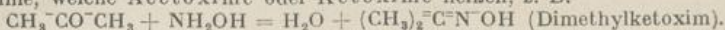
2. Sie können sich nicht polymerisieren, hingegen leicht kondensieren.

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 .

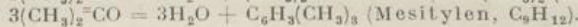
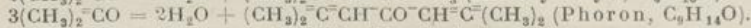
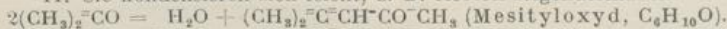
7. Nasz. H führt sie in sekund. Alkohole über; hierbei entstehen als Nebenprodukte zweiwert., ditertiäre Alkohole, die Pinakone (s. S. 412).

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. $(CH_3)_3C\cdot O\cdot MgJ + HOH = (CH_3)_3C\cdot OH + HO\cdot MgJ$.

10. Mit (namentlich komplexen) Säuren bilden sie Oxoniumverb. (S. 391,11).

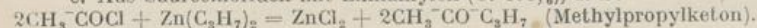
11. Sie kondensieren sich leicht, z. B. Aceton folgendermaßen:



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).

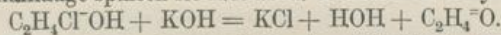
Acetonlös. mit Nitroprussidnatriumlös. u. dann mit Alkalilauge versetzt, wird violett und dann durch Essigsäure rot (Kreatinin wird gelb).

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.

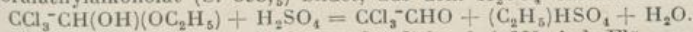
Chloräthylalkohol, C_2H_5ClOH , wird wie alle Halogenalkohole nur indirekt erhalten, da bei direkter Einw. der Halogene zuerst Oxydation der Alkohole erfolgt, während Aldehyde, Ketone u. Äther meist direkt substituierbar sind. Man erhält halogensubst. Alkohole durch Einw. von Halogensäuren auf mehrwert. 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. $\text{CH}_3\text{SH} + 3\text{O} = \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

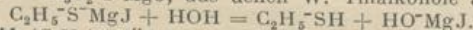
4. Mit Aldehyden bilden sie Mercaptale, z. B. Äthylidenmercaptal, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, s. S. 395,5, mit Ketonen Mercaptole, z. B. Acetonmercaptol, $\text{CH}_3\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$, s. S. 397,3; Mercaptale sind dicke, übelriechende Flüss., 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.

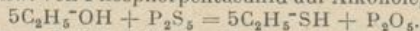
Allgemeines über Thio- oder Sulfäther. 1. Es sind widerlich riechende Verb.

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. $\text{CH}_3\text{CS}\cdot\text{CH}_3$, 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.

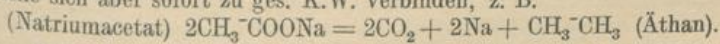
Nacherwähnte Säuren haben eine normale Struktur,

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.

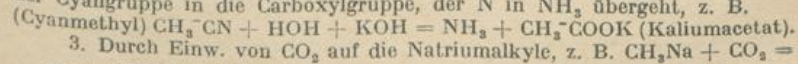
Die Spaltungen ihrer Salze zeigen, daß Fettsäuren Alkyle u. eine Carboxylgruppe enthalten; z. B. durch trockne Dest. mit ameisensauren Salzen (Formicaten) entstehen die Aldehyde der betr. Fettsäuren (s. S. 395); durch trockne Dest. ohne Zusatz entstehen Ketone (S. 398); durch trockne Dest. mit Alkalihydroxyden 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: $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{HCOONa}$.

3. Ameisensaure Alkalisalze entstehen aus Chloro-, Bromo-, Jodoform mit verd. Alkalilauge (S. 381); ameisensaures Ammonium entsteht beim längeren Stehen der wäss. Lös. der Blausäure: $\text{CNH} + 2\text{HOH} = \text{HCOO}(\text{NH}_4)$.

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. $\text{NaOH} + \text{CO} = \text{HCOONa}$, u. Dest. der erhaltenen ameisensauren Alkalisalze mit verd. anorg. Säuren.

2. Im kleinen durch Erhitzen von Oxalsäure bei Anwesenheit von wenig Glycerin: $\text{HOOC}^-\text{COOH} = \text{HCOOH} + \text{CO}_2$.

Oxalsäure zerfällt rasch erhitzt (S. 426) zum Teil in $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{HOH}$, zum Teil in $\text{CO}_2 + \text{HCOOH}$, 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: $\text{HCOOH} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 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-, Fruchtes-sig; 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, Krottonöl, 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 Gingkobaumfrüchten, 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° .

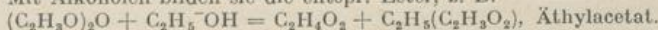
Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$, als Melissylester im Bienenwachs, schm. bei 88° .

9. Anhydride, Halogen- u. Schwefelderivate der Fettsäuren.

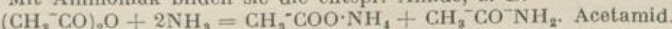
Acetyloxyd. Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$, wird durch Dest. von Acetylchlorid mit Natriumacetat (S. 408,₅), als nach Essigsäure riechende, bei 140° sied. Flüss. erhalten u. dient wie Acetylchlorid zur Einführung von Acetylgruppen in Alkohole u. Amine.

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.

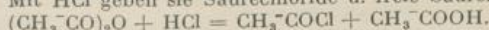
2. Mit Alkoholen bilden sie die entspr. Ester, z. B.



3. Mit Ammoniak bilden sie die entspr. Amide, z. B.



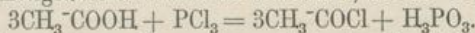
4. Mit HCl geben sie Säurechloride u. freie Säuren, z. B.



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.

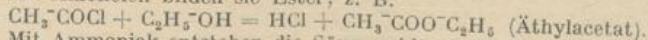
Formylchlorid, $HCOCl$, ist frei unbekannt, scheint aber bei manchen Synth. als Zwischenprodukt aufzutreten (s. zykl. Aldehyde).

Allgemeines über Säurehalide (Acylhalide), S. 368). 1. Es sind stechend riechende Flüss., welche ihr Halogen leicht austauschen lassen.

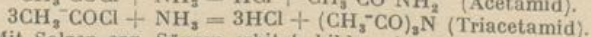
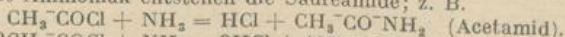
2. Mit HOH oder KOH geben sie die ursprüngliche Säure; z. B. CH_3COCl

+ HOH = CH₃-COOH + HCl; daher rauchen sie an feuchter Luft u. können Wasser entziehen. Mit KSH bilden sie Monothiosäuren (s. unten 2), z. B. CH₃-COCl + KSH = KCl + CH₃-COSH (Monothioessigsäure).

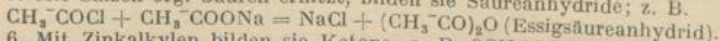
3. Mit Alkoholen bilden sie Ester; z. B.



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. 2CH₃-COCl + Zn(CH₃)₂ = ZnCl₂ + 2CH₃-CO-CH₃; bei längerer Einw. bilden sie tertiäre Alkohole (S. 386₂).

7. Mit Zinkstaub bilden die gelösten α-Bromacylbromide Ketone, z. B. Zn + CH₂Br-COBr = ZnBr₂ + CH₃-CO (Aldoketen, S. 370).

8. Darst. Analog dem Acetylchlorid aus den betr. Säuren durch Erhitzen mit PCI₃ oder PBr₃; die Jodide aus den Säureanhydriden mit PJ₃.

Chloressigsäuren, CH₂Cl-COOH 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, CH₂Cl-COOH, schmilzt bei 62°.

Dichloressigsäure, CHCl₂-COOH, ist über 0° flüssig.

Trichloressigsäure, CCl₃-COOH, *Acidum trichloraceticum,

gew. durch Oxydation von Chloral dargestellt, ist zerfließlich, bei 55° schm., mit Alkallauge erhitzt Chloroform abspaltend (S. 381₂).

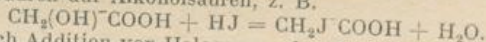
Allgemeines über Halogenfellsäuren (S. 368). 1. Sie sind farblos, flüssig, die C-reicheren fest, den betr. Säuren sehr ähnlich, aber von stärkerem Säurecharakter, mit nasz. H wieder in die betr. Säuren übergehend.

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, -HN₂, -OH, -CN, -HSO₃ usw., z. B. CH₂Cl-COOH + KCN = CH₂(CN)-COOH + KCl.

3. Beim Erhitzen mit W. oder Basen tauschen α-Halogenensäuren -Cl gegen -OH aus u. bilden α-Oxyfettsäuren; β-Halogenensäuren spalten HCl ab u. bilden unges. Säuren, z. B. CH₂Cl-CH₂-COOH = HCl + CH₂=CH-COOH; γ-Säuren spalten HCl ab u. bilden ringförmige Lactone (S. 423).

4. Darst. a. Durch direkte Einw. der Halogene auf org. Säuren oder der Halogenensäuren auf Alkoholsäuren, z. B.



b. Durch Addition von Halogenen oder Halogenensäuren an unges. Säuren, z. B. CH₂=CH-COOH + HCl = CH₂-CHCl-COOH.

c. Durch Erhitzen der α-Monobromalkylmalonsäuren, z. B. von HOOC-C(CH₂)Br-COOH, entstehen unter COO-Abspaltung α-Halogenfellsäuren, z. B. H₃C-CBrH-COOH, α-Brompropionsäure.

Thioessigsäure, CH₃-COSH, Thiocetsäure (Äthanthiolsäure), ist eine bei 100° sied., saure Flüss., nach Essigsäure u. H₂S riechend.

Dithioessigsäure, CH₃-CSSH, 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. CH₃-CO(SH) + HOH = H₂S + CH₃-COOH.

2. Darst. Monothiosäuren entstehen aus Säuren durch Einw. von P₂S₅, z. B. 5CH₃-COOH + P₂S₅ = 5CH₃-COSH + P₂O₅, oder durch Einw. von KSH auf Säurechloride, z. B. CH₃-COCl + KSH = CH₃-COSH + KCl, oder durch Einw. von COS auf Magnesiumhalogenalkyle, z. B. COS + CH₃-Mg-J = CH₃-COS-MgJ, 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. leichtlös. 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.

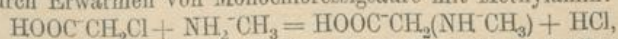
c. Durch trockne Dest. der Ammoniumsalze der org. Säuren, z. B. (Ammoniumacetat) $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH}_2$ (Acetamid).

Aminoessigsäure $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$, Glykokoll, Glycin, Leim-süß; 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, wasserlösliche 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 Baumstarkische 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°.

Diaminoveriersäure, $\text{C}_4\text{H}_7(\text{NH}_2)_2\text{-COOH}$. 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); $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_2)\text{-COOH} + \text{HNO}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})\text{-COOH} + 2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$.

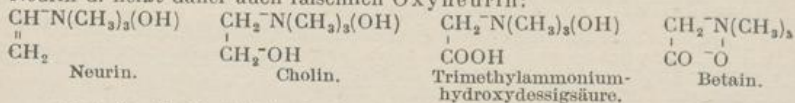
r-Leucin, in d- u. l-Leucin spaltbar, entsteht durch Einw. von Blausäure auf Isovaleraldehydammoniak u. Verseifung der entstandenen Verb. (S. 412,c).

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.

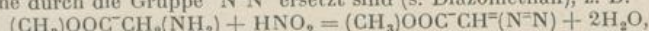
Nach der Lagerung der NH_2 -Gruppe zur Carboxylgruppe unterscheidet man die C-reicheren Isomeren als α -, β - usw. Aminosäuren (s. S. 373).

α -Aminosäuren haben ein asym. C-Atom u. schmecken meist süß.

2. Von den Amidn unterscheiden sie sich dadurch, daß ihre Amino-Gruppe (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.



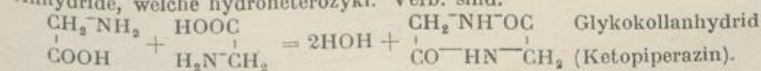
Aminoessigsäuremethylester. Isodiazoessigsäuremethylester.
dieselben sind gelbe, charakt. riechende, sehr reaktionsfähige Flüss., die unter Umlagerung heterozykl. Diazole bilden.

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.



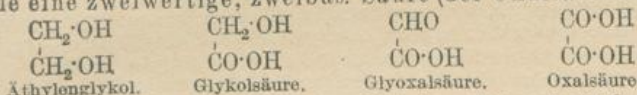
man beständige Derivate derselben; von diesen sind wichtig ihre Halbäther, die Alkoholate (S. 395₅), z. B. $\text{CH}_3\text{-CH(OH)(O-CH}_3\text{)}$, u. ihre Äther, die Acetale oder Alkylale, z. B. $\text{CH}_3\text{-CH(O-CH}_3\text{)}_2$, dann die Alkylidencyanester als Cyanhydrine (S. 395₆), z. B. $\text{CH}_3\text{-CH(OH)(CN)}$ 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).

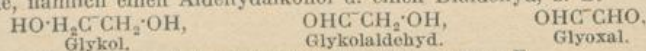
Eigensch. Mit Zunahme der HO-Gruppen nimmt die Löslichkeit der Alkohole in W. zu, die in Wg. u. namentlich in Ä. ab, zugleich tritt Erhöhung der Siedepunkte u. zunehmender süßer Geschmack ein; dementspr. schmecken die Glykole süß (glykos süß); sie bilden dicke Flüss., in W. leichtlös., in Ä. wenig lösl. 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).

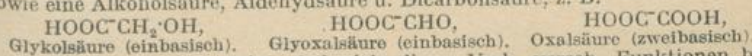
Oxydationsprodukte, welche bei einwert. Alkoholen nur Aldehyde, Ketone u. Monocarbonsäuren sind, treten bei den Glykolen schon in neun Arten auf, welche meistens Verb. mit versch. Funktionen darstellen; jeder primäre Glykol liefert, abgesehen von Zwischenprodukten (s. unten), eine zweiwertige, einbas. 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.

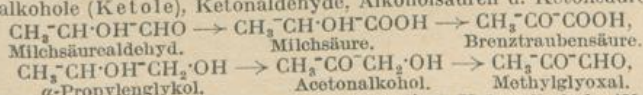


sowie eine Alkoholsäure, Aldehydsäure u. Dicarbonsäure, z. B.

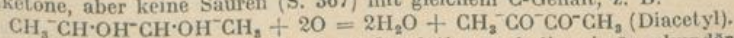


Die Konstitution zeigt, daß viele dieser Verb. versch. Funktionen besitzen (S. 372₉); so ist z. B. Glykolaldehyd ein Aldehydalkohol (s. Aldol, S. 394₂); Verb. mit 2 Aldehydgruppen, wie z. B. Glyoxal, heißen Dialdehyde; Glyoxalsäure ist eine Aldehydsäure, Glykolsäure eine Alkoholsäure usw.

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.



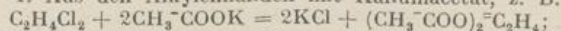
3. Disekundäre Glykole geben oxydiert Ketonalkohole (Ketole) u. Diketone, aber keine Säuren (S. 367) mit gleichem C-Gehalt, z. B.



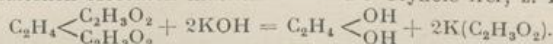
Dementspr. verhalten sich bei der Oxydation auch die primär-sekundären, primär-tertiären, sekundär-tertiären Alkohole usw.

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. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

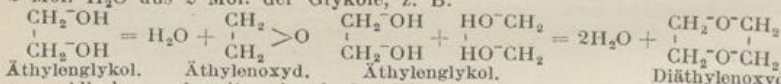
Äthylenglykol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ oder $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, Äthylenalkohol, Darst. u. Verhalten bei der Oxydation S. 413, siedet bei 198° , u. findet als Tegoglykol statt Glycerin Anw. Der intraradikale H ist wie bei allen Alkoholen substituierbar, 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.

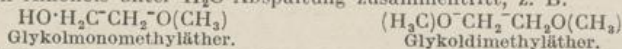
2. Äther zweiwert. Alkohole.

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.

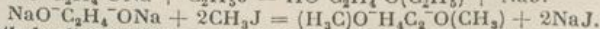
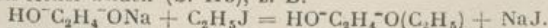


Alkylenoxyde mit mehr als drei Ringatomen sind beständig u. verhalten sich wie gesätt. Verb., während die anderen sich mit H_2O , NH_3 , Säuren usw. unter Aufspaltung des Rings zu gesätt. Verb. vereinigen, z. B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{HCl} = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ (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: $\text{CH}_3\text{-CHBr}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{-ONa} = \text{CH}_3\text{-CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaBr}$.

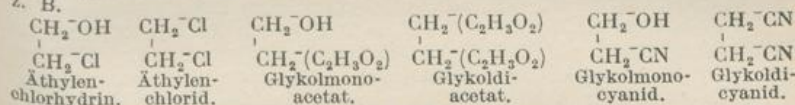
Äthylidendisulfäthyläther, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Thioacetal, Äthyliden-diäthylmercaptol (S. 362,3) siedet bei 186° ; Acetondisulfäthyläther, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Acetonäthylmercaptol, ein Thioketonderivat ist der Äther des hypothet. Ketylidenthio glykols $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SH})_2$.

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.

Glykolaldehyd, $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CHO}$, 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: $2\text{CH}_3\cdot\text{CHO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$.

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.
 $\text{CHCl}_2\text{-COOH} + \text{HOH} = 2\text{HCl} + \text{CHO-COOH}$.
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 cycl. 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, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ 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.

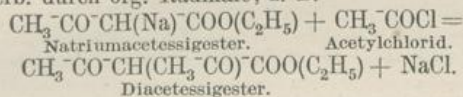
Allgemeines über Ketonsäuren. 1. Die oben betrachteten drei Säuren sind die Anfangsglieder einer der vorerwähnten Aldehydsäurereihe isomeren Ketonsäurereihe der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$; man kann diese Säuren als Fettsäuren betrachten, die ein einwert. Säureradikal enthalten u. dementspr. benennen.

2. Sie sind sowohl Säuren als Ketone; als letztere verbinden sie sich unter H₂O-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. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOH} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$ (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. $\text{CH}_3\text{-CO-CN} + 2\text{HOH} = \text{CH}_3\text{-CO-COOH} + \text{NH}_3$. 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).

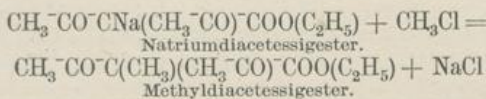
6. Betaketonsäureester.

Acetylessigsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COO(C}_2\text{H}_5)$, 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 $\text{-CO-CH}_2\text{-CO-}$ 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.



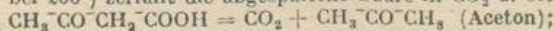
Alle β -Ketonsäureester lassen sich nicht nur in Alkohole u. Ester spalten (verseifen S. 393₂), sondern es läßt sich, im Gegensatz zu anderen Estern, noch eine tiefgehendere Spaltung der bei der Verseifung frei gewordenen β -Ketonsäuren, entweder in CO₂ u. ein Keton, oder in zwei Mol. Fettsäuren, erreichen; 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 $\text{-CO-CH}_2\text{-}$, oder von unges. tert. Alkoholen mit der Gruppe -C(OH)CH- 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.

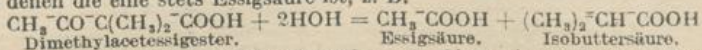


aus dem Alkalisalz wird mit H_2SO_4 die β -Keton säure freigemacht, mit Ä. ausgeschüttelt u. durch Verdunsten desselben erhalten.

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.



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, $CH_3C(O \cdot COCH_3)CHCOO C_2H_5$.

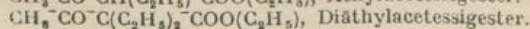
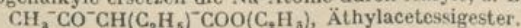
2. Die H-Atome der Methylengruppe sind außer durch Na auch direkt durch Halogene, $\equiv NOH$, $\equiv NH$ usw. ersetzbar; Aldehyde u. Ketone ersetzen beide H-Atome unter Abgabe ihrer O-Atome, z. B. $CH_3COCH(CH_3)COO(C_2H_5)$ Äthylidenacetessigester; alle diese Derivate sind der Keto- oder Säurespaltung 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.

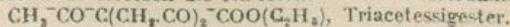
4. Nasz. H führt sie in β -Oxysäuren über, z. B. $CH_3COCH_2COO(C_2H_5) + HOH + H_2 = C_2H_5OH + CH_3CH(OH)CH_2COOH$ (β -Oxybuttersäure).

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.

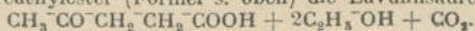


b. Säurehalide ersetzen die Na-Atome durch Säureradikale, z. B.

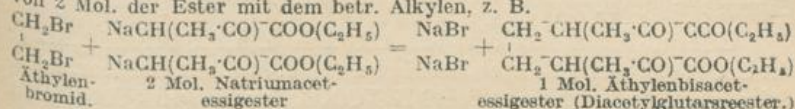


c. Halogenester geben Ester zwei- u. dreibasischer Säuren, z. B.
 $\text{CH}_3\text{CO}^-\text{CHNa}^+\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{Cl}^-\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5 = \text{NaCl} +$
 $\text{CH}_3\text{CO}^-\text{CH}(\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5$ (Acetylbernsteinsäureäthylester).

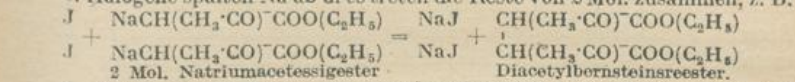
Verwendet man, wie vorstehend, α -Halogenfettsäureester, so erhält man aus den Produkten bei der Säurespaltung γ -Ketonsäuren, z. B. aus Acetylbernsteinsäureäthylester (Formel s. oben) die Lävulinsäure:



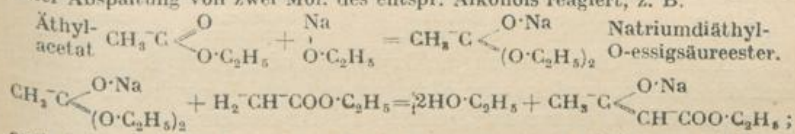
d. Alkylenhalide verknüpfen unter Bild. von Natriumhalid, die Reste von 2 Mol. der Ester mit dem betr. Alkylen, z. B.



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	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$.	Oxycaprinsäuren	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ 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.

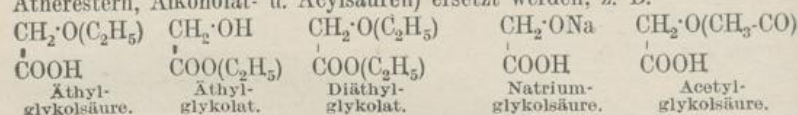
Isomeren. Die Zahl derselben ist größer wie bei Fettsäuren; je nachdem sich die HO-Gruppe der COOH-Gruppe benachbart oder entfernter befindet, unterscheidet man α -, β -, γ -, δ -, usw.-substit. Säuren (S. 373), jedoch wird auch ihren Trivialnamen die Bezeichnung als Alkylen- u. Alkyliidenverb. (nicht 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.



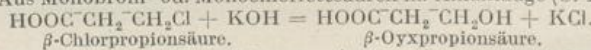
Nitrile der Oxyfettsäuren (die Oxycyanide oder Cyanhydrine (S. 395,6) sind die Additionsprodukte der Blausäure mit den Aldehyden u. Ketonen einw. Alkohole u. dienen zur Synthese der Oxyfettsäuren (s. unten).

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).

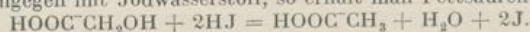
b. Aus Monobrom- od. Monochlorfettsäuren m. Alkalilauge (S. 408,3), z. B.



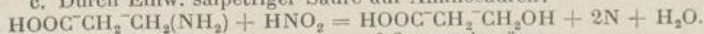
β -Chlorpropionsäure.

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):



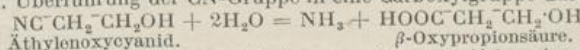
c. Durch Einw. salpetriger Säure auf Aminosäuren:



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.



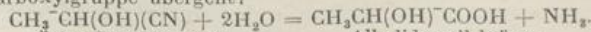
Äthylendicyanid.

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:

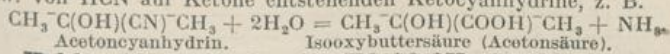


Äthylidendicyanid.

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).

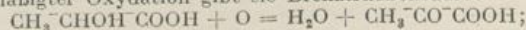
2. Durch Oxydation des Propylenglykols, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, sowie durch Einw. von HCl auf Acetaldehyd + Blausäure (S. 420, b).

3. Aus Brenztraubensäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, durch Einw. von nasz. H.

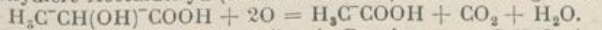
Darst. 1. Im großen durch Gärung von Stärke u. Zuckerarten nach der bei Buttersäure angegebenen Methode (S. 406, 2). Das dabei gebildete Calciumlactat wird durch Zinkchlorid in gut kristallisierendes Zinklactat verwandelt, dieses durch H_2S zersetzt, die vom Schwefelzink abfiltrierte Flüss. auf dem Wasserbade 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 Glykologlykolsäure. 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 Perkglycerin, 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: $C_3H_5O_3 \rightleftharpoons C_3H_4O_2 + H_2O$; sie gibt oxydiert Malonsäure u. dann Oxalsäure.

$$\begin{array}{ccccccc} CH_2-CH_2-OH & \rightarrow & CH_2-CH_2-OH & \rightarrow & CH_2-COOH & \rightarrow & COOH \\ | & & | & & | & & | \\ CH_2(OH) & & COOH & & COOH & & COOH \\ \text{Propylenglykol.} & & \text{Äthylmilchsäure.} & & \text{Malonsäure.} & & \text{Oxalsäure.} \end{array}$$

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.

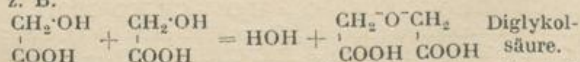
Oxycaprinsäuren, $C_8H_{15}O_3$, sind, außer den Stereoisomeren, neun Strukturisomere möglich. Die l-Modif. der α -Isooxycaprinsäure (Leucinsäure, S. 410), bei 73° schm., entsteht durch Einw. von HNO_3 auf Leucin.

8. Anhydride der Oxyfettsäuren.

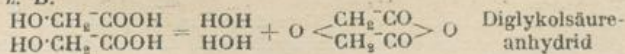
Wie S. 420 erwähnt können Oxyfettsäuren versch. Arten von Anhydriden bilden; die γ - u. δ -Oxyfettsäuren bilden deshalb leicht innere Anhydride, da bei C-reichen Verb. die Annäherung der endständigen C-Atome der Mol. immer größer wird u. dementspr. auch die Annäherung der an diesen vorhandenen HO- u. 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.

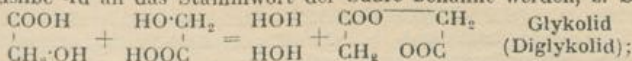
α -Oxyfettsäuren geben durch Austritt von 1 Mol. H_2O , gebildet aus beiden Alkoholhydroxyden zweier Säuremol., die Alkoholanhydride (Äthersäuren), z. B.



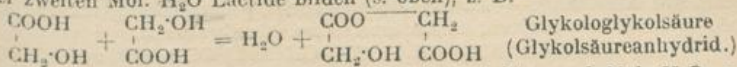
Durch Austritt von 2 Mol. H_2O , gebildet aus beiden Alkoholhydroxyden u. beiden Carboxylgruppen zweier Säuremol., entstehen zykl. Disäureanhydride, z. B.



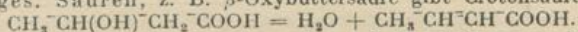
oder es entstehen cykl. Doppellester, die Lactide, welche durch Anfügen der Endsilbe -id an das Stammwort der Säure benannt werden, z. B.



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.



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).

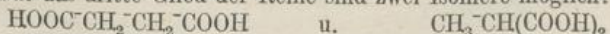
Dementspr. werden auch die einzelnen Säuren neben ihren Trivialnamen benannt, z. B. Malonsäure, $HOOCCH_2COOH$, als Methandicarbonsäure, bzw. Propandisäure (S. 374).

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.

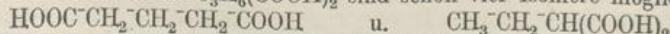
Vork. Oxal-, Malon- u. Bernsteinsäure finden sich in der Natur, ebenso Oxy- u. Ammoniakderivate der Bernsteinsäure u. Brenzweinsäure; die C-reichen Säuren entstehen namentlich bei der Oxydation von Fetten, Kohlenhydraten, Kork usw.

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 $C_4H_6(COOH)_2$ sind schon vier Isomere möglich:



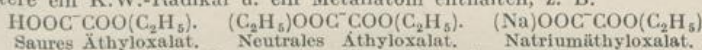
Normalbrenzweinsäure, Glutarsäure, Alkylidenbrenzweinsäure, Äthylmalonsäure.

$\text{H}_3\text{C}^-(\text{COOH})_2-\text{CH}_3$ 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.



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).

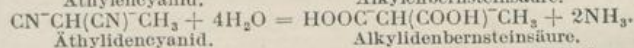
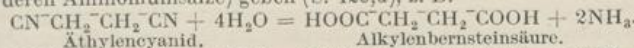
Halogendicarbonensäuren, durch Einw. von Halogenen entstehend, sind wichtig für Synthesen (s. Weinsäure), z. B. $\text{HOOC}^-\text{CHBr}^--\text{COOH}$.

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).

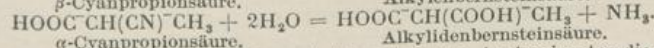
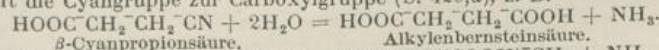
C-reichere Säuren von Äthylenstruktur (besser die betr. Ca-Salze) geben unter Abspaltung von H_2O u. CO_2 oft zykl. Ketone.

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.



3. Man führt die Monohalogenfettsäuren in die Cyanfettsäuren über u. verseift die Cyangruppe zur Carboxylgruppe (S. 420, d), z. B.



4. Aus Malonsäureäthylester entstehen (wie aus Acetessigester die Homologen der Essigsäure) die homologen Säuren von Äthylenstruktur (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): $\text{NC}\cdot\text{CN} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HOOC}\cdot\text{COOH} + 2\text{NH}_3$.

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.

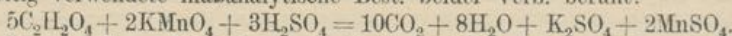
Eigensch. Beim Abdampfen der wäss. Lös. scheiden sich feine, giftige Krist. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, ab, lösl. in W. u. Wg.; bei 101° schmelzen sie u. gehen dabei (oder beim Aufbewahren über konz. H_2SO_4) in wasserfreie Oxalsäure über, die bei 189° sublimiert, beim raschen 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).

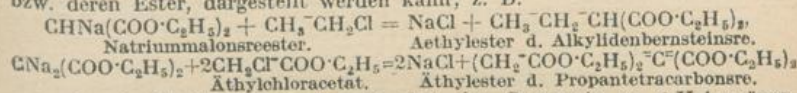
Calciumoxalat, $\text{C}_2\text{CaO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Vork. S. 425), fällt aus Calciumsalzlös. durch Oxalsäure oder Oxalate als kristallin. Pulver, unlös. in Essigsäure (Nachweis der Oxalsäure, bzw. der Calciumverb.).

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).

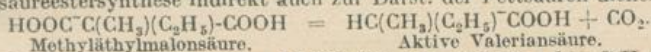
Sie schmilzt bei 132° u. zerfällt weiter erhitzt in $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ (S. 425); mit P_2O_5 erhitzt entsteht aus ihr das doppelte Anhydrid Kohlensuboxyd: $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\text{COOH} = 2\text{HOH} + \text{OC}=\text{C}=\text{CO}$ (ein Keten, S. 370).

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 Alkalilauge 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.

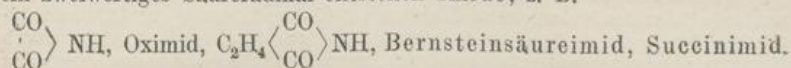
Normale Brenzweinsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, Glutarsäure, Alkylidenbrenzweinsäure (S. 364), eine der vier Isomeren (S. 424), im Wollschweiß, Rübensaft, Eiter, ist aus Glutaminsäure u. Glutamin darstellbar, schmilzt bei 97°.

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.

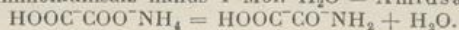
Entspr. den zwei Carboxylgruppen bilden Dicarbonsäuren außer Aminosäuren u. Diamiden auch Monamide, die saure Amide oder Amid-

säuren heißen. Aminobernsteinsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, Asparaginsäure u. Asparagin, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}(\text{NH}_2)$, finden sich im Spargel (Asparagus) u. anderen Pflanzen u. als Spaltling der Eiweißstoffe. Durch Ersetzung zweier H-Atome in einem Mol. Ammoniak durch ein zweiwertiges Säureradikal entstehen Imide, z. B.



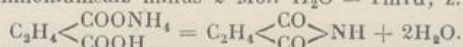
Ammoniakderivate der mehrbas. Säuren lassen sich auch ableiten von den Ammoniumsalzen derselben durch Abspaltung von H_2O -Mol., z. B.

Saures Ammoniumsalz minus 1 Mol. H_2O = Amidsäure; z. B.



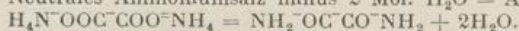
Saures Ammoniumoxalat, Oxamidsäure.

Saures Ammoniumsalz minus 2 Mol. H_2O = Imid; z. B.



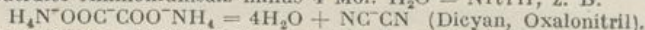
Saures Ammoniumsuccinat, Succinimid.

Neutrales Ammoniumsalz minus 2 Mol. H_2O = Amid; z. B.



Ammoniumoxalat, Oxamid.

Neutrales Ammoniumsalz minus 4 Mol. H_2O = Nitril; z. B.



Oxamidsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CO}^-\text{NH}_2$, entsteht durch Erhitzen von Ammoniumhydroxalat (s. oben), schmilzt bei 210° , gibt mit P_2O_5 erhitzt Oximid (s. oben).

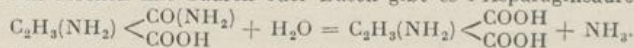
Oxamid, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OC}\cdot\text{CO}^-\text{NH}_2$, entsteht durch Erhitzen von Ammoniumoxalat (s. oben) als krist. Pulver, schwerl. in W.; mit P_2O_5 erhitzt, spaltet es noch zwei Mol. H_2O ab u. bildet gasförmiges Dicyan oder Oxalonitril $(\text{H}_2\text{N})\text{OC}\cdot\text{CO}(\text{NH}_2) \rightleftharpoons \text{NC}\cdot\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O}$, umgekehrt geht Oxalonitril in wäss. Lös. allmählich wieder in Ammoniumoxalat über.

α -Aminobernsteinsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, Asparaginsäure. Die l-Modif., frei im sauren Sekrete vieler Meeresschnecken, in der Runkelrübenmelasse, spaltet sich aus den Eiweißstoffen der Pflanzen durch Hydrolyse ab; man stellt sie aus l-Asparagin dar.

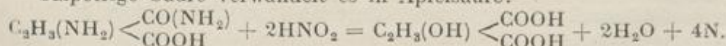
Sie schmeckt sauer, schmilzt erhitzt unter Zersetzung, ist lösl. in W., unlösl. in Wg. u. Ä.; HNO_2 führt sie in Äpfelsäure (S. 429) über. Sie geht in wäss. Lös. je nach deren Temp., oder auf Zusatz von Säuren oder Basen, leicht von der einen in die andere opt. aktive Modif. über (S. 339, 6).

Asparagin, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}(\text{NH}_2)$, α -Aminobernsteinsäuremonamid. Die l-Modif. findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in Wicken- u. Lupinenkeimen (bis zu 20 Proz. der Trockensubstanz), Kartoffeln, Rüben, Spargeln (Asparagus offic.), der Süßholz-, Eibisch-, Schwarzwurzel. Aus dem ausgepressten Saft krist. es beim Abdampfen mit 1 Mol. H_2O aus; es schmeckt fade, schmilzt bei 200° unter Zersetzung, ist leichtl. in W., unl. in Wg. u. bildet mit Säuren u. mit Basen Salze.

Beim Kochen mit Säuren oder Basen gibt es l-Asparaginsäure;



Salpetrige Säure verwandelt es in Äpfelsäure:



d-Asparagin, ebenfalls in den Wickenkeimen, schmeckt süß.

α -Aminobrenzweinsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, Aminoglutarsäure, Glutaminsäure. Die d-Modif. findet sich neben l-Asparaginsäure in vielen Pflanzen u. in der Runkelrübenmelasse, entsteht aus d-Glutamin (wie Asparaginsäure aus Asparagin); ferner aus allen Eiweißstoffen mit verd. H_2SO_4 neben anderen Aminosäuren.

Sie schmeckt fade u. schmilzt bei 202° unter Zersetzung; Hefe spaltet

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, (Oxypropantricarbonsäure).

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).

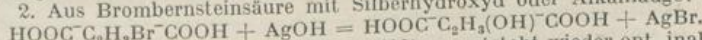
Äpfelsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ oder $\text{HOOC-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$, Oxybernsteinsäure, Oxyäthandicarbonsäure, Acidum malicum (Butanoldisäure) ist eine dreiwert. u. zweibas. Säure des Tetraglycerins $\text{C}_4\text{H}_7(\text{OH})_3$.

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,

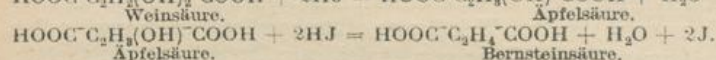
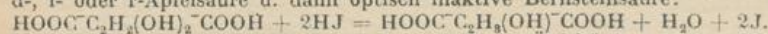
in W. lösl. Ferro- u. Ferrimalat finden sich im "Extractum Ferri pomati", durch Lösen von Eisen im Preßsaft saurer Äpfel erhalten.

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 Alkallauge 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) Verkohlung 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 Mutterlagen 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, $2C_4H_4K(SbO)O_6 + H_2O$, Brechweinstein, **Tartarus stibiatus*, *Tartarus emeticus*, *Stibium Kalio-tartaricum*. 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*) $2C_4H_5KO_6 + Sb_2O_3 = 2C_4H_4K(SbO)O_6 + H_2O$.

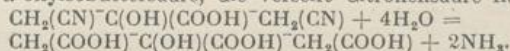
Calciumtartrat, $C_4H_4CaO_6 + 4H_2O$, fällt aus neutralen Tartratlös. durch $CaCl_2$ als kristallin. Pulver; Alkalilauge löst es; beim Kochen der Lös. wird es wieder gefällt (Trennung von Äpfel- u. Citronensäure).

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 acetico-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 leichtlös. in W. u. Wg., unl. in Äther, ihre Salze heißen Citrate u. sind meistens in W. lös., 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: $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, (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 unlös., 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.

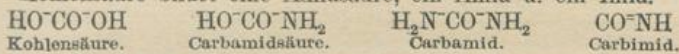
Bitterstoffe bekannter Konst., z. B. Aloin, Cantharidin, Santonin, werden bei ihren Stammverb. besprochen.

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.

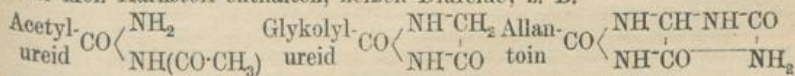


Von diesen Verb. leiten sich zahlreiche weitere Derivate ab durch Ersatz des O-Atoms durch S oder NH, ferner durch Ersatz der H-Atome der NH_2 -Gruppen durch K.W.-Radikale, Säureradikale, Säurereste, von denen die des Carbamids (Harnstoffs) die wichtigsten sind.

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.

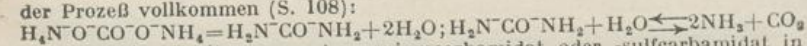
Thiocarbamidsäure, $H_2N^+COSH^-$, ist nur in ihren Salzen u. Estern bekannt; ihre Ester heißen Thiourethane (Xanthogenamide). Ihr Ammoniumsalz entsteht durch COS auf die Lös. von NH_3 in Wg. u. gibt erhitzt Carbamid: $H_2N^+COS^-NH_4 = H_2N^+CO^-NH_2 + H_2S$.

Dithiocarbamidsäure, $H_2N^+CSSH^-$, 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 (Sulfharnstoff): $H_2N^+CSS^-NH_4 = H_2S + H_2N^+CS^-NH_2$.

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):

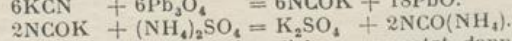
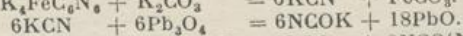
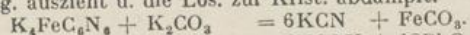


2. Beim Erhitzen von Ammoniumcarbamidat oder -sulfcarbamidat in verschlossenen Gefäßen durch H_2O - oder H_2S -Abspaltung (s. oben).

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 Mörrer-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. $CS_2 + 2NH_2^-CH_3 = CS(NH^-CH_3)_2 + H_2S$.

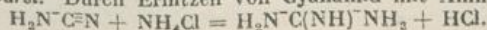
Allylthiocarbamid, $NH_2^-CS^-NH(C_2H_5)$, Allylthioharnstoff, Thiosinamin, bei 74° schm., lauchartig riechend, entsteht aus der Lös. von Isothiocyanallyl (Senföl, $SCN^-C_3H_5$), beim Abdampfen mit NH_3 (Nachweis u. quant. Best. des Senföls). Thiocarbimidester s. Isosulfocyanse.

Thiosinamin-Natriumsalicylat findet als Fibrolysin, Thiosinaminjodäthyl als Thiophysen med. Anw.

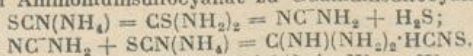
Guanidin, CH_5N_3 oder $NH_2^-C(NH^-)NH_2$, Iminocarbamid, Imino-harnstoff, ist ein Amidin (S. 409).

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.

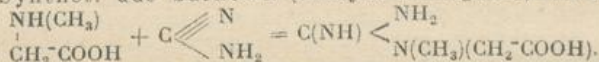
Arginin, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ oder $\text{H}_2\text{N}^-\text{C}(\text{NH})^-\text{NH}^-\text{C}_4\text{H}_7(\text{NH}_2)^-\text{COOH}$, Guanidylaminovaleriansäure, in vielen Pflanzenkeimen, entsteht bei der Eiweißspaltung u. zerfällt beim Kochen mit Basen in Harnstoff u. Ornithin (S. 410).

Es ist als d-, l- u. i-Arginin bekannt u. bildet leichtl. Krist.

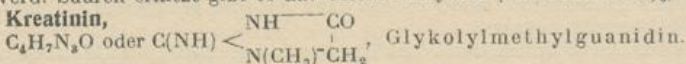
Kreatin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ oder $\text{H}_2\text{N}^-\text{C}(\text{NH})^-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{COOH})$, Methylguanidyllessigsäure, Methylglykocyamidin. *Vork.* Im Muskelsaft, selten im Harn, geringe Mengen im Blut, Hirn usw.

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.

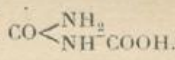
Amiden analoge Säurederivate des Harnstoffs heißen Ureide, von 1 Mol. Harnstoff sich ableitende Monoureide, von 2 Mol. Harnstoff sich ableitende Diureide; mit schwachen Basen erwärmt geben sie unter Aufnahme von W. Ureidsäuren, bzw. Ureinosäuren.

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.

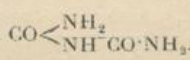
Diese 3 Gruppen von Verb. können aus Harnstoff u. den betr. Säuren unter Anw. wasserentziehender Mittel (gew. von POCl_3) dargestellt werden, viele entstehen bei der Spaltung der natürlich vorkommenden Diureide u. haben zur Klarstellung von deren Konstitution beigetragen.

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.

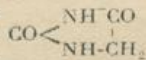
Allophansäure, Ureinoameisensäure, ist einbas. u. nur als krist. Ester u. Salze bekannt, die synthetisch erhalten werden.



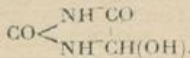
Biuret, das Amid der Ureinoameisensäure, entsteht aus Harnstoff bei $150-170^\circ$ u. bildet leichtl. neutrale Nadeln (s. S. 435), bei 190° schmelzend.



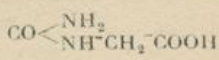
Hydantoin, Glykolyureid (Glykolsäure $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$), entsteht durch HJ auf Allantoin oder Alloxan, bildet neutrale Nadeln, bei 216° schm. Phenyläthylhydantoin findet als Nirvanol Anw.



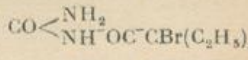
Hydantoin gibt oxydiert amorphe, zweibas. Allantursäure, Glyoxalylureid (Glyoxalsäure, $(\text{HO})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$).



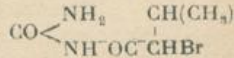
Mit schwachen Basen erhitzt (s. oben) gibt es zweibas., krist. Hydantoinensäure oder Ureinoessigsäure.



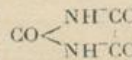
Bromdiäthylacetureid, (Essigsäure CH_3COOH) bei 116° schm., findet als Adalin med. Anw.



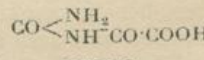
Bromisovalerianureid, (Bromisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHBr}\text{COOH}$) findet als Bromural, die entspr. Jodverb. als Jodival med. Anw.



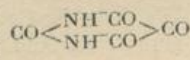
Parabansäure, Oxalylureid, entsteht durch starke Oxydation von Harnsäure, Alloxan, Guanin, ist zweibas., bildet Prismen, gibt mit schwachen Basen



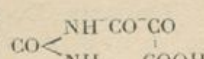
Oxalursäure, Ureidoxalsäure (Oxalsäure HOOCCOOH) die einbas., kristallin. ist.



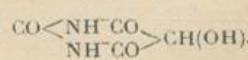
Alloxan, Mesoxalylureid, durch mäßige Oxydation von Harnsäure, Alloxanthin, Xanthin erhalten bildet mit $2\text{H}_2\text{O}$ saure, Haut rötende zweibas. Prismen, die mit schwachen Basen übergehen in



Alloxansäure (Ureidmesoxalsäure) u. dann in Mesoxalsäure, $\text{HOOC}\text{CO}\text{COOH}$, u. Harnstoff. Gelinde Reduktion verkettet zwei Mol. Alloxan

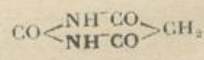


unter Aufnahme von zwei H-Atomen zu Alloxanthin (S. 438), starke Reduktion führt es über in Dialursäure (Oxybarbitursäure), das Ureid der



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 dreiwertigen 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 $3\text{H}_2\text{O}$, 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.

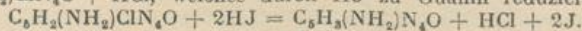
Die Verb. der Gruppe (außer Harnsäure) sind Basen u. verbinden sich mit Säuren unter Addition; sie haben auch schwachen Säurecharakter, d. h. ein oder zwei H-Atome sind durch Metalle ersetzbar.

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: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} + 3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_5\text{N}_3 + \text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$, 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.

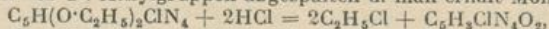
Eigensch. Mikrokristallin., unl. in W. u. Wg., erhitzt sich zersetzend, gibt mit Säuren u. Basen Salze, ist leicht in Theobromin u. Coffein überführbar.

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, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2\text{ClN}_4\text{O}_2$, 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, $\text{C}_5\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa} + \text{C}_7\text{H}_7\text{NaN}_2\text{O}_2$ (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.

2. Aus Tetramethylharnsäure analog dem Theobromin (S. 440₂).

Darst. Teestaub wird mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gemischt u. mit Chloroform ausgezogen.

Eigensch. Es bildet mit 1 Mol. H_2O neutrale, bittere Nadeln, bei 231° schm., dann sublimierend, in W., Wg., Ä., Chloroform leichter lösl. wie Theobromin, von schwach bas. Charakter; es gibt oxydiert Dimethylalloxan u. Methylharnstoff, bzw. Dimethylparabansäure (Cholestrophan).

Seine Salze werden wie die des Theobromins durch W. in Säure u. Base zerlegt; *Coffeinum-Natrium-salicylicum, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})$ u. analog zusammengesetztes Coffeinum-Natrium benzoicum sind kristallin. wasserl. Pulver; Reaktion mit Cl s. S. 438.

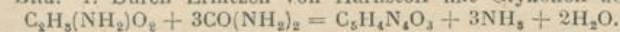
Harnsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, Acidum uricum, 2,6,8-Trioxypurin.

Vork. Frei oder als saures Ammonium- oder Alkalisalz, reichlich im breiigen Harn der Vögel (daher im Guano, fossilen Vogelekrementen, bis 25 Proz.), Reptilien u. wirbellosen Tiere; im Harn der Fleischfresser (bis 0,1 Proz.), im Harn der Pflanzenfresser in Spuren; pathologisch abgelagert in den Gelenken (Gichtknoten), in der Harnblase, in den Nieren.

Darst. 1. Man kocht Schlangensexkremente oder Guano, beide vorwiegend primäres harnsaurer Ammonium, mit Alkalilauge, bis alles NH_3 entwichen ist, filtriert u. gießt die Lös. des harnsauren Alkalis in verd. HCl, worauf Harnsäure ausfällt; aus dem Filtrate scheidet NH_3 Guanin ab.

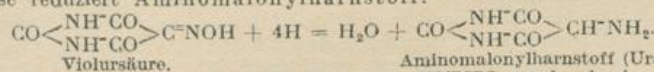
2. Versetzt man etwas konz. Harn mit etwa $\frac{1}{10}$ Volum HCl u. läßt längere Zeit kühl stehen, so wird alle Harnsäure abgeschieden.

Bild. 1. Durch Erhitzen von Harnstoff mit Glykokoll auf 200° :



2. Aus Acetessigester mit Harnstoff (s. Purin) erhaltene Pseudodialursäure (S. 437) gibt mit Harnstoff + H_2SO_4 unter Abspaltung von 3 H_2O Harnsäure.

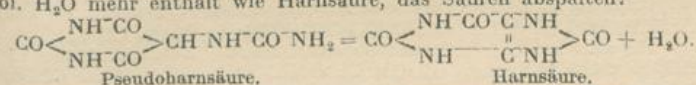
3. Malonylharnstoff (S. 437) gibt mit HNO_2 das Oxim Violursäure, u. diese reduziert Aminomalonylharnstoff:



Violursäure.

Aminomalonylharnstoff (Uramil).

Letzterer addiert Cyansäure als Isocyanursäure $\text{HN}^-\text{C}=\text{O}$, wodurch ein zweiter Harnstoffrest in die Mol. gelangt u. es entsteht Pseudoharnsäure, welche 1 Mol. H_2O mehr enthält wie Harnsäure, das Säuren abspalten:



Pseudoharnsäure.

Harnsäure.

Eigensch. Kleine, rhombische Tafeln, wetzsteinförmige Krist. (in Harnabscheidungen charakt.) geruch- u. geschmacklos, fast unl. in W., Wg., Säuren, erhitzt zerfallend in Harnstoff, Cyanursäure, CO_2 u. NH_3 ; sie ist eine schwache, zweibasische Säure (s. S. 437), bildet aber vorwiegend primäre Salze.

Ihre Salze, die Urate, scheiden aus Silbersalzlös. Silber ab; sie sind schwerl. in W., am löslichsten ist harnsaurer Piperazin, -Lithium, -Formin.

HNO_3 oxydiert Harnsäure zu Alloxan u. Harnstoff, bzw. auch zu Alloxanthin u. Parabansäure (S. 438), woraus sich ergibt, daß sie einen sechsgliedrigen Heteroring enthält.

KMnO_4 oxydiert Harnsäure zu dem Diureid Allantoïn (S. 438), woraus sich ergibt, daß auch ein fünfgliedriger Heteroring vorhanden ist.

Aus Tetramethylharnsäure (S. 440₂) sind alle Methylgruppen als Methylamin abspaltbar, was die Anwesenheit von 4 Imidogruppen beweist.

Harnsäure gibt mit POCl_3 Trichlorpurin, $\text{C}_5\text{HCl}_3\text{N}_4$, aus dem Hypoxanthin, Xanthin, Theobromin u. Coffein (s. diese) dargestellt werden können, nicht aber Harnsäure, da das 8-Cl-Atom nicht austauschbar ist (S. 439).

Erkenn. Verdampft man Harnsäure mit HNO_3 , so entstehen gelbrote Zersetzungsprodukte (Alloxan, Alloxanthin, Purpursäure usw.), die beim Befeuhen mit NH_3 purpurrot werden, durch Bild. von Ammoniumpurpurat (Murexid, S. 438) welches dann durch Alkalilauge blau wird.

Carnin, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_3$, 1,3-Dimethylharnsäure, im Muskelsafte (daher im Fleischextrakte), in der Hefe u. im Zuckerrübensafte, im Prosch-u. Fischjaich, bildet neutrale, mikrokristallin. Massen.

*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	Tarttronsäurehalbaldehyd	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	Tarttronsäure	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.

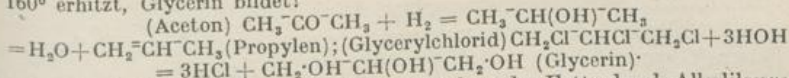
Vork. Dieser einzige in der Natur vorkommende, dreiwertige Alkohol findet sich als Glycerintriacetat im Spindelbaum u. bildet als Ester der Palmitin-, Stearin- u. unges. Ölsäure ($C_{16}H_{34}O_2$) den Hauptteil fast aller tierischen u. pflanzlichen Fette; er entsteht auch bei alkoholischer Gärung u. 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).

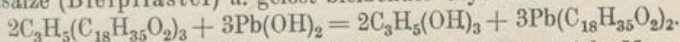
Bild. 1. Durch vorsichtige Oxydation von Allylalkohol: $CH_2=CH\cdot CH_2\cdot OH + H_2O + O = CH_2\cdot OH\cdot CH\cdot OH\cdot CH_2\cdot OH$.

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:



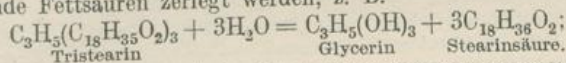
Darst. 1. Als Nebenprodukt beim Spalten der Fette durch Alkalilauge (Seifenbereitung) oder durch Bleihydroxyd (Pflasterbereitung), wobei die Fette als fettsaure Ester des Glycerins (S. 445), analog anderen Estern zerlegt werden. Beim Kochen der Fette mit Bleihydroxyd entstehen unl., fettsaure Bleisalze (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.

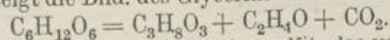
2. Als Nebenprodukte bei der Stearinkerzenfabrikation; hierbei werden die Fette mit überhitztem Wasserdampf behandelt, oder mit Schwefelsäure erwärmt oder mit gemahlenen Pflanzensamen, die fettspaltende Fermente enthalten (namentlich mit Ricinussamen) bei Gegenwart verd. Säuren schwach erwärmt, wodurch 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-CHO, 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. 380₂).

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, Wachsarten, 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, $C_9H_{19}(C_2H_3O_2)_3$, 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, $C_{57}H_{113}(C_{18}H_{35}O_2)_3$, 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).

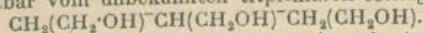
4. Säuren dreiwert. Alkohole.

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), $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$ 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, $C_5H_{10}(OH)_5$, 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, $C_5H_{10}(OH)_5$, 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, Rübenschnitzeln 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, $C_5H_8(CH_3)O_5$. 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, $C_6H_8(OH)_6$, 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, $C_6H_8(OH)_6$, 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-Glucoheptit, 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-Glucooktit, von dem sich d-, l-, r-Glucooktose, $C_8H_{16}O_8$, die einbas. d-, l-, r-Glucooktonsäure, $C_8H_{16}O_9$, 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-Glucononit, von dem sich d-, l-, r-Glucononose, $C_9H_{18}O_9$, u. die einbas. d-, l-, r-Glucononosäure, $C_9H_{18}O_{10}$, 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 strukturisomeren 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.

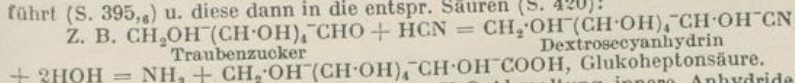
Durch Synthese wurden bis jetzt nur Hexosen u. daraus die ihnen nahestehenden, in der Natur nicht vorkommenden Kohlenhydrate mit 7-9 C-Atomen, sowie die Dihexosen Isomaltose u. Isolactose erhalten.

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 a-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.

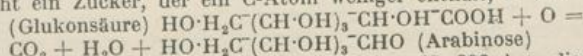
3. C-reichere Aldosen werden beide mit Blausäure in Cyanhydrine überführt (S. 395,8) u. diese dann in die entspr. Säuren (S. 420):



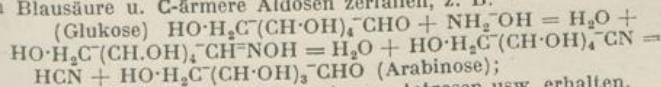
+ 2HOH = NH₃ + CH₂·OH(CH·OH)₄CH·OH·COOH, Glukoheptonsäure.

Solche Alkoholsäuren geben durch H₂O-Abspaltung innere Anhydride (Lactone) u. diese mit nasz. H die entspr. Aldosen, z. B. Glukoheptonsäure das Glukoheptonsäurelacton HO·H₂C(CH·OH)₄CHO, u. dieses reduziert Aldoheptose HO·H₂C(CH·OH)₅CHO. 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.:



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.



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 Osone \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 Galaktonsäure, $C_6H_{12}O_7$, 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 gärfähig, 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 erhalten, 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. Zuckerrohrsafte gibt durch Abdampfen im Vakuum fast reinen Zucker, während derselbe aus Runkelrübensafte 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.

Runkelrübensafte 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. Saturation), 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 Rohrzucker durch Zentrifugieren von der Mutterlauge (Melasse) getrennt.

Der gelbe Rohrzucker 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 $190-200^\circ$ 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: $C_{12}H_{22}O_{11} + 6O = 2C_6H_{10}O_4 + H_2O$, 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 Obstsaft 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 Thn. 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 Milchzucker u. arabischem Gummi hergestellte, zur Aufnahme von Arzneistoffen bestimmte Körner.

Malzzucker, 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 Milchzucker, 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. zersasertes 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 Einwirkungsdauer 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, $C_6H_7O_2(NO_3)_2$; 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 Chlorhydratlös., 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, $C_9H_6O_4 + C_6H_{12}O_6$ (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, $C_{20}H_{18}O_9$, 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, $C_6H_{12}O_6$, Methyläthyllessigsäure, $C_5H_{10}O_2$, 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, $C_{25}H_{38}O_4 + 2C_6H_{12}O_6$ (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 Menyanthes 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, $C_{22}H_{32}O_{12}$, 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 Oxybenzylsenfö, $C_6H_4(OH)CH_2NCS$, 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 (Allylsenfö) $C_3H_5NCS + KHSO_4 + C_6H_{12}O_6$.

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. Metals 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 $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \rangle NH$, 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).

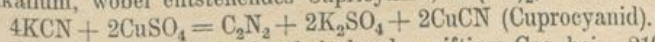
a. Dicyan u. Cyanwasserstoff.

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: $(\text{NH}_4)\text{OOC}\text{-COO}(\text{NH}_4) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (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° flüchtig, 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 Metalcyaniden 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. Tricyanwasserstoff, $(\text{NCH})_3$ 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 Fällen 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): $KCN + 2H_2O = NH_3 + H\cdot COOK$; 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: $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + 4\text{HCl} = \text{H}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + 4\text{KCl}$.

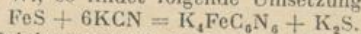
Von ihren Salzen, den Ferrocyaniden, dient das Kalium- salz zur Erkenn. der Ferri- u. Cuprivers. (S. 473).

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.

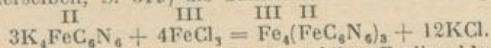
Der Rückstand wird auf S, bzw. SO_2 (s. diese), verarbeitet.

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, $K_2Fe(FeC_6N_6)$, 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, $Cu_2(FeC_6N_6)$, 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. Ferricyanalkaliumlös. 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. $N \equiv CCH_3$, welche äth. riechende, ungift. Flüss. sind, sowie die Alkylisocyanide oder Isonitrile, z. B. $C \equiv NCH_3$, 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. $N \equiv CCH_3$, Acetonitril, Methylcyanid, ferner $N \equiv CCH_2C \equiv N$ Malonitril, Methylencyanid, sowie $N \equiv CCH_2CH(C \equiv N)CH_2C \equiv N$ Tricarballylonitril, Propylenylcyanid.

Eigensch. Sie sind wenig giftige, ätherisch riechende, neutrale Flüss. oder feste Stoffe; die C-arnen sind lösl. in W.

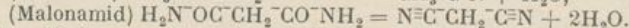
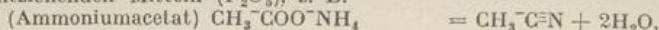
Beim Erhitzen mit W. über 100° , ferner mit Säuren oder Basen, wird das

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. $\text{NC}^-\text{N}^+\text{Ag}_2$, 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, $\text{NC}^-\text{N}^+\text{Ca}$, 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: $2\text{NC}^-\text{N}^+\text{Ca} + 4\text{HOH} = 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{NC}^-\text{NH}_2)_2$, 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.

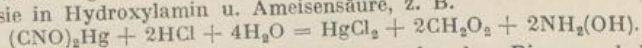
Cyanurchlorid, $(\text{NC}^-\text{Cl})_3$, ein Derivat des heterozykl. Triazins, entsteht beim Aufbewahren von Cyanchlorid, sowie durch Einleiten von Chlor in wasserfreie Blausäure im Sonnenlicht, bildet bei 145° schm. Krist.

Knallsäure, $\text{C}^-\text{N}^+\text{OH}$, Fulminursäure, Carboxim (S. 394) entsteht durch Säuren aus ihren Salzen, den Fulminaten, u. aus Methylennitrosäure (S. 383) als giftiges Gas von Blausäuregeruch, das sich über 0° zu fester Metafulminursäure $(\text{C}^-\text{N}^+\text{OH})_3$ polymerisiert.

Knallsilber, $\text{C}^-\text{N}^+\text{OAg}$, 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: $H_2N^+CSSH = N^+C^+SH + H_2S$, als stechend riechende Flüss., die bei 5° krist. u. bald in

Thiocyanursäure, $(NCSH)_x$, eine gelbe amorphe Masse übergeht.

Thiocyanate geben mit verd. H_2SO_4 eine wäss. Lös. von Thiocyanensäure, welche erwärmt zerfällt in Kohlenoxysulfid u. Ammoniak: $NCSH + H_2O = COS + NH_3$. Thiocyanensäure sowie ihre Salze färben Ferrisalzlös. selbst in größter Verdünnung rot durch Bild. von lösl. Ferrithiocyanat, $(NCS)_2Fe$; 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, $NCS(NH_4)$, Rhodanammonium, entsteht beim Erwärmen von HCN mit gelbem Schwefelammonium oder von CS_2 mit alkoholischem Ammoniak: $CS_2 + 4NH_3 = NCS(NH_4) + (NH_4)_2S$. Es wird durch Auslaugen der Gasreinigungsmasse (S. 353) erhalten u. bildet Prismen, bei 170° in den isomeren Schwefelharstoff übergehend: $NCS(NH_4) = CS(NH_2)_2$.

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, $(NCS)_2Hg$, 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.

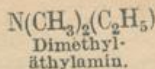
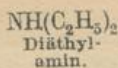
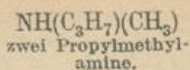
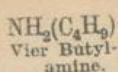
Methylamin, $NH_2(CH_3)$, u. Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, entstehen bei der trocknen Dest. u. der Fäulnis vieler org. Körper, namentlich der Fische, des Leims, der Peptone u. bedingen den Geruch einiger Pflanzen.

Diamine, z. B. Tetramethyldiamin, $H_2N^-(CH_2)_4^+NH_2$, 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. $NH_2(CH_3)H \cdot NO_3$ oder $N(C_2H_5)_2H \cdot Cl$, 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. $NH_2(CH_3)H \cdot Cl = NH_3 + CH_3Cl$, 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. $2N(CH_3)_3H \cdot Cl + PtCl_4 = [N(CH_3)_3 \cdot H]_2PtCl_6$.

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 $C_4H_{11}N$ bereits acht Isomere möglich, davon vier isomere Butylamine, entspr. den vier isomeren Butylalkoholen u. zwei isomere Propylmethylamine, entspr. den zwei isomeren Propylalkoholen:



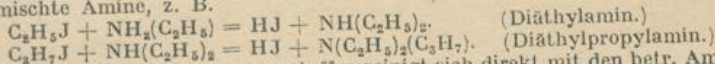
a. Monamine.

Prim. Amine geben mit Salpetersäure Alkohole, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HO}\cdot\text{NO} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$; 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.

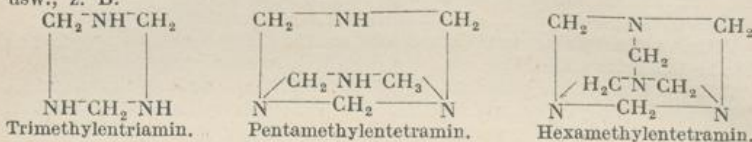
Man gewinnt es durch Dest. der Heringslake mit Alkalilauge oder durch trockne Dest. der Melassenschlempe (aus deren Betain, S. 410) als fischartig riechende bei 3° siedende Flüss.

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.

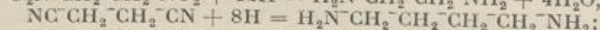
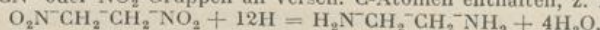
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ Diaminomethan; Diaminoäthan (Äthylendiamin) ist nur als $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, nicht als $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)_2$ bekannt u. ebenso kennt man Triaminopropan nur als $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2(\text{NH}_2)$ 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.

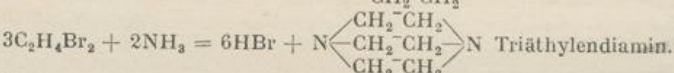
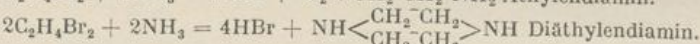
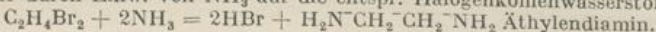


Diese Verb. gehören zu den heterozyklischen (S. 357,₃) u. außerdem zu den hydrozyklischen oder alizyklischen (S. 357,₄), da sie die Atome in den Ringen in einfacher Verkettung enthalten u. werden bei diesen besprochen.

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, $\text{N}(\text{CH}_3)_3((\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})^+\text{OH}^-)$ (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, Baumwollsaamen, 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 $\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\text{OH})^+\text{CH}_2\text{OH}^-$, Oxycholin, (enthält den Äthylenalkoholrest $-\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$), 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 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ oder Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$, in denen die H-Atome ganz oder teilweise durch K.W.-Radikale ersetzt sind.

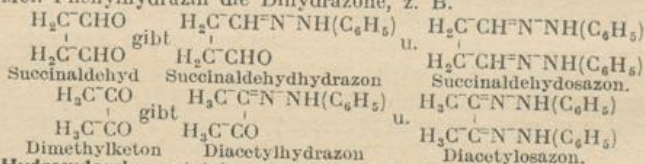
Hydrazine oder Hydrazinbasen entstehen durch Eintritt einwert. K.W.-Radikale an Stelle von H-Atomen des Hydrazins, z. B. Äthylhydrazin, $C_2H_5HNH_2$, unsym. Dimethylhydrazin, $(CH_3)_2N^=NH_2$, sym. Dimethylhydrazin $(CH_3)_2HN^=NH(CH_3)$.

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. $C_6H_5NH^=N^=CHCH_3$.

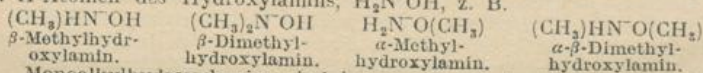
Sie entstehen unter H_2O -Austritt aus Phenylhydrazin mit Aldehyden oder Ketonen u. werden dementspr. benannt, z. B. $CH_3^=CH^=N^=NH(C_6H_5)$ Aldehydphenylhydrazon, $(CH_3)_2C^=N^=NH(C_6H_5)$ Ketonhydrazon (Nachweis von Aldehyd- u. Ketongruppen, s. auch unten Oxime).

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.

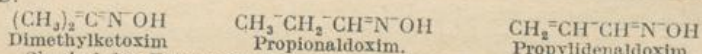


Hydroxylamine entstehen durch Eintritt einw. K.W.-Radikale an Stelle von H-Atomen des Hydroxylamins, $H_2N^=OH$, z. B.



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. Trimethylphosphinoxyd $(CH_3)_3^-P=O$.

Methylarsin, $H_3C^+AsH_2^-$, oxydiert sich zu Methylarsinoxyd $CH_3^-As^+O$, 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 Trimethylarsinoxyd, $As(CH_3)_3O$ (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.

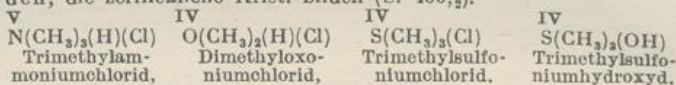
Siliciumalkyle entstehen aus Zinkalkylen mit $SiCl_4$. Siliciumäthyl, $Si(C_2H_5)_4$, bei 185° sied., gibt mit Chlor Monochlorsiliciumäthyl, $(C_2H_5Cl)^-Si^+(C_2H_5)_3$ oder $SiC_8H_{19}Cl$, das, wie Alkylchloride, mit Alkaliacetat erhitzt, einen Essigsäureester bildet: $SiC_8H_{19}Cl + C_2H_3KO_2 = KCl + (SiC_8H_{19})C_2H_3O_2$, 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 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$
 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 aneinandergesetzt, 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.

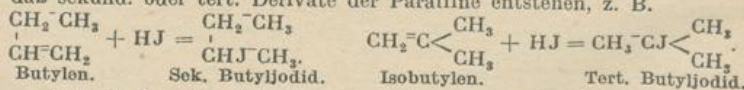
Isomerien. Vom Äthylen u. Propylen sind keine Isomeren möglich, vom Butylen, C_4H_8 , je nach dem Ort der Doppelbindung, schon drei Bindungs-isomere; dazu kommen noch die möglichen Kettenisomeren, so daß vom Amylen, C_5H_{10} , bereits fünf Isomere auftreten (S. 358 u. 359).

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. Alkallauge hat man eine allg. Methode zur Darst. unges. Verb. (s. Ölsäurereihe, S. 489), bzw. ihrer Halogenderivate (S. 487).

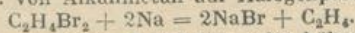
Z. B. entsteht aus Bromäthan zweiwert. Äthylen: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$, aus Dibrompentan $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$, vierwert. Pentin, C_5H_8 ; daraus mit Brom Dibrom-amylen, $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$, welches zuerst Pentinylbromid, $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}$, 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, $CH_2=CH-CH=CH_2$.

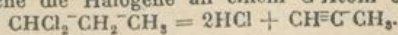
Weitere Isomerien, durch Auftreten der mehrfachen Bindung an versch. C-Atomen bewirkt, werden mit α -, β -, usw. oder $\Delta 1$ -, 2 -, usw. bezeichnet, z. B. $\Delta\alpha$ -Crotonylen, $CH\equiv C-CH_2-CH_3$ u. $\Delta\beta$ -Crotonylen, $CH_3-C\equiv C-CH_3$.

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 - $\Delta\beta$ - usw. oder 1-, 2- usw. bezeichnet, z. B. γ -Chlor $\Delta\alpha$ -Crotonylen $CH\equiv C-CH_2-CH_2Cl$ oder 1-Chlor- $\Delta\beta$ -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. Alkallilauge 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 Acetylgas können sich unter Explosion zersetzen, nicht aber in Aceton oder Kieselgur eingepreßtes Acetylgas, 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 Isomeren 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, Kaliumhydro-sulfat 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_6O , 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 Crotonsäure, 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, $C_5H_8O_2$, 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

Elaidinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, bei 51° schm., während sie Linol- u. Linolensäure (S. 492) nicht verändert (Elaidinprobe, 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, Ricinolsäure, bei 5° schmelz., als Glycerid im Ricinusöl, gibt oxydiert Rizinstearolsäure, $C_{18}H_{32}O_3$, 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 Alkylencyaniden 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 unbekanntes 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