

## I. Fettkörper.

### A. Kohlenwasserstoffe.

#### 1. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe: $C_nH_{2n+2}$ .

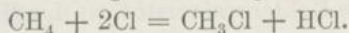
Der einfachste Kohlenwasserstoff ist das Methan oder Sumpfgas,  $CH_4$ , in dem alle vier Wertigkeiten eines Kohlenstoffatoms durch Wasserstoff gesättigt sind. Denkt man sich in dem Methan wiederholt Wasserstoff durch das einwertige Radikal\*) Methyl,  $-CH_3$ , ersetzt, so entsteht eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die sämtlich nach der Formel  $C_nH_{2n+2}$  zusammengesetzt sind und Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe heißen. Eine solche Reihe chemisch ähnlicher Stoffe, deren einzelne Glieder sich durch eine konstante Differenz in der Zusammensetzung von einander unterscheiden, heisst eine *homologe Reihe*. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe führen auch den Namen *Ethane*, abgeleitet von Methan, ferner *Paraffine*, abgeleitet von parum affinis, weil sie von einer Reihe von Reagentien, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen werden. Endlich nennt man sie auch *Grenzkohlenwasserstoffe*, weil in ihnen alle nicht zur einfachen Bindung der Kohlenstoffatome verwendeten Valenzen mit Wasserstoff, also bis zur Grenze der Sättigungsmöglichkeit, gesättigt sind. Man kennt Ethane mit bis zu 60 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Die Glieder der Methanreihe mit 1—4 C-Atomen, und von denen mit  $C_5$  das Tetramethylmethan, sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase. Die mittleren Glieder sind farblose, schwach

\*) *Radikale* nennt man Atomgruppen, besonders kohlenstoffhaltige, welche bei vielen Reaktionen nicht verändert werden oder sich von einer Verbindung in andere Verbindungen übertragen lassen; man bezeichnet als Radikale aber auch die Reste, die übrig bleiben, wenn man sich von einer Verbindung Atome oder Atomgruppen beseitigt denkt, ohne dass man etwa den Radikalen eine Sonderexistenz in den Molekülen zuschreibt. So entsteht aus dem Methan,  $CH_4$ , das einwertige Radikal Methyl,  $-CH_3$ , das zweiwertige Radikal Methylen,  $=CH_2$ , das dreiwertige Radikal Methin oder Methenyl,  $\equiv CH$ . Radikale können im freien Zustande nicht existieren. Versucht man ein Radikal aus einer Verbindung frei darzustellen, so vereinigen sich zwei Radikale zu einem Molekül oder es entsteht durch Atomverschiebung ein Molekül, welches keine freien Affinitäten mehr enthält, wie das bei einem Radikal der Fall wäre.

aber eigentümlich riechende Flüssigkeiten. Die höheren sind von dem bei 18° schmelzenden Hexadekan,  $C_{16}H_{34}$ , an, krystallisierbare feste Stoffe. In Wasser sind die Ethane nicht löslich, leichter lösen sie sich in Alkoholäther und besonders in Benzol. Sie sind brennbar und brennen mit je nach dem Kohlenstoffgehalt mehr oder weniger leuchtender Flamme. Sie sind leichter als Wasser. Die höheren Glieder sind nur noch im Vacuum unzersetzt destillierbar.

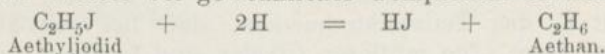
Chlor und Brom wirken auf die Ethane *substituierend* ein, unter gleichzeitiger Bildung von Halogenwasserstoff:



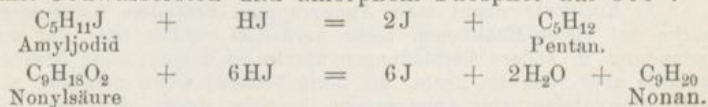
Ethane entstehen bei der Fäulnis, Verwesung und trockenen Destillation kohlenstoffreicher Stoffe, wie Holz, Torf, Kohle. Daher finden wir sie als Begleiter der Kohlen, als Erdöl, als Paraffine, teils gelöst im Erdöl, teils als Erdwachs, Ozokerit, im festen Zustande in der Erde abgelagert. Normal-Heptan ist der Hauptbestandteil des ätherischen Oeles aus dem Terpentin von Pinus Sabiana und Pinus Jeffreyi. Heptakosan und Hentriakontan finden sich im amerikanischen Tabak und im Bienenwachs, Normal-Undekan im ätherischen Ameisenöl. Das Stearopten des Rosenöles gehört zu den Ethanen, auch in anderen Pflanzen sind Kohlenwasserstoffe gefunden, welche die Eigenschaften der Paraffine besitzen. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe entstehen ferner beim Auflösen von kohlenstoffhaltigem Eisen in verdünnten Säuren.

Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe entstehen:

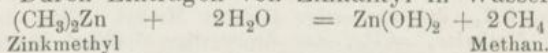
1. Bei der Reduktion der Alkyljodide mit naszierendem Wasserstoff, der aus Zink und Salzsäure oder aus verkupfertem Zink und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur entsteht:



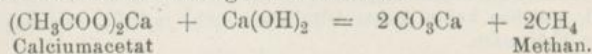
2. Durch Erhitzen der Alkyljodide oder anderer organischer Stoffe mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf 300°:



3. Durch Eintragen von Zinkalkyl in Wasser:

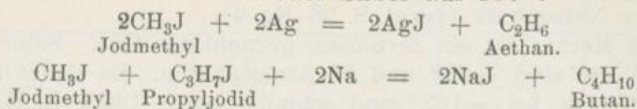


4. Durch trockene Destillation der Calciumsalze einbasischer Fettsäuren mit überschüssigem Aetzkalk:

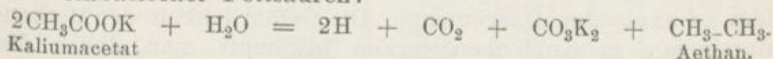




5. Durch Behandeln der Alkyljodide mit Natrium oder Erhitzen derselben mit Zink oder Silber auf 150°:



6. Durch Elektrolyse konzentrierter Lösungen der Alkalisalze einbasischer Fettsäuren:



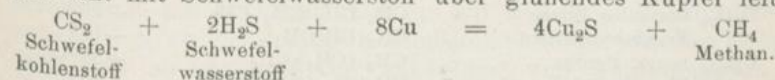
Nach den Methoden 1–3 erscheinen die Ethane als Wasserstoffverbindungen der einwertigen Alkoholradikale. Dieser Auffassung entsprechend bezeichnete man früher das Methan als Methylwasserstoff, das Aethan als Aethylwasserstoff u. s. w. Die Methoden 5 und 6 lassen die Ethane als *Dialkyle* erscheinen. Anfänglich glaubte man in ihnen die freien Alkoholradikale erhalten zu haben, bis die Bestimmung der Dampfdichte diesen Irrtum aufklärte.

#### Methan, Sumpfgas, Grubengas, CH<sub>4</sub>.

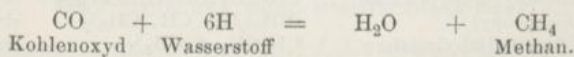
Methan entsteht bei der Fäulnis und Verwesung, es bildet sich daher in Sümpfen und führt deshalb den Namen Sumpfgas. Es findet sich ferner in Kohlengruben, heisst daher Grubengas, und bildet mit Luft gemischt die *schlagenden Wetter*. Dann kommt es vor in vulkanischen Gasen, entströmt oft in grossen Mengen der Erde, namentlich in Gegenden, in denen sich Erdöl findet, und bildet einen wesentlichen Bestandteil des Steinkohlengases.

Lässt man in einer Wasserstoffatmosphäre einen elektrischen Flammenbogen zwischen Kohleelektroden übergehen, so bildet sich neben Acetylen auch etwas Methan.

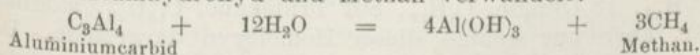
Methan entsteht ferner, wenn man Schwefelkohlenstoffdampf, gemischt mit Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer leitet:



Leitet man ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd über frisch reduziertes Nickel, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Methan:



Aluminiumcarbid wird durch Wasser schon in der Kälte in Aluminiumhydroxyd und Methan verwandelt:



Diese Synthesen des Methans aus anorganischem Material sind besonders interessant, weil man von ihnen alle Fettkörper ableiten kann.

Zur praktischen Darstellung des Methans benutzt man meist die trockene Destillation von Calciumacetat mit Baryumoxyd, Aetzkalk oder Natronkalk (vergl. S. 26 Nr. 4).

Das Methan ist ein farbloses, geruchloses Gas. Seine kritischen Werte sind  $-82^{\circ}$  und 55 Atmosphären. Es siedet unter 749 mm Druck bei  $-162^{\circ}$  und schmilzt bei  $-186^{\circ}$ . In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol. Es brennt mit schwach leuchtender, gelblicher Flamme. Mit Luft, Sauerstoff und Chlor bildet es explosible Gasgemenge. Die Gefährlichkeit der Methan-Luftgemenge in Kohlenbergwerken bekämpft man durch die Davysche Sicherheitslampe (vergl. I. Anorg. Teil, S. 260).

**Aethan**, Aethylwasserstoff, Dimethyl, Methylmethan,  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ , entsteht aus Aethyljodid und Wasserstoff, Methyljodid und Natrium, Zinkäthyl und Wasser oder durch Elektrolyse von Kaliumacetatlösung, wie S. 27 erörtert wurde. Es ist ebenfalls ein farbloses, geruchloses Gas mit den kritischen Werten  $+34^{\circ}$  und 50,2 Atm. Druck. Es siedet unter 760 mm Druck bei  $-84^{\circ}$  und schmilzt bei  $-172^{\circ}$ .

**Propan**,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , siedet bei  $-45^{\circ}$  unter Atmosphären-druck.

Bei den Butanen,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , beginnt das Auftreten von Isomeren. Je nachdem man im Propan ein Wasserstoffatom an einem endständigen oder am mittelständigen Kohlenstoffatom durch Methyl,  $\text{CH}_3$ , ersetzt, entsteht das *normale Butan*,  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_3$ , oder das Trimethylmethan,  $\text{CH}_3\text{.CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . Eine solche Isomerie bezeichnet man als *Kettenisomerie*. Von den Pentanen,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , sind drei Isomere, von den Hexanen,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , bereits 5 Isomere möglich und auch sämtlich bekannt. Ihre Siedepunkte bei 760 mm Druck zeigt folgende Tabelle:

$\text{C}_4\text{H}_{10}$	normales Butan	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_3$	$+1^{\circ}$
	Trimethylmethan	$\text{CH}_3\text{.CH}(\text{CH}_3)_2$	$-17^{\circ}$
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	norm. Pentan	$\text{CH}_3\text{.(CH}_2)_3\text{CH}_3$	$+38^{\circ}$
	Dimethyläthylmethan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{.CH}(\text{CH}_3)_2$	$+30^{\circ}$
	Tetramethylmethan	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	$+9^{\circ}$
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	norm. Hexan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$+71^{\circ}$
	Methyläthylmethan	$\text{CH}_3\text{.CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$+64^{\circ}$
	Dimethylpropylmethan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}(\text{CH}_3)_2$	$+62^{\circ}$
	Diisopropyl	$(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}(\text{CH}_3)_2$	$+58^{\circ}$
	Trimethyläthylmethan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{.C}(\text{CH}_3)_3$	$+49^{\circ}$

Die Zahl der möglichen Isomeren wächst bei den höheren Homologen der Methanreihe rasch. Es sind beispielsweise 9 Heptane,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , 18 Oktane,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , 802 Tridekane,  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ , möglich. Man hat aber nur wenige dieser Homologen dargestellt. Die wichtigsten physikalischen Konstanten der höheren normalen Paraffine sind folgende:

Ein Drahtnetz kühlt die Flamme so stark ab, bezüglich leitet die Wärme so rasch ab, dass jenseits desselben die Entzündungstemperatur des Gases nicht erreicht wird. Diese Erscheinung führte zur Konstruktion der Davyschen Sicherheitslampe.





Lehmk

Deutschland produziert etwa 1500 Tonnen und verbraucht etwa 1 Million Tonnen. Die Hauptvorkommnisse von Erdöl befinden sich in Pennsylvanien, Ohio, Canada, in der Krim am Schwarzen und bei Baku am Kaspischen Meer, in Indien, Birma, Ungarn, Galizien, Rumänien und Argentinien. In Deutschland findet sich Erdöl am Tegernsee in Bayern, bei (Schude) und Oelheim in Hannover, bei Klein-Schöppenstedt in Braunschweig, bei Pechelbronn im Elsass.

Das Erdöl entquillt bisweilen freiwillig dem Erdboden, meist muss es durch Bohrlöcher gewonnen werden, denen es entweder von selbst entströmt oder durch Pumpen entzogen wird. In manchen Gegenden braucht man nur Brunnen zu graben, in denen sich das Erdöl ansammelt, worauf man es ausschöpfen kann. Das rohe Erdöl bildet dicke, ölige, braune Flüssigkeiten mit grünlichem Reflexe. Es enthält in den flüssigen Kohlenwasserstoffen auch feste und gasförmige gelöst. Letztere strömen oft auch aus Petroleumquellen aus, bisweilen in so grossen Mengen, dass sie zur Heizung und Beleuchtung aufgefangen werden können.

Vielleicht ist das Erdöl das Produkt der trockenen Destillation des Fettes fossiler Tiere, wenigstens erhielt *Engler* durch Destillation von Fischtran unter hohem Druck dem amerikanischen Petroleum ähnliche Flüssigkeiten; vielleicht verdankt es auch der Einwirkung von Wasser auf Metallcarbide, vielleicht auch der Lebenstätigkeit von Diatomeen seine Entstehung. Möglich auch, dass alle drei Vorgänge bei der Erdölbildung beteiligt sind. Jedenfalls deutet das gleichzeitige Vorkommen von Salz in der Nähe der Petroleumlager auf eine marine Herkunft.

**Das amerikanische Petroleum** besitzt im rohen Zustande das spez. Gewicht 0,782—0,82—0,92. Es besteht wesentlich aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe mit bis zu 8<sup>0</sup>/<sub>10</sub> des Rohöles an aromatischen Kohlenwasserstoffen (Cumol und Mesitylen). Die Paraffine sind grösstenteils normale, es kommen aber auch solche der Formeln  $R_2:CH:CH:R_2$ ,  $CHR_3$  und  $CR_4$  darin vor. In den meisten Sorten des Rohöles sind auch sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten, in manchen auch Schwefelverbindungen.

**Das kaukasische oder russische Petroleum, Erdöl von Baku** besteht zu etwa 80<sup>0</sup>/<sub>10</sub> aus den Naphtenen  $C_7H_{14}$  bis  $C_{15}H_{30}$ , daneben enthält es Benzol,  $C_6H_6$ , und dessen Homologe bis  $C_{10}H_{14}$ , kondensierte Naphtene  $C_nH_{2n-8}$  und die sog. Petrolsäuren. Das spez. Gewicht ist höher, als bei dem amerikanischen Erdöl.

**Das galizische Petroleum** steht, ebenso, wie das deutsche Petroleum, etwa in der Mitte zwischen dem amerikanischen und russischen Erdöl. Der Hauptbestandteil sind Grenzkohlenwasserstoffe und Naphtene, daneben kommen auch Benzolderivate vor.

Die technische Verarbeitung des rohen Erdöles besteht zunächst in einer fraktionierten Destillation, bei der man die unter



150° übergehenden Anteile als Leichtöl, die Fraktion 150—300° als Leuchtöl auffängt. Das amerikanische Rohöl liefert etwa 60—70% Leuchtöl, das russische nur etwa 40%. Die höher als 300° siedenden Anteile dienen als Schmieröle, die unter Namen, wie Möhringsöl, Lubricatingoil, Vulkanöl, in den Handel kommen und sie bilden das Material für die Darstellung von Vaseline und Paraffin. Das zwischen 150—300° destillierende Leuchtöl wird einer Behandlung mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge unterworfen, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich entweder geklärt und filtriert, oder nochmals rektifiziert.

Das raffinierte Leuchtpetroleum besteht wesentlich aus den Kohlenwasserstoffen  $C_9H_{20}$  bis  $C_{15}H_{32}$ . Es ist eine farblose oder schwach gelbliche, bläulich fluoreszierende Flüssigkeit, deren spez. Gewicht zwischen 0,79 und 0,81 schwankt. *Kaiseröl* hat ein etwas niedrigeres, russisches *Kerosin* ein etwas höheres spez. Gewicht. Das Petroleum darf bei der Prüfung im *Abelschen* Apparat keine unter 21° entflammaren Dämpfe entwickeln. Bei der Fraktionierung soll es höchstens 5% unter 150° übergehendes Leichtöl und höchstens 10% über 300° siedendes Schmieröl ergeben. Es soll neutral reagieren und keine Schwefelverbindungen enthalten.

Das Leichtöl oder *Petroleumnaphta*, die unter 150° destillierenden Anteile des Rohpetroleums, werden durch fraktionierte Destillation weiter zerlegt. Zuerst geht gasförmiges *Cymogen* über, das zu Heizzwecken benutzt wird. Die unter 50° folgenden Anteile bezeichnet man als Rhigolen, Canadol, Sherwoodoil. Von 50—60° siedet der Petroleumäther, von gegen 70—90° das Petroleumbenzin, von 90—120° das Ligroin, von 120—150° das Putzöl des Handels, doch findet man auch andere Bezeichnungen und Fraktionierungsgrenzen vor.

*Petroleumäther, Aether Petrolei*, siedet gegen 50—60°, besitzt das spez. Gewicht 0,665—0,67 und besteht wesentlich aus Pentan und Hexan. Er ist identisch mit dem Benzinum des *Schwabeschen* homoöp. A. B. Der Petroläther ist eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit. Mit Wasser mischt sich Petroläther nicht, in off. Spiritus löst er sich im Verhältnis von 1:2,5—3, mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und fetten Oelen mischt er sich in jedem Verhältnis. Unter dem Einfluss von Luft und Licht nimmt er leicht Sauerstoff auf, wodurch der Siedepunkt und das spez. Gewicht erhöht werden. Man muss dies bei der Aufbewahrung berücksichtigen. *Der Dampf des Petroläthers und ebenso des Benzins und Ligroins ist, namentlich im Gemisch mit Luft, sehr feuergefährlich.*

Petroläther muss völlig flüchtig und indifferent gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure sein. Braunkohlenbenzin kennzeichnet sich durch den Geruch und die Schwärzung infolge von Bildung von Schwefelsilber, wenn man den Petroläther mit einem Viertel seines



Volums alkoholischer Ammoniakflüssigkeit und einigen Tropfen Silbernitratlösung im Wasserbad einige Minuten erwärmt. Benzol erhöht die Löslichkeit in Alkohol und liefert die Nitrobenzolreaktion: In 5–10 cc eines Gemisches aus 2 T. roher Salpetersäure und 1 T. englischer Schwefelsäure trägt man etwa 1 cc des zu prüfenden Petroläthers ein, erwärmt gelinde und verdünnt dann mit der 10–15fachen Menge Wasser.

**Petroleumbenzin, Benzin**, siedet gegen 70–90°, besitzt das spez. Gewicht 0,68–0,72 und besteht wesentlich aus Hexan und Heptan. Es erfordert 5–6 T. off. Spiritus zur Lösung und zeigt im übrigen die Eigenschaften des Petroläthers, dem es auch hinsichtlich der Prüfung gleicht.

**Benzinum Petrolei, Petroleumbenzin**, des D. A. B. ist ein Petroleumdestillat, welches zwischen 50 und 75° sieden, das spez. Gewicht 0,64–0,67 besitzen und bei 0° nicht erstarren soll. Es steht also in seinen Eigenschaften etwa in der Mitte zwischen Petroläther und Benzin des Handels.

**Ligroïn** siedet zwischen 90–120° und besteht hauptsächlich aus Heptan und Oktan. Benzin findet bisweilen als lokales Anästheticum Anwendung, hauptsächlich aber dienen die erwähnten Petroleumdestillate als Lösungsmittel, besonders für Fette und daher auch als *Fleckwasser*.

Das zwischen 120 und 150° siedende **Putzöl** dient als solches, als Ersatz für Terpentinöl zum Lösen von Asphalt, Kautschuk, Harzen u. s. w.

**Oleum Petrae, Petroleum**, des E. B. und des D. H. A. ist der zwischen 150–270° siedende Anteil des amerikanischen Petroleums vom spez. Gewicht 0,795–0,805. Es zeigt im übrigen die Eigenschaften des Leuchtpetroleums, soll nicht sauer reagieren und ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen nicht reduzieren.

**Oleum Petrae italicum, Steinöl** (Petroleum des Schwabeschen h. A. B.) ist italienisches Rohöl; die Handelssorten entstammen jedoch meist galizischen, siebenbürgischen oder rumänischen Vorkommnissen. Das Oel besitzt gelbliche oder rötliche Farbe, ist klar und zeigt stark blaue Fluoreszenz und eigentümlich brenzlichen Geruch. In fetten und ätherischen Oelen, in Aether und absolutem Alkohol ist es leicht, in officinellm Spiritus schwer löslich. Das spez. Gewicht beträgt 0,75–0,85. Beim Vermischen mit dem gleichen Raunteil konzentrierter Schwefelsäure erhitzt es sich nicht und wird auch in der Farbe nicht verändert.

**Paraffinum liquidum, flüssiges Paraffin**, besteht aus den hochsiedenden flüssigen Anteilen des russischen Petroleums. Es wird hauptsächlich aus Naphtenen gebildet. Diese Destillate werden ähnlich wie das Leuchtpetroleum gereinigt und schliesslich durch Tierkohle filtriert.



Es ist eine klare, farblose, *nicht fluoreszierende*, öartige, geruchlose und geschmacklose Flüssigkeit, deren spez. Gewicht nicht unter 0,88 liegen soll. Bei 360° soll flüssiges Paraffin noch nicht siedend; die Handelspräparate beginnen meist schon bei 300° zu siedend. Das flüssige Paraffin soll sich nicht verändern, wenn man es in einem zuvor mit warmer Schwefelsäure gereinigtem Glase 10 Minuten lang mit gleich viel konz. Schwefelsäure im Wasserbad erwärmt; auch die Säure soll dabei nur wenig gebräunt werden. Nach dem Kochen mit gleich viel Weingeist soll dieser blaues Lakmuspapier nicht röten.

### Paraffin.

Als *Paraffin* (vergl. S. 25) im engern Sinne bezeichnet man Gemische fester Kohlenwasserstoffe, welche über 300° siedend. Das Paraffin aus amerikanischem Erdöl scheint nur Grenzkohlenwasserstoffe zu enthalten, in anderen Paraffinsorten kommen auch Naphtene vor.

Geschichtliches. Den Namen Paraffin gab 1830 *K. von Reichenbach* einem von ihm aus dem Buchenholzteer isolierten Stoff, nachdem schon zehn Jahre früher *Buchner* das Vorkommen von Paraffinen im Erdöl von Tegernsee beobachtet hatte.

Vorkommen. Feste Paraffine finden sich gelöst im Erdöl, ferner in den bei der trockenen Destillation bituminöser Braunkohlen und Schiefer sowie des Torfes gewonnenen Teeren. Kleine Mengen Paraffin sind im Holzteer, Steinkohlenteer und Tieröl enthalten. Festes Paraffin findet sich endlich als *Erdwachs* oder *Ozokerit*, besonders bei Boryslaw in Galizien, in Siebenbürgen, und unter dem Namen *Nefte-gil* auf der Halbinsel Tscheleken am Kaspischen Meer. Demnach unterscheidet man im Handel Erdölparaffin, Braunkohlenteerparaffin und Ozokeritparaffin.

1. **Belmontin** ist das aus den hochsiedenden Anteilen des Erdöls in ähnlicher Weise wie das Braunkohlenparaffin gewonnene Hartparaffin. Es schmilzt bei 42—45° oder höher, das aus Rangoonteer bei 61°.

2. **Braunkohlenteerparaffin.** Durch trockene Destillation der *Schwefelkohle* oder des *Pyropissits* in Destillationsapparaten, deren Konstruktion Fig. 11 zeigt, wird neben gasförmigen Produkten und Grudekoks, welcher zurückbleibt, der *Braunkohlenteer* gewonnen, der durch nochmalige Destillation in das Rohöl und die Rohparaffinmasse zerlegt wird. Das Rohöl liefert durch fraktionierte Destillation:

Braunkohlenbenzin vom spez. Gew.	0,77	—	0,81
Photogen . . . . .	"	"	0,81 — 0,825
Solaröl . . . . .	"	"	0,825 — 0,835
Paraffinöle . . . . .	"	"	0,84 — 0,87 — 0,9.

*Schwefel  
kohle =*

Die Paraffinöle dienen teils als Schmiermittel, teils zur Oelgasfabrikation, Photogen und Solaröl finden Verwendung als Leuchtöl, das Braunkohlenbenzin wird hauptsächlich zum Umkrystallisieren des Braunkohlenparaffins benutzt. Diese Produkte sind schwefelhaltig und zeichnen sich durch einen unangenehmen Geruch aus.

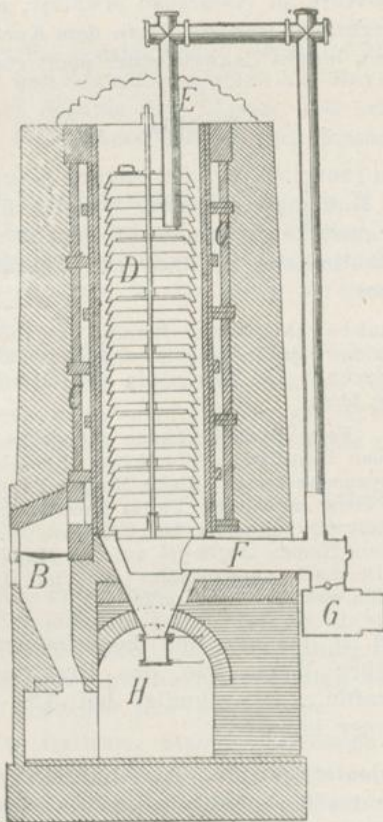


Fig. 11.

Die Rohparaffinmasse wird mit konz. Schwefelsäure und darauf mit Natronlauge behandelt, um Phenol, Harze u. s. w. zu entfernen und abermals destilliert. Beim Abkühlen des Destillats krystallisiert Rohparaffin heraus, das mit Filterpressen abgepresst und aus Braunkohlenbenzin umkrystallisiert wird.

Braunkohlenparaffin ist bläulichweiss, krystallinisch, durchscheinend, und schmilzt bei 54—60°.



3. **Ozokeritparaffin, Ceresin.** Das natürlich vorkommende Erdwachs wird durch Vacuumdestillation, durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, meistens aber durch Behandeln mit Schwefelsäure gereinigt. Erhitzt man Ozokerit mit konz. Schwefelsäure auf  $160^{\circ}$ , so scheidet sich der sog. *Säureasphalt* aus. Der von diesem getrennte Ozokerit wird entsäuert, entfärbt und filtriert. So entsteht das *gelbe Ceresin*, welches durch Wiederholung dieser Operationen das *weisse Ceresin* liefert.

Ozokeritparaffin ist undurchsichtig, schmilzt bei  $70-85^{\circ}$  und besitzt ein spez. Gewicht von  $0,875-0,925$ . Es ist in Wasser unlöslich und löst sich in 33 T. kochendem Weingeist, in 50 T. Aether, 7,6 T. Schwefelkohlenstoff, 41 T. Chloroform, 8,5 T. Benzin auf.

Paraffin dient zur Kerzenfabrikation, zum Imprägnieren von Papier, Holz, Gyps, Leder, zur Enfleurage von Blütenparfums, als Schmiermittel, zu Paraffinbädern, zum Paraffinieren von Korken u. a., sowie zur Herstellung des Unguentum Paraffini.

**Festes Paraffin, Paraffinum solidum,** ist weisses Ceresin; es bildet eine feste, weisse, mikrokristallinische, geruchlose Masse, welche bei  $74-80^{\circ}$  schmilzt. Die Prüfung ist wie bei dem flüssigen Paraffin auszuführen.

**Unguentum Paraffini, Paraffinsalbe,** wird aus 1 T. festem und 4 T. flüssigem Paraffin hergestellt, ist von weisser Farbe und soll sich zwischen  $40$  und  $50^{\circ}$  verflüssigen.

### Vaselin.

Als Vaselin oder Cosmolin bezeichnet man hochsiedende Gemische von Weichparaffinen, welche seit 1875 aus den Rückständen der Petroleumdestillation dargestellt werden. Anfänglich wurden amerikanische Erdölrückstände verwendet, jetzt auch elsässische, galizische und russische. Zuerst wurden die Rückstände in eisernen Kesseln so lange an der Luft erhitzt, bis sie geruchlos geworden waren und dann mit Tierkohle entfärbt, jetzt verfährt man ähnlich, wie bei der Reinigung des Ozokerits. Man unterscheidet gelbe und weisse Vaselinsorten. Je nach dem verwendeten Ausgangsmaterial besitzen die Vaselinsorten einen verschieden hohen Schmelzpunkt und verschiedenes spez. Gewicht.

	Schmelzpunkt.	Spez. Gewicht.
Amerikanisches Vaselin . . .	$33-35^{\circ}$	$0,86-0,8975$
Virginia-Vaselin . . . . .	$41-42^{\circ}$	$0,855-0,86$
Oesterreichisches Vaselin . . .	$45^{\circ}$	$0,88$

**Gelbes Vaselin, Vaselinum,** bildet eine blassgelbe Masse von weicher Salbenkonsistenz, welche bei ungefähr  $35^{\circ}$  zu einer klaren,

(S. 36) Bitumen, (gewiss) in der Erde vorkommt, hauptsächlich aus dem Theobald, demselben gefärbte in. eigentümliche, nichte. Produkte (Stoffe) organ. Ursprungs. Gasig, flüchtig (entw.) d. fest (Ozokerit, Ozokerit) → Paraffin, Ceresin; entzündl., enthält in Asphalt.)



schillernden, geruchlosen und geschmacklosen Flüssigkeit schmilzt. Unter dem Mikroskop zeigt sich Vaseline nicht oder nur undeutlich krystallinisch. Geschmolzenes Vaseline darf an heißen Weingeist keine blaues Lakmuspapier rötenden Stoffe, an siedende Natronlauge keine daraus durch Salzsäure abscheidbaren Stoffe abgeben. Mit dem gleichen Raumteil Schwefelsäure in einer mit dieser Säure gereinigten Schale zusammengeriebenes Vaseline darf sich innerhalb einer halben Stunde zwar braun, aber nicht schwarz färben.

**Vasogen, Vaselinum oxygenatum**, ist eine Salbengrundlage, die angeblich ein mit Sauerstoff angereichertes Vaseline ist.

**Vasolimente**, Emulsionen aus ammoniakalischer Oelseife, Alkohol und festem oder flüssigem Paraffin, sind als Ersatz für Vasogen in Vorschlag gebracht worden.

#### Schieferölpräparate und deren Konkurrenzpräparate.

*ef. 9.35*  
*Ammonk.*  
Aus bituminösen Schieferen erhält man durch trockene Destillation teils gasförmige, teils flüssige Produkte, von denen die teerartigen dem Braunkohlenteer einigermaßen nahe stehen. Zu umfassender therapeutischer Anwendung gelangte der Typus der hierher gehörigen Stoffe, das *Ichthyol*, ein Abkömmling des aus dem bei Seefeld in Tirol gewonnenen *Stinkstein* resultierenden Rohöles. Dieses Rohöl ist ein durchsichtiges, braungelbes Öl von unangenehm am Merkaptane und Petroleum erinnerndem Geruch. Es besitzt das spez. Gewicht 0,865 und siedet zwischen 100 und 255°. In Wasser ist es fast unlöslich. Es enthält als wesentlichste Bestandteile ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Schwefel in sulfonartiger Bindung. Diesen Sulfonen soll wesentlich die arzneiliche Wirkung zukommen. Um sie in Wasser löslich zu machen, addiert man Schwefelsäure an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Salze dieser Sulfosäuren vermögen dann die Sulfone in ähnlicher Weise zu lösen, wie etwa im Liquor kresoli saponatus die Kresole von der Seifenlösung gelöst sind. Die Ichthyolpräparate, von denen u. a. das Ammonium-, Natrium-, Lithium-, Zink-, Quecksilberichthyolat angewendet werden, kommen als Lösungen in den Handel.

Unter Ichthyol schlechthin versteht man die etwa 50%ige Lösung des Ammoniumsalzes.

**Ichthyol, Ammonium sulfoichthyolicum**, ist eine rotbraune, klare, syrupdicke Flüssigkeit von brenzlichem Geruch und Geschmack, welche beim Erhitzen eine Kohle unter starkem Aufblähen gibt, die beim fortgesetzten Glühen ohne Rückstand verbrennt. Die klare Mischung von Ichthyol mit Wasser rötet blaues Lakmuspapier schwach. In Weingeist, sowie in Aether löst sich Ichthyol nur teilweise, vollständig jedoch in einer Mischung beider zu gleichen Raumteilen, nur zu einem

Empfehlung der bituminösen Schieferöle  
 + Verwestung vornehmlich Meerkohl, deren N-haltige  
 Abkömmlinge (Ichthyol) in Fett (Terebinthol) infolge geringer Wärme weitgehend  
 umgewandelt werden.



kleinen Teil in Petroleumbenzin. Die wässrige Lösung 1 = 10 lässt, mit Salzsäure vermischt, eine dunkle, harzartige Masse fallen, welche in Aether, sowie in Wasser löslich ist, aus letzterer Lösung jedoch sich auf Zusatz von Salzsäure oder von Natriumchlorid wieder ausscheidet. Mit Kalilauge erwärmt, entwickelt Ichthyol Ammoniak, und es hinterlässt diese Mischung nach dem Eintrocknen und Erhitzen eine Kohle, welche mit Salzsäure übergossen Schwefelwasserstoff entwickelt. Beim Eintrocknen im Wasserbad soll es höchstens die Hälfte seines Gewichtes verlieren.

**Isarol** ist ein dem Ichthyol ähnlicher, aus dem Destillat von bituminösem Schiefer hergestellter Stoff.

**Petrosulfol, Ichthyolum austriacum**, ist das aus schwefelhaltigem Teer dargestellte Ammonsalz von Sulfosäuren. Es ist dunkler, dicker und weniger penetrant riechend als Ichthyol.

**Thiol** wird aus Braunkohlenparaffinöl vom spez. Gewicht 0,87 dargestellt, indem man zunächst Schwefel bei etwa 215° darauf einwirken lässt und das Reaktionsprodukt in der Kälte mit konz. Schwefelsäure behandelt. Die dabei entstehenden Sulfone werden mit Wasser abgeschieden, in Wasser gelöst, aus dieser Lösung mit Kochsalz abgeschieden und die wässrige Lösung der Dialyse unterworfen. Der Rückstand auf dem Dialysator hinterbleibt beim Verdunsten in neutralen, braunschwarzen, glänzenden Lamellen oder als dunkelbraunes Pulver von schwach bituminösem Geruche und etwas bitterlichem, zusammenziehendem Geschmack. Es ist in Wasser löslich, die etwa 25%ige Lösung ist das **Thiolium liquidum**.

**Tumenol** wird ähnlich wie Ichthyol aus schottischem Schieferöl gewonnen, das zuvor mit Schwefelsäure von Pyridinbasen und mit Natronlauge von Phenolen befreit wurde. Aus dem Natriumsalz der daraus hergestellten Sulfonsäuren lässt sich durch Aether das *Tumenolsulfon* als dunkelgelbe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit abtrennen. Aus der ausgeätherten Lösung des Natriumsalzes fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Kochsalz die *Tumenolsulfosäure* aus. Diese ist ein braunschwarzes, bitter schmeckendes, in Wasser lösliches Pulver.

**Thigenol** ist eine nahezu geruch- und geschmacklose, braune, dick syrupartige Flüssigkeit, welche etwa 33% des Natriumsalzes einer synthetisch erhaltenen Sulfonsäure mit 10% organisch gebundenem Schwefel enthält

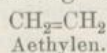
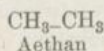
**Thiolinsäure** wird aus geschwefeltem Leinöl, *Oleum Lini sulfuratum*, gewonnen, indem man dasselbe mit Schwefelsäure erhitzt und so in Sulfosäure verwandelt. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löst sich aber, infolge von Bildung thiolinsaurer Salze in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien.

*Thioscept (Schlammölgruppe), hilft Frostbeulen  
Bituminös-schiefer - rohes Fischöl - Ichthyol  
(Vortier Hermanns in, Lo in Hamburg).*

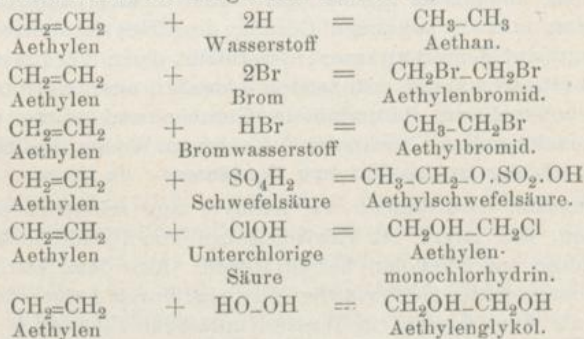


2. Olefine, Alkylene, Alkene,  $C_nH_{2n}$ .

Die Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe unterscheiden sich von den Grenzkohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen, der dadurch bedingt ist, dass in ihnen ein Paar Kohlenstoffatome mit Doppelbindung vorhanden ist.



Das Vorhandensein der Doppelbindung charakterisiert sich erstens durch die Eigenschaft dieser Stoffe, 2 Atome Wasserstoff, 2 Atome Halogen, 1 Molekül Halogenwasserstoff, 1 Molekül Schwefelsäure oder unterchlorige Säure *additiv* aufzunehmen und dadurch in Derivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe überzugehen. Zweitens vermögen Stoffe mit Aethylen-Doppelbindung bei vorsichtiger Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung zwei Hydroxyle zu addieren, sie verhalten sich also, als ob sie Wasserstoffperoxyd addierten; bei energischer Oxydation findet oft Aufspaltung des Kohlenstoffkernes an der Stelle der Doppelbindung statt. Dieses Verhalten illustrieren die folgenden Formeln:

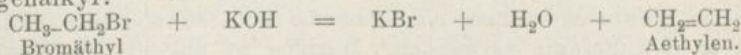


Drittens vermögen die Olefine, das Aethylen selbst ausgenommen, leicht zu polymerisieren.

Olefine entstehen bei der trockenen Destillation hochmolekularer Kohlenstoffverbindungen und finden sich daher im Steinkohlengas und den Teerölen. Ihr Vorkommen im Erdöl und Erdwachs ist zweifelhaft.

Olefine entstehen:

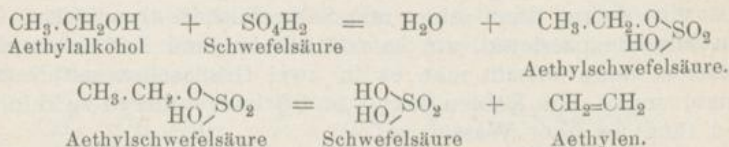
1. Bei der Einwirkung von *alkoholischem* Kali auf Halogenalkyl:



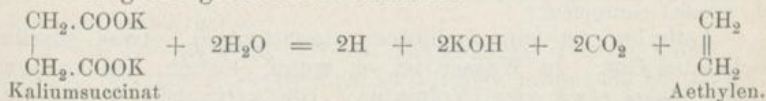
2. Bei der Destillation einatomiger Alkohole mit wasserentziehenden Mitteln, wie konz. Schwefelsäure, Chlorzink, Phosphor-



säure, Borsäureanhydrid, Oxalsäure. Ein Molekül Wasser tritt aus und neben den Olefinen entstehen isomere oder polymere Verbindungen. Bei Anwendung von Schwefelsäure entstehen zunächst saure Aether der Schwefelsäure, welche beim Erhitzen in Schwefelsäure und Olefin zerfallen:



3. Durch Elektrolyse einer konzentrierten Lösung der Kaliumsalze von gesättigten Dicarbonsäuren:



Die niederen Glieder der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe sind, wie die der Methanreihe, Gase, die mittleren destillierbare Flüssigkeiten, die höheren, von  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$  an, feste Stoffe. Ihre Siedepunkte liegen meist einige Grade höher, als die der Grenzkohlenwasserstoffe, von denen sie sich durch die Doppelbindung und die daraus entspringende Additionsfähigkeit scharf unterscheiden.

#### Aethylen, Aethen, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .

Geschichtliches. Aethylen wurde 1795 von den holländischen Chemikern *Deimann*, *Pact van Troostwyk*, *Bondt* und *Lauwerenburgh* entdeckt und als *schweres Kohlenwasserstoffgas* von dem damals allein bekannten spezifisch leichteren Methan unterschieden. Wegen seiner Eigenschaft, mit Chlor und Brom mit Wasser nicht mischbare ärtartige Verbindungen zu liefern, nannte man es *ölbildendes Gas* oder *Elayl*.

Aethylen entsteht bei der trockenen Destillation zahlreicher organischer Stoffe und ist daher ein Bestandteil des Leuchtgases, dessen Wichtigkeit — es bedingte in erheblichem Masse die Leuchtkraft der Gasflamme — seit der Verwendung der Glühstrümpfe erheblich gesunken ist.

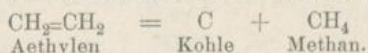
Zur Darstellung des Aethylens benutzt man meistens die auf S. 38 Nr. 2 angegebene Methode des Erhitzens von Aethylschwefelsäure. In einen 2—3 Liter fassenden Glaskolben mit flachem Boden bringt man 50 gr Seesand und ein Gemisch aus 150 gr englischer Schwefelsäure und 25 gr Alkohol. Der Kolben steht auf einem mit Asbestpapier belegten Drahtnetz und trägt einen doppelt durchbohrten Stopfen, dessen eine Bohrung ein Gasableitungsrohr enthält, während die andere zur Aufnahme



eines Tropftrichters dient. Man erhitzt nun den Kolben bis zur ruhigen Gasentwicklung und lässt dann durch den Tropftrichter ein Gemisch gleicher Gewichtsteile Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure derartig nachtropfen, dass die Gasentwicklung gleichmässig in Gang bleibt. Das entweichende Gas lässt man erst eine leere, dann eine mit Schwefelsäure beschickte Gaswaschflasche passieren, um es von Alkohol und Aetherdampf zu befreien, dann wäscht man es in zwei Gasflaschen mit Natronlauge, um es von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd zu reinigen und fängt es über Wasser auf.

Bei dem Erhitzen von Alkohol und Schwefelsäure tritt leicht Verkohlung ein. Das geschieht nicht, wenn man syrupöse Phosphorsäure statt der Schwefelsäure anwendet. Man erhitzt die Säure auf 200–220° und lässt den Alkohol eintropfen.

Aethylen ist ein farbloses, eigentümlich, etwas süsslich riechendes Gas. In Wasser ist es wenig löslich, Alkohol und Aether lösen etwa zwei Volumina. Die kritischen Werte sind 13° und 60 Atmosphären. Es schmilzt bei –169° und siedet unter Atmosphärendruck bei –105°. Es eignet sich daher zur Kontrolle von Thermometern für niedrige Temperaturen. An der Luft brennt es mit hellleuchtender Flamme. Ein Gemisch von Aethylen mit 3 Vol. Sauerstoff explodiert heftig. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zerfällt es in Methan und Kohlenstoff:



Durch anhaltende Einwirkung des Induktionsfunken wird es in Kohlenstoff und sein doppeltes Volumen Wasserstoff zerlegt. Mit Halogenen, Halogenwasserstoff, Schwefelsäure, unterchloriger Säure, verdünntem Kaliumpermanganat u. s. w. reagiert es wie S. 38 ausgeführt ist.

**Propylen**,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ , siedet bei –48°.

Die Isomerien in der Olefinreihe beginnen bei den Butylenen,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , von denen

**Butylen**, Aethyläthylen,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  bei –5°

**Pseudobutylen**, plansymm.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$  „ +1°

„ axialsymm.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$  „ +2,5°

**Isobutylen**, unsymm. **Dimethyläthylen**,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  bei –6° sieden.

Die fünf theoretisch möglichen Amylene,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , besitzen folgende Siedepunkte:

**Norm. Propyläthylen**,  $\alpha$ -Amylen,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , +39°.

**Isopropyläthylen**,  $\alpha$ -Isoamylen,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$ , +21°.

**Symm. Methyläthyläthylen**,  $\beta$ -Amylen,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ , +36°.

**Unsymm. Methyläthyläthylen**,  $\gamma$ -Amylen,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$ , +31°.

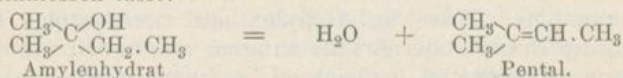
**Trimethyläthylen**,  $\beta$ -Isoamylen, **Pental**,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{CHCH}_3$ , +38°.



**Pental, Trimethyläthylen,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ .**

Molekulargewicht = 70,1.

**Pental, Amylenum, Amylen,** stellt man dar, indem man in einem mit gut wirkendem Kühler verbundenem Fraktionskolben 10 T. krystallisierte Oxalsäure im Wasserbade auf  $90^\circ$  erhitzt und nun aus einem Tropftrichter 100 T. tertiären Amylalkohol, Amylenhydrat, in langsamem Strahl einfließen lässt:



Das Pental destilliert mit dem Wasser in die Vorlage. Man trennt es im Scheidetrichter ab, trocknet es mit Chlorcalcium und rektifiziert es aus dem Wasserbade.

Pental ist eine klare, farblose, dünnflüssige, neutrale, leicht entzündliche, und mit stark leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit. Es besitzt einen eigentümlich ätherischen Geruch und süßlichen Geschmack. Das spez. Gewicht beträgt 0,69, der Siedepunkt soll  $39^\circ$  nicht übersteigen. Diese Eigenschaften und die neutrale Reaktion, welche damit geschütteltes Wasser zeigt, gewährleisten die Reinheit des Pentals.

**Die höheren Glieder der Olefine.**

Norm. Hexylen,	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	siedet bei $67^\circ$ .
Tetramethyläthylen,	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	" " $73^\circ$ .
Norm. Heptylen,	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	" " $98^\circ$ .
Norm. Oktylen,	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	" " $123^\circ$ .
Norm. Nonylen,	$\text{C}_9\text{H}_{18}$	" " $150^\circ$ .
Norm. Decylen,	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	" " $175^\circ$ .
Norm. Undecylen,	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	" " $195^\circ$ .
Norm. Dodecylen,	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	schmilzt bei $-31,5^\circ$
Norm. Tridecylen,	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	
Norm. Tetradechylen,	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	" " $+14^\circ$ .
Ceten,	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	" " $+4^\circ$ .
Ceroten,	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}$	" " $+58^\circ$ .
Melen,	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}$	" " $+62^\circ$ .

**Das Wesen der Doppelbindung.**

Weil die Olefine auf dieselbe Zahl von Kohlenstoffatomen zwei Wasserstoffatome weniger gebunden enthalten, als die Ethane, haben wir angenommen, dass in demselben ein Paar von Kohlenstoffatomen vorhanden sei, bei dem je zwei Valenzen zur gegenseitigen Bindung verwendet seien und wir nannten solche Kohlenstoffatompaaire *doppeltgebunden*. Die Doppelbindung zeigt sich in der Fähigkeit, Additionsprodukte zu bilden, dann der Neigung



zum Polymerisieren und der Leichtigkeit, mit welcher oxydative Spaltungen des Kohlenstoffkernes an der Stelle der sogenannten Doppelbindung auftreten. Andererseits werden wir die Doppelbindung als Ursache der Isomerie der beiden Pseudobutylene zu betrachten haben.

Die Erscheinung der Doppelbindung kann nicht aus der Eigenschaft eines einzelnen Kohlenstoffatoms erklärt werden, etwa dadurch, dass man dasselbe in solcher Verbindung als zweiwertig annähme. Wäre im Aethylen ein zweiwertiges Kohlenstoffatom die Ursache der Erscheinungen, welche wir am doppelt gebundenen Kohlenstoff beobachten, so wäre nicht einzusehen, weshalb aus Aethylen und Chlor nicht Aethylidenchlorid entsteht, von dem wir wissen, dass die beiden Chloratome an der Stelle des Sauerstoffs im Acetaldehyd, also beide an demselben Kohlenstoffatom, enthält. Da die Polymerisation eines Stoffes schliesslich nichts anderes ist, als die Addition eines Moleküles an ein oder mehrere Moleküle desselben Stoffes, so begründet die Polymerisationsfähigkeit keinen Einwand gegen das aus der Additionsfähigkeit abgeleitete. Wir müssen also schliessen, dass die Doppelbindung eine Eigenschaft eines Paares von Kohlenstoffatomen ist, und zwar zweier benachbarter Kohlenstoffatome. Das folgt daraus, dass z. B. Abspaltung von Halogen als Halogenwasserstoff unter Bildung einer Doppelbindung nur dann eintritt, wenn dem mit Halogen besetzten ein mit Wasserstoff besetztes Kohlenstoffatom benachbart ist.

Gegen die Annahme von dreiwertigem Kohlenstoff spricht, dass dann nicht einzusehen wäre, weshalb dreiwertige Kohlenstoffatome immer nebeneinander stehen müssen und nicht auch entfernter von einander vorkommen und dass es keine ungesättigten Verbindungen gibt, in denen eine ungerade Anzahl freier Wertigkeiten oder dreiwertiger Kohlenstoffatome anzunehmen wäre. Gegen die Annahme freier Valenzen in den ungesättigten Verbindungen aber lässt sich die Unmöglichkeit anführen, die Radikale Methyl,  $\text{CH}_3$ , Aethyl,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , usw. darzustellen. Alle diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man die Doppelbindung annimmt.

Die Doppelbindung ist jedoch nicht die Summe zweier einfachen Bindungen, denn einfache Kohlenstoffbindung wird schwer, Doppelbindung leicht gesprengt. Diese oxydative Kohlenstoffkernspaltung an der Stelle der Doppelbindung verliert aber das überraschende, wenn man bedenkt, dass intermediär ein Additionsprodukt durch Anlagerung zweier Hydroxylgruppen (vergl. S. 38) entsteht und dass die an der Angriffsstelle fortschreitende Oxydation dann naturgemäss zur Sprengung der Kohlenstoffbindung



führen muss. Das Bestreben von Stoffen mit doppeltgebundenen Kohlenstoffpaaren, durch Addition die Doppelbindung aufzuheben und in Stoffe mit einfacher Kohlenstoffbindung überzugehen, erklärt sich am einfachsten durch die *Spannungstheorie* von *von Baeyer*. Denken wir uns um das Kohlenstofftetraëder eine Kugel unbeschrieben, und nehmen wir an, dass die vier Eckpunkte des Tetraëders, den Polen eines Magneten vergleichbar, die Angriffspunkte seien, denen sich ein einwertiges Atom oder einfach gebundener Kohlenstoff möglichst zu nähern trachtet, und nehmen wir an, dass diese Pole auf der Kugeloberfläche in gewissem Grade verschiebbar seien, so können wir den verschobenen Polen das Bestreben zuschreiben, in ihre ursprüngliche Lage zurückzukehren. Durch dieses Bestreben würde dann eine Spannung hervorgerufen werden. Wollen nun zwei Kohlenstoffatome aus der einfachen in doppelte Bindung übergehen, so muss sich ein zweites Paar Pole der beiden Kugeln einander möglichst zu nähern streben. Das kann aber, so lange die fraglichen Pole derselben Kugel nicht zusammenfallen, nur geschehen, indem sich die Kugeloberflächen durchdringen. Dann aber wirkt der Polattraktion der beiden Kugeln die Polrepulsion jeder einzelnen Kugel entgegen. Das System hat unter gewissen Bedingungen die Tendenz, in einfach gebundene Kohlenstoffatome überzugehen.

Wenn sich zwei Kohlenstoffatome, gedacht als Tetraëder mit unbeschriebener Kugel, in einfacher Bindung befinden, die beiden Kugeln also sich in *einem* Punkt berühren, so ist die Lage der drei andern Pole auf der einen zu denen der andern Kugel keine bestimmte, da jede der beiden Kugeln beliebig gedreht werden kann, ohne dass sie den Zusammenhalt verlieren. Wenn aber die beiden Kugeln *zwei* Polpunkte gemeinsam haben, die Kohlenstoffatome sich in doppelter Bindung befinden, so ist die freie Drehbarkeit aufgehoben, das Kugelpaar kann nur noch gemeinsam gedreht werden, die Lage der beiden andern Pole auf der einen zu denen auf der anderen Kugel ist eine bestimmte. Damit ist die Möglichkeit der Isomerie zweier Stoffe gegeben. Das erste Beispiel eines Falles dieser *Isomerie durch Doppelbindung* ist uns bei den beiden Pseudobutylenen begegnet.

Die Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-2}$  besitzen entweder ein Paar Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung: Acetylene oder Alkine, oder sie enthalten zwei Paare doppelt-

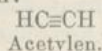
↳ die doppelte Bindung wird eine Ebene festgelegt.



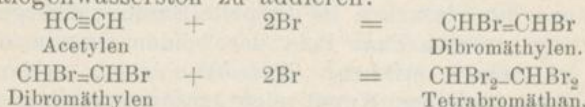
gebundener Kohlenstoffatome: Allylene oder Diolefine. Die Acetylene mit der Gruppe  $\equiv\text{CH}$  vermögen diesen Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen und explosible Metallverbindungen zu bilden. Die Diolefine bilden solche Metallverbindungen nicht.

### 3. Acetylene, Alkine, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

Die Acetylene enthalten vier Wasserstoffatome weniger, als die Grenzkohlenwasserstoffe, weil sie ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar besitzen:

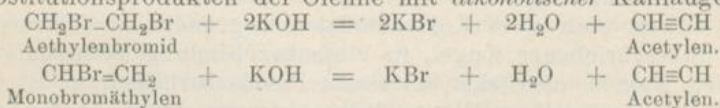


Sie vermögen infolgedessen 4 Atome Halogen oder 2 Moleküle Halogenwasserstoff zu addieren:

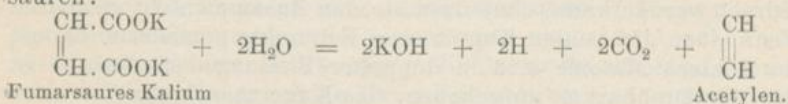


Acetylen und einige seiner Homologen entstehen bei trockener Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen und finden sich daher im Steinkohlengas. Man erhält Alkine:

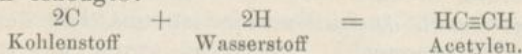
1. Aus den Dibromadditionsprodukten oder den Monobromsubstitutionsprodukten der Olefine mit *alkoholischer* Kalilauge:



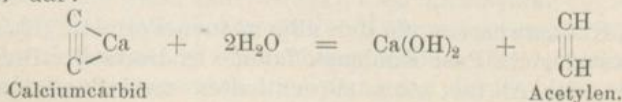
2. Durch Elektrolyse der Kaliumsalze ungesättigter Dicarbonsäuren:



**Acetylen, Aethin**,  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ , ist von *Davy* 1830 beobachtet worden. Näher untersucht wurde es von *Berthelot*, 1860. Dieser bewerkstelligte die Synthese desselben, indem er den elektrischen Flammenbogen in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen Kohlelektroden erzeugte:



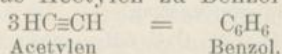
Technisch stellt man Acetylen aus Calciumcarbid und Wasser dar:





Das so gewonnene Acetylen ist stets mit Phosphorwasserstoff verunreinigt, nach dem es daher riecht. Diese Verunreinigung entstammt dem im Calciumcarbid enthaltenen Phosphorcalcium, welches aus den Phosphaten der Zuckerkohle entsteht. Man kann das Acetylen durch Hindurchleiten durch schwach saure Kupfersulfatlösung reinigen. Das Acetylen aus Calciumcarbid dient in erheblichem Umfang zu Beleuchtungszwecken.

Acetylen ist ein Gas, das im reinen Zustande einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt. Bei  $+1^{\circ}$  verflüssigt es sich unter einem Druck von 48 Atmosphären. Das durch rasches Verdunsten erstarrte Acetylen sublimiert bei  $-82^{\circ}$ . In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Aceton. Es brennt mit stark russender Flamme und gibt mit 9 Vol. Luft oder mit  $2\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff explosible Gemische. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr polymerisiert das Acetylen zu Benzol:



Der Vorgang findet bei Gegenwart von pyrophorischen Eisen, Nickel, Kobalt oder Platinschwamm bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Die beiden Wasserstoffatome des Acetylens sind durch Metalle ersetzbar. Die Acetylenverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind in der Hitze beständig und werden durch Wasser unter Entwicklung von Acetylen zersetzt. Acetylen-silber und Acetylenkupfer sind gegen Wasser beständig, im trockenen Zustand sind sie ausserordentlich explosiv. Mit Säuren liefern sie reines Acetylen.

Ueber Calciumcarbid vergl. I. Anorg. Teil S. 380.

Von den Homologen des Acetylens sind zu erwähnen:

**Allylen, Methylacetylen, Propin**,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ , ein Gas, welches bei der Berührung mit konz. Schwefelsäure in *Trimethylbenzol* polymerisiert, und **Crotonylen, Dimethylacetylen, 2-Butin**,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}\cdot\text{CH}_3$ , welches bei  $27^{\circ}$  siedet und bei analoger Behandlung *Hexamethylbenzol* liefert.

#### 4. Diolfine, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

Die Diolfine besitzen zwei Paare doppelt gebundener Kohlenstoffatome, sie bilden keine explosiblen Silber- und Kupferverbindungen. Sie entstehen durch Bromwasserstoffabspaltung aus Dibromparaffinen mittels alkoholischer Kalilauge oder Chinolin oder durch Erhitzen der Phosphate von Diaminen. Das Anfangsglied ist das

**Allen, symm. Allylen, Propadien**,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ , erhalten durch Elektrolyse von itakonsaurem Kalium.

**Divinyl, Pyrrolylen, 1,3-Butadien**,  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ , entsteht durch Abspaltung des Pyrrolidins und siedet bei  $-5^{\circ}$ .

Calciumcarbid  $\text{CaC}_2$  wird technisch im elektr. Ofen aus Kalk u. Kohle gewonnen.  $\text{CaC}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ . In techn. Prodn. bildet sich, große unregelmäßige Stücke, welche nach Phosphorsauerstoff riechen,  $\text{CaC}_2$  während von Schwereinjizien. Chemisch reines Carbid ist geruchlos, farblos und durchsichtig wie Kiunig. Mit Wasser entw. Calciumcarbid Acetylen:  
 $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ .



**Piperylen,  $\alpha$ -Methylbutadiën**,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , Siedepunkt  $42^\circ$ , und  
**Conylen, 1,4-Octadiën**,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ , Siedepunkt  
 $126^\circ$ , entstehen in analoger Weise aus Piperidin bezüglich Coniin.

**Isopren,  $\beta$ -Methylbutadiën**,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ , Siedepunkt  $35^\circ$ , wird  
 durch trockene Destillation aus dem Kautschuk erhalten. Es ist ein  
*Hemiterpen*, und polymerisiert freiwillig in Dipenten oder weiter in  
 Kautschuk.

**Diallyl, 1,5-Hexadiën**,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , entsteht aus Allyljodid  
 und Natrium und siedet bei  $59^\circ$ .

### 5. Diacetylene, $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ .

Von den Diacetylenen beanspruchen das Dipropargyl und das Dimethyl-  
 diacetylen unser Interesse, weil sie isomer sind mit dem Benzol.

**Dipropargyl**,  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ , aus Diallyltetrabromid und Kalilauge,  
 ist eine durchdringend riechende, bei  $85^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche  
 8 Atome Brom zu addieren vermag.

**Dimethyldiacetylen**,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$ , aus Allylenkupfer gewonnen,  
 schmilzt bei  $64^\circ$  und siedet bei  $130^\circ$ .

## B. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Die Halogene wirken auf die gesättigten acyclischen Kohlen-  
 wasserstoffe substituierend, auf die ungesättigten addierend ein.  
 Bei der Substitution entsteht zunächst ein Monohalogenderivat und  
 Halogenwasserstoff:

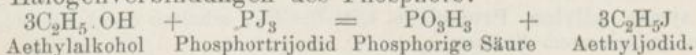


Die Reaktion schreitet aber rasch weiter, so dass praktisch  
 ein Gemenge von Halogenderivaten entsteht, welches dann durch  
 Fraktionierung getrennt werden muss.

Die *Monohalogen substituierungsprodukte* der **Ethane, Halogen-  
 alkyle**, welche man auch als Halogenwasserstoffsäureester der  
 einwertigen Alkohole auffassen kann, entstehen bei der Ein-  
 wirkung von gasförmigem Halogenwasserstoff auf die Alkohole:



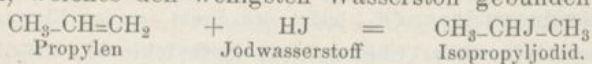
Man erhält sie ferner bei der Einwirkung der Alkohole auf  
 die Halogenverbindungen des Phosphors:



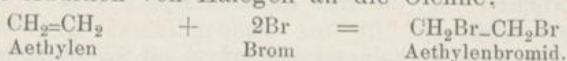
Phosphorchlorid reagiert nicht in diesem Sinne, sondern bildet Phos-  
 phorigsäureester.



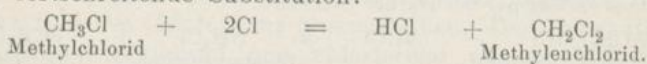
Drittens entstehen sie durch Addition von Halogenwasserstoff an Olefine. Dabei tritt das Halogen stets an das Kohlenstoffatom, welches den wenigsten Wasserstoff gebunden enthält:



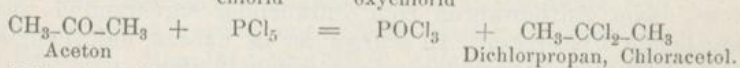
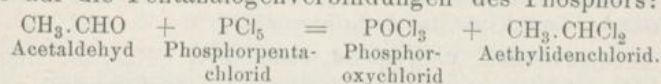
*Dihalogensubstitutionsprodukte der Ethane*, die Halogenwasserstoffsäureester der zweiwertigen Alkohole oder Glykole, erhält man durch Addition von Halogen an die Olefine:



Ferner entstehen sie aus den Monohalogenderivaten durch weiter fortschreitende Substitution:



Drittens entstehen sie durch Einwirkung der Aldehyde und Ketone auf die Pentahalogenverbindungen des Phosphors:



Ueber die Stellungsisomerie bei dihalogensubstituierten Ethanen vgl. S. 56.

Die *Tri-* und *Polysubstitutionsprodukte der Ethane* erhält man durch Substitution:



Meist stellt man sie nach komplizierteren Spezialmethoden dar.

Die Halogensubstitutionsprodukte der Ethane sind in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w. Nur Methylchlorid, Methylbromid und Aethylechlorid sind gasförmig, die übrigen flüssig oder bei hohem Kohlenstoff- oder Halogengehalt fest.  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J}$  ist fest, ebenso  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CHJ}_3$ ,  $\text{CJ}_4$  und  $\text{CH}_2\text{J.CH}_2\text{J}$ . Spez. Gewicht und Siedepunkt steigen von der Chlor- zur Brom- und Jodverbindung. Ebenso wächst in dieser Reihenfolge die Reaktionsfähigkeit mit Silbernitrat und anderen Agentien. Die Jodverbindungen scheiden bei der Aufbewahrung Jod ab und nehmen dadurch eine bräunliche Farbe an. Naszierender Wasserstoff bewirkt *Rückwärtssubstitution*:



Die halogenärmeren Derivate brennen mit grün gesäumter Flamme, bei steigendem Halogengehalt sinkt die Brennbarkeit.

## Halogenderivate des Methans.

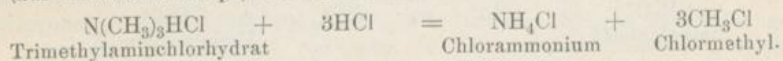
Die *Fluorderivate* sind Gase und entstehen aus Fluorsilber und Jodalkyl. **Tetrafluormethan**,  $\text{CF}_4$ , bildet sich direkt aus den Elementen.

**Monochlormethan, Chlormethyl, Methylchlorid**,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , ist ein farbloses Gas von süßlichem Geruch, welches bei  $-24^\circ$  siedet und bei  $-103^\circ$  schmilzt. Man erhält es, indem man in 2 Teile siedenden Methylalkohol bei Gegenwart von 1 T. Chlorzink Chlorwasserstoff leitet:



Das Gas wird mit Kalilauge gewaschen, mit Schwefelsäure getrocknet und durch eine Kältemischung verflüssigt.

Technisch erhält man es durch Erhitzen von Trimethylaminchlorhydrat (aus Melassenschlempe) mit starker Salzsäure:

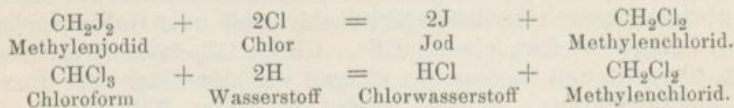


**Monobrommethan, Methylbromid, Brommethyl**,  $\text{CH}_3\text{Br}$ , ein farbloses, bei  $+4.5^\circ$  siedendes Gas, entsteht aus Bromkalium, Methylalkohol und Schwefelsäure, ähnlich wie das Aethylbromid.

**Monojodmethan, Methyljodid, Jodmethyl**,  $\text{CH}_3\text{J}$ , ist eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, eigentümlich süßlich riechende Flüssigkeit. In Wasser ist es nahezu unlöslich, siedet bei  $43.8^\circ$  und besitzt das spez. Gewicht 2,285.

10 T. Jod werden allmählich in ein abgekühltes Gemisch aus 1 T. amorphem Phosphor und 4 T. Methylalkohol eingetragen. Man lässt 24 Stunden stehen und destilliert dann unter guter Kühlung. Das Destillat wird mit verdünnter Natronlauge entsäuert und entfärbt, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und vor direktem Licht geschützt unter guter Kühlung rektifiziert.

**Dichlormethan, Methylenchlorid**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , entsteht aus Methylenjodid und Chlor oder durch Reduktion von Chloroform mit naszierendem Wasserstoff in alkalischer oder saurer Lösung:



Es ist eine farblose, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei  $40-41^\circ$  siedet und das spez. Gewicht 1,351 bei  $15^\circ$  besitzt. Es ist als Anaestheticum empfohlen.

**Methylenbromid**,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , siedet bei  $98^\circ$  und entsteht aus Methylbromid und Brom bei  $180^\circ$ .

**Dijodmethan, Methylenjodid**,  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , wird durch Reduktion von Jodoform mit Jodwasserstoff, bequemer mit arseniger Säure und Natronlauge als farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, süßlich riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 3,285 ( $15^\circ$ ) erhalten, welche bei  $181^\circ$  siedet.





Das Rohchloroform wird mit Wasser gewaschen, dann mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis es diese nicht mehr färbt, hierauf mit verdünnter Natriumcarbonatlösung entsäuert und nach dem Trocknen mit Chlorealcium rektifiziert.

Zur Reindarstellung von Chloroform sind zwei Verfahren in Gebrauch.

a) Das Verfahren von *Pictet* beruht auf der Krystallisation des Chloroforms bei niederen Temperaturen. Wird Handelschloroform auf  $-70$  bis  $-80^{\circ}$  abgekühlt, so krystallisiert Chloroform in farblosen, nadelförmigen Krystallen heraus. Die Verunreinigungen bleiben in der Mutterlauge. Die Krystalle werden abgeschleudert und mit dem aus ihnen erhaltenen Chloroform das Verfahren wiederholt.

b) Das Verfahren von *Anschütz* basiert darauf, dass *Salicylid* aus einer Lösung in Chloroform mit Krystallechloroform als *Salicylidchloroform*  $\left[ 4\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right] + 2\text{CHCl}_3$  krystallisiert. Aus diesem Salicylidchloroform wird durch gelindes Erwärmen das Chloroform ausgetrieben und destilliert in reinem Zustande über.

Eigenschaften. Reines Chloroform ist eine farblose Flüssigkeit, welche einen eigentümlich süßlichen Geruch und Geschmack besitzt, bei  $62,05^{\circ}$  unter 760 mm siedet und bei  $15^{\circ}$  das spez. Gew. 1,502 aufweist. Es schmilzt bei  $-62^{\circ}$ . Es ist nicht entzündbar. Ein brennender Holzspahn verlöscht im Chloroformdampf.

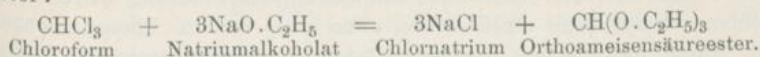
Reines Chloroform ist ziemlich unbeständig. Beim Aufbewahren an Luft und Licht entstehen daraus Chlor, Salzsäure und Kohlenoxychlorid, das auch mittels Chromsäure aus Chloroform erhalten werden kann und sich bildet, wenn Chloroformdampf mit einer Flamme in Berührung kommt. Man schränkt diese Zersetzung durch Zusatz von (etwa 1%) Alkohol und Aufbewahren in dunklen Flaschen ein. Die konservierende Wirkung des Alkohols dürfte dadurch zu erklären sein, dass er sich sofort mit den Zersetzungsprodukten verbindet und dieselben daher verhindert, katalytisch beschleunigend auf den Verlauf der Zersetzung einzuwirken. Durch den Alkoholzusatz werden spez. Gewicht und Siedepunkt des Chloroforms herabgedrückt.

Chloroform mit

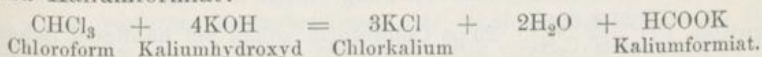
$\frac{1}{4}$	0/10	Alkohol	siedet bei	61,3	$-61,9^{\circ}$	und besitzt das spez. Gew.	1,4974.
$\frac{1}{2}$	"	"	"	61,07	$-61,8^{\circ}$	"	1,4936.
1	"	"	"	60,27	$-61,6^{\circ}$	"	1,4851.
2	"	"	"	59	$-61,2^{\circ}$	"	1,4702.



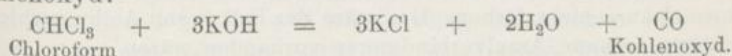
Natriumalkoholat liefert mit Chloroform Orthoameisensäureester:



Alkoholische Kalilauge erzeugt in der Wärme Chlorkalium und Kaliumformiat:

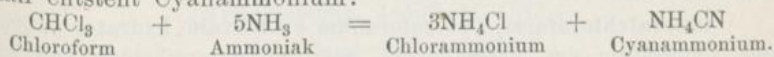


Bei Anwendung 40%iger wässriger Kalilauge entsteht Kohlenoxyd:



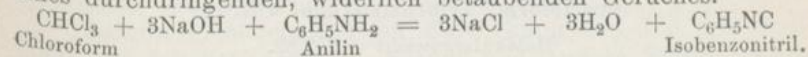
Chloroform reduziert beim Kochen *Fehlingsche* Lösung.

Beim Erwärmen mit Ammoniak und wenig alkoholischem Kali entsteht Cyanammonium:



Die Reaktion erfolgt besonders leicht bei 100° im zugeschmolzenen Rohr.

Erwärmt man eine Spur Chloroform mit etwas alkoholischer Natronlauge und einem primären Monamin, z. B. einem Tropfen Anilin, so bildet sich ein *Isonitrit*, kenntlich an dem Auftreten eines durchdringenden, widerlich betäubenden Geruches.



Löst man 0,1 gr Resorcin in 1—2 cc Wasser, fügt eine Spur Chloroform und dann einige Tropfen Natronlauge hinzu und erhitzt zum Sieden, so färbt sich die Lösung gelbrot mit grüner Fluorescenz, die namentlich beim Verdünnen hervortritt.

Löst man einige Zentigramm  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol in 1—2 cc 30%iger Kalilauge, erwärmt sie auf etwa 50° und fügt etwas Chloroform hinzu, so färbt sich die Lösung blau. Diese Reaktionen werden auch von Chloral, Bromoform, Bromal und Jodoform geliefert.

**Chloroform, Chloroformium.** Das officinelle Chloroform enthält etwa 1% Alkohol, der aus den oben erörterten Gründen zugesetzt werden muss. Es ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und süßlichem Geschmack. Chloroform ist sehr wenig in Wasser löslich; es mischt sich mit Weingeist, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Es siedet bei 60—62° und besitzt das spez. Gew. 1,485—1,489.

Durch Zersetzung entstandene Salzsäure würde bewirken, dass das mit 2 Raumteilen Chloroform geschüttelte Wasser blaues Lakmuspapier röten würde und über eine mit gleichviel Wasser verdünnte



Silbernitratlösung geschichtet, eine Trübung hervorrufen würde. Beim Schütteln von Chloroform mit Jodzinkstärkelösung würde vorhandenes freies Chlor diese bläuen oder jenes färben. Phosgen würde sich durch den Geruch, besonders nach dem Verdunsten des Chloroforms auf Filtrierpapier, erkennen lassen. Phosgen liefert ferner auf Zusatz von etwas Anilin eine Trübung durch Bildung von Diphenylharnstoff,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ . 20 cc Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 cc Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. Das wäre der Fall, wenn Aethylenchlorid, gechlorte Aethane, Amylverbindungen vorhanden wären.

Chloroform Pictet und Salicylidchloroform haben vor guten Handelsmarken keine Vorzüge, dagegen den Nachteil eines wesentlich höheren Preises (Pharm. Zentralh. 1894, 11; 19).

**Chloralchloroform, Chloroformium e Chloralo hydrato**, ist von dem Chloroform des Arzneibuches nicht zu unterscheiden und wie dieses zu prüfen.

**Chloroformwasser, Aqua Chloroformii**, wird aus 1 T. Chloroform und 200 T. Wasser hergestellt.

#### Bromoform, Tribrommethan, $\text{CHBr}_3$ .

Molekulargewicht = 252,89.

Bromoform kann man analog dem Chloroform aus Alkohol oder Aceton und Bromkalk, aus Bromal und Alkali oder durch Elektrolyse einer acetonhaltigen Bromkaliumlösung erhalten. Reines Bromoform schmilzt bei  $7,8^\circ$ , siedet bei  $151^\circ$  und besitzt bei  $15^\circ$  das spez. Gewicht 2,904.

**Darstellung.** In einen mindestens 2 Liter fassenden Kolben mit langem Hals bringt man 71,5 gr Bromkalium, 150 cc Wasser und 12 gr Aceton. Man mischt dazu eine Anreibung von 60 gr Chlorkalk von 35% wirksamem Chlor mit einer genügenden Menge Wasser, fügt einige kleine Glasscherben und ein erbsengrosses Stück Paraffin hinzu, verbindet den Kolben einerseits mit einem *Liebigschen* Kühler, andererseits mit einem Dampfentwickler und destilliert im Wasserdampfstrom. Bromoform geht mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich in der Vorlage als schwere Schicht ab. Die Masse schäumt stark. Wenn kein Bromoform mehr übergeht, lässt man auf  $40-50^\circ$  abkühlen, fügt nochmals 60 gr Chlorkalk und 6 gr Aceton hinzu, destilliert wieder, lässt abkühlen und kann in dieser Weise noch zweimal obige Menge Chlorkalk und Aceton hinzufügen.



Vom Destillat trennt man das Bromoform im Scheidetrichter ab, wäscht es mit Wasser, schüttelt es dann mit konz. Schwefelsäure, wäscht es mit 10%iger Sodalösung, trocknet mit Chlorcalcium und unterwirft es nach Zusatz von etwas Mandelöl der Rektifikation aus dem Sandbad.

Zur Konservierung wird es mit 1% Alkohol versetzt.

**Bromoform, Bromoformium**, das alkoholhaltige officinelle Präparat, bildet eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit von süßlichem Geschmack, welche sehr wenig in Wasser, leicht in Aether und Weingeist löslich ist. Bromoform erstarrt beim Abkühlen mit Eis krystallinisch und ist bei +7° wieder völlig geschmolzen. Es siedet zwischen 148 und 150° und besitzt das spez. Gewicht 2,829—2,833.

Es ist wie das Chloroform zu prüfen.

### **Trijodmethan, Jodoform, $\text{CHJ}_3$ .**

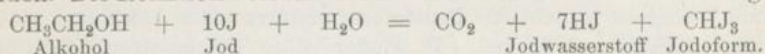
Molekulargewicht = 393,56.

**Geschichtliches.** Jodoform wurde 1822 von *Sérullas* entdeckt und als Jodkohlenstoff beschrieben. Seine Zusammensetzung ermittelte *Dumas* 1834. Vorschriften zur Darstellung des Jodoforms zu arzneilicher Anwendung gaben 1837 *Filhol* und *Bouchardat*. Als Wundantisepticum führte es 1880 *von Mosetig* ein. Die bactericide Wirkung ist in erster Linie auf die Zersetzungsprodukte zurückzuführen, welche durch fermentative Wirkung der Wundsekrete unter Mitwirkung der Körperwärme entstehen.

Jodoform entsteht bei der Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Alkohol, Aldehyd, Aceton und andere Stoffe, welche die Gruppe  $\text{CH}_3\cdot\text{C}$  enthalten, daher nicht aus Methylalkohol. Ein dem Chloral entsprechendes Zwischenprodukt hat man nicht isolieren können.

**Darstellung.** 1) 100 gr Jod werden allmählich in 320 gr erwärmte Natronlauge von 10% eingetragen, der erkalteten, farblosen Flüssigkeit 20 gr Aceton und alsdann nach und nach 100 gr gepulverten Jods zugefügt. Hierauf wird vorsichtig Natronlauge zugesetzt, bis das Jod verschwunden ist und nach dem Erkalten das gebildete Jodoform abfiltriert. Das Filtrat werde sodann noch mit 20 gr Aceton versetzt, alsdann mit Salzsäure sauer und hierauf wieder mit Natronlauge alkalisch gemacht. Letztere beiden Operationen sind so oft zu wiederholen, als durch Salzsäure noch Jodausscheidung erfolgt. Ist dieser Punkt erreicht, so kann durch vorsichtiges Einleiten von Chlor, oder durch Zusatz von Natriumhypochlorit- oder Chlorkalklösung und abermaligen Zusatz von etwas Natronlauge eine weitere Jodoformausscheidung aus dem letzten Filtrate bewirkt werden. Die gesamten Jodoformausscheidungen (circa 180 gr) sind nach dem Auswaschen aus Alkohol umzukrystallisieren.

2) Das sog. absolute Jodoform wird elektrolytisch bereitet. 60 gr Jodkalium, 20 gr Soda und 80 cc Alkohol werden mit Wasser zu 400 cc gelöst und die auf 60—65° erwärmte Lösung derartig elektrolysiert, dass man die Kathode mit einem Säckchen aus Pergamentpapier umgibt und gleichzeitig einen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit leitet. Durch diese Vorsichtsmassregeln hindert man das an der Anode entstehende Jod, mit dem an der Kathode auftretenden Kaliumhydroxyd Jodat zu bilden. Die Reaktion verläuft dann wesentlich nach der Gleichung:

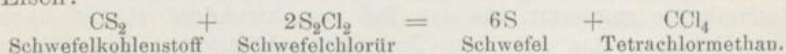


Der Jodwasserstoff wird sofort von dem vorhandenen Natriumcarbonat gebunden.

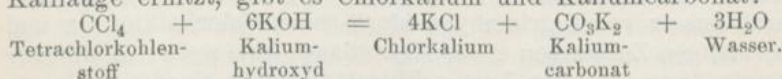
**Jodoform, Jodoformium**, bildet kleine, glänzende, hexagonale, fettig anzufühlende Blättchen oder Tafeln oder auch ein mehr oder minder feines krystallinisches Pulver von citronengelber Farbe, welches einen durchdringenden, safranartigen Geruch besitzt und bei 119—120° schmilzt.

Jodoform ist fast unlöslich in Wasser; es löst sich in 50 T. kaltem und ungefähr 10 T. siedendem Weingeist und in 6 T. Aether. Es ist mit den Dämpfen des siedenden Wassers flüchtig. 1 T. Jodoform soll, mit 10 T. Wasser eine Minute lang geschüttelt, ein farbloses Filtrat geben, welches durch Silbernitratlösung sofort nur opalisierend getrübt und durch Baryumnitratlösung nicht verändert wird. Dadurch sind Verunreinigungen mit Pikrinsäure, Alkalijodid und Alkalicarbonat oder Sulfat ausgeschlossen. 0,1 gr Jodoform soll sich beim Erhitzen verflüchtigen, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

*Berkinform* = **Tetrachlormethan, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff**,  $\text{CCl}_4$ , erhält man durch Einwirken von Chlor auf Chloroform oder auf Schwefelkohlenstoff, sowie beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelchlorür und kleinen Mengen Eisen:



Tetrachlorkohlenstoff ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei  $-30^\circ$  zu einer krystallinischen Masse erstarrt, bei  $78,5^\circ$  siedet und bei  $15^\circ$  das spez. Gewicht 1,599 besitzt. Es dient als Lösungsmittel für viele Stoffe. Mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, gibt es Chlorkalium und Kaliumcarbonat:



**Tetrabromkohlenstoff, Tetrabrommethan**,  $\text{CBr}_4$ , bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Bromoform im Sonnenlicht in Form glänzender, bei  $92,5^\circ$  schmelzender, bei  $189^\circ$  siedender Tafeln.



**Tetraiodkohlenstoff, Tetraiodmethan, Jodkohlenstoff,  $CJ_4$ ,** wird durch Erhitzen von Tetrachlormethan mit Aluminiumjodid erhalten und krystallisiert aus Aether in dunkelroten, regulären Oktaedern.

#### Halogenderivate des Aethans und seiner Homologen.

**Monochloräthan, Aethylchlorid, Kelen, Chelen,  $C_2H_5Cl$ ,** wird aus Aethylalkohol dargestellt, wie das Methylchlorid aus Methylalkohol. Es ist ein Gas, welches leicht zu einer farblosen, bei  $12,5^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit kondensierbar ist, die bei  $0^{\circ}$  das spez. Gewicht 0,921 aufweist. Es wird als Lokalanaestheticum angewendet, ebenso auch Lösungen von Chlormethyl in Chloraethyl, die als *Coryl, Anestyle, Anaesthol* in den Handel kommen. Die Anwendung dieser Mittel erfordert bei künstlicher Beleuchtung wegen der Feuergefährlichkeit die grösste Vorsicht.

#### **Monobromäthan, Aethylbromid, $CH_3 \cdot CH_2Br$ .**

Molekulargewicht = 109,01.

Bromäthyl kann wie das Monobrommethan aus 1 T. amorphem Phosphor, 6 T. Alkohol und 6 T. Brom erhalten werden. Das für therapeutische Zwecke bestimmte Präparat wird, um es frei von Phosphorverbindungen zu erhalten, auf folgendem Wege dargestellt:

Zwölf T. gepulvertes Bromkalium werden allmählich mit einem erkalteten Gemisch von 12 T. Schwefelsäure und 7 T. Weingeist vom spez. Gew. 0,816 versetzt und die Mischung der Destillation aus dem Sandbade unterworfen. Das Destillat schüttelt man zuerst mit dem gleichen Raumeil Schwefelsäure, um den nebenproduktlich entstandenen Aether zu entfernen, wäscht sodann das Bromäthyl mit Pottaschelösung (1 = 20), entwässert es mit Chlorcalcium und destilliert es aus dem Wasserbade.

**Aethylbromid, Aether bromatus,** ist eine klare, farblose, stark lichtbrechende, angenehm ätherisch riechende, neutrale, in Wasser unlösliche, in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit. Es siedet bei  $38-40^{\circ}$  und besitzt das spez. Gew. 1,453—1,457.

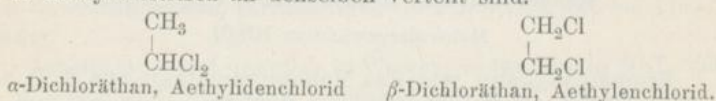
5 cc Schwefelsäure sollen, mit 5 cc Aethylbromid in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel geschüttelt, binnen einer Stunde nicht gelb gefärbt werden (fremde Bromverbindungen). Schüttelt man 5 cc Aethylbromid mit 5 cc Wasser einige Sekunden lang, hebt von dem Wasser sofort 2,5 cc ab und versetzt sie mit 1 Tropfen Silbernitratlösung, so soll die Mischung mindestens 5 Minuten lang klar bleiben, andernfalls dürfte Bromwasserstoff als Verunreinigung vorhanden sein.

**Monojodäthan, Jodäthyl, Aethyljodid, Aether jodatus,**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ , wird entsprechend dem Monojodmethan aus 1 T. amorphem Phosphor, 5 T. absolutem Aethylalkohol und 10 T. Jod dargestellt.

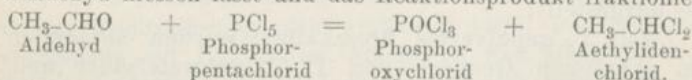
Aethyljodid ist eine klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von eigentümlichem, ätherischem Geruch, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es siedet zwischen  $71-72^\circ$  und besitzt das spez. Gewicht 1,93—1,94.

Werden 2 cc Aethyljodid mit 2 cc Wasser und 1 cc rauchender Salpetersäure geschüttelt, so entsteht alsbald eine rote Färbung; Identität durch Jodabscheidung. Mit dem gleichen Raunteil Aethyljodid geschütteltes Wasser darf durch Silbernitratlösung nicht sofort getrübt werden: Jodwasserstoff.

Die Dihalogensubstitutionsprodukte des Aethans sind in zwei Stellungsisomeren existent, als  $\alpha$ -Verbindung, bei der die Halogenatome an demselben Kohlenstoffatom stehen, und als  $\beta$ -Verbindung, bei der sie symmetrisch an denselben verteilt sind.



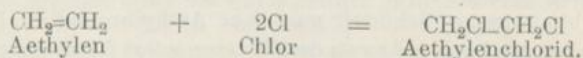
**$\alpha$ -Dichloräthan, Aethylidenchlorid,**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ , entsteht, wenn man zu 100 T. Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung allmählich 22—23 T. Paraldehyd fließen lässt und das Reaktionsprodukt fraktioniert.



Aethylidenchlorid ist eine klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit, welche dem Chloroform ähnlich riecht, süßlich schmeckt, bei  $60^\circ$  siedet und das spez. Gewicht 1,181—1,182 besitzt. Kaum in Wasser löslich, löst es sich leicht in Weingeist und in Aether und brennt mit grüngesäumter russender Flamme. Beim Schütteln mit dem gleichen Raunteil Schwefelsäure wird diese bald braun gefärbt. *Fehlingsche* Lösung reduziert es nicht.

Enthält das Aethylidenchlorid freie Salzsäure, so wird damit geschütteltes Wasser blaues Lakmuspapier röten und durch Silbernitratlösung getrübt werden.

**$\beta$ -Dichloräthan, Äthylenchlorid,**  $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ , **Elaylchlorid**, entsteht durch direkte Vereinigung gleicher Volumina Äthylen und Chlor:



Äthylenchlorid ist eine klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit, welche dem Chloroform ähnlich riecht, süßlich schmeckt, bei  $85-86^\circ$  siedet und das spez. Gew. 1,27 besitzt. In Wasser ist es kaum



löslich, in Weingeist und Aether löst es sich leicht. Angezündet, verbrennt es mit grünesäuerter russender Flamme unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Gegen konz. Schwefelsäure ist es indifferent, *Fehlingsche* Lösung wird nicht reduziert. Es ist wie Aethylidenchlorid zu prüfen.

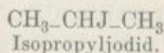
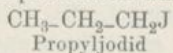
**Aethylidenbromid**,  $\text{CH}_3\text{-CHBr}_2$ , aus Aldehyd und  $\text{PCl}_5\text{Br}_2$ , siedet bei  $110^\circ$ . Spez. Gew. 2,1.

**Aethylenbromid**,  $\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$ , erhalten durch Einleiten von Aethylen in gekühltes, mit einer Wasserschicht überdecktes Brom, erstarrt bei  $+9^\circ$ , siedet bei  $131^\circ$ , und besitzt bei  $20^\circ$  das spez. Gew. 2,179.

**Aethylidenjodid**,  $\text{CH}_3\text{-CHJ}_2$ , aus Acetylen und Jodwasserstoff, siedet bei  $127^\circ$ .

**Aethylenjodid**,  $\text{CH}_2\text{J-CH}_2\text{J}$ , aus Aethylen, Jod und Aethylalkohol, schmilzt bei  $81^\circ$ .

Bei dem Propan treten Isomere schon bei den Monohalogen-substitutionsprodukten auf:



Die Siedepunkte der wichtigeren Halogenalkyle sind die folgenden:

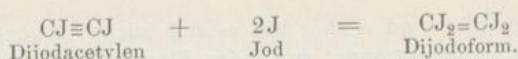
Propylchlorid	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	$46^\circ$	C.
Propylbromid	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$	$70^\circ$	"
Propyljodid	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{J}$	$102^\circ$	"
Isopropylchlorid	$\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$	$36^\circ$	"
Isopropylbromid	$\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$	$59^\circ$	"
Isopropyljodid	$\text{CH}_3\text{-CHJ-CH}_3$	$89^\circ$	"
N. Butyljodid	$\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$	$130^\circ$	"
Sec. "	"	$117,5^\circ$	"
Iso-	"	$120^\circ$	"
Tert. "	"	$99^\circ$	"
N. Amyljodid	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$	$152^\circ$	"
Iso-	"	$148^\circ$	"
N. Hexyljodid	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$	$180^\circ$	"
Sec. "	"	$167^\circ$	"
N. Heptyljodid	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{J}$	$203^\circ$	"
N. Oktyljodid	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{J}$	$225^\circ$	"
Cetyljodid, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J}$ ,		schmilzt bei $22^\circ$ .	

#### Halogenderivate der Olefine und Acetylene.

**Monochloräthylen, Vinylchlorid**,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , entsteht als Gas aus Aethylenchlorid und alkoholischer Kalilauge, das leicht zu einer bei  $-18^\circ$  siedenden Flüssigkeit verdichtbar ist.

**Monobromäthylen, Vinylbromid**,  $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ , entsteht ebenso aus Aethylenbromid und siedet bei  $+16^\circ$ .

**Tetrajäodäthylen, Dijodoform**,  $\text{CJ}_2=\text{CJ}_2$ , entsteht beim Behandeln von *Dijodacetylen* mit einer wässrigen Jodjodkaliumlösung. Besser löst man das Dijodacetylen in Schwefelkohlenstoff und fügt die berechnete Menge Jod, gelöst in Schwefelkohlenstoff, hinzu:



Der Schwefelkohlenstoff wird abdestilliert und das zurückbleibende Dijodoform aus siedendem Benzol, besser aus Toluol, umkrystallisiert.

Tetraiodäthylen bildet prismatische, gelb gefärbte Nadeln, welche bei 187° schmelzen. In Wasser unlöslich, lösen sie sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin. Am Lichte bräunt sich Dijodoform und nimmt einen eigentümlichen Geruch an. Konzentrierte Schwefelsäure greift es selbst in der Siedehitze nicht an. Alkoholische Kalilauge spaltet das Jod als Jodkalium ab, so dass man es in dieser Lösung titrimetrisch nach *Volhard* oder gewichtsanalytisch bestimmen kann. Es ist als Ersatz des Jodoforms empfohlen.

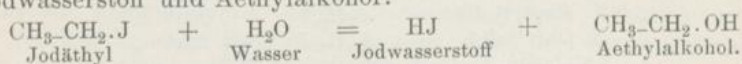
Vom Propylen,  $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$  leiten sich 3 Isomere ab:

1.  **$\alpha$ -Chlorpropylen**,  $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CHCl}$ , aus Propylidenchlorid,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl}_2$  und alkoholischer Kalilauge. Das Propylidenchlorid entsteht aus Phosphorpentachlorid und Propionaldehyd.
2.  **$\beta$ -Chlorpropylen**,  $\text{CH}_3\text{-CCl}=\text{CH}_2$ , aus Chloracetol,  $\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$  und alkoholischer Kalilauge. Das Chloracetol erhält man aus Phosphorpentachlorid und Aceton.
3.  **$\gamma$ -Chlorpropylen**, **Allylchlorid**,  $\text{CH}_2\text{Cl-CH}=\text{CH}_2$ , wird bei den *Akrylverbindungen* betrachtet werden.

**Dijodacetylen**,  $\text{CJ}\equiv\text{CJ}$ , entsteht bei der Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Acetylsilber oder auf Calciumcarbid. Es ist das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Dijodoforms.

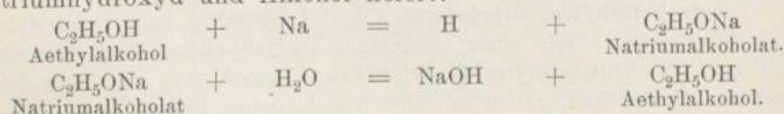
## C. Alkohole.

Wenn man Jodäthyl mit vielem Wasser kocht, so entsteht Jodwasserstoff und Aethylalkohol:



Dass in der Tat dem Alkohol diese, und nicht die zweite für  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  noch mögliche Strukturformel  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$  zukommt, folgt aus seinem Verhalten gegen Natrium und gegen Phosphortribromid.

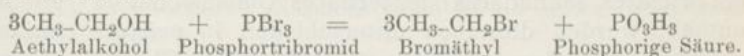
Ein Grammmolekül Alkohol entwickelt mit Natrium ein Grammatom Wasserstoff, selbst bei Ueberschuss von Natrium nie mehr, dabei entsteht Natriumalkoholat, welches mit Wasser Natriumhydroxyd und Alkohol liefert:





Das eine von den sechs Wasserstoffatomen des Alkohols verhält sich also wesentlich anders, als die fünf übrigen.

Mit Phosphortribromid tauscht der Alkohol Hydroxyl, OH, gegen Brom aus:



Diese Strukturformel des Alkohols  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{.OH}$  erklärt nicht nur die erwähnten Reaktionen, sondern sie gestattet auch, alle bekannten Reaktionen desselben zu erklären und neue voranzusehen.

Die Alkohole sind die Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffkette. Solche Alkohole, welche ein alkoholisches Hydroxyl enthalten, heissen *einatomige, einsäurige* oder *einwertige* Alkohole. Sind in einem Kohlenwasserstoff zwei oder mehr Atome Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt, so entstehen *zweiatomige* oder *mehratomige* Alkohole. Die Reste, mit denen in den Alkoholen die Hydroxylgruppen verbunden erscheinen, heissen *Alkoholradikale*. Die einwertigen Alkohole enthalten einatomige oder einwertige, die zwei- und mehrwertigen Alkohole zwei- oder mehrwertige Alkoholradikale.

Der Name Alkohol ist von dem Aethylalkohol auf die ganze Klasse von Stoffen übertragen. Er stammt aus dem Arabischen und bedeutet *das Feinste*. Beispielsweise sind von den Alkoholen:

<p>Einatomig:  <math>\text{CH}_3\text{.OH}</math> Methylalkohol,  Carbinol.  <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}</math> Aethylalkohol.  <math>\text{C}_3\text{H}_7\text{.OH}</math> Propylalkohole.  <math>\text{C}_4\text{H}_9\text{.OH}</math> Butylalkohole.</p>	<p>Vieratomig:  <math>\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_4</math> Erythrit.</p>
<p>Zweiatomig:  <math>\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2</math> Glykol.</p>	<p>Fünfatomig:  <math>\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5</math> Adonit, Arabit, Xylit.  <math>\text{C}_6\text{H}_9(\text{OH})_5</math> Rhamnit.</p>
<p>Dreiatomig:  <math>\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3</math> Glycerin.</p>	<p>Sechsatomig:  <math>\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6</math> Mannit, Dulcit, Sorbit.</p>
	<p>Siebenatomig:  Perseït  etc.</p>

Die Alkohole sind indifferente Stoffe. Sie vermögen den Wasserstoff des Hydroxyls gegen Kalium oder Natrium auszutauschen und bilden dabei Alkoholate. Ebenso sind sie im Stande, dieses Wasserstoffatom durch Säureradikale zu ersetzen und liefern dabei zusammengesetzte Aether oder Ester.

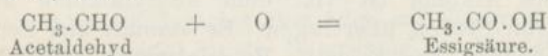
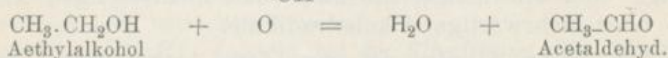
### 1. Einatomige Alkohole, Carbinole, $C_nH_{2n+1}OH$ .

Je nachdem, ob ein einatomiger Alkohol das Hydroxyl an ein primäres, sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom\*) gebunden enthält, werden dieselben unterschieden in *primäre* einatomige Alkohole mit der *primären Alkoholgruppe*  $-CH_2OH$ , *sekundäre* einatomige Alkohole mit der *sekundären Alkoholgruppe*  $\text{>}CH.OH$  und *tertiäre* einatomige Alkohole mit der *tertiären Alkoholgruppe*  $\text{>}C.OH$ . Diese drei Gruppen einatomiger Alkohole unterscheiden sich von einander durch ihr Verhalten bei der Oxydation.

Die primären Alkohole liefern bei der Oxydation zuerst *Aldehyde* und diese bei weiterer Oxydation *einbasische Fettsäuren*, *Monocarbonsäuren*, mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül, wie sie der primäre Alkohol besitzt. Bei diesem Vorgang wird die primäre Alkoholgruppe  $-CH_2.OH$  in die

*Aldehydgruppe*  $-C \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—H} \end{array}$ , und diese weiter in die

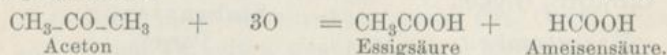
*Carboxylgruppe*  $-C \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—OH} \end{array}$  übergeführt.



Die sekundären Alkohole liefern bei der Oxydation *Ketone*. Die Ketone können nur unter Sprengung ihres Kohlenstoffkernes weiter oxydiert werden, die dabei entstehenden Säuren haben daher weniger Kohlenstoffatome im Molekül, als der Ausgangsalkohol. Bei der Ketonbildung wird die

sekundäre Alkoholgruppe  $\text{>}CH.OH$  in die

*Carbonylgruppe* oder *Ketongruppe*  $\text{>}C=O$  oxydiert.

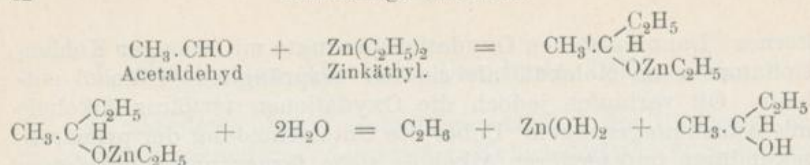


Die tertiären Alkohole besitzen in der tertiären Alkoholgruppe  $\text{>}C.OH$  nur *ein* Wasserstoffatom, es kann daher bei der Oxydation aus derselben nicht Wasser entstehen, vielmehr ist die Oxydation nur möglich durch Sprengung des Kohlenstoff-

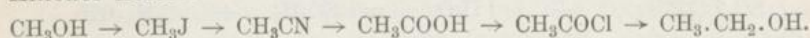
\*) Als *primäres Kohlenstoffatom* bezeichnet man ein solches, welches nur mit einem anderen Kohlenstoffatom in direkter Bindung steht. Ein *sekundäres Kohlenstoffatom* ist mit zwei, ein *tertiäres* mit drei anderen Kohlenstoffatomen direkt verkettet.



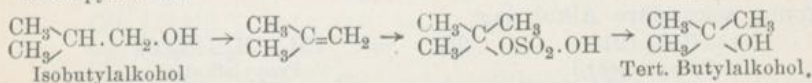
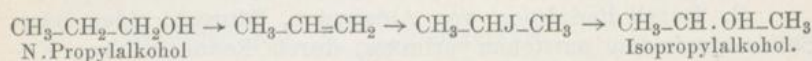




Die Ueberführung eines Alkohols in einen um ein Kohlenstoffatom reicheren Alkohol lässt sich ausführen, indem man den Alkohol in ein Jodalkyl verwandelt, dieses mit Cyankalium in das Cyanid überführt, daraus durch Verseifen die Carbonsäure darstellt, deren Chlorid bei der Reduktion den gesuchten Alkohol liefert:



Um einen primären Alkohol in einen sekundären oder tertiären zu verwandeln, stellt man daraus das Olefin her, addiert Jodwasserstoff oder Schwefelsäure, wobei das Jod bez. der Schwefelsäurerest an das den wenigsten Wasserstoff tragende Kohlenstoffatom tritt und verseift:



Eigenschaften. Die normalen einatomigen Alkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die höheren feste krystallinische Stoffe, die zum Teil nur noch im Vacuum unzersetzt destillierbar sind. Bei den Isomeren ist schon der tertiäre Butylalkohol fest. Die niedersten Glieder besitzen geistigen Geruch und Geschmack, dann folgen Glieder, welche fuselig riechen und schmecken, die höheren sind geschmack- und geruchlos. Die drei niedersten Glieder sind mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Bei den höheren Gliedern nimmt die Löslichkeit in Wasser mit wachsender Anzahl Kohlenstoffatome rasch ab. Die Siedepunkte steigen regelmässig bei gleichartiger Struktur mit Erhöhung des Molekulargewichts, und zwar um etwa 20° für die Differenz von CH<sub>2</sub>. Die primären Alkohole sieden höher als die isomeren sekundären, die sekundären höher als die tertiären; auch hier zeigt es sich, dass mit Anhäufung von Methylgruppen die Kochpunkte erniedrigt werden. Die spez. Gewichte der normalen Alkohole zeigen vom Aethylalkohol aufwärts ebenfalls ein regelmässiges Ansteigen.



## Einatomige Alkohole.

		Siede- punkt	Schmelz- punkt	Spez. Gew.
Methylalkohol . . . . .	H. CH <sub>2</sub> OH . . . . .	67 <sup>0</sup>	— 94 <sup>0</sup>	0,796 b. 20 <sup>0</sup>
Aethylalkohol . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	78,3 <sup>0</sup>	— 112 <sup>0</sup>	0,789 b. 20 <sup>0</sup>
Propylalkohole, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O . . . . .				
1. Normaler . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	97,4 <sup>0</sup>		0,804 b. 20 <sup>0</sup>
2. Iso . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH.OH.CH <sub>3</sub> . . . . .	82,7 <sup>0</sup>		0,789 b. 20 <sup>0</sup>
Butylalkohole, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O . . . . .				
1. Normal primärer . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	116,8 <sup>0</sup>		0,810 b. 20 <sup>0</sup>
2. Normal sekundärer . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH.OH.CH <sub>3</sub> . . . . .	99 <sup>0</sup>		
3. Iso . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> OH . . . . .	108,4 <sup>0</sup>		0,806 b. 20 <sup>0</sup>
4. Trimethylcarbinol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C.OH . . . . .	83 <sup>0</sup>	+ 25 <sup>0</sup>	0,786 b. 20 <sup>0</sup>
Amylalkohole, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O . . . . .				
1. Normal primärer . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	138 <sup>0</sup>		0,815 b. 20 <sup>0</sup>
2. Isobutylcarbinol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	131 <sup>0</sup>		0,810 b. 20 <sup>0</sup>
3. Sekundärbutylcarbinol . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ).CH <sub>2</sub> OH . . . . .	128 <sup>0</sup>		
4. Methylpropylcarbinol . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH.OH.CH <sub>3</sub> . . . . .	119 <sup>0</sup>		
5. Methylisopropylcarbinol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH.OH.CH <sub>3</sub> . . . . .	112,5 <sup>0</sup>		
6. Diäthylcarbinol . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CH.OH.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	117 <sup>0</sup>		
7. Dimethyläthylcarbinol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	102 <sup>0</sup>	— 12,5 <sup>0</sup>	0,814 b. 15 <sup>0</sup>
8. Tertiärbutylcarbinol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C.CH <sub>2</sub> OH . . . . .	112 <sup>0</sup>	+ 49 <sup>0</sup>	
n. Hexylalkohol . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	157 <sup>0</sup>		0,819 b. 23 <sup>0</sup>
Pinakolyalkohol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C.CH.OHCH <sub>3</sub> . . . . .	120 <sup>0</sup>	+ 4 <sup>0</sup>	
n. Heptylalkohol . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	175 <sup>0</sup>		0,83 b. 16 <sup>0</sup>
Pentamethyläthylalkohol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C.C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH . . . . .	131 <sup>0</sup>	+ 17 <sup>0</sup>	
n. Oktylalkohol . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	199 <sup>0</sup>		0,83 b. 16 <sup>0</sup>
Cetylalkohol (Aethal) . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	340 <sup>0</sup>	+ 49,5 <sup>0</sup>	
Cerylalkohol (Cerotin) . . . . .	C <sub>26</sub> H <sub>58</sub> OH . . . . .		79 <sup>0</sup>	
Melissyl- od. Myricylalkohol . . . . .	C <sub>30</sub> H <sub>61</sub> OH . . . . .		85 <sup>0</sup>	

Methylalkohol, Carbinol, Methanol, Holzgeist, CH<sub>3</sub>.OH.

Geschichtliches. Methylalkohol wurde 1661 von *Boyle* unter den Produkten der trocknen Destillation des Holzes aufgefunden. 1812 stellte *Taylor* seine Verschiedenheit vom Weingeist fest. *Dumas* und *Péligot* untersuchten ihn 1831 genau.

Methylalkohol wird im grossen durch trockne Destillation des Holzes aus eisernen Retorten gewonnen. Besser verfährt man so, dass man heisses Generatorgas, welches durch Ueberleiten von Luft über glühende Kohlen entsteht und wesentlich aus Stickstoff und Kohlenoxyd besteht, über das Holz streichen lässt. Die Produkte der trocknen Destillation sind Holzgas, Holzteer, Holzessig und Holzkohle. Im Holzessig ist der Holzgeist enthalten. Daher hat er auch den Namen. Um ihn zu gewinnen, bindet man die Essigsäure an Kalk und gewinnt den rohen Holzgeist durch fraktionierte Destillation. Der rohe Methylalkohol ist mit Aceton, Allylalkohol und Essigsäuremethylester

verunreinigt. Zur Reinigung verwandelt man ihn in den gut krystallisierenden Oxalsäureester, aus dem er durch Verseifen leicht wieder abgetrennt werden kann.

Eine andere Quelle für die Gewinnung von Methylalkohol bildet das *Wintergreenöl*, *Oleum Gaultheriae*, welches neben 10% eines Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{18}$  etwa 90% Salicylsäuremethyl-ester enthält.

Der Methylalkohol kann behufs Beseitigung von Wasser nicht mit Chlorcalcium behandelt werden, weil dieses mit Krystallmethylalkohol,  $CaCl_2 + 4CH_3OH$ , krystallisiert. Man trocknet ihn mit gebranntem Kalk oder mit geglühter Pottasche.

Methylalkohol ist eine leicht bewegliche, farblose, rein geistig riechende Flüssigkeit. Er ist leicht entzündlich und brennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme. Er siedet bei  $67^\circ$ , schmilzt bei  $-94^\circ$  und besitzt das spez. Gewicht 0,796 bei  $20^\circ$ . Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältnis.

Bei der Oxydation liefert er Formaldehyd, Ameisensäure und endlich Kohlensäure.

Roher Methylalkohol dient als Denaturierungsmittel für den Brantwein.

#### Aethylalkohol, Aethanol, Weingeist, $CH_3-CH_2.OH$ .

Molekulargewicht = 46,06.

Geschichtliches. Alkoholhaltige Getränke waren schon im Altertum in Gebrauch. Im 8. Jahrhundert scheinen Araber und Ägypter verdünnten Alkohol aus Wein destilliert zu haben. Stärkeren Alkohol wendete im 13. Jahrhundert *Raimundus Lullus* als Arzneimittel an. Die Entwässerung mittels Pottasche lehrte im 15. Jahrhundert *Basilius Valentinus*. Die Darstellung des absoluten Alkohols fanden 1796 *Lowitz* und gleichzeitig *Richter*. 1787 gab *Lavoisier* die qualitative Zusammensetzung des Weingeistes an, die quantitative wurde 1814 von *Saussure* ermittelt.

Vorkommen. Aethylalkohol findet sich in den jungen Früchten einiger *Heracleumarten* und verwandter Pflanzen, im ätherischen Rosenöl, in kleiner Menge auch im rohen Holzgeist, im Steinkohlenteer, im Tieröl, im Humus, im frischen Brot, im Harn der Diabetiker und im nicht pathologischen Harn nach reichlichem Genuss alkoholischer Getränke. In Spuren hat man ihn im Regenwasser nachgewiesen. Ester des Aethylalkohols kommen ebenfalls im Pflanzenreich vor.

Für die praktische Gewinnung des Alkohols und alkoholhaltiger Getränke kommt ausschliesslich die Gewinnung aus *Kohlehydraten* durch die alkoholische Gärung in Betracht. Nur wenige Kohlehydrate sind direkt gärungsfähig, z. B. Traubenzucker, Fruchtzucker; andere, wie Stärke und Rohrzucker müssen erst unter Wasseraufnahme in gärungsfähige Zucker übergeführt werden. Diese Hydrolyse der Kohlehydrate kann bewirkt werden



durch Säuren, oder durch sogenannte *Fermente*, eiweissahnliche Verbindungen, zu denen das *Invertin* und die *Diastase* zählen. So kann Stärke durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt werden.

Invertin wird von der *Hefe* produziert, es verwandelt rechtsdrehenden Rohrzucker in linksdrehenden *Invertzucker*, ein Gemisch gleicher Moleküle Traubenzucker und Fruchtzucker.

Diastase ist das Ferment des *Malzes*. Lässt man Gerste keimen, so hat man das sogenannte *Grünmalz*, während durch Trocknen und Darren des Grünmalzes das eigentliche Malz, *Darrmalz*, entsteht. Die Diastase führt Stärke in Malzzucker und Dextrin über.

Der Vorgang der *alkoholischen Gährung* ist wohl bereits bei Beginn des Sesshaftwerdens von Volksstämmen beobachtet worden. Die alkoholische Gährung des Traubensaftes war wenigstens schon in mythischer Vorzeit bekannt. Als Erfinder derselben werden *Noah* oder *Bacchus* genannt. Dass dabei Zucker verschwindet und dafür Alkohol und Kohlensäure auftreten, erkannte erst *Lavoisier*. Die in den Lehrbüchern gewöhnlich angegebene sog. Gahrungsgleichung  $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$  stellte *Gay-Lussac* auf.

Erst *Cagniard de Latour* erkannte (1835) die Hefe als lebenden pflanzlichen Organismus; etwa gleichzeitig wurde dieselbe Beobachtung von *Schwann* gemacht, der den Beweis führte, dass die Hefe die Ursache der Gährung ist. *Pasteur* hat dann die alkoholische Gährung weiter studiert. Er wies die Hefekeime in der Luft durch Filtration der letzteren durch Collodiumwolle nach, er zeigte, dass man die Hefe auch in eiweissfreier Nährlösung kultivieren kann und gelangte schliesslich zu dem Satze „*Keine Gährung ohne Organismen*“. Die Unrichtigkeit dieses Satzes hat kürzlich *Eduard Buchner* erwiesen und damit der chemischen Gahrungstheorie von *Liebig* zum endgiltigen Siege verholfen.

*Buchner* zerrieb frische Bierhefe mit scharfkantigem Quarzsand, bis Flüssigkeit auszutreten begann. Für sich allein ist die Hefe zu elastisch. Dann wurde der Masse etwas Wasser zugesetzt und dieselbe unter einem Druck von 500 Atmosphären ausgepresst. Mit Hilfe eines Gasmotors, einer Zerreibungsmaschine und einer hydraulischen Presse kann man so innerhalb 6 Stunden aus 1 kgr Hefe 500 cc Presssaft gewinnen. Bei diesen Operationen ist eine chemische Veränderung des Inhaltes der Hefezellen nicht zu befürchten.

Als Träger der Gahrwirkung erscheint eine gelöste Substanz, zweifelsohne ein Eiweisskörper, die *Zymase*, welche indessen bisher in reinem Zustande noch nicht isoliert wurde. *Zymase* ist kein „lebendes Protoplasma“, denn Chloroform beeinträchtigt die



Gahrwirkung des Presssaftes nicht. Die Zymase wird durch Alkoholzusatz in eine in Wasser unlösliche Modifikation ibergefuhrt. Erhitzt man den Presssaft, so scheiden sich bereits bei 40–50° Eiweissflocken ab und der Saft wird unwirksam. Der Presssaft ist wenig haltbar, eine im Eisschrank in halbgefullter Flasche aufbewahrte Probe war bereits nach funftagigem Stehen unwirksam.

Ziemlich haltbar ist dagegen der *getrocknete Hefepresssaft*. 500 cc frischer Saft werden im Vacuumdampfapparat von Soxhlet in einem grossen Glaskolben bei allmahlichem Zufliessen lassen und unter Zusatz von einigen Tropfen Olivenol an eine gut saugende Wasserstrahlpumpe angeschlossen, bei 20–25° rasch zur Syrupkonsistenz eingedickt, was kaum eine halbe Stunde dauert, sodann auf Glasplatten gestrichen und bei 35° im Vacuum oder im gewohnlichen Warmeschrank getrocknet. Nach etwa einem Tage wird das Produkt von den Glasplatten abgeschabt, gepulvert und uber Schwefelsaure im Vacuumexsikkator vollig getrocknet. 500 cc Presssaft liefern so circa 70 gr gelbliches Pulver, das an getrocknetes Huhnereiweiss erinnert und angenehm nach Hefe riecht. Mit Wasser ubergossen, geht es fast vollig in Losung, die sich ahnlich wie frischer Presssaft verhalt. Der Hefepresssaft vergahrt, wie die Hefe selbst, Rohr-, Malz-, Trauben- und Fruchtzucker, nicht jedoch Laktose und Mannit. Er bringt ferner Glykogen zur Gährung, was nach *Koch* und *Hosaeus* die Hefe nicht vermag.

Die Hefe ist also, indem sie die Zymase erzeugt, die ihrerseits die alkoholische Gährung hervorruft, die Ursache fur das Eintreten der letzteren. Allerdings ist sie nicht der einzige „Alkoholgahrungspilz“. Wir kennen auch Spaltpilze, welche Alkohol zu erzeugen imstande sind; so vermag der *Bacillus Fitzianus* Zopf aus Glycerin Aethylalkohol zu bilden. Der *Bacillus ethaceticus* vergahrt Glycerin, Mannit, Arabinose, Glycerinsaure wesentlich zu Aethylalkohol und Essigsaure. Aehnlich wirkt der *Bacillus pneumoniae* Friedlander auf zuckerhaltige Nahrlösungen.

Die Reihe der Alkohol bildenden Bakterien ist damit noch keineswegs erschopft, indessen haben die hierher gehorigen Prozesse praktische Verwertung bisher noch nicht gefunden. Ebenso liegen die Verhaltnisse bei einigen Homologen des Alkohols. Die Bildung von Norm.-Butylalkohol aus Glycerin unter dem Einfluss von *Bacillus butylicus* Fitz wurde von *Fitz* beobachtet und verdient aus historischen Grunden Beachtung. *Emmerling* hat kurzlich *Fitz*s Angaben in allem Wesentlichen bestatigt. Auch *Schimmelpilze* konnen unter abnormen Lebensbedingungen alkoholische Gährung hervorrufen. Die Schimmelpilzgahrung ist der Hefegährung durchaus analog, d. h. es werden neben dem Alkohol



auch Glycerin und Bernsteinsäure gebildet in demselben Verhältnisse, wie dieselben durchschnittlich bei der Hefegärung beobachtet werden. O. Emmerling hat dies jüngst für *Mucor racemosus* nachgewiesen.

Bei der alkoholischen Gärung, so wie sie sich in der Technik vollzieht, werden etwa 94% des angewandten Zuckers im Sinne der Gay-Lussacschen Gärungsgleichung verwendet. Etwa 6% des Zuckers liefern homologe Alkohole, sog. Fuselöle, Glycerin, Bernsteinsäure, teils werden sie zwecks Fortpflanzung der Hefe zur Bildung von Cellulose, Fett und Eiweiss verbraucht.

Alkohol entsteht auch bei der intramolekularen Atmung zuckerhaltiger lebender Pflanzen. Aus dem Aethylen des Steinkohlengases (in den Kokereien) würde man Alkohol gewinnen können, indem man es an Schwefelsäure addiert und die Aethylschwefelsäure verseift. Die Methode wird aber praktisch noch nicht ausgeübt.

Alkoholhaltige Getränke werden entweder aus zuckerhaltigen, oder aus stärkehaltigen Materialien, mit oder ohne nachfolgende Destillation, hergestellt.

1. Durch direkte Gärung zuckerhaltiger Pflanzensäfte bereitet man:

- |  |   |
|--|---|
| a) ohne nachherige Destillation aus:   | b) mit späterer Destillation aus:   |
| Trauben: Wein,<br>Aepfeln: Aepfelwein,<br>Johannisbeeren: Johannisbeerwein<br>u. s. w. | Trauben: Cognac, Franzbranntwein, Tresterbranntwein,<br>Melasse: Rum,<br>Kirschen: Kirschwasser (Baden),<br>Zwetschen: Sliwowitz (Böhmen)<br>u. a. m. |

2. Aus stärkemehlhaltigen Materialien, nach Verzuckerung der Stärke mit Malz, durch Gärung:

- |  |  |
|--|--|
| a) ohne spätere Destillation aus:            | b) mit nachheriger Destillation aus:   |
| Gerste: Bier,<br>Weizen: Weissbier (Berlin). | Gerste und Roggen, Weizen oder Hafer und Mais: Kornbranntwein verschiedener Art,<br>Reis: Arrac (Ostindien),<br>Kartoffeln: Kartoffelspiritus. |

#### Darstellung des Handelsalkohols.

Die Hauptmenge des im deutschen Handel befindlichen Alkoholes — Branntweines — wird aus Kartoffeln hergestellt. Der *Brennereiprozess* besteht wesentlich aus drei Operationen: 1. Die Ueberführung des Stärkemehls in gährungsfähigen Zucker mit Hilfe der *Diastase des Malzes* (*Maischprozess*). 2. Die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure durch die alko-

holische Gährung mit Hilfe der Hefe. 3. Die Gewinnung des entstandenen Alkohols durch Destillation.

Die Kartoffeln werden in dem *Dämpfer* (Fig. 12) mit Dampf von 2—3 Atmosphären auf 140—150° erhitzt und dann aus dem geöffneten Ventil des Dämpfers als Brei durch den Dampf

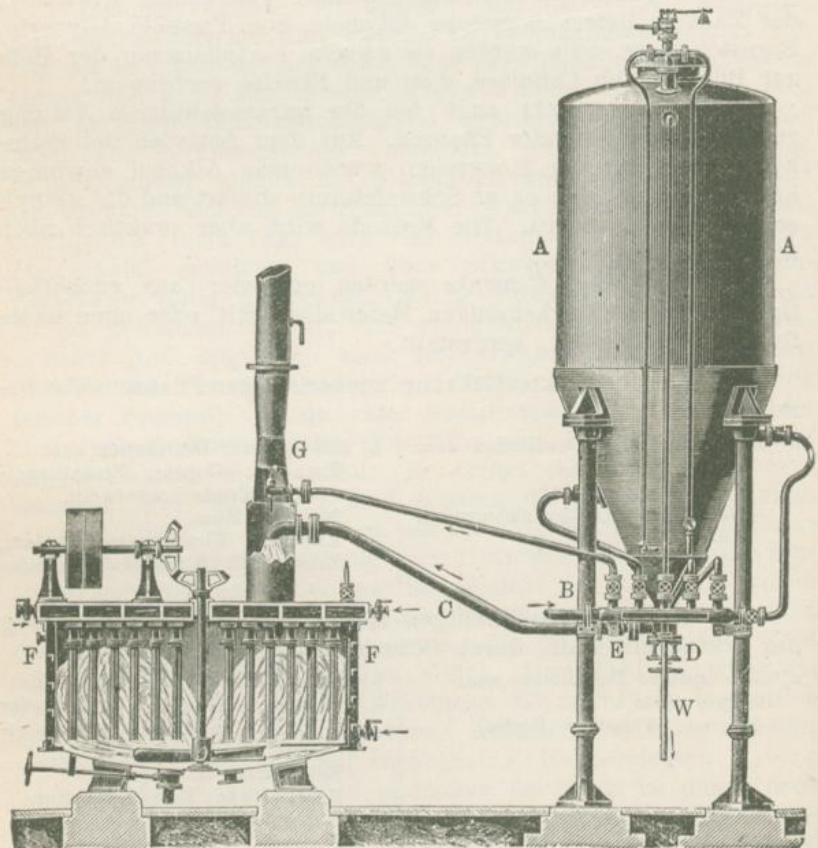


Fig. 12.

herausgedrückt. Der Kartoffelbrei gelangt in den *Maischapparat*, wird hier mit fein zerquetschtem, mit Wasser angeruhrtem *Malz* gemischt. Bei 57—60° wird die Verzuckerung der Stärke durch die Diastase des Malzes bewirkt. Dabei entsteht wesentlich Maltose. Statt der Verzuckerung mit Diastase kann auch mit





Säuren verzuckert werden, diese Methode ist aber für den vorliegenden Zweck weniger gebräuchlich. Das Verzuckerungsprodukt ist dabei wesentlich Traubenzucker und Dextrin. Die auf Gährtemperatur abgekühlte *Maische* bringt man dann in die *Gährbottiche*, in denen sie mit reinkultivierter *Hefe* vergohren wird. Die vergohrene Maische liefert bei der Destillation den *Rohspiritus*, während als Rückstand die *Schlempe* in der Destillierblase verbleibt. Moderne Einrichtungen, wie die in Fig. 13 dargestellte, liefern direkt einen etwa 96%igen, fast fuselfreien Branntwein. Der Rohspiritus wird zur Umwandlung in *Feinsprit* auf etwa 50% mit Wasser verdünnt, mit frisch geglühter Holzkohle behandelt und in besonderen Raffinerien — Spritfabriken —, in Kolonnenapparaten rektifiziert. Dabei resultiert ausser dem Feinsprit ein *Vorlauf*, der wesentlich aus Acetaldehyd besteht und etwas Acetal und Cotronaldehyd enthält, und ein *Nachlauf*, das *Phlegma* oder *Fuselöl*, welches sich aus Amylalkoholen mit etwas Propyl-, Norm.-Isobutyl- und tertiärem Butylalkohol zusammensetzt.

Statistisches. Im Jahre 1901/02 wurden im Deutschen Reich 4239000 hl reiner Alkohol produziert. Dazu wurden 34,5 Millionen Doppelzentner mehligte Stoffe (Kartoffeln, Getreide, Malz u. s. w.), 323000 Doppelzentner Melasse und 1,3 Millionen hl andere Materialien, wie Trester, Kernobst, Beerenfrüchte, Brauereiabfälle, Hefen, Wurzeln, Wein, Obstwein, Steinobst u. s. w. verarbeitet.

Der Feinsprit des Handels enthält 95—96% Alkohol und besitzt ein spez. Gewicht von 0,806—0,81. Aus dem Feinsprit wird der *absolute Alkohol* des Handels in folgender Weise gewonnen.

In einer mit Dampf heizbaren Destillierblase übergiesst man 1 T. frischen gebrannten Kalk in haselnussgrossen Stücken mit 3 T. Feinsprit, erwärmt einige Stunden auf 60—70°, lässt 12 Stunden einwirken und destilliert dann den Alkohol ab. Die ersten Anteile pflegen etwas wasserhaltig zu sein, sie werden deshalb gesondert aufgefangen. Bei der Destillation ist der Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu dem Destillat auszuschliessen. Der rückständige Kalk enthält noch reichliche Mengen Alkohol, den man in verdünntem Zustande gewinnen kann, indem man nach Zusatz von etwas Wasser nochmals destilliert.

Der absolute Alkohol des Handels enthält noch bis zu 1% Wasser. Will man ihn ganz wasserfrei erhalten, so löst man etwas in feine Scheiben geschnittenes oder zu Draht gepresstes Natrium in dem mit Kalk möglichst entwässerten Alkohol und destilliert ihn unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit.

Eigenschaften. Alkohol in gänzlich wasserfreiem Zustande ist eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, welche einen schwachen, eigenartigen Geruch besitzt, bei 78,3° unter



Atmosphärendruck siedet und das spez. Gewicht 0,789 bei 20° aufweist. Wasserhaltiger Alkohol riecht angenehm geistig. Kühlt man Alkohol mit flüssiger Luft ab, so wird er erst dickflüssig und erstarrt dann zu einer firnisartigen Masse, die bei -112° schmilzt. Er brennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme. Alkohol zieht aus der Luft energisch Feuchtigkeit an. Beim Mischen mit Wasser tritt Volumkontraktion ein; das Maximum derselben liegt nahe bei dem Verhältnis von 1 Mol. Alkohol und 3 Mol. Wasser, wenn man nämlich 53,94 Vol. Alkohol mit 49,83 Vol. Wasser mischt, so entstehen 100 Vol. verdünnter Alkohol.

Alkohol mischt sich mit Wasser, Aether, Chloroform, Glycerin und vielen ätherischen Oelen in jedem Verhältnis. Er löst viele Salze, die Aetzalkalien, Kohlenwasserstoffe, Campher, Harze, die Alkaloide, Farbstoffe und viele andere Stoffe. Die meisten Gase lösen sich in Alkohol leichter, als in Wasser; beispielsweise lösen 100 Vol. Alkohol 7 Vol. Wasserstoff, 25 Vol. Sauerstoff, 16 Vol. Stickstoff, 27 Vol. Stickoxyd, 320 Vol. Kohlendioxyd.

Mit Chlorealcium und vielen anderen Stoffen kann der Alkohol zusammenkrystallisieren und fungiert dann als *Krystallalkohol*. Wegen der Bildung von  $\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$  kann Alkohol nicht mittels Chlorealcium entwässert werden.

Den Nachweis von Wasser im Alkohol kann man mit wasserfreiem Kupfersulfat führen, welches von dem Wasser geläut wird. Wasserfreier Alkohol löst sich in wenig Benzol klar auf, bei mehr als 3% Wasser tritt Trübung ein. Calciumcarbid entwickelt mit wasserhaltigem Alkohol Acetylen, wasserfreier greift es in der Kälte nicht an.

Den Nachweis von Alkohol führt man in dem Destillat. Dieses gibt mit Chromsäure und Schwefelsäure Grünfärbung, indem der Alkohol zu Aldehyd oxydiert, die Chromsäure zu Chromisulfat reduziert wird. Alkohol liefert ferner die Jodoformreaktion. Eine Probe des Destillates wird mit Kalilauge alkalisch gemacht, auf 50–60° erwärmt und mit Jodjodkaliumlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach 12 Stunden prüft man den Bodensatz unter dem Mikroskop. Aldehyd, Aether, Essigäther, Aceton geben die gleiche Reaktion. Endlich lässt sich der Alkohol mit Hilfe der *Baumann-Schottenschen* Reaktion in *Aethylbenzoat* überführen.

Der Gehalt wässriger Alkohollösungen an Alkohol wurde früher entweder in Gewichtsprozenten als Grade nach *Richter*, oder in Volumprozenten als Grade nach *Tralles* angegeben, die man mittels besonderer Alkoholometer ermittelte. Jetzt wird in Deutschland im Handelsverkehr die Stärke des Branntweines aus dem spez. Gewicht bei 15° bestimmt und mit Hilfe amtlicher

Tabellen in Gewichtsprozenten ausgedrückt. Der Alkoholgehalt alkoholischer Getränke, wie Wein, Bier, wird ebenfalls aus dem spez. Gewicht des Destillates gefunden.

Bestimmung des Alkohols in Gewichts- und Volumprozenten aus dem spez. Gewicht bei 15,5° C. (Wasser von 15,5° C. = 1) nach O. Hehner.

Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.
0,9990	0,53	0,66	0,9913	5,06	6,32	0,9872	7,80	9,70
0,9980	1,06	1,34	2	5,12	6,40	1	7,87	9,78
0,9970	1,69	2,12	1	5,19	6,48	0	7,93	9,86
0,9960	2,28	2,86	0	5,25	6,55	0,9869	8,00	9,95
0,9950	2,83	3,55	0,9909	5,31	6,63	8	8,07	10,03
0,9949	2,89	3,62	8	5,37	6,71	7	8,14	10,12
8	2,94	3,69	7	5,44	6,78	6	8,21	10,21
7	3,00	3,76	6	5,50	6,86	5	8,29	10,30
6	3,06	3,83	5	5,56	6,94	4	8,36	10,38
5	3,12	3,90	4	5,62	7,01	3	8,43	10,47
4	3,18	3,98	3	5,69	7,09	2	8,50	10,56
3	3,24	4,05	2	5,75	7,17	1	8,57	10,65
2	3,29	4,12	1	5,81	7,25	0	8,64	10,73
1	3,35	4,20	0	5,87	7,32	0,9859	8,71	10,82
0	3,41	4,27	0,9899	5,94	7,40	8	8,79	10,91
0,9939	3,47	4,34	8	6,00	7,48	7	8,86	11,00
8	3,52	4,42	7	6,07	7,57	6	8,93	11,08
7	3,59	4,49	6	6,14	7,66	5	9,00	11,17
6	3,65	4,56	5	6,21	7,74	4	9,07	11,26
5	3,71	4,63	4	6,28	7,83	3	9,14	11,35
4	3,76	4,71	3	6,36	7,92	2	9,21	11,44
3	3,82	4,78	2	6,43	8,01	1	9,29	11,52
2	3,88	4,85	1	6,50	8,10	0	9,36	11,61
1	3,94	4,93	0	6,57	8,18	0,9849	9,43	11,70
0	4,00	5,00	0,9889	6,64	8,27	8	9,50	11,79
0,9929	4,06	5,08	8	6,71	8,36	7	9,57	11,87
8	4,12	5,16	7	6,78	8,45	6	9,64	11,96
7	4,19	5,24	6	6,86	8,54	5	9,71	12,05
6	4,25	5,32	5	6,93	8,63	4	9,79	12,13
5	4,31	5,39	4	7,00	8,72	3	9,86	12,22
4	4,37	5,47	3	7,07	8,80	2	9,93	12,31
3	4,44	5,55	2	7,13	8,88	1	10,00	12,40
2	4,50	5,63	1	7,20	8,96	0	10,08	12,49
1	4,56	5,71	0	7,27	9,04	0,9839	10,15	12,58
0	4,62	5,78	0,9879	7,33	9,13	8	10,23	12,68
0,9919	4,69	5,86	8	7,40	9,21	7	10,31	12,77
8	4,75	5,94	7	7,47	9,29	6	10,38	12,87
7	4,81	6,02	6	7,53	9,37	5	10,46	12,96
6	4,87	6,10	5	7,60	9,45	4	10,54	13,05
5	4,94	6,17	4	7,67	9,54	3	10,62	13,15
4	5,00	6,24	3	7,73	9,62	2	10,69	13,24



Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.
0,9831	10,77	13,34	0,9781	14,73	18,14	0,9470	36,00	42,95
0	10,85	13,43	0	14,82	18,25	60	36,56	43,56
0,9829	10,92	13,52	0,9779	14,90	18,36	50	37,11	44,18
8	11,00	13,62	8	15,00	18,48	40	37,67	44,79
7	11,08	13,71	7	15,08	18,58	30	38,22	45,41
6	11,15	13,81	6	15,17	18,68	20	38,78	46,02
5	11,23	13,90	5	15,25	18,78	10	39,30	46,59
4	11,31	13,99	4	15,33	18,88	00	39,80	47,13
3	11,38	14,09	3	15,42	18,98	0,9390	40,30	47,67
2	11,46	14,18	2	15,50	19,08	80	40,80	48,21
1	11,54	14,27	1	15,58	19,18	70	41,30	48,75
0	11,62	14,37	0	15,67	19,28	60	41,80	49,29
0,9819	11,69	14,46	0,9769	15,85	19,39	50	42,29	49,81
8	11,77	14,56	8	15,73	19,49	40	42,76	50,31
7	11,85	14,65	7	15,92	19,59	30	43,24	50,82
6	11,92	14,74	6	16,00	19,68	20	43,71	51,32
5	12,00	14,84	5	16,08	19,78	10	44,18	51,82
4	12,08	14,93	4	16,15	19,87	00	44,64	52,29
3	12,15	15,02	3	16,23	19,96	0,9290	45,09	52,77
2	12,23	15,12	2	16,31	20,06	80	45,55	53,24
1	12,31	15,21	1	16,38	20,15	70	46,00	53,72
0	12,38	15,30	0	16,46	20,24	60	46,46	54,19
0,9809	12,46	15,40	0,9750	17,25	21,19	50	46,91	54,66
8	12,54	15,49	40	18,08	22,18	40	47,36	55,13
7	12,62	15,58	30	18,85	23,10	30	47,82	55,60
6	12,69	15,68	20	19,67	24,08	20	48,27	56,07
5	12,77	15,77	10	20,50	25,07	10	48,73	56,54
4	12,85	15,86	00	21,31	26,04	00	49,16	56,98
3	12,92	15,96	0,9690	22,08	26,95	0,9190	49,64	57,45
2	13,00	16,05	80	22,85	27,86	80	50,09	57,92
1	13,08	16,15	70	23,62	28,77	70	50,52	58,36
0	13,15	16,24	60	24,38	29,67	60	50,96	58,80
0,9799	13,23	16,33	50	25,14	30,57	50	51,38	59,22
8	13,31	16,43	40	25,86	31,40	40	51,79	59,63
7	13,38	16,52	30	26,53	32,19	30	52,23	60,07
6	13,46	16,61	20	27,21	32,98	20	52,58	60,52
5	13,54	16,70	10	27,93	33,81	10	53,13	60,97
4	13,62	16,79	00	28,56	34,54	00	53,57	61,40
3	13,69	16,89	0,9590	29,20	35,28	0,9090	54,00	61,84
2	13,77	16,98	80	29,87	36,04	80	54,48	62,31
1	13,85	17,08	70	30,44	36,70	70	54,95	62,79
0	13,92	17,17	60	31,00	37,34	60	55,41	63,24
0,9789	14,00	17,26	50	31,62	38,04	50	55,86	63,69
8	14,09	17,37	40	32,25	38,75	40	56,32	64,14
7	14,18	17,48	30	32,87	39,47	30	56,77	64,58
6	14,27	17,59	20	33,47	40,14	20	57,21	65,01
5	14,36	17,70	10	34,05	40,79	10	57,63	65,41
4	14,45	17,81	00	34,52	41,32	00	58,05	65,81
3	14,55	17,92	0,9490	35,00	41,84	0,8990	58,50	66,25
2	14,64	18,03	80	35,50	42,40	80	58,95	66,69

Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.
<b>0,8970</b>	59,39	67,11	<b>0,8610</b>	74,68	81,00	<b>0,8250</b>	89,16	92,66
60	59,83	67,53	00	75,14	81,40	40	89,54	92,94
50	60,26	67,93	<b>0,8590</b>	75,59	81,80	30	89,92	93,23
40	60,67	68,33	80	76,04	82,19	20	90,29	93,49
30	61,08	68,72	70	76,46	82,54	10	90,64	93,75
20	61,50	69,11	60	76,88	82,90	00	91,00	94,00
10	61,92	69,50	50	77,29	83,25	<b>0,8190</b>	91,36	94,26
00	62,36	69,92	40	77,71	83,60	80	91,71	94,51
<b>0,8890</b>	62,82	70,35	30	78,12	83,94	70	92,07	94,76
80	63,26	70,77	20	78,52	84,27	60	92,44	95,03
70	63,70	71,17	10	78,92	84,60	50	92,81	95,29
60	64,13	71,58	00	79,32	84,93	40	93,18	95,55
50	64,57	71,98	<b>0,8490</b>	79,72	85,26	30	93,55	95,82
40	65,00	72,38	80	80,13	85,59	20	93,93	96,05
30	65,42	72,77	70	80,54	85,94	10	94,28	96,32
20	65,83	73,15	60	80,96	86,28	00	94,62	96,55
10	66,26	73,54	50	81,36	86,61	<b>0,8090</b>	94,97	96,78
00	66,70	73,93	40	81,76	86,93	80	95,32	97,02
<b>0,8790</b>	67,13	74,33	30	82,15	87,24	70	95,68	97,27
80	67,54	74,70	20	82,54	87,55	60	96,08	97,51
70	67,96	75,08	10	82,92	87,83	50	96,37	97,73
60	68,38	75,45	00	83,31	88,16	40	96,70	97,94
50	68,79	75,83	<b>0,8390</b>	83,69	88,46	30	97,07	98,16
40	69,21	76,20	80	84,08	88,76	20	97,37	98,37
30	69,63	76,57	70	84,48	89,08	10	97,70	98,59
20	70,04	76,94	60	84,88	89,39	00	98,03	98,80
10	70,44	77,29	50	85,27	89,70	<b>0,7990</b>	98,34	98,98
00	70,84	77,64	40	85,65	89,99	80	98,66	99,16
<b>0,8690</b>	71,25	78,00	30	86,04	90,29	70	98,96	99,35
80	71,67	78,36	20	86,42	90,58	60	99,29	99,55
70	72,09	78,73	10	86,81	90,88	50	99,61	99,75
60	72,52	79,12	00	87,19	91,17	40	99,94	99,86
50	72,96	79,50	<b>0,8290</b>	87,58	91,46	30	99,97	99,98
40	73,38	79,85	80	87,96	91,75	38	100,0	100,0
30	73,79	80,22	70	88,36	92,05			
20	74,23	80,60	60	88,76	92,36			

**Absoluter Alkohol, Alcohol absolutus** ist eine klare, farblose, flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit, welche mit schwach leuchtender Flamme verbrennt. Er riecht eigentümlich, schmeckt brennend und verändert Lakmuspapier nicht. Er siedet bei 78,5°, besitzt das spez. Gewicht 0,796—0,800 und enthält 99,6—98,8 Volum-, oder 99,3—98,0 Gewichtsprocente Alkohol.

Fuselhaltiger Alkohol besitzt einen fremdartigen Geruch und trübt sich beim Mischen mit Wasser. Wenn sich 10 cc des Stoffes nach Zusatz von 5 Tropfen Silbernitratlösung und darauf folgendem Erwärmen trüben oder färben, so könnten Aldehyd oder Ameisen-



säure als Verunreinigung zugegen sein. Eine bis auf 1 cc verdunstete Mischung aus 10 cc absolutem Alkohol und 0,2 cc Kalilauge soll nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure nicht nach Fuselöl riechen. 5 cc Schwefelsäure, in einem Probierrohr vorsichtig mit 5 cc Alkohol überschichtet, sollen auch bei längerem Stehen an der Berührungsfläche eine rosenrote Zone nicht bilden, eine Reaktion, die Runkelrübenspiritus liefert. Die rote Farbe einer Mischung von 10 cc absolutem Alkohol und 1 cc Kaliumpermanganatlösung soll nicht vor Ablauf von 20 Minuten in Gelb übergehen: Aldehyd, roher Methylalkohol. Absoluter Alkohol soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Ammoniak (Kupfer, Gerbstoff) gefärbt werden. Endlich sollen 5 cc absoluter Alkohol nach dem Verdunsten im Wasserbade einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

**Weingeist, Spiritus**, besitzt dieselben Eigenschaften, wie der absolute Alkohol, nur besitzt er das spez. Gewicht 0,830–0,834 bei 91,2–90 Volum-, oder 87,2–85,6 Gewichtsprozenten Alkohol. Er ist wie absoluter Alkohol zu prüfen. Man erhält ihn aus Feinsprit durch Zusatz von Wasser.

**Verdünnter Weingeist, Spiritus dilutus**, wird durch Mischen von 7 T. Weingeist mit 3 T. Wasser hergestellt. Es ist eine klare, farblose, von fremdartigem Geruch freie Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 0,892–0,896, mithin 69–68 Volum-, oder 61–60 Gewichtsprocente Alkohol besitzt. Er muss gegen Silbernitrat-, Baryumnitrat und Ammoniumoxalatlösung indifferent sein, darf also nicht mit Brunnenwasser hergestellt werden.

**45%iger Weingeist** wird durch Mischen gleicher Gewichtsmengen 90%igen Alkohols und Wasser hergestellt und besitzt das spez. Gewicht 0,93.

**Denaturierter Spiritus** wird erhalten, indem dem zu denaturierenden auf 100 Liter reinen Alkohol 2,5 Liter eines Gemisches aus 4 T. rohem Holzgeist und 1 T. Pyridinbasen zugesetzt werden. Obigem Denaturierungsgemisch können auch 4% Lavendel- und 6% Rosmarinöl noch zugesetzt werden. Zur Herstellung von Lacken oder von chemischen Präparaten (Chloroform, Alkaloide etc.) wird die Denaturierung durch Zusatz von  $\frac{1}{2}$ % Terpentinöl, oder von 0,025% Tieröl oder von 10% Aether, zur Darstellung von Essig durch Zusatz von Wasser und Essig bewirkt.

Zur Herstellung von Brauglasur ist die Denaturierung durch Zusatz von 20% einer Lösung von 1 T. Schellack in 2 T. Alkohol von 95% zulässig.

Die zur Denaturierung bestimmten Pyridinbasen sollen weingelbe Farbe besitzen, flüchtig sein, sich mit Wasser klar mischen und zu  $\frac{9}{10}$  unter 140° C. überdestillieren. Beim Schütteln von 20 cc dieser Pyridinbasen mit 20 cc Natronlauge von 1,4 spez. Gewicht sollen mindestens 18,5 cc der Basen

ungelöst bleiben. Beim Versetzen von 10 cc einer wässrigen Lösung der Pyridinbasen 1:100 mit 5 cc 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Chlorcadmiumlösung sollen nach wenigen Augenblicken deutliche krystallinische Ausscheidungen eintreten. 10 cc der wässrigen Pyridinbasenlösung 1:100 sollen mit 5 cc *Nesslerschem* Reagens einen weissen Niederschlag geben. 1 cc Pyridinbasen in 10 cc Wasser gelöst, soll zur Sättigung nicht weniger als 10 cc Normal-Schwefelsäure gebrauchen.

Als **Vinum, Wein**, bezeichnet das D. A. B. das durch Gärung aus dem Saft der Weintrauben hergestellte unverfälschte Getränk von guter Beschaffenheit. Die Untersuchung und Beurteilung des Weines richtet sich nach den jeweils geltenden allgemeinen gesetzlichen Bestimmungen und den dazu ergangenen Ausführungsverordnungen, unbeschadet der nachstehenden Forderungen.

Der Gehalt des Weines an Schwefelsäure darf in 100 cc Flüssigkeit nicht mehr betragen, als 0,2 gr Kaliumsulfat entspricht.

Xeres und andere Südweine, z. B. Madeira, Marsala, Gold-Malaga, Gelber Portwein, Trockenweine Ungarns, Syriens, Griechenlands, des Kaplandes und anderer Weinbaugebiete sollen in 100 cc mindestens 11, höchstens 16 gr Alkohol, sowie nicht mehr als 8 gr Extrakt einschliesslich des Zuckers enthalten.

An Stelle von Xeres darf zur Herstellung pharmazeutischer Zubereitungen einer der oben genannten Weine verwendet werden, wenn er auch in Farbe und Geschmack dem Xeres ähnlich ist.

Weine, mit Ausnahme des Campherweines, sind klar abzugeben.

**Weinbranntwein, Spiritus e Vino, Cognac**, ist nach dem D. A. B. ein durch Destillation aus Wein hergestelltes Getränk von guter Beschaffenheit, ist klar, gelb und riecht und schmeckt angenehm wenig. Der Alkoholgehalt soll 37—41 Gewichtsproz. betragen.

Bezüglich der Untersuchung und Beurteilung alkoholischer Getränke muss auf ausführlichere Werke verwiesen werden.

**Trichloräthylalkohol**,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , entsteht aus Urochloralsäure, die nach dem Genuss von Chloral im Harn auftritt. Er schmilzt bei 18<sup>0</sup> und siedet bei 151<sup>0</sup>.

**Propylalkohole, Propanole**,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ , sind in zwei Isomeren bekannt:

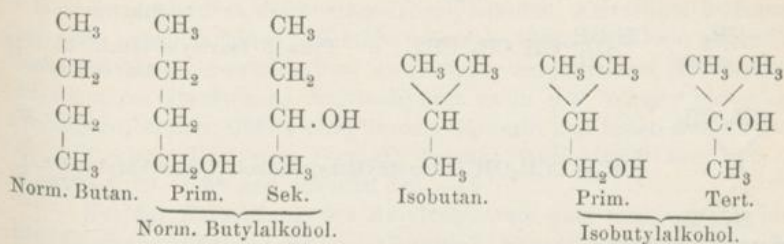
1. **Normalpropylalkohol**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , wird aus dem Fuselöl durch fraktionierte Destillation erhalten, siedet bei 97,2<sup>0</sup> und besitzt das spez. Gewicht 0,8044 bei 20<sup>0</sup>.

2. **Isopropylalkohol, sec. Propylalkohol, Dimethylcarbinol**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , entsteht durch Reduktion von Aceton oder aus dem normalen Propylalkohol, indem man diesen in Propylen überführt, daraus Isopropyljodid und endlich Isopropylalkohol darstellt. Er siedet bei 82,7<sup>0</sup> und besitzt bei 20<sup>0</sup> das spez. Gewicht 0,7887.

→ Esopral, cf. L. 719.  
→ Fokion, e. c.



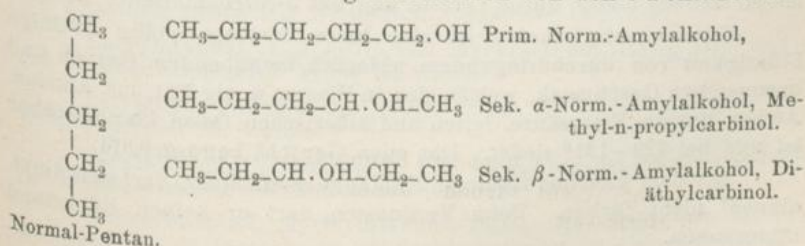
**Butylalkohole, Butanole,  $C_4H_9.OH$** , existieren in vier Isomeren. Vom Normalbutan leiten sich ein primärer und ein sekundärer, von Isobutan ein primärer und ein tertiärer Butylalkohol ab:

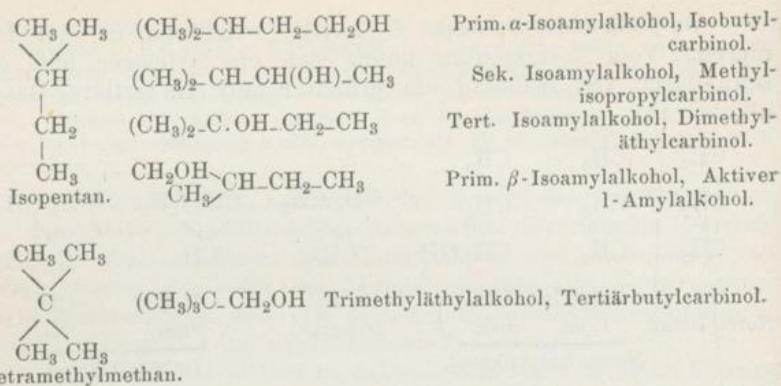


1. **Normalbutylalkohol**,  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$ , entsteht durch Schizomycetengährung aus Glycerin. Er siedet bei  $116,8^{\circ}$  und besitzt das spez. Gewicht 0,8099 bei  $20^{\circ}$ .
2. **Sek. Butylalkohol**,  $CH_3.CH_2.CH.OH.CH_3$ , entsteht durch Reduktion von Methyläthylketon. Er siedet bei  $108,4^{\circ}$ ; sein spez. Gewicht ist 0,802 bei  $20^{\circ}$ .
3. **Isobutylalkohol**,  $(CH_3)_2CH.CH_2OH$ , findet sich im Fuselöl, siedet bei  $99^{\circ}$  und besitzt das spez. Gewicht 0,827 bei  $20^{\circ}$ .
4. **Tertiärer Butylalkohol**,  $(CH_3)_3COH$ , wurde als erster tertiärer Alkohol aus Acetylchlorid und Zinkmethyl erhalten, schmilzt bei  $25^{\circ}$ , siedet bei  $83^{\circ}$  und besitzt das spez. Gewicht 0,7788 bei  $30^{\circ}$ .

**Anesin (Aneson)** soll eine gesättigte wässrige Lösung von *tertiärem Trichlorbutylalkohol*,  $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} OH \\ / \\ CCl_3 \end{array}$ , sein. In der Kälte reduziert es langsam ammoniakalische Silberlösung. Festes Aetzkali führt den Alkohol in Chlorkalium und *Oxyisobuttersäure*,  $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} OH \\ / \\ COOH \end{array}$ , über. Anesin ist als Anaestheticum empfohlen.

**Amylalkohole, Pentanole,  $C_5H_{11}OH$** . Die 8 möglichen Strukturisomeren sind sämtlich bekannt. Drei davon enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, können also in je 3 optisch Isomeren auftreten. Sie leiten sich folgendermassen von den 3 Pentanen ab:





1. **Norm.-Amylalkohol** entsteht aus Amylamin und salpetriger Säure. Er ist in Wasser fast unlöslich und siedet bei 137°.
2. **Methylnormalpropylcarbinol** entsteht durch Reduktion von Methylnormalpropylketon. *Penicillium glaucum* zerstört die rechtsdrehende Modifikation, so dass die linksdrehende übrig bleibt. Siedepunkt 118°.
3. **Diäthylcarbinol** wird durch Behandeln von Ameisensäureäthylester mit Zink und Jodäthyl erhalten und siedet bei 116°.
4. **Isobutylcarbinol** findet sich als Angelicasäure- und Crotonsäureester im römischen Chamillenöl und bildet den Hauptbestandteil des Gährungsamylalkohols. Siedepunkt 131°.
5. **Methylisopropylcarbinol**, aus Methylisopropylketon, siedet bei 112°.
6. **Dimethyläthylcarbinol**, siedet bei 102,5°. Siehe unten Amylenhydrat.
7. **Aktiver 1-Amylalkohol**, ist der aktive Bestandteil des Gährungsamylalkohols. Durch Erhitzen mit Aetznatron entsteht daraus die optisch inaktive Modifikation, die durch Spaltpilzgärung die rechtsdrehende Modifikation liefert.
8. **Tertiärbutylcarbinol** entsteht durch Reduktion des Chlorides der Trimethylelessigsäure mit Natriumamalgam. Er schmilzt bei 49° und siedet bei 112°.

**Amylalkohol, Alcohol amylicus**, besteht wesentlich aus  $\alpha$ -Isoamylalkohol (Isobutylcarbinol) und etwas 1-Amylalkohol. Die Alkohole lassen sich am besten durch Veresterung mit 3-Nitrophtalsäure trennen.

Gährungsamylalkohol ist eine klare, farblose, völlig flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem widerlich betäubendem Geruch und brennendem Geschmack, welche sich in Wasser wenig löst, mit Alkohol, Aether, Benzin, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen klar mischbar ist und bei 129–131° siedet. Das spez. Gewicht beträgt 0,814.

Mit dem gleichen Raunteil Kalilauge geschüttelt, darf sich Amylalkohol nicht färben. Beim Verdunsten darf er keinen Rückstand hinterlassen.

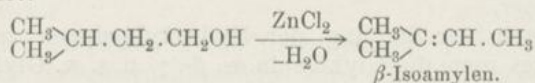


**Amylenhydrat, Dimethyläthylcarbinol**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$ .

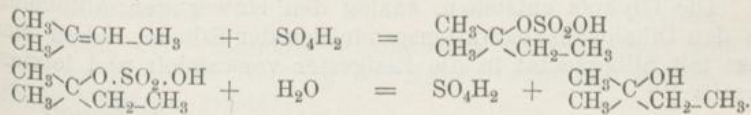
Molekulargewicht = 88,12.

Amylenhydrat, der tertiäre Isoamylalkohol, Amylenum hydratum, ist eine klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit von eigentümlichem ätherisch-gewürzhaften, an Campher erinnerndem Geruche und brennendem Geschmack. Amylenhydrat ist in 8 T. Wasser löslich, mit Weingeist, Aether, Chloroform, Benzin, Glycerin und fetten Oelen mischt es sich klar. Das spez. Gewicht beträgt 0,815–0,820 bei 15°. Es siedet bei 99–103° und schmilzt bei –12°.

Bei der Darstellung des Amylenhydrats geht man aus von dem Gährungsamylalkohol, der mit Chlorzink hauptsächlich  $\beta$ -Isoamylen, Pental, liefert:



Man schüttelt dieses bei –20° mit Schwefelsäure, die mit dem halben bis gleichen Volumen Wasser verdünnt ist und verseift die entstandene Amylschwefelsäure durch Kochen mit Wasser:



20 cc der wässrigen Lösung (1 = 20) sollen 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung innerhalb 10 Minuten nicht entfärben (Amylen). Die wässrige Lösung (1 = 20) soll auf ammoniakalische Silbernitratlösung bei 10 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade nicht reduzierend einwirken (Amylaldehyd).

**n-Hexylalkohol**,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , kommt als Essigsäure- und Buttersäureester im ätherischen Oel der Samen von *Heracleum giganteum* vor.

**n-Heptylalkohol, Oenanthalkohol**,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ , findet sich im Weinfuselöl und entsteht durch Reduktion des Oenanthols.

**n-Oktylalkohol**,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ , ist als Essigsäureester im ätherischen Oel von *Heracleum spondylium*, als Buttersäureester in dem ätherischen Oel von *Pastinaca sativa* und *Heracleum giganteum* enthalten.

**Laurylalkohol**,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$  und **Myrylalkohol**,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$ , finden sich als zusammengesetzte Aether im Walrat.

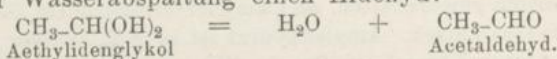
**Cetylalkol, Aethal**,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ , bildet als Palmitinsäureäther den Hauptbestandteil des Walrats.

**Cerylalkohol, Cerotin**,  $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$ , ist in Form des Cerotinsäureesters der Hauptbestandteil des chinesischen Waxes.

**Melissylalkohol, Myricylalkohol**,  $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$ , findet sich als Palmitinsäureester im Bienenwachs, als Cerotinsäureester im Carnaubawachs.

Zweiatomige Alkohole, Glykole,  $C_nH_{2n}(OH)_2$ .

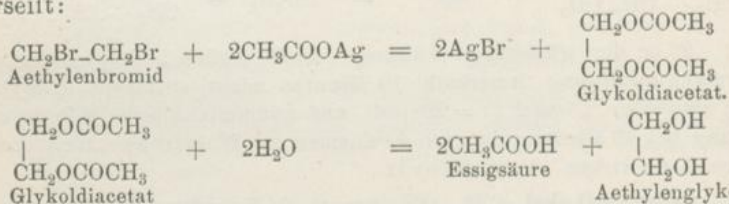
Die zweiatomigen Alkohole oder die Glykole enthalten zwei Hydroxylgruppen, welche an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen. Versucht man Glykole herzustellen, welche die beiden Hydroxyle an demselben Kohlenstoffatom enthalten, so erhält man unter Wasserabspaltung einen Aldehyd:



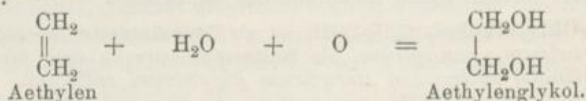
Daher ist auch ein Methylenglykol,  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ , nicht bekannt. Wohl aber kennt man Abkömmlinge der Aethylidenglykole, z. B. ihre Aether, die *Acetale*, wie *Methylal*,  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ , *Acetal*,  $\text{CH}_3\text{-CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ . Die Acetale entstehen durch Vereinigung von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Alkohol unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser.

Je nach der Stellung der Hydroxylgruppen zu einander unterscheidet man die Glykole in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - u. s. w. Glykole. Sind beide Hydroxyle als primäre Alkoholgruppen vorhanden, so ist das Glykol ein zweifach primäres, andernfalls ein primär-sekundäres, primär-tertiäres, zweifach sekundäres u. s. w.

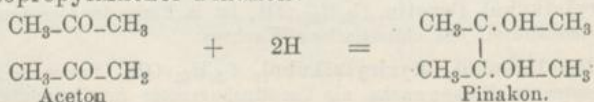
Die Glykole entstehen, analog den einwertigen Alkoholen, aus den Dihalogensubstitutionsprodukten der Ethane, indem man diese mit Silberacetat in die Essigester verwandelt und letztere verseift:



$\alpha$ -Glykole entstehen auch aus den Olefinen durch Einwirkung verdünnter Permanganatlösung oder von Wasserstoff-superoxyd:

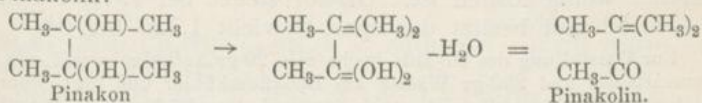


Man erhält sie ferner durch Reduktion von Ketonen in wässriger Lösung mit Natriumamalgam oder in verdünnt schwefelsaurer Lösung durch den elektrischen Strom. Aceton liefert so neben Isopropylalkohol Pinakon:





Die so entstehenden Glykole heissen *Pinakone*, von *πίναξ* = Tafel, wegen ihrer Krystallisationsfähigkeit. Pinakon erleidet bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine intramolekulare Umlagerung zu Pinakolin:



Die Glykole sind farblose, syrupdicke, süß schmeckende Flüssigkeiten, deren Siedepunkte und spez. Gewichte höher liegen, als bei den einatomigen Alkoholen mit gleicher Kohlenstoffanzahl.

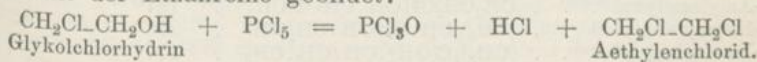
Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff liefern die Glykole

*Chlorhydrine*:

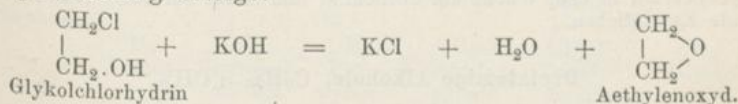


Analog entstehen durch Bromwasserstoff *Bromhydrine*.

Durch Phosphorpentachlorid wird auch das zweite Hydroxyl durch Chlor ersetzt und das entsprechende Dichlorsubstitutionsprodukt der Ethanreihe gebildet:



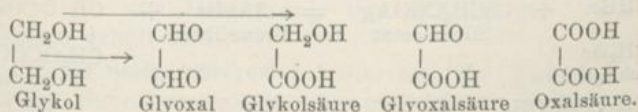
Von den einatomigen Alkoholen unterscheiden sich die Glykole durch die Neigung zur Anhydridbildung, welche unter Ringschliessung erfolgt:



Die Konstitution des Aethylenoxyds folgt aus seinem Verhalten gegen Phosphorpentachlorid:



Bei der Oxydation verhalten sich die Glykole ähnlich, wie die einatomigen Alkohole, beispielsweise liefert dabei das Aethylen-glykol:



Durch Natrium lassen sich die Hydroxylwasserstoffatome des Glykols successive ersetzen, so dass Mononatriumglykol,  $\text{CH}_2\text{ONa-CH}_2\text{OH}$ , bezüglich Dinatriumglykol,  $\text{CH}_2\text{ONa-CH}_2\text{ONa}$ , entstehen.

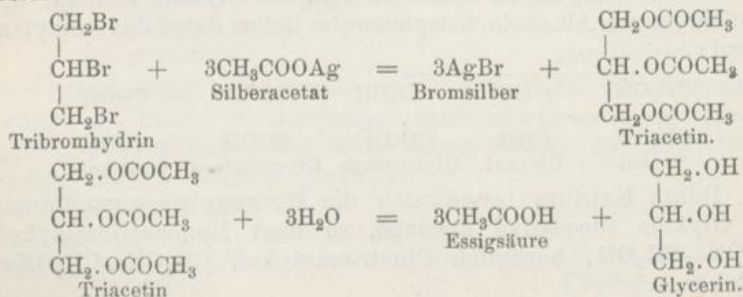
**Aethylenglykol**,  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , ist eine farblose, fast geruchlose, syrupdicke, süßlich und gleichzeitig alkoholisch schmeckende Flüssigkeit, welche in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis, in Aether wenig löslich ist. Glykol siedet bei  $197,5^\circ$ , schmilzt bei  $-11,5^\circ$  und besitzt das spez. Gewicht 1,125 bei  $0^\circ$ .

Zur Darstellung des Glykols kocht man 20 gr Aethylenbromid mit 15 gr Kaliumcarbonat und 250 gr Wasser am Rückflusskühler und fügt, wenn fast alles Aethylenbromid gelöst ist, noch neunmal die gleiche Portion Aethylenbromid und Kaliumcarbonat hinzu. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol und Aether von Bromkalium befreit, aus dem Filtrat Alkohol und Aether abdestilliert, der Rückstand aus dem Oelbad bis zur Trockne destilliert und das Destillat fraktioniert.

Homologe des Methylenglykols:		Siedepunkt:	Spez. Gew.:
Trimethylenglykol . . .	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . . .	$216^\circ$	1,065 bei $0^\circ$
$\alpha$ -Propylenglykol . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$188^\circ$	1,015 „ $0^\circ$
$\alpha$ -Butylenglykol . . .	$\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$192^\circ$	
$\beta$ -Butylenglykol . . .	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$207^\circ$	
$\beta$ - $\gamma$ -Butylenglykol . . .	$\text{CH}_3\text{CHOH} \cdot \text{CHOHCH}_3$ . . .	$184^\circ$	
Tetramethylenglykol . . .	$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$202-203^\circ$	
Isobutylenglykol . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$177^\circ$	
$\beta$ -Amylenglykol . . .	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH} \cdot \text{CHOHCH}_3$ . . .	$187^\circ$	
$\alpha$ -Isoamylenglykol . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$206^\circ$	
$\beta$ -Isoamylenglykol . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$ . . .	$177^\circ$	
Pentamethylenglykol . . .	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$260^\circ$	
Hexamethylenglykol . . .	$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$235-40^\circ$	
Coccerylglykol . . .	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}(\text{OH})_2$ , findet sich als Aether der Coccerinsäure, als <i>Coccerin</i> , in dem Wachs der Cochenille und bildet bei $101-104^\circ$ schmelzende Kryställchen.		

### Dreiatomige Alkohole, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$ .

Die dreiatomigen Alkohole oder Glycerine leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ab durch Ersatz von drei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehenden Wasserstoffatomen durch Hydroxyl. Man erhält dreiatomige Alkohole aus den Trihalogensubstitutionsprodukten der Ethane durch Behandeln mit Silberacetat und Verseifen der entstandenen Essigester:







Zusatz von Kalk — Kalkverseifung — oder Schwefelsäure — Schwefelsäureverseifung — mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Die dadurch abgeschiedenen Fettsäuren werden zur Kerzen- und Seifenfabrikation verwendet, die glycerinhaltige wässrige Lösung aber durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure von Kalk befreit — bei der Schwefelsäureverseifung durch Zusatz von Kalk entsäuert — und nach Abtrennung vom Calciumsulfat konzentriert.

3. Bei der fermentativen Fettspaltung werden die Fette bei gelinder Wärme und bei Gegenwart von verdünnter Schwefel- oder Essigsäure der Einwirkung des fettspaltenden Enzyms gemahlener Ricinussamen oder anderer Samen überlassen. Nach erfolgter Einwirkung wird durch Zusatz von mehr Schwefelsäure die Trennung der Mischung bewerkstelligt. Die abgeschärften Fettsäuren dienen zur Seifenfabrikation, das saure Glycerinwasser wird in ähnlicher Weise, wie bei der Wasserdampfspaltung, auf Rohglycerin verarbeitet.

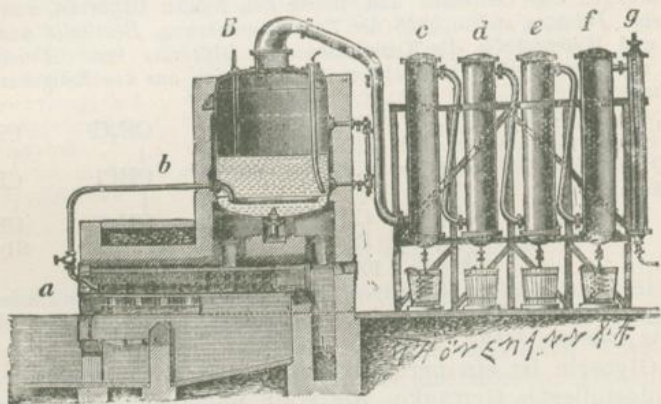


Fig. 14.

Das *Rohglycerin* ist je nach Herkunft und Konzentration eine mehr oder weniger dickflüssige, gelb bis braun gefärbte Lösung, die wechselnde Mengen anorganischer Salze, Fett, Fettsäuren usw. enthält. Aus dem Rohglycerin stellt man das raffinierte, destillierte oder krystallisierte Glycerin des Handels her.

1. **Raffiniertes Glycerin, Glycerinum depuratum**, wird erhalten, indem man die Hauptverunreinigungen durch geeignete Reagentien entfernt, z. B. Schwefelsäure durch Baryumcarbonat, Calcium durch Oxalsäure usw. Dann wird das Glycerin durch Knochenkohle entfärbt und zum Schluss konzentriert.



**2. Destilliertes Glycerin, Glycerinum purum.** Das auf das spez. Gewicht 1,15 konzentrierte Rohglycerin wird mit Wasserdampf behandelt, bis die flüchtigen Fettsäuren entfernt sind, dann wird es in dem in Fig. 14 dargestellten Apparat mit auf 175—180° erhitzten Wasserdämpfen destilliert und fraktioniert abgekühlt. Dadurch erhält man in den ersten Kühlern konzentriertes, in den folgenden verdünnteres Glycerin.

**3. Krystallisiertes Glycerin.** Möglichst wasserfreies destilliertes Glycerin wird in Blechgefäßen bei Temperaturen unter 0° mit Glycerinkristallen geimpft und dann der Ruhe überlassen. Es bildet dann allmählich durchsichtige, bei +17° schmelzende Krystalle.

Reines wasserfreies Glycerin ist ein dicker, farbloser Syrup, der bei 15° das spez. Gewicht 1,262 besitzt. Es siedet nicht ganz unzersetzt bei 290°; dabei werden Acrolein und Polyglycerine gebildet. Bei 12 mm siedet es unzersetzt bei 170°. Mit überhitztem Wasserdampf ist es ebenfalls destillierbar. Von seinem süßen Geschmack hat es den Namen. Glycerin ist sehr hygroskopisch. Das officinelle Glycerin ist ein wasserhaltiges destilliertes Glycerin.

Spez. Gewichte wässriger Glycerinlösungen nach Lenz bei 12—14°.

Proz. Glycerin	Spez. Gewicht	Proz. Glycerin	Spez. Gewicht
100	1,269	50	1,132
98	1,263	48	1,126
96	1,258	46	1,121
94	1,253	44	1,115
92	1,248	42	1,110
90	1,242	40	1,104
88	1,237	38	1,099
86	1,232	36	1,093
84	1,226	34	1,088
82	1,221	32	1,082
80	1,215	30	1,077
78	1,210	28	1,071
76	1,204	26	1,066
74	1,199	24	1,060
72	1,194	22	1,055
70	1,189	20	1,049
68	1,183	18	1,044
66	1,176	16	1,039
64	1,170	14	1,034
62	1,164	12	1,029
60	1,158	10	1,024
58	1,153	8	1,019
56	1,148	6	1,014
54	1,143	4	1,009
52	1,137	2	1,005

**Glycerin, Glycerinum**, ist eine klare, farb- und geruchlose, süsse, neutral reagierende, syrupartige Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist, nicht aber in Aether, Chloroform und fetten Oelen löslich ist. Das spez. Gewicht beträgt 1,225—1,235, entsprechend einem Gehalt von 14—10% Wasser.

Man prüft es mit Bettendorffschem Reagens auf Arsen, nach dem Verdünnen mit 5 T. Wasser mit Schwefelwasserstoff auf Metalle (Blei), mit Baryumnitrat auf Schwefelsäure, mit Ammoniumoxalat auf Calciumsalze, mit Chlorcalcium auf Oxalsäure und mit Silbernitrat auf Chloride. Werden 5 cc Glycerin in offener Schale bis zum Sieden erhitzt und angezündet, so sollen sie vollständig, bis auf einen dunklen Anflug, der bei stärkerem Erhitzen verschwindet, verbrennen. Zucker hinterlässt eine glänzende, schwer verbrennliche Kohle. Wird eine Mischung aus 1 gr Glycerin und 1 cc Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade auf 60° erwärmt und dann sofort mit 3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so soll innerhalb 5 Minuten weder eine Färbung noch eine braunschwarze Ausscheidung in dieser Mischung erfolgen (Traubenzucker, Acrolein). Erwärmt man 1 cc Glycerin mit 1 cc Natronlauge, so färbt es sich bei Gegenwart von Traubenzucker braun, entwickelt bei Gegenwart von Ammonsalzen Ammoniak und riecht bei nur raffiniertem Glycerin eigentümlich leimartig. 1 cc Glycerin soll, mit 1 cc verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt, einen unangenehmen, ranzigen Geruch nicht geben (Buttersäure).

$\alpha$ -Chlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , das bei 18 mm bei 139° siedet, und  $\alpha$ -Bromhydrin,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ , welches unter 10 mm Druck bei 180° siedet, entstehen aus Glycerin und Halogenwasserstoff.

$\beta$ -Chlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , entsteht aus Allylalkohol und unterchloriger Säure und siedet unter 18 mm Druck bei 146°.

$\alpha$ -Dichlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , bildet sich aus Glycerin und Halogenwasserstoff; es siedet bei 174°.

$\beta$ -Dichlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , entsteht aus Allylalkohol und Halogen und siedet bei 182—183°.

Epichlorhydrin,  $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , entsteht aus den beiden Chlorhydrinen und Alkalihydroxyd, siedet bei 117° und besitzt das spez. Gewicht 1,203 bei 0°.

#### Vieratomige Alkohole, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}(\text{OH})_4$ .

**Erythrit, Erythroglucin, Phycit**,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ , kommt im freiem Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris*, als *Erythrin*, Orsellinsäureerythritester in vielen Flechten und Algen, z. B. in *Roccellaarten*, vor. Er bildet farblose quadratische, süss schmeckende Krystalle, welche bei 126° schmelzen und bei 330° sieden.

Ein Pentaerythrit ist aus Formaldehyd und Acetaldehyd durch Kondensation mit Kalk erhalten. Ferner sind zwei *Hexylerythrite* durch Oxydation von Diallyl dargestellt.



### Fünfatomige Alkohole, $C_nH_{2n-3}(OH)_5$ .

Der einzige bekannte naturell vorkommende fünfwertige Alkohol ist der Adonit, die übrigen sind durch Reduktion der entsprechenden Aldopentosen mit Natriumamalgam erhalten.

**Adonit**,  $C_5H_7(OH)_5$ , schmilzt bei  $102^\circ$ . Er findet sich in *Adonis vernalis*. Künstlich entsteht er durch Reduktion von Ribose.

**l-Arabit**,  $C_5H_7(OH)_5$ , entsteht durch Reduktion der l-Arabinose.

**Xylit**,  $C_5H_7(OH)_5$ , wird durch Reduktion von Xylose erhalten.

**Rhamnit**,  $CH_3 \cdot C_5H_6(OH)_5$ , schmilzt bei  $121^\circ$  und entsteht durch Reduktion von Rhamnose.

### Sechsatomige Alkohole, Hexaoxyparaffine, Hexite, $C_nH_{2n-4}(OH)_6$ .

Die sechsatomigen Alkohole stehen insofern in der nächsten Beziehung zu den als Hexosen bezeichneten Zuckerarten, als diese die zugehörigen Keton- bezüglich Aldehydalkohole derselben sind. Sie nähern sich diesen Zuckern auch in ihren Eigenschaften. Sie besitzen süßen Geschmack, reduzieren aber *Fehling'sche* Lösung nicht und werden auch nicht durch Hefe vergohren. d-Mannit, d-Sorbit und Dulcitol kommen in der Natur vor und sind, nebst einigen anderen Hexiten, durch Reduktion der entsprechenden Glucosen erhalten. Die Formel dieser Hexite,

$CH_2OH \overset{\times}{-} (CHOH)_4 - CH_2OH$ , lässt mit ihren vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen 10 Isomere voraussehen.

**d-Mannit** findet sich im Pflanzenreich sehr verbreitet, z. B. in den Wurzeln bez. Knollen von *Aconitum Napellus*, *Apium graveolens*, *Daucus Carota*, *Triticum repens*, *Polypodium vulgare*, in der Wurzelrinde von *Punica granatum*, in den Kaffeebohnen, besonders aber in dem Saft der *Mannaesche*. Die *Manna canelata* enthält 40—60% Mannit. Behufs Darstellung des Mannits kocht man die Manna mit Alkohol aus, filtriert siedend heiss und krystallisiert die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle unter Anwendung von Tierkohle aus Alkohol um. Mannit krystallisiert aus Alkohol in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in grossen Prismen. Er schmilzt bei  $166^\circ$ , schmeckt stark süss und seine Lösung ist optisch inaktiv oder schwach linksdrehend, wird aber auf Zusatz von Borax stark rechtsdrehend. Er entsteht bei der schleimigen Gärung des Rohrzuckers und wird künstlich erhalten durch Reduktion von d-Mannose sowie von Fruchtzucker oder d-Fruktose mit Natriumamalgam.

**l-Mannit** entsteht aus l-Mannose und Natriumamalgam, schmilzt bei  $163-164^\circ$  und dreht in boraxhaltiger Lösung links.

(d + l)-**Mannit** wird aus inaktiver Mannose erhalten, ist in boraxhaltiger Lösung inaktiv und schmilzt bei 168°. Er ist identisch mit dem aus  $\alpha$ -Acrose erhaltenen  $\alpha$ -*Acrit*;

d- und l-**Idit** sind farblose Syrupe, erhalten aus d- und l-Idose.

d-**Sorbit**  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  findet sich in den Vogelbeeren, den Früchten von *Sorbus aucuparia* und entsteht durch Reduktion der d-Gulose sowie neben Mannit bei der Reduktion der d-Fruktose.

l-**Sorbit** wird durch Reduktion der l-Gulose erhalten.

**Dulcit, Melampyrit**,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ , krystallisiert in monoklinen Prismen, die bei 188° schmelzen. Er kommt vor in *Melampyrum*-, *Scrophularia*-, *Rhinanthus*-, *Evonymus*-Arten und besonders in der *Dulcitmanna*. Künstlich entsteht er bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker und auf d-Galaktose.

d-**Talit** entsteht aus d-Talose. Auch [d+l]-**Talit** ist bekannt.

**Rhamnohexit**,  $\text{CH}_2(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH}$ , schmilzt bei 173° und ist aus Rhamnohexose dargestellt.

#### Sieben- und mehrwertige Alkohole.

**Perseit, d-Mannoheptit**,  $\text{C}_7\text{H}_9(\text{OH})_7$ , kommt in *Laurus persea* vor. Er kann, ebenso wie l- und [d+l]-**Mannoheptit**, aus der entsprechenden Mannoheptose durch Reduktion erhalten werden.

$\alpha$ -**Glucoheptit**, Schmelzpunkt 128°, ist aus  $\alpha$ -Glucoheptose;  $\alpha$ -Galaheptit, Schmelzpunkt 183°, aus  $\alpha$ -Galaheptose erhalten worden.

**Volemit**,  $\text{C}_7\text{H}_9(\text{OH})_7$ , findet sich in dem Hutzpilz *Lactarius volemus* und schmilzt bei 149—151°.

$\alpha$ -**Glucococit**,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_6\text{CH}_2\text{OH}$ , schmilzt bei 141° und ist aus  $\alpha$ -Glucococitose erhalten.

d-**Mannococit**, schmilzt bei 258°, entsteht aus Mannococitose und ist in Wasser schwer löslich.

**Glucononit**,  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_9$ , aus Glucononose, schmilzt bei 194°.

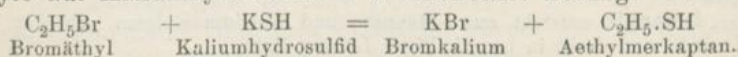
### D. Mercaptane, Thioalkohole.

Ersetzt man in den Alkoholen den Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Schwefel, so gelangt man zu den Thioalkoholen oder Mercaptanen:

$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$   
Aethylalkohol

$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$   
Aethylmercaptan.

Mercaptane entstehen: 1. Durch Einwirkung der Halogenalkyle auf Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung:



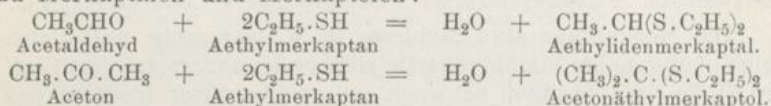




Alkohol und 22 gr Bromäthyl in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Durch Mineralsäuren zerfallen die alkylthioschwefelsauren Salze in Merkaptan und Alkalibisulfat:



Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Merkaptane zu Merkaptalen und Merkaptolen:



Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gehen die Merkaptale und Merkaptole in Sulfone über, von denen Sulfonal, Trional und Tetronal unser Interesse beanspruchen.

Spuren von Merkaptanen entstehen beim Kochen von Gemüsen, wie Kohl, Teltower Rübchen, Spargel, mit Wasser und finden sich nach dem Genuss dieser Stoffe im Harn.

**Methylmerkaptan**,  $\text{CH}_3\cdot\text{SH}$ , entsteht bei der Fäulnis von Leim und Eiweiss und findet sich daher in geringer Menge in den Darmgasen und Exkrementen, nach Spargelgenuss auch im Harn. Es siedet bei  $+6^\circ$ .

**Aethylmerkaptan**,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$ , wurde 1834 von *Zeise* dargestellt, siedet bei  $36^\circ$  und hat das spez. Gewicht 0,829 bei  $20^\circ$ .

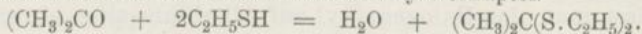
**n-Butylmerkaptan**,  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SH}$ , siedet bei  $98^\circ$  und findet sich in dem Analdrüsensekret des Stinkdachs, Mydäus Morchei Huet.

### Sulfonal, Diäthylsulfondimethylmethan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

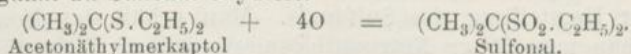
Molekulargewicht = 228,28.

Geschichtliches. Sulfonal ist von *Baumann* entdeckt. In den Arzneischatz führte es 1888 *Kast* ein. Trional und Tetronal wirken ähnlich wie Sulfonal, während *Acetondimethylsulfon*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ , welches keine Aethylgruppe enthält, nicht mehr hypnotisch wirkt.

Darstellung. 1. 2 T. Aethylmerkaptan und 1 T. Aceton werden gemischt und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Alsbald scheidet sich Wasser ab und es entsteht Acetonäthylmerkaptol.

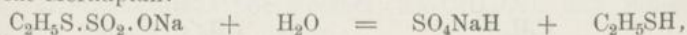


Das Acetonäthylmerkaptol wird mittels Scheidetrichters von der Salzsäure abgetrennt, mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen und schliesslich in verdünnt essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu Sulfonal oxydiert:



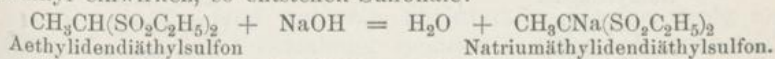


2. 26 T. äthylthioschwefelsaures Natrium, 5 T. Aceton und 50 T. alkoholischer Salzsäure lässt man in einem geschlossenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme stehen, scheidet dann das Merkaptol mit Wasser ab und oxydiert es mit Permanganat zu Sulfonal. Durch Einwirkung der Säure auf das *Buntesche Salz* entsteht Merkaptan:



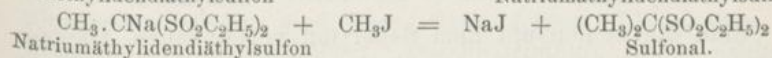
welches dann wie in 1. weiter reagiert.

3. Sulfonal entsteht ferner aus *Aethylidendiäthylsulfon*,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , welches durch Oxydation von Aethylidenmerkaptal erhalten wird. In den Sulfonen der Merkaptale ist der Wasserstoff der CH-Gruppe durch Alkalimetall ersetzbar. Lässt man auf diese Metallderivate Jodalkyl einwirken, so entstehen Sulfonale:



Aethylidendiäthylsulfon

Natriumäthylidendiäthylsulfon.



Natriumäthylidendiäthylsulfon

Sulfonal.

**Sulfonal, Sulfonalum**, bildet farb-, geruch- und geschmacklose prismatische Krystalle, welche bei 125–126° schmelzen. Sulfonal löst sich in 500 T. kaltem, in 15 T. siedendem Wasser, in 65 T. kaltem, in 2 T. siedendem Weingeist, sowie in 135 T. Aether. Die Lösungen reagieren neutral. Erhitzt man 0,1 gr Sulfonal mit gepulverter Holzkohle im Probierröhr, so tritt Reduktion ein und infolgedessen tritt der charakteristische Merkaptangeruch auf.

Beim Lösen von Sulfonal in siedendem Wasser (1 = 50) soll sich irgend ein Geruch nicht entwickeln (Merkaptol). Diese wässrige Lösung soll, nach dem Erkalten filtriert, weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung verändert werden, also weder Sulfate noch Chloride enthalten. 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung soll durch 10 cc dieser Lösung (1 = 50) nicht sofort entfärbt werden (Merkaptol). 0,1 gr Sulfonal soll nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

**Trional, Trionalum, Methylsulfonalum**,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , wird aus Methyläthylketon wie Sulfonal dargestellt. Man erhält es in farblosen, glänzenden geruchlosen Krystalltafeln, die bei 76° schmelzen und sich in 320 T. kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Die wässrige Lösung schmeckt bitter und reagiert neutral.

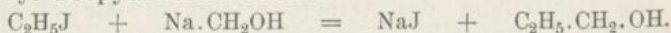
**Tetronal, Tetronalum**,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , aus Diäthylketon wie Sulfonal dargestellt, bildet farblose, glänzende, geruchlose Krystalltafeln und Blätter, die bei 85° schmelzen und sich in 450 T. kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol und ziemlich leicht in Aether lösen. Die wässrige Lösung ist geschmacklos und reagiert neutral.

Trional und Tetronal werden wie Sulfonal geprüft.

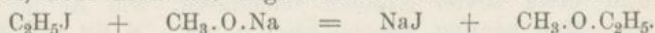




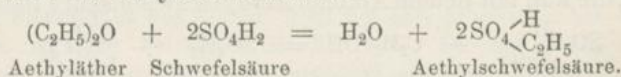
Die Konstitution der Aether folgt besonders aus der zweiten Bildungsweise, die zugleich beweisend dafür ist, dass in den Natriumalkoholaten das Natrium für Hydroxylwasserstoff eingetreten ist. Wäre dies nicht der Fall, sondern träte das Natrium für Wasserstoff an Kohlenstoff ein, so besäße beispielsweise das Natriummethylat die Formel  $\text{Na-CH}_2\text{.OH}$  und müsste mit Jodäthyl Propylalkohol liefern:



Tatsächlich entsteht aber bei der Reaktion Methyläthyläther, der zwar dieselbe empirische Formel hat, wie der Propylalkohol, aber nicht die Eigenschaften des Alkohols aufweist:



Die Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser wenig lösliche, in chemischer Beziehung ziemlich indifferente Stoffe. Die niedrigsten Glieder sind Gase, dann folgen Flüssigkeiten, die höchsten sind feste Körper. Die Siedepunkte liegen niedriger als die der entsprechenden Alkohole. Mit konzentrierter Schwefelsäure liefern sie Alkylschwefelsäuren:



**Methyläther**,  $\text{CH}_3\text{.O.CH}_3$ , ein farbloses Gas, verdichtet sich gegen  $-23^\circ$  zu einer Flüssigkeit.

**Methyläthyläther**,  $\text{CH}_3\text{.O.C}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $+11^\circ \text{C.}$  und ist als Anaestheticum empfohlen.

**Aethyläther**,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{.O.C}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $35^\circ$ .

**n-Propylmethyläther**,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{.O.CH}_3$ , siedet bei  $37^\circ$ .

**n-Propyläther**,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{.O.C}_3\text{H}_7$ , siedet bei  $86^\circ$ .

**Isopropyläther**,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{.O.C}_3\text{H}_7$ , siedet bei  $61^\circ$ .

**n-Butyläther**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{.O.(CH}_2)_3\text{.CH}_3$ , siedet bei  $140-141^\circ$ .

**Isobutyläther**,  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{.O.(CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2$ , siedet bei  $122^\circ$ .

**Isoamyläther**,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.O.C}_5\text{H}_{11}$ , siedet bei  $176^\circ$ .

**Cetyläther**,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{.O.C}_{16}\text{H}_{33}$ , siedet gegen  $300^\circ$  und schmilzt bei  $55^\circ$ .

### Aethyläther, Aether, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.O.C}_2\text{H}_5$ .

Molekulargewicht = 74,1.

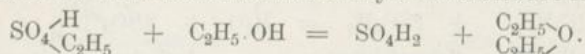
Geschichtliches. Aether wurde 1540 von *Valerius Cordus* durch Destillation von Alkohol und Schwefelsäure entdeckt. Die Methode geriet jedoch in Vergessenheit und wurde 1730 von *Frobenius* von Neuem aufgefunden. Man hielt anfänglich den Aether für ein Schwefelsäurederivat und nannte ihn daher *Schwefeläther*, *Aether sulfuricus*. 1800 zeigte *Valentin Rose*, dass der Aether keinen Schwefel enthält. 1850 lehrte *Williamson* die Darstellung des Aethers aus Jodäthyl und Natriumalkoholat und bewies damit

die Richtigkeit des 1842 von *Gerhardt* aufgestellten Satzes, dass das Aethermolekül doppelt soviel Kohlenstoffatome enthalte, wie der Alkohol, was bis dahin bezweifelt worden war, weil der Siedepunkt des Aethers erheblich niedriger liegt, als der des Alkohols. *Williamson* klärte auch die Bildung des Aethers aus Schwefelsäure und Alkohol auf. Die anästhetisierende Wirkung der Aetherdämpfe beim Einatmen beobachtete 1842 *Charles Jackson* in Boston. Seit 1846 wird er nach *Mortons* Vorgang zu Narkosen bei chirurgischen Eingriffen verwendet.

Die Darstellung des Aethers erfolgt in der chemischen Grosstechnik. Ein Gemisch von 9 T. Schwefelsäure und 5 T. Alkohol von 96<sup>o</sup>/<sub>10</sub> wird auf 140—145<sup>o</sup> erhitzt. Man lässt dann Alkohol zufließen, derart, dass das Sieden nicht unterbrochen wird und etwa soviel Alkohol nachfließt, wie Aether überdestilliert. Man benutzt also die oben unter 1, S. 92 angegebene Bildungsweise. Aus Alkohol und Schwefelsäure entsteht, wenn auch nie vollständig, Aethylschwefelsäure:

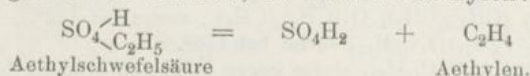


Die heisse Aethylschwefelsäure reagiert mit dem zufließenden Alkohol unter Bildung von Aether und Rückbildung von Schwefelsäure, die nun mit neuem Alkohol Aethylschwefelsäure liefern kann:



Wenn es trotzdem praktisch nicht gelingt, mit einer gegebenen Menge Schwefelsäure eine beliebige Menge Alkohol in Aether zu verwandeln, so liegt das daran, dass bei dem Prozesse der Aetherbildung Wasser entsteht, das nur zum Teil überdestilliert, zum Teil aber sich der Schwefelsäure beimischt. Da Wasser die Aethylschwefelsäure verseift, werden die Chancen für die Neubildung der Aethylschwefelsäure immer kleiner, je weiter die Aetherbildung, und damit die Verdünnung der Schwefelsäure vorschreitet.

Mangelt es an Alkohol, so entsteht Aethylen:



Das Aethylen polymerisiert im status nascens zum Teil in festes *Aetherin* und flüssiges *Aetherol*. Daneben entstehen Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd, Schwefligsäureäthylester und Schwefelsäureäthylester. Ein Gemisch dieser Stoffe ist das bei der Rektifikation des Aethers abfallende *schwere Weinöl*.

Das Destillat besteht aus zwei Schichten. Der von der unteren wässrigen Schicht abgehobene Aether ist mit Wasser, Alkohol, schwefliger Säure und den anderen oben genannten Stoffen verunreinigt. Man lässt ihn mehrere Tage mit gebranntem Kalk stehen, der das Wasser, die schweflige Säure und den



grössten Teil des Alkohols bindet. Dann unterwirft man den Aether der fraktionierten Destillation aus Kolonnenapparaten, die ähnlich den bei der Alkoholrektifikation gebrauchten gebaut sind.

Beim Arbeiten im Kleinen muss der Aether zur Entfernung des Alkohols wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgeschüttelt werden. Dann trocknet man ihn mit geschmolzenem Chlorcalcium und rektifiziert ihn.

In ganz wasserfreiem Zustande erhält man den Aether, wenn man Natrium in Drahtform in ihn hineinpresst und nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit destilliert. Auf diese Weise wird der *Narkoseäther* hergestellt.

**Aether** ist eine klare, farblose, leicht bewegliche, eigentümlich riechende und schmeckende, leicht flüchtige Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis mit Weingeist und fetten Oelen mischbar ist. In Wasser ist Aether wenig löslich. 1 Vol. Aether löst sich bei 25° in 11,1 Vol. Wasser. Umgekehrt vermag der Aether bei 12° zwei Volumprocente Wasser zu lösen.

Der Siedepunkt des Aethers liegt bei 35°, er schmilzt bei -113°. Sein spez. Gewicht beträgt 0,720 bei 15°. Da die *Dämpfe des Aethers sehr brennbar* sind und *mit Luft ein explosibles Gemisch* geben, muss man mit Aether *vorsichtig* umgehen. Aether brennt mit leuchtender Flamme. Beim Verdunsten von Aether entsteht starke Abkühlung. Ein Kolben, in dem sich Aether befindet, bedeckt sich aussen mit einer Schicht Eis, wenn man durch Einleiten eines kräftigen Luftstromes das Verdunsten des Aethers befördert.

Hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers auf Filtrierpapier ein Geruch, so kann dies von der Anwendung fuselhaltigen Alkohols herühren. Lässt man 5 cc Aether in einer Glasschale bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so verbleibt ein feuchter Beschlag, der blaues Lakmuspapier nicht röten soll — neutrale Reaktion des Aethers. In erbsengrosse Stücke gestossenes Kaliumhydroxyd soll sich, wenn es nach dem Zerkleinern in einer verschlossenen Flasche sogleich mit Aether übergossen, und die Mischung vor Licht geschützt wird, innerhalb einer halben Stunde nicht gelblich färben. 10 cc Aether sollen, mit 1 cc Kaliumjodidlösung in einem völlig gefüllten, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt und vor Licht geschützt, innerhalb einer Stunde eine Färbung nicht annehmen. Diese Reaktionen würden durch Hexaoxymethylenhyperoxyd  $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{O}_3$ , Vinylalkohol  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$ , Vinyläther  $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{O}$ , Wasserstoffsperoxyd, ausgelöst werden können, Stoffe, welche bei längerer Einwirkung von Luft und Licht auf Aether in diesem sich bilden.

Die Anwesenheit von mehr als Spuren Wasser und Alkohol ist schon durch das spez. Gewicht zu erkennen.

**Narkoseäther, Aether pro narcosi**, besitzt dieselben Eigenschaften wie Aether, es ist ein reiner, mit Natrium getrockneter Aether. Die Prüfung ist ebenso, wie oben, auszuführen, nur ist die Kaliumhydroxydprobe auf sechs Stunden auszudehnen und sind bei der Prüfung auf Neutralität 20 cc zu verdunsten. Der dabei verbleibende feuchte Beschlag soll das blaue Lakmuspapier weder bleichen noch röten.

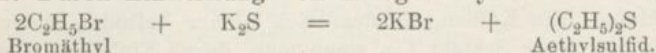
Narkoseäther soll in braunen, ganz gefüllten und gut verschlossenen Flaschen von 150 cc Inhalt an einem kühlen, vor Licht geschützten Orte aufbewahrt werden.

**Aetherweingeist, Spiritus aethereus, Hoffmannstropfen**, sind ein Gemisch aus 1 T. Aether und 3 T. Weingeist. Aetherweingeist ist klar, farblos, neutral, völlig flüchtig und besitzt das spez. Gewicht 0,805—0,809. Beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Kaliumacetatlösung in einem abgetheilten Glase soll sich  $\frac{1}{2}$  Raumteil ätherische Flüssigkeit absondern. Mit Aetherweingeist getränktes Filtrierpapier soll nach dem Verdunsten des Aetherweingeistes geruchlos sein.

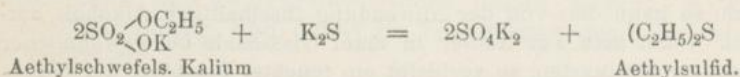
### Thioäther, Sulfäther, Alkylsulfide.

Die Thioäther entstehen, entsprechend den Bildungsweisen der Aether:

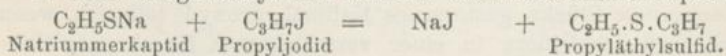
1. Durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Kaliumsulfid:



2. Durch Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit Kaliumsulfid:



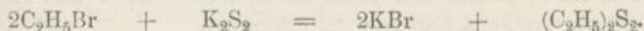
3. Aus Halogenalkyl und Kalium- oder Natriummerkaptiden:



Die Thioäther sind neutrale, farblose, flüchtige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten, die im unreinen Zustand unangenehm, rein dagegen ätherisch riechen.

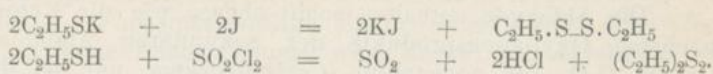
**Methylsulfid**,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , siedet bei  $37,5^\circ$ , **Äthylsulfid**,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ , bei  $91^\circ$ . **Cetylsulfid**,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{S}$ , schmilzt bei  $57^\circ$ .

**Alkyldisulfide** entstehen wie die Thioäther durch Destillation von Halogenalkyl oder ätherschwefelsauren Salzen mit Kaliumdisulfid:

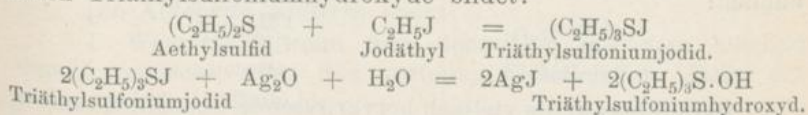




Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Jod oder Schwefelsäure auf Mercaptide und von Sulfurylchlorid auf Mercaptane:



Mit Halogenalkylen addieren die Thioäther zu Trialkylsulfoniumjodiden, aus denen feuchtes Silberoxyd die stark alkalischen Trialkylsulfoniumhydroxyde bildet:



Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern die Sulfide Sulfoxyde, z. B. Aethylsulfoxyd,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$ , und weiter Sulfone, z. B. Aethylsulfon,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ .

## F. Aldehyde, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ , oder $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ .

Die Aldehyde sind die ersten Oxydationsprodukte der primären Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ , von denen sie sich in der empirischen Formel mithin durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden. Dieser Tatsache verdanken sie den Namen, von Alkohol *dehydrogenatus*.

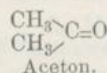
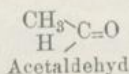
Bei der Oxydation eines primären Alkohols  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  werden der primären Alkoholgruppe  $\text{CH}_2\text{OH}$  zwei Wasserstoffatome in Form von Wasser entzogen und es entsteht die Aldehydgruppe  $\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ . Wir können also die Aldehyde auch auffassen als Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe, z. B.  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , in denen ein Wasserstoffatom durch die Aldehydgruppe  $\text{CHO}$  ersetzt ist:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{CHO}$ .

Dass der Austritt der beiden Wasserstoffatome bei der Oxydation der primären Alkohole zu Aldehyden aus der Gruppe  $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  erfolgt und dass die Aldehydgruppe  $\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  konstituiert ist, also den Sauerstoff doppelt an Kohlenstoff gebunden enthält, folgt daraus, dass:

1. bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zwei Chloratome für das Sauerstoffatom des Aldehyds eintreten:  $\text{CH}_3\text{-CHO}$  liefert  $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$ ,
2. bei der Reduktion der Säurechloride die Aldehyde gebildet werden: n-Butylchlorid,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ , liefert Butyraldehyd,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ,
3. bei der Oxydation des Aldehyds eine Säure entsteht, welche dasselbe Alkoholradikal enthält, wie der Ausgangsalkohol:  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  liefert

beispielsweise den Aldehyd  $C_2H_5 \cdot CHO$  und bei weiterer Oxydation Propionsäure,  $C_2H_5 \cdot COOH$ . Dieselbe Propionsäure erhält man aber auch aus  $C_2H_5 \cdot J$  über das Nitril  $C_2H_5 \cdot CN$ .

Die Aldehyde enthalten somit ebenso wie die Ketone, die nächsten Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole, die Gruppe  $C=O$ , die sogenannte *Carbonylgruppe*, nur ist dieselbe bei den Aldehyden mit *einem* Alkoholradikal und einem *Wasserstoffatom*, bei den Ketonen aber mit *zwei* Alkoholradikalen verbunden:



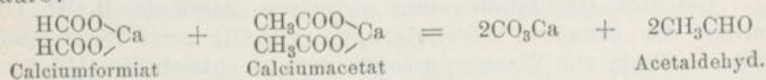
Darauf beruht die vielfach hervortretende Uebereinstimmung dieser beiden Klassen von Stoffen in Bildungsweisen und Eigenschaften, andererseits aber auch ihre Verschiedenheit.

Bei weiterer Oxydation liefert der Aldehyd eine Säure mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül, als er und der primäre Alkohol besaßen, bei der Reduktion wird aus dem Aldehyd der zugehörige primäre Alkohol zurückgebildet.

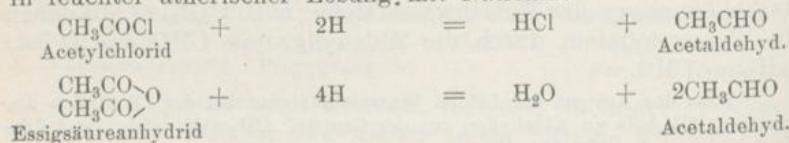
Die wichtigsten Bildungsweisen der Aldehyde sind die folgenden:

1. Durch Oxydation der primären Alkohole, wie bereits erörtert.

2. Durch trockene Destillation eines Gemisches von Calciumformiat mit dem Calciumsalze einer anderen einbasischen Fettsäure:



3. Durch Reduktion der Säurechloride oder Säureanhydride in feuchter ätherischer Lösung, mit Natrium:



4. Durch Kochen der Dihalogenethane, welche beide Halogenatome an demselben Kohlenstoffatom tragen, mit Wasser und Bleioxyd:



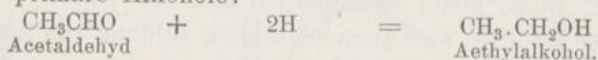
Die Aldehyde sind meist farblose, stechend riechende Flüssigkeiten, welche durch den Luftsauerstoff zu den betreffenden Säuren oxydiert werden. Sie sind starke Reduktionsmittel.



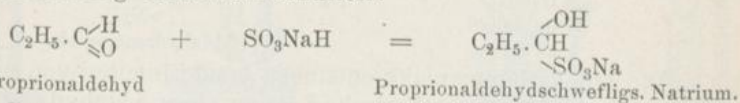
Ammoniakalische Silberlösung wird langsam in der Kälte, rasch in der Hitze unter Bildung eines *Silberspiegels* reduziert. Aus *Fehlingscher* Lösung wird beim Kochen Kupferoxydul abgeschieden. Fuchsin-schweflige Säure (eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung) wird durch eine Aldehydlösung gerötet. In einer mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung von Diazobenzolsulfosäure rufen Aldehyde bei Zusatz von etwas Natriumamalgam Violettfärbung hervor.

Die Aldehyde *addieren* leicht:

1. Wasserstoff, wenn man denselben, mit dem Aldehyddampf gemischt, über fein verteiltes Nickel leitet. Dabei entstehen primäre Alkohole:

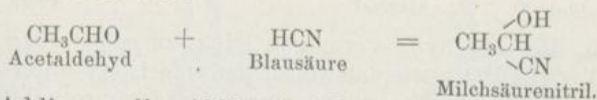


2. Saures Natriumsulfit, wenn man sie mit einer konzentrierten Lösung desselben schüttelt:

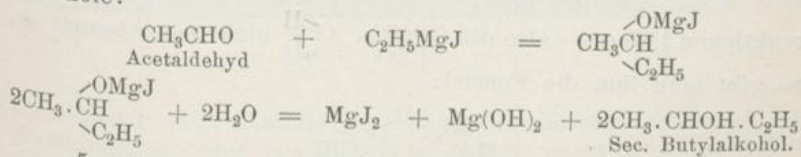


Durch Behandeln mit Natriumcarbonatlösung oder mit verdünnten Säuren werden die Aldehyde zurückgebildet.

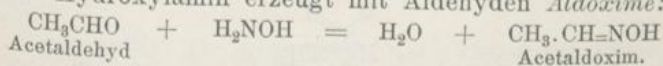
3. Blausäure beim Zusammenbringen in wässriger Lösung. Die entstehenden Oxynitrile liefern bei der Verseifung Oxysäuren, wie S. 178 erörtert wird.



4. Addieren die Aldehyde Magnesiumhalogenalkyl. Die Additionsprodukte liefern beim Zerlegen mit Wasser sekundäre Alkohole:



5. Hydroxylamin erzeugt mit Aldehyden *Aldoxime*:

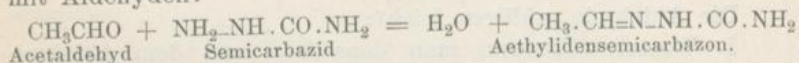


Die Aldoxime sind teils krystallinische, teils flüssige Stoffe, die sowohl als Säuren, wie als Basen fungieren können. Durch Behandeln mit Basen wird der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt, Säuren addieren sie, wie Ammoniak. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird der Aldehyd regeneriert.

6. Mit Phenylhydrazin geben die Aldehyde *Hydrazone*, welche beim Erhitzen mit Salzsäure unter Wasseraufnahme in ihre Komponenten spalten:

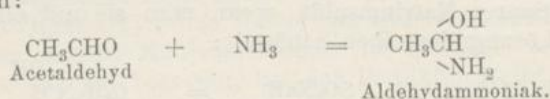


7. Sehr gut krystallisierende Verbindungen liefert das Semicarbazid,  $\text{NH}_2\text{-NH.CO.NH}_2$ , und das Amidoguanidinipikrat mit Aldehyden:



Diese 7 Reaktionen haben die Aldehyde mit den Ketonen gemeinsam. Ihnen allein eigentümlich ist:

8. Die Addition von Ammoniak unter Bildung von Aldehydammoniaken:

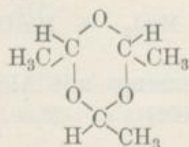


Die Aldehydammoniake entstehen beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung eines Aldehyds. Durch Säuren werden sie in ihre Komponenten zerlegt.

9. Die Aldehyde verbinden sich mit *zwei* Molekülen Alkohol zu Acetalen:



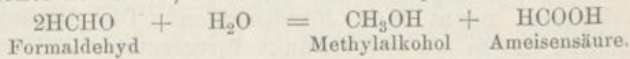
10. Die Aldehyde vermögen leicht zu *polymerisieren*. Acetaldehyd,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , beispielsweise, polymerisiert unter dem Einfluss einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu *Paraldehyd*,  $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ . Da der Paraldehyd weder mit Natrium reagiert — also keine Hydroxylgruppen enthält —, noch die Aldehydreaktionen liefert — also die Gruppe  $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$  nicht mehr besitzt —, so gibt man ihm die Formel:



Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wird der Paraldehyd in gewöhnlichen Acetaldehyd zurückverwandelt, woraus man schliessen kann, dass die Bildung des Paraldehyds nicht durch Kohlenstoffbindungen sondern, wie obige Formel zeigt, durch Sauerstoffbindungen zu Stande kommt.



11. Erwärmt man eine wässrige Lösung von Acetaldehyd mit *konzentrierter* Kalilauge, so färbt sie sich und alsbald scheidet sich rotgelb gefärbtes *Aldehydharz* ab. Manche Aldehyde, z. B. Formaldehyd, verharzen nicht, sondern werden teils zu Alkohol reduziert, teils zur Säure oxydiert:



Derartig ist der Reaktionsverlauf allgemein bei den aromatischen Aldehyden.

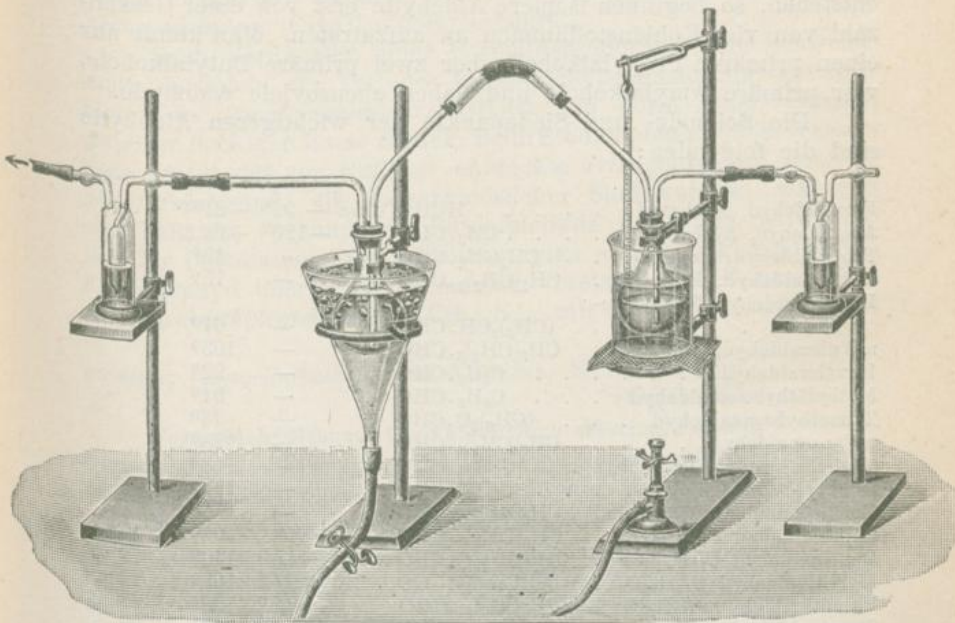
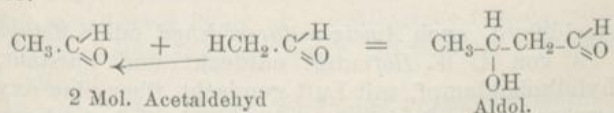


Fig. 15.

Unter dem Einfluss von wenig *verdünnter* Kalilauge, von Natriumacetat oder von Chlorzink polymerisiert der Acetaldehyd zu Aldol:



Aldol ist gleichzeitig Aldehyd und Alkohol, daher der Name, von: *Aldehydalkohol*. Bei der Oxydation liefert Aldol eine Säure mit eben so viel Kohlenstoffatomen, die *β-Oxybuttersäure*,

$\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ . Aldol lässt sich nicht wieder in Aldehyd spalten, man erklärt dies dadurch, dass die Aldolbildung durch *Kohlenstoffbindungen* erfolgt ist. Die Vereinigung von Molekülen durch Kohlenstoffbindung, bei welcher, wie bei der Aldolbildung, die Komponenten nicht mehr auf einfache Weise zurückerhalten werden können, nennt man *Kondensation*. Die Bildung der Aldehydharze dürfte als ein Produkt fortgesetzter Aldolkondensationen anzusprechen sein, die unter Wasseraustritt erfolgen.

Da die Aldehyde durch Oxydation der primären Alkohole entstehen, so beginnen isomere Aldehyde erst von einer Gesamtzahl von vier Kohlenstoffatomen an aufzutreten. Man kennt nur einen primären Propylalkohol, aber zwei primäre Butylalkohole, vier primäre Amylalkohole und daher ebensoviele Aldehyde.

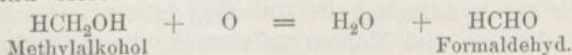
Die Schmelz- und Siedepunkte der wichtigeren Aldehyde sind die folgenden:

	Schmp.	Siedep.
Formaldehyd, Methanal . . . . . $\text{HCHO}$	etwa $-92^\circ$	$-21^\circ$
Acetaldehyd, Aethanal . . . . . $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$	$-120^\circ$	$+20,8^\circ$
Propylaldehyd, Propanal . . . $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$	—	$49^\circ$
n-Butylaldehyd, Butanal . . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CHO}$	—	$75^\circ$
Isobutylaldehyd, Methylpropanal . . . . . $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHO}$	—	$61^\circ$
n-Valeraldehyd, Pentanal . . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CHO}$	—	$103^\circ$
Isovaleraldehyd . . . . . $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CHO}$	—	$92^\circ$
Methyläthyl-acetaldehyd . . . $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CHO}$	—	$91^\circ$
Trimethyl-acetaldehyd . . . . . $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHO}$	—	$74^\circ$
n-Capronaldehyd . . . . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CHO}$	—	$128^\circ$
Methyl-n-propyl-acetaldehyd . . $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{CHO}$	—	$116^\circ$
Isobutyl-acetaldehyd . . . . . $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{CHO}$	—	$121^\circ$
Oenanthaldehyd, Oenanthol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CHO}$	—	$155^\circ$
Caprinaldehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ . . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CHO}$	—	$106^\circ$ bei 15 mm
Laurinaldehyd $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ . . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{CHO}$	$44,5^\circ$	$142^\circ$ " 22 "
Myristinaldehyd $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$ . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\cdot\text{CHO}$	$52,5^\circ$	$168^\circ$ " 22 "
Palmitinaldehyd $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$ . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\cdot\text{CHO}$	$58,5^\circ$	$192^\circ$ " 22 "
Stearinaldehyd $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ . . . $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\cdot\text{CHO}$	$63,5^\circ$	$212^\circ$ " 22 "

### Formaldehyd, Methylaldehyd, Methanal, $\text{HCHO}$ .

Molekulargewicht = 30,02.

Formaldehyd, auch *Ameisensäurealdehyd* oder *Methylenoxyd* genannt, ist von *A. W. Hofmann* entdeckt und entsteht, wenn man Methylalkoholdampf, mit Luft gemischt, über eine oxydierte, mässig erwärmte Kupferspirale leitet. Die Spirale kommt ins Glühen und bleibt darin:





Die zur technischen Darstellung verwendeten Apparate gleichen im wesentlichen dem für die Gewinnung im kleinen bestimmten, in Fig. 15 auf S. 101 abgebildeten, nur befinden sich die die Oxydation des Methylalkohols vermittelnden Kupferspiralen in kupfernen Röhren. In den ersten Vorlagen sammelt sich eine 30—40%ige wässrige Lösung von Formaldehyd an.

Formaldehyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das beim Abkühlen in eine bei etwa  $-21^{\circ}$  siedende Flüssigkeit verwandelt werden kann, welche bei  $20^{\circ}$  langsam, bei gewöhnlicher Temperatur schnell und unter knatterndem Geräusch zu *Trioxymethylen*,  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ , polymerisiert.

Beim Verdunsten einer Formaldehydlösung über Schwefelsäure entweicht ein Teil des Formaldehyds gasförmig, der Rest bleibt als *Paraformaldehyd*,  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , in Form einer weissen, weichen, flockigen Masse zurück. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade bleibt das von *Butlerow* entdeckte *Trioxymethylen*,  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ , *Metaformaldehyd*, als wasserunlöslicher Stoff zurück, während ein Teil des vorhandenen Formaldehyds gasförmig entweicht. Bei der Destillation geht Trioxymethylen wieder in gewöhnlichen Formaldehyd über. Mit Ammoniak vereinigt sich Formaldehyd zu *Hexamethylentetramin*,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , mit saurem Natriumsulfit

entsteht *oxymethylsulfosaures Natrium*,  $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{HCH} \\ | \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix} \text{Na}$

**Formaldehydlösung, Formaldehydum solutum, Formol, Formalin,** ist eine klare, farblose, stechend riechende, neutral oder sehr schwach sauer reagierende wässrige Lösung, die etwa 35% Formaldehyd enthält. Sie besitzt das spez. Gewicht 1,079—1,081, mischt sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnis, nicht dagegen mit Aether.

5 cc Formaldehydlösung hinterlassen beim Eindampfen im Wasserbade eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Masse (*Trioxymethylen*), welche bei Luftzutritt erhitzt ohne wägbaren Rückstand verbrennt. Wird Formaldehydlösung zuvor mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht und hierauf im Wasserbade verdunstet, so verbleibt ein weisser, krystallinischer, in Wasser sehr leicht löslicher Rückstand von *Hexamethylentetramin*.

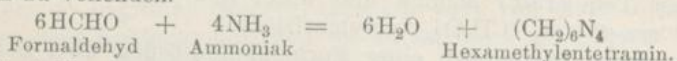
Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet Formaldehydlösung allmählich metallisches Silber ab. *Fehlingsche* Lösung wird beim Erhitzen mit Formaldehydlösung unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul entfärbt.

Mit vier Teilen Wasser verdünnte Formaldehydlösung soll sich bei der Prüfung mit Silbernitratlösung, Baryumnitratlösung und Schwefelwasserstoffwasser frei von Chloriden, Sulfaten und Metallen (Kupfer) erweisen.



Ein zu grosser Gehalt an Säure (Ameisensäure) ist durch die Bestimmung ausgeschlossen, dass 1 cc Formaldehydlösung nach Zusatz eines Tropfens Normalkalilauge nicht sauer reagieren soll.

Zur Bestimmung des Formaldehydgehaltes lässt das D. A. B. den Formaldehyd mit überschüssigem Ammoniak in Hexamethylentetramin überführen und dann den Ueberschuss des Ammoniaks durch Titration bestimmen. 5 cc Formaldehydlösung, 20 cc Wasser und 10 cc Ammoniakflüssigkeit lässt man in einem verschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen, um die Ueberführung des Formaldehyds in Hexamethylentetramin zu vollenden.



Nach Zusatz von 20 cc Normalsalzsäure und einigen Tropfen Rosolsäurelösung sollen bis zum Eintritt der Rosafärbung wenigstens 4 cc Normalkalilauge erforderlich sein.

Da 5 cc Ammoniakflüssigkeit 28–28,2 cc Normalsalzsäure zur Sättigung erfordern sollen, entsprechen die bei der Formaldehydbestimmung vorgeschriebenen 10 cc Ammoniakflüssigkeit 56–56,4 cc Normallösung. Da 20 cc Normalsalzsäure zugesetzt und (wenigstens) 4 cc Normalkalilauge bis zur Endreaktion verbraucht werden sollen, so wird die vom Formaldehyd gebundene Menge Ammoniak 56 bis 56,4 minus 16 cc = 40 bis 40,4 cc Normalsalzsäure äquivalent sein, also 0,6828–0,6896 gr  $\text{NH}_3$  betragen. Da nach der Gleichung:



180,12 gr Formaldehyd 68,28 gr Ammoniak zur Ueberführung in Hexamethylentetramin erfordern, ergibt der Ansatz:

$$\begin{array}{l} 68,28 : 180,12 = 0,6828 : x \\ 68,28 : 180,12 = 0,6896 : x. \end{array}$$

die Grenzwerte für den Formaldehydgehalt der verwendeten 5 cc Formaldehydlösung zu 1,8012–1,819 gr an und da das spez. Gewicht der officinellen Formaldehydlösung 1,079–1,081, im Mittel also 1,08 betragen soll, so ergibt sich der Prozentgehalt der Lösung an Formaldehyd zu:

$$\frac{20.1,8012}{1,08} \text{ bis } \frac{20.1,819}{1,08} = 33,3-33,6\%.$$

Formalith ist Kieselguhr, der etwa 40% Formaldehyd beigemischt enthält.

**Paraform, Triformal**, ist Trioxymethylen,  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ , welches, wie oben erwähnt, entsteht, wenn man wässrige Formaldehydlösung erhitzt. Ein Teil des Formaldehyds entweicht dabei gasförmig, ein anderer bleibt in polymerisiertem Zustande zurück. Trioxymethylen bildet einen weissen, krystallinischen, in kaltem Wasser unlöslichen Stoff, der sich in kochendem Wasser, in Natronlauge und Barytwasser löst



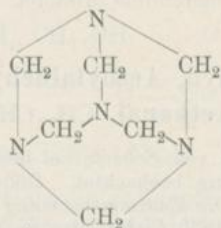
und der bei der Destillation sich in Formaldehyd zurückverwandelt. Es ist als Darmantisepticum und als Desinfektionsmittel empfohlen worden. Ebenfalls zur Wundsterilisation sind empfohlen Amyloform und Glutoform oder Glutol.

**Amyloform**, eine Verbindung von Stärke mit Formaldehyd, ist ein weisses, völlig geruchloses, ungiftiges Pulver, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich und äusserst beständig ist. Man kann es ohne Zersetzung bis  $180^{\circ}$  erhitzen und daher sterilisieren. Auf der Wunde spaltet es allmählich Formaldehyd ab.

**Glutoform, Glutol**, ist Formaldehydgelatine, die man erhält, indem man eine mit Formaldehyd versetzte Gelatinelösung in einer Formaldehydatmosphäre eintrocknet. Es ist ein sehr beständiger, steinharder, klar durchsichtiger, unlöslicher Stoff, der sich ähnlich wie Amyloform verhält.

*Hebralin = Hexamethylenamin.*

**Hexamethylentetramin, Urotropin, Formin**,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , ist von *Butlerow* 1860 entdeckt und entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd. Man gibt ihm die Formel:



Es bildet farblose, glänzende Rhomboëder, die in Wasser leicht löslich sind, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Es ist eine einsäurige Base, die aber Lakmus nicht verändert. Wird die wässrige Lösung (1 = 10) mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so wird das Hexamethylentetramin in seine Komponenten gespalten und es entwickelt sich Formaldehyd. Fügt man darauf Natronlauge im Ueberschuss zu der Lösung und erwärmt, so tritt Ammoniakgeruch auf. Im Vacuum ist es unzersetzt sublimierbar. In der wässrigen Lösung des Urotropins (1 = 10) bewirken Gerbsäure- und Quecksilberchloridlösung Fällungen. Letztere geht alsbald in ein Haufwerk kleiner, farbloser Krystallnadeln über. Von Schwefelsäure wird es farblos gelöst. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen und ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Mit Bromwasser gibt Urotropinlösung einen orangegelben Niederschlag des Hexamethylentetramindibromids,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2$ . — Die Reaktion kann zur Erkennung von Urotropin im Harn nach der Darreichung des Mittels dienen.

*1 Ferroskryptin, cf. S. 719.*

**Bromalin, Bromäthylformin, Hexamethylentetraminbromäthylat,**  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , entsteht durch direkte Vereinigung von Bromäthyl und Utopin. Es ist als Antisepticum empfohlen und bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder farblose Blättchen, die gegen  $200^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Natriumcarbonat entwickelt sich der Geruch nach Formaldehyd.

**Jodoformin,**  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{CHJ}_3$ , entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von 30 T. Hexamethylentetramin mit einer Chloroformlösung von 70 T. Jodoform mischt. Der Niederschlag wird gepresst und bei mässiger Wärme getrocknet.

Jodoformin bildet ein feines, weisses, fast geruchloses, in Alkohol, Aether und Chloroform fast unlösliches, am Lichte sich gelb färbendes Pulver. Beim Erhitzen mit Säuren, Alkalien oder Wasser wird es in seine Komponenten gespalten. Es schmilzt bei  $178^\circ$ .

**Jodjodoformin,**  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{J}_2 \cdot \text{CHJ}_3$ , ist ein hellbraunes, gegen  $200^\circ$  schmelzendes Pulver.

**Jodoformal,** aus Jodoformin und Jodäthyl, bildet flache, citronengelbe, bei etwa  $128^\circ$  schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol.

### Aldehyd, Acetaldehyd, Aethylaldehyd, Aethylidenoxyd, Aethanal, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ .

Aldehyd wurde 1774 von *Scheele* bei der Oxydation von Alkohol mit Braunstein und Schwefelsäure beobachtet. *Döbereiner* erhielt ihn 1821 aus Alkohol und Platinmohr. Die Zusammensetzung des Aldehyds und seine Beziehung zum Alkohol fand 1835 *Liebig*, der auch den Namen einführte. Die Polymerisierung des Aldehyds zu Paraldehyd wurde zuerst von *Fehling*, die zu Metaldehyd von *Liebig* beobachtet. Die Bildungsbedingungen der drei Aldehydpolymeren ermittelten *Kekulé* und *Zincke*.

Acetaldehyd findet sich im rohen Holzgeist, im Spiritusvorlauf, er tritt auf bei der Herstellung des Schnellessigs und entsteht durch Oxydation von Aethylalkohol.

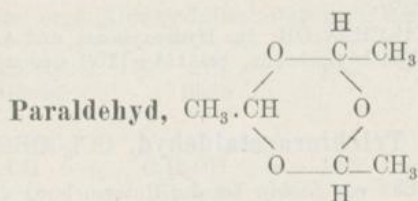
**Darstellung.** 200 gr Wasser und 110 gr konzentrierte Schwefelsäure werden in einem Kolben bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Dann lässt man durch einen Tropftrichter eine Lösung von 200 gr Natriumbichromat in 200 gr Wasser, die mit 100 gr Alkohol gemischt ist, in dünnem Strahle zufließen, leitet die Dämpfe zunächst durch einen mit Wasser von  $40\text{--}50^\circ$  gefüllten Rückflusskühler und aus diesem in einen absteigenden, mit recht kaltem Wasser gekühlten Kühler, um schliesslich den Rohaldehyd in einer mit Eis und Kochsalz gut gekühlten Vorlage aufzufangen. Am besten schlägt man in der Vorlage gleich etwas Aether vor, um den Rohaldehyd zu lösen. Um ihn rein zu erhalten führt man den Aldehyd durch Einleiten von trockenem Ammoniak in



die ätherische Lösung in Aldehydammoniak über. Aus diesem wird der Aldehyd durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und die Dämpfe durch Leiten über Chlorcalcium entwässert.

Acetaldehyd ist eine farblose, bewegliche, eigentümlich riechende Flüssigkeit, welche bei  $20,8^{\circ}$  siedet, bei  $-120^{\circ}$  schmilzt und das spez. Gewicht 0,8009 bei  $0^{\circ}$  besitzt. Aldehyd mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether. Er dient zur Darstellung von Paraldehyd. Unter dem Einfluss von einem Tropfen konz. Schwefelsäure, etwas Chlorzink oder Salzsäure polymerisiert der Aldehyd unter  $0^{\circ}$  zu *Metaldehyd*, bei gewöhnlicher Temperatur zu *Paraldehyd*. Beide Polymere besitzen die Formel  $(C_2H_4O)_3$ . Sie scheinen stereoisomer zu sein.

*Metaldehyd* ist ein weisser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher, in heissem Alkohol und Aether leicht löslicher Stoff. Durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr lässt er sich in Aldehyd zurück verwandeln



Molekulargewicht = 132,12.

Gibt man zu Acetaldehyd einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit und gerät sogar in stürmisches Sieden. Wenn die Reaktion beendet ist, ist Aldehyd zu Paraldehyd polymerisiert.

Paraldehyd ist eine klare, farblose, neutrale oder doch nur sehr schwach sauer reagierende Flüssigkeit. Er besitzt einen eigentümlich ätherischen, jedoch nicht stechenden Geruch und brennend kühlenden Geschmack. Das spez. Gewicht beträgt 0,995—0,998. Bei starker Abkühlung erstarrt Paraldehyd zu einer krystallinischen Masse, die bei  $10,5^{\circ}$  schmilzt. Der Siedepunkt liegt zwischen  $123$  und  $125^{\circ}$ . Paraldehyd ist in 8,5 T. Wasser zu einer Flüssigkeit löslich, welche sich beim Erwärmen trübt. Mit Weingeist und Aether mischt er sich in jedem Verhältnis.

Der Schmelzpunkt des durch starke Abkühlung erstarrten Paraldehyds soll nicht unter  $+10^{\circ}$  liegen. 1 T. Paraldehyd soll sich in 10 T. Wasser zu einer klaren, auch beim Stehen Oeltröpfchen nicht abscheidenden Flüssigkeit lösen. Diese soll nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitrat-, noch durch Baryumnitratlösung verändert werden. Eine Mischung aus 1 cc Paraldehyd und 1 cc Wein-

geist soll nach Zusatz von 1 Tropfen Normalkalilauge nicht sauer reagieren. 5 cc Paraldehyd, im Wasserbade erhitzt, sollen ohne Hinterlassung eines unangenehm riechenden Rückstandes flüchtig sein (Valeraldehyd aus dem Fusel des Alkohols).

**Aldehydammoniak**,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$ , scheidet sich wie oben erwähnt aus der ätherischen Lösung des Aldehyds beim Einleiten von trockenem Ammoniak ab. Es sind farblose, glänzende, in Wasser leicht lösliche, bei 70–80° schmelzende Rhomboëder, die durch Säuren in ihre Komponenten zerfallen.

Bei längerer Aufbewahrung über Schwefelsäure im Vacuum geht Aldehydammoniak in *Aethylidenimin*,  $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH})_3$  über. Mit Wasser in Berührung entsteht aus Aldehydammoniak das amorphe *Hydracetamid*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Natriumnitrit erzeugt aus der schwach angesäuerten Lösung von Aldehydammoniak *Nitrosoparaldimin*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{N} \cdot \text{NO})$ , welches zu *Amidoparaldimin*  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{N} \cdot \text{NH}_2)$  reduziert werden kann. Dieses spaltet mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ , ab. Mit Schwefelwasserstoff liefert Aldehydammoniak *Thialdin*,  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{S} \cdot \text{CHCH}_3 \\ \searrow \text{S} \cdot \text{CHCH}_3 \end{matrix}$ , mit Schwefelwasserstoff *Carbothialdin*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ .

**Acetaldoxim**,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH}$ , aus Hydroxylamin und Acetaldehyd, ist eine farblose, aldehydähnlich riechende, bei 114–115° siedende Flüssigkeit.

### Chloral, Trichloracetaldehyd, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$ .

Chloral wurde 1832 von *Liebig* bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entdeckt. Seine Zusammensetzung ermittelte *Dumas* 1834. In den Arzneischatz wurde es, bezüglich sein Hydrat, das Chloralhydrat, 1869 von *Liebreich* eingeführt.

Chloral entsteht aus Chlor und Aldehyd nur dann, wenn man die bei der Reaktion entstehende Salzsäure im Momente des Entstehens durch Marmorstückchen bindet, andernfalls entsteht *Butylchloral*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} \cdot \text{CHO}$ . Die technische Darstellung des Chlorals geschieht indessen durch Einleiten von Chlor in 96%igen Alkohol. Anfangs muss man dabei kühlen, gegen Ende der Operation aber ist es nötig, die Flüssigkeit auf 60–70° zu erwärmen. Die Chlorierung ist beendet, wenn die Entwicklung von Salzsäure nachlässt und reichliche Mengen unabsorbierter Chlors die Flüssigkeit verlassen.

Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt krystallinisch.

Es besteht wesentlich aus Chloralalkoholat,  $\text{CCl}_3 \begin{matrix} \nearrow \text{OH} \\ \text{—CH—} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , und etwas Chloralhydrat,  $\text{CCl}_3 \begin{matrix} \nearrow \text{OH} \\ \text{—CH—} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ . Nebenproduktlich entstehen

bei der Chloralfabrikation Dichloressigester, Trichloräthylalkohol und Aethylenchlorhydrin.



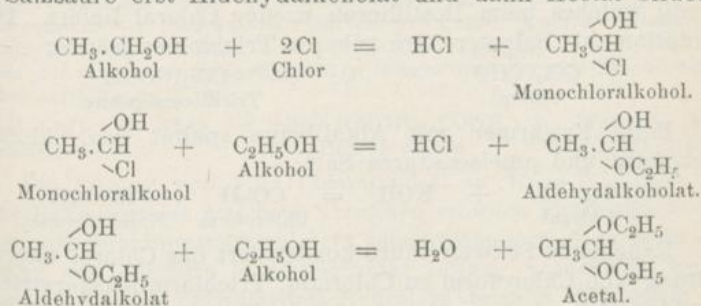
Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, solange noch Salzsäure entweicht, das abgespaltene Chloral von der Säure abgehoben und rektifiziert.

Die einfache Erklärung für die Bildung von Chloral aus Alkohol wäre, dass das Chlor den Alkohol erst zu Aldehyd oxydiert und dieser dann zu Trichloracetaldehyd chloriert würde:

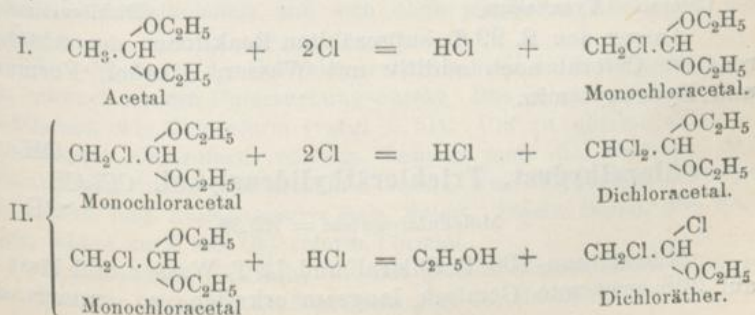


Diese Deutung ist jedoch im Hinblick auf die oben besprochene Einwirkung des Chlors auf Acetaldehyd offenbar unrichtig.

Besser gestützt ist die von *Fritsch* gegebene Erklärung der Chloralbildung. Er nimmt an, dass bei der Einwirkung des Chlors auf Alkohol zunächst Monochloralkohol entsteht, der mit Alkohol und Salzsäure erst Aldehydalkoholat und dann Acetal bildet:



Diese Zwischenprodukte sind freilich nicht fassbar, wahrscheinlich, weil das Acetal zu leicht weiter chloriert wird. Dabei entsteht zuerst Monochloracetal, das über Dichloracetal und Dichloräther zum Trichloräther führt, der über das Dichloraldehydalkoholat zu Chloralalkoholat chloriert wird.



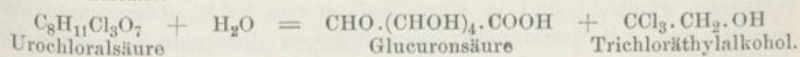




selbe zu einem Krystallkuchen. Mischt man obiger Mischung das halbe Volumen auf 50° erwärmtes Chloroform hinzu, so erhält man beim Abkühlen lockere Krystalle, ebenso auch, wenn man das Chloralhydrat aus warmem Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzin umkrystallisiert.

**Chloralhydrat, Chloralum hydratum**, bildet trockene, luftbeständige, farblose, durchsichtige, monokline Krystalle, die einen eigentümlichen, stechenden Geruch und schwach bitteren, ätzenden Geschmack besitzen. Chloralhydrat löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, weniger leicht in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff, langsam in 5 T. Chloroform. Chloralhydrat schmilzt bei 57–58° und destilliert bei 96–98°. Die Dämpfe sind in Chloral und Wasser dissoziiert. Beim Erwärmen mit Natronlauge gibt Chloralhydrat eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung.

Diese Reaktion war es, die *Liebreich* 1869 veranlasste, das Chloralhydrat als Hypnoticum arzneilich zu versuchen. Er glaubte, dass das alkalische Blut Chloroform abspalten würde und dass dieses die gewünschte Wirkung hervorbringen würde. In der Tat wirkt Chloralhydrat hypnotisch, aber der Chemismus der Reaktion ist nicht der erwartete. Nach dem Genuss von Chloralhydrat tritt im Harn *Urochloralsäure*,  $C_8H_{11}Cl_3O_7$ , auf, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in *Glucuronsäure* und *Trichloräthylalkohol* zerfällt:



Die Lösung von 1 gr Chloralhydrat in 10 cc Weingeist darf blaues Lakmuspapier erst beim Trocknen schwach röten und sich auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht sofort verändern. Man muss diese Prüfung auf Salzsäure in alkoholischer Lösung vornehmen, weil in wässriger Lösung Chloralhydrat Hydrolyse erleidet und daher stets die angeführten Reaktionen liefert. 0,5 gr Chloralhydrat sollen bei häufigem Schütteln mit 5 cc Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, zuvor mit Schwefelsäure gespülten Glasstöpselglase innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. 0,2 gr Chlorhydrat sollen beim vorsichtigen Erhitzen in offener Schale brennbare Dämpfe nicht entwickeln (Choralalkoholat) und sich ohne wägbaren Rückstand verflüchtigen.

Der Nachweis des Chloralhydrats geschieht in dem Destillat von dem schwach sauern Untersuchungsobjekt. Das Chloral gibt dieselben Reaktionen, wie Chloroform (vergl. S. 51). Um zu unterscheiden, ob Chloral oder Chloroform vorliegt, benutzt man die Tatsache, dass Chloral schon durch *sehr schwache Basen*, wie *Magnesiumhydroxyd*, Chloroform und *ameisensaures* Salz liefert. Starke Basen, wie Kalilauge, bilden auch aus Chloroform Formiat.

Erwärmt man Chloralhydrat mit gelbem Schwefelammonium, so färbt sich die Lösung rot, Chloroform gibt die Reaktion nicht.

Zur quantitativen Bestimmung des Chloralhydrats wird das das Chloral enthaltende Destillat mit überschüssiger chlorefreier Kalilauge einige Zeit am Rückflusskühler gekocht und das entstandene Chloralkalium gewichtsanalytisch oder massanalytisch nach *Volhard* bestimmt.

Mit dem gleichen Gewicht Campher bei gelinder Wärme zusammengerieben, bildet Chloralhydrat eine klare, öartige Flüssigkeit, das *Chloralkamphertiniment*.

Eine Lösung von 5 T. Chloralhydrat in 2 T. Wasser dient in der Mikroskopie zum Aufhellen pflanzlicher Schnitte.

**Chloralalkoholat**  $\text{CCl}_3\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{C}}}$  ist das Hauptprodukt der Einwirkung

von Chlor auf Alkohol und entsteht aus Chloral und Alkohol. Es schmilzt bei  $65^\circ$ , siedet bei  $114^\circ$ , verflüssigt sich mit Wasser in Berührung und geht allmählich in Chloralhydrat über, das sich dann im Wasser löst.

**Versüsster Salzgeist, Spiritus aetheris chlorati**, enthält als wesentlichsten Bestandteil *Chloralhydrat* und *Chloralalkoholat*, neben wechselnden Mengen von *Chloräthyl*, *höheren Chlorsubstitutionsprodukten* des *Aethans*, *Acetaldehyd*, *Essigsäureäthyläther*, *Acetal*, *Chlorsubstitutionsprodukten* des *Acetals* und anderen Verbindungen.

Zu seiner Darstellung werden 25 T. rohe Salzsäure mit 100 T. Weingeist gemischt und in einen Kolben von 500 T. Rauminhalt gegossen, der mit haselnussgrossen Stücken Braunstein vollständig gefüllt ist. Alsdann wird die Mischung der Destillation im Wasserbade unterworfen, bis 100 T. übergegangen sind. Falls das Destillat sauer ist, wird es mit gebrannter Magnesia neutralisiert und aus dem Wasserbade rektifiziert.

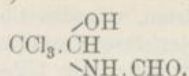
Der versüsste Salzgeist ist eine klare, neutrale, farblose Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 0,838—0,842 besitzt.

**Amylenchloral, Dormiol**,  $\text{CCl}_3\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}$ , entsteht aus

molekularen Mengen Chloral und Amylenhydrat als farblose, ölige Flüssigkeit von campherartigem Geruch, kühlend-brennendem Geschmack und dem spez. Gewicht 1,24. In Alkohol, Aether, Aceton und fetten Oelen löst sich Dormiol in jedem Verhältnis, in kaltem Wasser ist es wenig löslich, kochendes Wasser löst es unter Zersetzung.

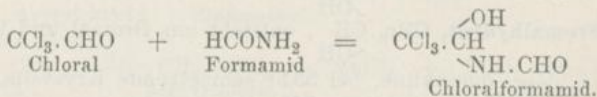
**Chloralammoniak**,  $\text{CCl}_3\overset{\text{OH}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$ , scheidet sich aus einer abgekühlten Lösung von Chloral in Chloroform beim Einleiten von Ammoniak aus. Es schmilzt bei  $63^\circ$ .



**Chloralformamid, Chloralum formamidatum,**

Molekulargewicht = 192,43.

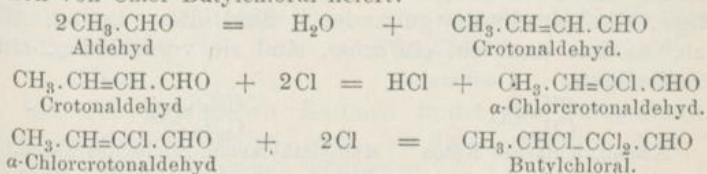
Chloralformamid entsteht durch direkte Addition der beiden Komponenten.



Chloralformamid bildet farblose, glänzende, geruchlose, schwach bitter schmeckende Krystalle, welche sich langsam in etwa 20 T. kaltem Wasser, sowie in 1,5 T. Weingeist lösen. Beim Erwärmen mit Wasser wird es in seine Komponenten gespalten. Es schmilzt bei 114–115°. Beim Erwärmen mit Natronlauge gibt Chloralformamid eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung, deren Dämpfe rotes Lakmuspapier bläuen.

Die Prüfung auf Salzsäure, Chloralalkoholat und feuerbeständige Verunreinigungen ist wie bei Chloralhydrat auszuführen.

**Butylchloral**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHO}$ , entsteht beim Einleiten von Chlor in Paraldehyd. Der Aldehyd kondensiert zuerst zu Crotonaldehyd, der dann zu  $\alpha$ -Chlorcrotonaldehyd chloriert wird und durch Addition von Chlor Butylchloral liefert:



Butylchloral ist eine farblose, dem Chloral ähnliche, bei 163–165° siedende Flüssigkeit. Mit Wasser liefert das Butylchloral:

**Butylchloralhydrat, Butylchloralum hydratum**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2$ .

$\begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{CH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ . Dasselbe bildet dünne, weisse, seidenglänzende, bei 78° schmelzende Blättchen von eigentümlich süßlichem Geruche und brennendem, bitterlichem Geschmack. Sie lösen sich in etwa 30 T. kaltem, leichter in heissem Wasser, reichlich in Weingeist und Aether, weniger leicht in Chloroform. Beim Erhitzen entwickelt Butylchloralhydrat stechende, Atmungsorgane und Schleimhäute reizende Dämpfe. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, scheidet es ölartige Tröpfchen aus. Seine wässrige Lösung schwärzt ammoniakalische Silberlösung. Die weingeistige Lösung ist wie bei Chloralhydrat auf Salzsäure zu prüfen. Mit konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt, soll eine Färbung nicht auftreten. Erhitzt, muss es ohne Rückstand sich verflüchtigen.

**Tribromacetaldehyd, Bromal**,  $\text{CBr}_3\cdot\text{CHO}$ , entsteht in ähnlicher Weise aus Alkohol und Brom, wie das Chloral aus Alkohol und Chlor gebildet wird. Es ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 3,34, welche bei  $172-173^\circ$  siedet. Mit Kalilauge erwärmt liefert das Bromal Bromoform und Kaliumformiat. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Tribromessigsäure,  $\text{CBr}_3\cdot\text{COOH}$ .

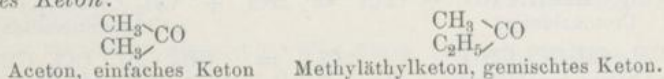
**Bromalhydrat**,  $\text{CBr}_3\cdot\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , entsteht aus Bromal und Wasser und bildet farblose, monokline, bei  $53,5^\circ$  schmelzende Krystalle.

**Bromalalkoholat**,  $\text{CBr}_3\cdot\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , krystallisiert in farblosen, bei  $44^\circ$  schmelzenden Nadeln.

**Monojodacetaldehyd**,  $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CHO}$ , bildet sich aus Aldehyd, Jod und Jodsäure und ist eine bei  $80^\circ$  sich zersetzende Flüssigkeit. Das dem Chloral und Bromal entsprechende Trijodderivat des Aldehyds ist nicht bekannt.

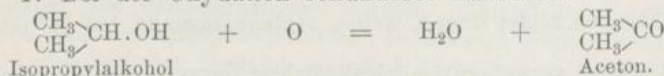
## G. Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ .

Die Ketone, die nächsten Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole, sind isomer mit den Aldehyden, mit denen sie die auf S. 99 ff. aufgezählten Reaktionen gemeinsam haben. Sie enthalten die zweiwertige Carboxylgruppe  $=\text{C}=\text{O}$  an zwei einwertige Alkoholradikale gebunden. Sind diese beiden Alkyle gleich, so hat man ein *einfaches*, sind sie verschieden, ein *gemischtes Keton*:

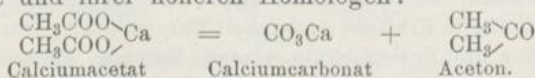


Ketone treten bei der trockenen Destillation von Holz, von Zucker und vielen anderen Kohlenstoffverbindungen auf. Ihre wichtigsten Bildungsweisen sind folgende:

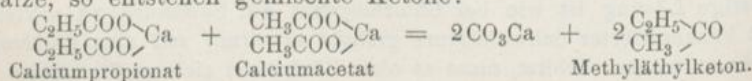
1. Bei der Oxydation sekundärer Alkohole:



2. Durch Destillation der Calcium- oder Baryumsalze der Essigsäure und ihrer höheren Homologen:

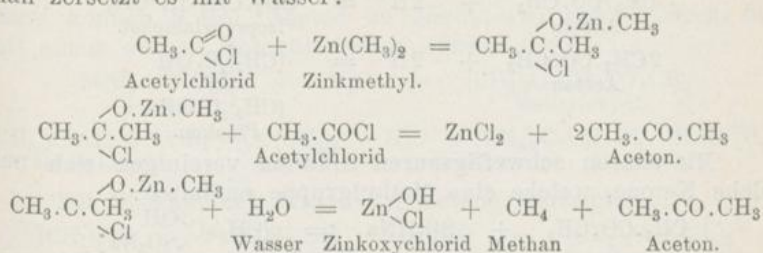


Destilliert man ein Gemisch äquimolekularer Mengen zweier versch. Salze, so entstehen gemischte Ketone:



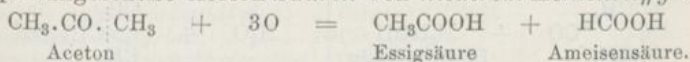


3. Durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die Säurechloride. Das dabei (vergl. S. 61) entstehende Additionsprodukt lässt man entweder auf ein zweites Molekül Säurechlorid reagieren, oder man zersetzt es mit Wasser:

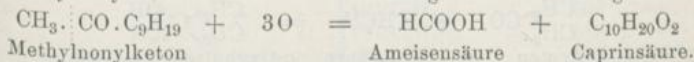
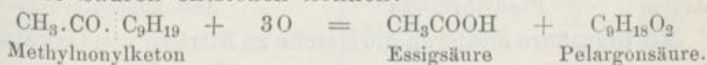


4. Durch Spaltung von  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren, wie Acetessigsäure:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{CO}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$   
Acetessigsäure  Aceton.

Die Ketone mit bis zu 13 Kohlenstoffatomen sind farblose, aromatisch-ätherisch riechende, destillierbare Flüssigkeiten, die kohlenstoffreicher sind krystallisierbare feste Stoffe. Sie vermögen ammoniakalische Silberlösung nicht zu reduzieren, denn sie sind nicht so leicht oxydierbar, wie die Aldehyde. Bei Anwendung stärkerer Oxydationsmittel findet die Oxydation durch Aufspaltung des Kohlenstoffkernes an der Carbonylgruppe statt, die Spaltungsstücke liefern Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt:

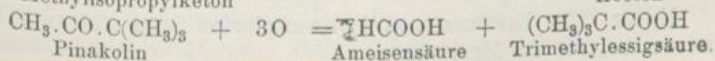
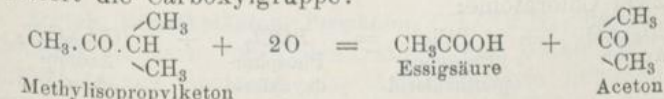


Bei den gemischten Ketonen findet die Aufspaltung an beiden möglichen Stellen statt, so dass eventuell vier verschiedene Säuren entstehen können:



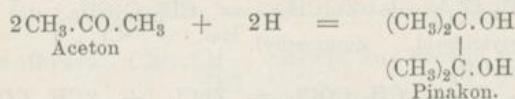
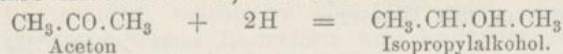
In welcher Richtung die Reaktion vorwiegend verläuft, hängt mehr von der Temperatur, als von dem Oxydationsmittel ab.

Ist eines der Alkoholradikale sekundär, so wird es als Keton abgespalten, das dann weiter oxydiert werden kann, mit einem tertiären Alkoholradikal bleibt das Carbonyl verbunden und liefert die Carboxylgruppe:

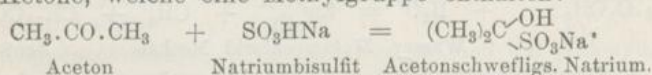


mittels verd. Schwefelsäure oder Alkalien,

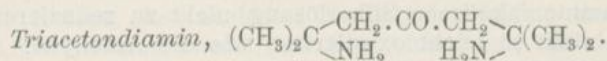
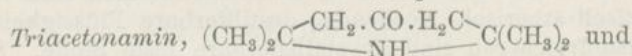
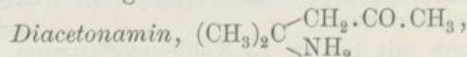
Rauchende Salpetersäure führt die Ketone unter Spaltung in Nitroethane über. Naszierender Wasserstoff führt die Ketone in sekundäre Alkohole über, daneben entstehen Pinakone:



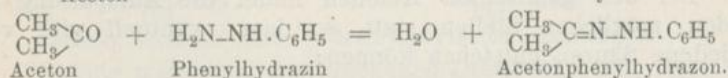
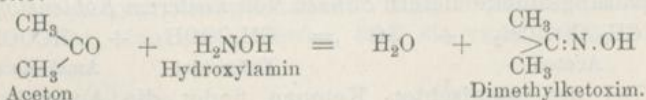
Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten:



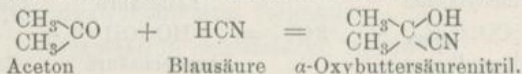
Durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton entstehen



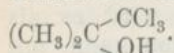
Mit Hydroxylamin entstehen *Ketoxime*, mit Phenylhydrazin *Hydrazone*:



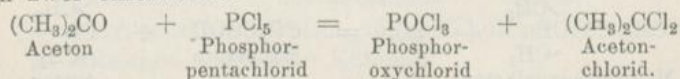
Mit Blausäure addieren die Ketone zu Nitrilen von Oxy Säuren:



Mit Chloroform kondensiert Aceton bei Gegenwart von Aetznatron zu *Acetonchloroform*, tertiärem Trichlorbutylalkohol,

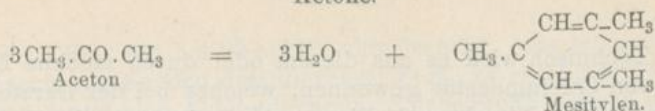


Phosphorpentachlorid ersetzt das Carbonylsauerstoffatom durch zwei Chloratome:

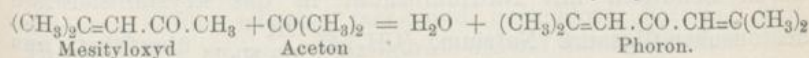
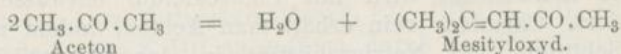


Unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure kondensiert Aceton zu Mesitylen:





Bei Gegenwart von Chlorzink, Salzsäure oder Schwefelsäure können 2 Mol. Aceton zu *Mesityloxyd* kondensieren, das mit einem dritten Molekül Aceton *Phoron* liefert:



Mit Merkaptanen bilden die Ketone Merkaptole:

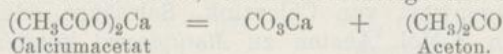


## Schmelz- und Siedepunkte einiger Ketone.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Aceton, Dimethylketon, Propanon . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	-94°	56,5°
Methyläthylketon, Butanon . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	—	81°
Diäthylketon, <i>Propion</i> [3-Pentanon] . . .	$\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	103°
Methylpropylketon [2-Pentanon] . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	—	102°
Methylisopropylketon [ <i>Methylbutanon</i> ] . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	—	96°
Pinakolin [ <i>Methyltertärbutylketon</i> ] . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	—	106°
Di-n-Propylketon, <i>Butyron</i> . . . . .	$\text{CO}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	—	144°
Di-isopropylketon, <i>Tetramethylaceton</i> . . . . .	$\text{CO}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	—	124°
Methyloenanthon, <i>Methylhexylketon</i> . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$	—	171°
Methylheptylketon . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}$	-15°	193°
Methylnonylketon . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_9\text{H}_{19}$	+15°	225°
n-Capron . . . . .	$\text{CO}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$	14,6°	226°
Tetraäthylaceton . . . . .	$\text{CO}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	—	203°
Oenanthon . . . . .	$\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	30°	263°
Caprylon . . . . .	$\text{CO}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$	40°	—
Caprinon . . . . .	$\text{CO}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	48°	—
Methylpentadecylketon aus Palminsäure . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$	48°	244° bei 100 mm
Methylhexadecylketon aus Magarinsäure . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33}$	52°	252° „ 100 „
Methylheptadecylketon aus Stearinsäure . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}$	55°	265° „ 100 „
Lauron . . . . .	$\text{CO}(\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$	69°	—
Myriston . . . . .	$\text{CO}(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2$	76°	—
Palmiton . . . . .	$\text{CO}(\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2$	83°	—
Stearon . . . . .	$\text{CO}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$	88°	—

Aceton, Dimethylketon, Propanon,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , findet sich bei Acetonurie im Harn von Fieberkranken und Diabetikern; wahrscheinlich durch Spaltung von Acetessigsäure entstanden. Es entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und vieler Kohlenstoffverbindungen. Daher findet es sich im rohen Holz-

geist. Technisch wird es aus diesem oder durch trockne Destillation von Calciumacetat gewonnen, welches bei der Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol, Eisen und Essigsäure abfällt:



Das Rohdestillat wird mit Chlorcalcium entwässert und fraktioniert. Chemisch rein erhält man Aceton, indem man es durch Schütteln mit Natriumbisulfit in das krystallisierende acetonschweflige saure Natrium,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ , überführt, aus dem es durch konzentrierte Sodalösung wieder abgeschieden wird. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird es dann rektifiziert.

**Aceton, Acetonum**, ist eine klare, farblose, leicht bewegliche, neutrale, flüchtige, entzündliche und mit leuchtender, nicht russender Flamme verbrennliche Flüssigkeit von durchdringendem, ätherischem Geruche und kampherartigem Geschmacke. Aceton siedet bei  $56,5^\circ$  und besitzt das spez. Gewicht 0,800—0,810. In Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform und Oelen ist es in jedem Verhältnis klar löslich.

Mit gleichviel Wasser muss Aceton sich klar ohne Abscheidung brenzlicher Oele mischen. Die wässrige Lösung darf blaues Lakmuspapier nicht verändern und ammoniakalische Silberlösung bei gelindem Erwärmen nicht schwärzen. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade bleibe kein Rückstand.

Aceton liefert mit Jodjodkalium die Jodoformreaktion. Im Harn weist man es nach, indem man von 100 cc desselben einige cc abdestilliert. Da in diabetischem Harn auch Alkohol zugegen sein kann, der ebenfalls mit Jodjodkalium Jodoform liefern würde, macht man das auf Aceton zu prüfende Destillat mit *Ammoniak* schwach alkalisch, fügt *Jodjodammonium* hinzu und erwärmt gelinde. Unter diesen Bedingungen liefert wohl Aceton, nicht aber Alkohol Jodoform.

Ein anderer Teil des Destillates wird mit sehr verdünnter Natriumnitroprussidlösung und etwas Natronlauge versetzt: rotbraune, nach dem Neutralisieren mit Essigsäure in Purpurrot übergehende Färbung.

Den Rest des Destillates fügt man zu einer Mischung von Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge. Bei Gegenwart von Aceton ist das klare Filtrat quecksilberhaltig, schwärzt sich also mit Schwefelwasserstoff.

**Methylheptylketon**,  $\text{CH}_3\text{COC}_7\text{H}_{15}$ , kommt in geringer Menge im *Rautenöl* von *Ruta graveolens*, vor, dessen Hauptbestandteil **Methylnonylketon**,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_9\text{H}_{19}$ , ist. Im *algerischen Rautenöl* findet sich jenes in reichlicherer Menge.

### Aldehydalkohole, Ketonalkohole, Polyaldehyde, Polyketone.

Oxydiert man Glykol mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart eines Ferrosalzes, so entsteht **Glykolylaldehyd, Aethanolal**,



$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$ , ein bei  $95-98^\circ$  schmelzender, süß schmeckender, im Vacuum unzersetzt destillierbarer Stoff. Er enthält ein Alkoholhydroxyl und eine Aldehydgruppe. Solche Stoffe heissen *Aldehydalkohole*. Durch Reduktion geht er in Glykol, durch Oxydation in Glykolsäure,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$  über. Durch verdünnte Natronlauge wird er zu *Tetrose*, durch Sodalösung zu *Acrose* kondensiert.

**Aldol,  $\beta$ -Oxybuttersäurealdehyd**,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ , entsteht, wie bereits S. 101 ausgeführt, durch Kondensation von Acetaldehyd. Aldol ist eine farb- und geruchlose, bei  $77^\circ$  unter 16 mm Druck siedende Flüssigkeit, die bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck grösstenteils in Wasser und *Crotonaldehyd*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ , zerfällt. Ein Vertreter der *Ketonalkohole* ist der

**Acetonalkohol, Propanolon**,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , ein bei  $145$  bis  $150^\circ$  siedendes farbloses Oel, das aus Monochloraceton durch Behandeln mit Wasser und Baryumcarbonat, sowie aus Propylen glykol durch vorsichtige Oxydation mit Bromwasser entsteht. Ferner gehört hierher der aus Bromäthylacetessigester durch Kochen mit Salzsäure entstehende **Acetopropylalkohol**,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . Bei der Oxydation liefert er *Laevulinsäure*.

Durch gemässigte Oxydation mit Salpetersäure liefert das Glykol neben Glykolsäure und Glyoxylsäure **Glyoxal**, **Aethandial**, den *Dialdehyd* des Glykols und der Oxalsäure, eine amorphe, zerfliessliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Masse. Mit

Ammoniak liefert es Glyoxalin,  $\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{NH} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \quad \text{CH} \end{array}$  und etwas Glykosin,

$\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{NH} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \quad \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \quad \diagdown \quad \parallel \quad \diagdown \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \quad \text{N} \text{---} \text{CH} \end{array}$ . Blausäure bildet aus Glyoxal das Nitril der Traubensäure.

**Brenztraubensäurealdehyd**,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHO}$ , und **Laevulinsäurealdehyd**,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ , sind *Aldehydketone*.

Von den *Diketonen* ist das wichtigste das **Acetylaceton**, 2,5-Hexandion,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , eine angenehm riechende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die bei  $194^\circ$  siedet. Vom Acetylaceton kann man leicht zu Derivaten der Furan-, Thiophen- und Pyrrolgruppe gelangen.

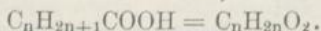
Unter den intermediären Oxydationsprodukten des Glycerins verdient der **Glycerinaldehyd**,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{CHO}$ , Erwähnung. Er bildet bei  $138^\circ$  schmelzende Nadeln und entsteht aus dem *Glycerinacetal*,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure. Glycerinacetal wird durch Oxydation von *Acroleinacetal* mit Permanganat dargestellt. Bei Gegenwart von Aetznatron kondensiert Glycerinaldehyd zu *inaktiver Acrose*.

Die Aldehyd- und Ketonalkohole der vier- und mehratomigen Alkohole werden in dem Kapitel *Kohlehydrate* besprochen werden.

## H. Carbonsäuren.

Die primären Alkohole liefern bei der Oxydation zunächst, wie wir S. 60 sahen, einen Aldehyd, bei weiterer Oxydation eine organische Säure mit derselben Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül, wie sie der Alkohol enthielt. Bei diesen Reaktionen geht die primäre Alkoholgruppe  $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  in die Aldehydgruppe  $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ , und diese weiter in die Carboxylgruppe  $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  über. Die *Carboxylgruppe* ist also charakteristisch für diese *Carbonsäuren*, die man sich dadurch von den Kohlenwasserstoffen abgeleitet denken kann, dass in diesen Wasserstoff durch Carboxyl ersetzt ist. Je nachdem, ob dabei eine oder mehrere Carboxylgruppen eingetreten sind, unterscheidet man diese Säuren in Mono-, Di-, Tri- und Polycarbonsäuren. Der Wasserstoff der Carboxylgruppe ist durch Metalle und durch Alkoholradikale ersetzbar, wodurch Salze bezüglich Ester entstehen. Die Basizität der organischen Säuren bestimmt sich daher durch die Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen.

### 1. Einbasische Carbonsäuren, Monocarbonsäuren,



Die hierher gehörigen Säuren heissen von ihrem Anfangsgliede auch Säuren der *Ameisensäurereihe* oder, von dem erstbekannten zweiten Gliede, der *Essigsäurereihe*. Weil sie Verbindungen des Carboxyls mit einem Alkyl sind, heissen sie Alkylcarbonsäuren, Wegen ihres Vorkommens in den Fetten nennt man sie *Fettsäuren*, *Säuren der aliphatischen Reihe*.

Säuren der Essigsäurereihe finden sich in grosser Verbreitung im Tierreich und Pflanzenreich, teils als freie Säuren vor, teils als Salze; noch viel reichlicher finden sich diese Säuren in Form von Estern in den Fetten, Wachsarten usw.

Die Säuren der Essigsäurereihe entstehen:

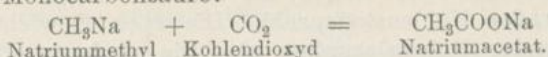
1. Durch Oxydation der einwertigen primären Alkohole:



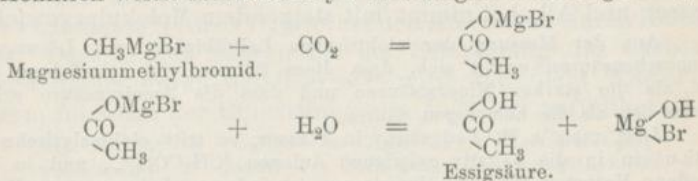
2. Trägt man Natrium in Zinkalkyl ein, so entsteht eine Lösung von Natriumalkyl in Zinkalkyl. Leitet man in diese



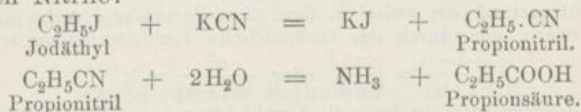
Lösung trocknes Kohlendioxyd ein, so bildet sich das Natriumsalz einer Monocarbonsäure:



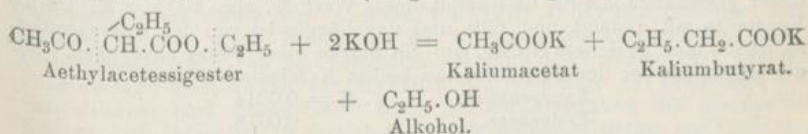
Aehnlich wirkt Kohlendioxyd auf Magnesiumhalogenalkyle:



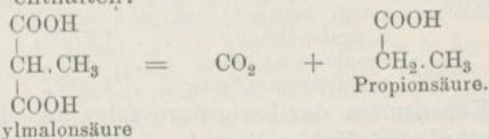
3. Durch Verseifen der aus Jodalkyl und Cyankalium entstehenden Nitrile:



4. Durch Spaltung alkylierter Acetessigester mit konzentriertem alkoholischem Kali (vergl. Acetessigester):



5. Durch Abspaltung von Kohlensäureanhydrid beim Erhitzen von Dicarbonsäuren, die beide Carboxyle an demselben Kohlenstoffatom enthalten:



6. Einige Fettsäuren lassen sich technisch aus den Fetten durch Verseifung gewinnen. Die Trennung der hierbei gewonnenen Fettsäuregemische kann durch fraktionierte Fällung oder durch fraktionierte Destillation mehr oder weniger vollständig erreicht werden.

Die Anfangsglieder der Essigsäurereihe sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten, von der Caprinsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , ab sind sie fest und krystallisierbar, die höchsten Glieder sind nur noch im Vacuum unzersetzt flüchtig. Die ersten Glieder sind auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Siedepunkte der Säuren gleicher Struktur steigen mit der Differenz von  $\text{CH}_2$  um etwa  $19^\circ$ . Die Schmelzpunkte der Säuren mit normaler Struktur zeigen

die Regelmässigkeit, dass die der Säuren mit gerader Anzahl Kohlenstoffatome höher liegen, als die der beiden benachbarten mit ungerader Kohlenstoffanzahl. Die spez. Gewichte nehmen mit steigender Molekulargrösse ab. Die niederen Glieder sind in Wasser löslich, alle in Alkohol und Aether. Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab.

Aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen der Monocarbonsäuren ergibt sich, dass diese Säuren viel schwächere Säuren sind, als die starken Mineralsäuren und dass die Ameisensäure erheblich stärker ist, als die homologen Säuren.

Löst man z. B. Essigsäure in Wasser, so tritt elektrolytische Dissoziation ein in die negativ geladenen Anionen  $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ , und in positiv geladene Kationen  $\text{H}^+$ . Die Ionisierung ist indessen keineswegs vollständig, die Grösse der Ionisierung ist vielmehr abhängig von der Stärke der Säure und von der Verdünnung. In der Lösung einer Säure in Wasser tritt ein Gleichgewichtszustand ein zwischen dem dissoziierten und nicht dissoziierten Anteil der Säure, der durch das *Ostwaldsche Verdünnungsgesetz*

$$k \frac{1-a}{v} = \left(\frac{a}{v}\right)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{a^2}{2(1-a)} = k$$

ausgedrückt werden kann, in der  $v$  die Anzahl Liter, in welcher 1 Mol. der Säure gelöst ist,  $a$  den dissoziierten Teil derselben und  $k$  die Dissoziationskonstante bedeutet. Die Dissoziationskonstante ist sehr klein, man multipliziert sie daher gewöhnlich mit 100 und nennt diesen Wert  $K$ , also  $100k = K$ . Da die Konstante mit  $a$  steigt und fällt und unabhängig ist von der Konzentration, so ist sie eine geeignete Grösse, um die Stärke einer Säure anzugeben. Für die ersten Glieder der Fettsäurereihe besitzt  $K$  folgende Werte:

Ameisensäure . . . .	$K = 0,0214$
Essigsäure . . . . .	0,0018
Propionsäure . . . .	0,0013
n. Buttersäure . . . .	0,0015
Valeriansäure . . . .	0,0016.

Während in einer 16 litrigen Chlorwasserstofflösung 95,55% des vorhandenen Chlorwasserstoffs ionisiert sind, sind dies bei einer äquivalenten

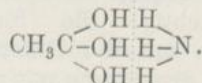
Essigsäurelösung . . .	1,673%
Propionsäurelösung . .	1,452 „
n. Buttersäurelösung . .	1,536 „

Die Konstitution der Essigsäure folgt aus der Synthese aus Natriummethyl und Kohlendioxyd.

Das Natriumatom wandert an  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  und liefert  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$  und

dieser Rest vereinigt sich mit dem Methyl  $\text{CH}_3-$  zu  $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ .

Im Einklang damit steht die Synthese der Essigsäure aus Acetonitril:  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ . Man kann annehmen, dass dabei 3 Moleküle Wasser einwirken, deren Hydroxyle an den Kohlenstoff, deren zweites Wasserstoffatom an den Stickstoff tritt:





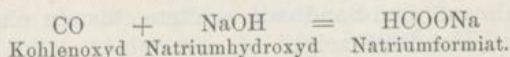




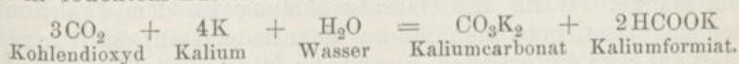


Für die Bildung von ameisensauren Salzen beim Erhitzen von Choral mit Natronlauge und beim Kochen von Chloroform mit alkoholischem Kali sind die Formeln auf S. 110 und 51 zu finden.

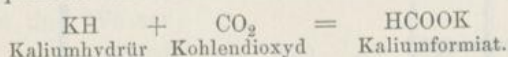
Formiate entstehen ferner bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf konzentrierte Kalilauge bei 100°, noch leichter auf Natronkalk bei 200—220°:



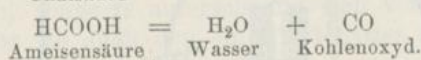
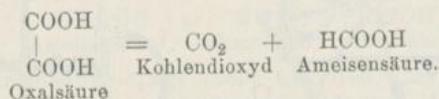
Kohlendioxyd wird zu Ameisensäure reduziert, wenn man es in feuchtem Zustande auf metallisches Kalium reagieren lässt:



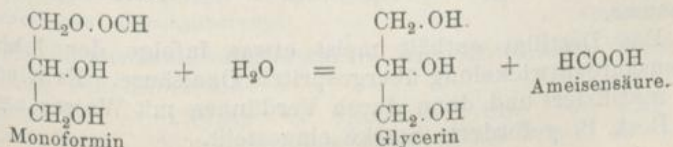
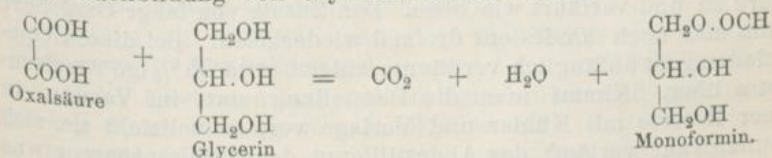
Kaliumhydrür verbindet sich mit Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur direkt zu Kaliumformiat:



Erhitzt man Oxalsäure für sich, so zerfällt sie in Kohlendioxyd und Ameisensäure, die aber grösstenteils in Wasser und Kohlenoxyd gespalten wird:



Erhitzt man aber krystallisierte Oxalsäure mit Glycerin, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung *Monoformin*, der Monoameisensäureester des Glycerins. Dieser wird durch das vorhandene Krystallwasser der Oxalsäure und das bei der Bildung des Monoformins entstehende Wasser verseift und es entsteht unter Rückbildung von Glycerin Ameisensäure:



Diese Methode wird praktisch zur Darstellung der Ameisensäure benutzt. Man bedient sich dazu zweckmässig des in Fig. 16 dargestellten Apparates für *Vacuumdestillation*. In den Fraktionskolben von etwa 250 cc Inhalt, der in einem Kochsalzbade (200 gr Kochsalz und 500 cc Wasser) erhitzt wird, bringt man 50 gr krystallisierte Oxalsäure und 50 gr entwässertes Glycerin, welches man dadurch erhalten hat, dass man Glycerin in einer Porzellanschale auf dem Sandbade erhitzt, bis ein eingetauchtes Thermometer 175—180° zeigt.

Das Gemisch aus Oxalsäure und Glycerin wird im Vacuum erhitzt. Bei etwa 75° beginnt die Reaktion und ist bei 90° in vollem Gange. Wenn die Gasentwicklung in dem Fraktionskolben nachlässt, hebt man ihn aus dem Bade, stellt das Vacuum ab, lässt auf etwa 45° erkalten, fügt wieder 50 gr krystallisierte Oxal-

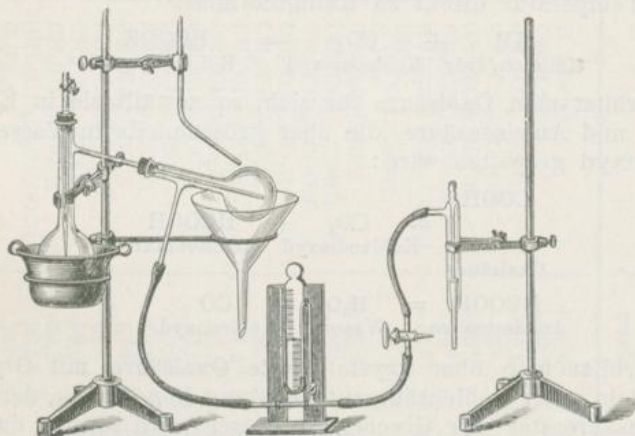


Fig. 16.

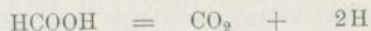
säure zu und verfährt wie oben. Den Zusatz von 50 gr Oxalsäure kann man noch mindestens dreimal wiederholen. Bei diesen Operationen geht anfänglich verdünnte, zuletzt etwa 55%ige Ameisensäure über. Nimmt man die Darstellung statt im Vacuum in einer Retorte mit Kühler und Vorlage vor, so vollzieht sie sich ähnlich, nur verläuft das Abdestillieren der Ameisensäure etwas langsamer.

Das Destillat enthält meist etwas infolge der lebhaften Kohlensäureentwicklung übergespitzte Oxalsäure. Es wird deshalb rektifiziert und dann durch Verdünnen mit Wasser auf die vom D. A. B. geforderte Stärke eingestellt.

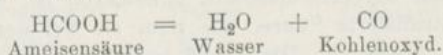


Um aus der wasserhaltigen Ameisensäure die wasserfreie darzustellen, verwandelt man sie in Bleiformiat und zerlegt dieses bei 120° mit trockenem Schwefelwasserstoffgas.

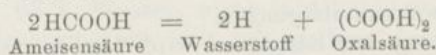
Die wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche auf der Haut Blasen zieht. Daher prüfe man den stark sauren Geschmack der Ameisensäure nur bei der mit Wasser verdünnten Säure. Kühlt man wasserfreie Ameisensäure ab, so krystallisiert sie und schmilzt wieder bei +8,6°. Sie siedet bei 100,6° und besitzt das spez. Gewicht 1,2256. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in jedem Verhältnis. Mit Wasser bildet sie ein bei 107,1° konstant siedendes Hydrat  $4\text{HCOOH} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Bei 160° zerfällt die Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoff:



Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, spaltet sie in Kohlenoxyd und Wasser:

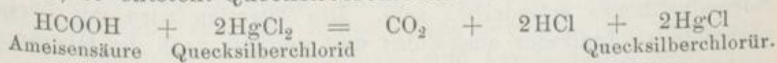


Mit überschüssigem Baryumhydroxyd erhitzt, liefert sie Wasserstoff und Oxalsäure:

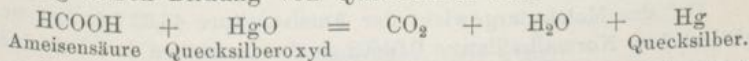


Die Ameisensäure trägt nicht nur den Charakter der Monocarbonsäuren, sondern unterscheidet sich von ihren Homologen dadurch, dass sie auch den eines Aldehydes zeigt. Man könnte sie als Oxyformaldehyd  $\text{HO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$  bezeichnen. Auf dieser Aldehydnatur beruhen die *Reduktionswirkungen*, welche die Ameisensäure ausüben kann. Dabei wird sie selbst zu Kohlensäureanhydrid und Wasser oxydiert.

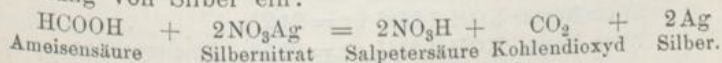
**Erkennung.** Erwärmt man Ameisensäure mit Quecksilberchlorid, so entsteht Quecksilberchlorür:



Beim Erwärmen mit gelbem Quecksilberoxyd tritt Graufärbung durch Bildung von Quecksilber ein:



Mit Silbernitratlösung erwärmt, tritt Schwärzung durch Abscheidung von Silber ein:



Formiate liefern mit Ferrichlorid eine ähnliche Blutrotfärbung, wie Acetate.

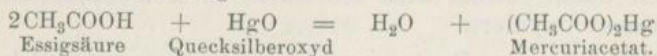
Die Ameisensäure dient zur Darstellung der Rumessenz (Ameisensäureäthylester) und des Ameisenspiritus. Sie wirkt stark antiseptisch.

**Ameisensäure, Acidum formicicum**, ist eine 24–25%ige wässrige Lösung der reinen Säure. Es ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche stechend, nicht brenzlich riecht und stark sauer schmeckt. Ihr spez. Gewicht beträgt 1,060–1,063.

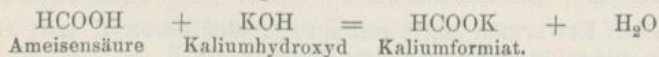
Ameisensäure bildet beim Vermischen mit Bleiessig einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Bleiformiat. Die mit Wasser verdünnte Ameisensäure (1 = 6) gibt beim Sättigen mit gelbem Quecksilberoxyd eine klare Lösung von Mercuriformiat, welche beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung allmählich metallisches Quecksilber abscheidet.

Ist bei der Darstellung der Ameisensäure zu hoch erhitzt worden, so dass aus dem Glycerin Acrolein entstanden ist, so riecht die mit Kalilauge neutralisierte Säure, wie man sie bei der Titration erhält, stechend oder brenzlich. Die 1 = 6 in Wasser gelöste Ameisensäure prüft man mit Silbernitratlösung, mit Ammoniak- und Chlorcalciumlösung, sowie mit Schwefelwasserstoffwasser auf Salzsäure, Oxalsäure und metallische Verunreinigungen.

Zur Prüfung auf Essigsäure wird 1 cc Ameisensäure mit 5 cc Wasser und 1,5 gr gelbem Quecksilberoxyd unter wiederholtem Umschütteln im Wasserbade erwärmt, bis eine Gasentwicklung nicht mehr stattfindet. Ist die Ameisensäure rein und das gelbe Quecksilberoxyd im Ueberschuss, so erhält man ein neutral reagierendes Filtrat, da alle Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert ist. Bei Anwesenheit von Essigsäure enthält das Filtrat Mercuriacetat, dessen Lösung sauer reagiert:



Zum Neutralisieren von 5 cc Ameisensäure sollen 28 bis 29 cc Normalkalilauge erforderlich sein. Die Titration wird mit Phenolphthalein als Indikator ausgeführt und verläuft nach der Gleichung:



Da das Molekulargewicht der Ameisensäure 46,02 beträgt, neutralisiert 1 cc Normalkalilauge 0,04602 gr Ameisensäure und bei einem mittleren spez. Gewicht der Säure von 1,062, wenn also 5 cc Ameisensäure = 5,31 gr sind, enthalten diese bei einem Verbrauch von

$$28 \text{ cc Norm. KOH } 1,2885 \text{ gr} = 24,2\%$$

$$29 \text{ cc Norm. KOH } 1,3345 \text{ gr} = 25,1\% \text{ Ameisensäure.}$$

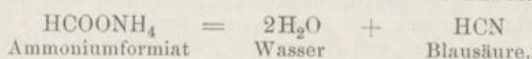
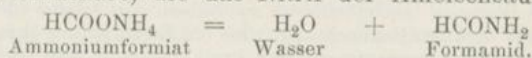


**Ameisenspirit, Spiritus Formicarum**, wird aus 35 T. Weingeist, 13 T. Wasser und 2 T. Ameisensäure gemischt und ist eine klare, farblose, sauer reagierende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,894–0,898. Beim Schütteln mit etwas Bleiessig scheidet Ameisenspirit Krystallfitter von Bleiformiat ab. Beim Erhitzen desselben mit Silbernitratlösung tritt Dunkelfärbung ein, indem Silber ausgeschieden wird.

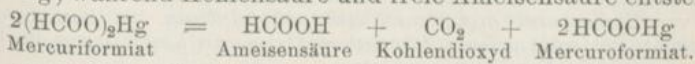
Die Salze der Ameisensäure heissen *Formiate* und entstehen durch Auflösen der Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate in verdünnter Ameisensäure oder durch Fällen von Alkaliformiatlösung mit Metallsalzlösungen.

**Natriumformiat**,  $\text{H} \cdot \text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ , bildet zerfliessliche rhombische Tafeln.

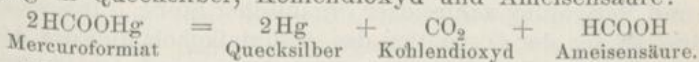
**Ammoniumformiat**,  $\text{HCOONH}_4$ , krystallisiert in zerfliesslichen, monoklinen Säulen und zerfällt bei  $180^\circ$  in Wasser und Formamid bezüglich Blausäure, die das Nitril der Ameisensäure ist.



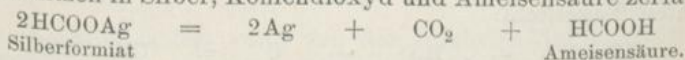
**Bleiformiat**,  $(\text{HCOO})_2\text{Pb}$ , bildet glänzende, rhombische Nadeln, die sich in 63 T. Wasser, nicht in Alkohol lösen. Schüttelt man wässrige Ameisensäure kalt mit gelbem Quecksilberoxyd, so entsteht eine Lösung von **Mercuriformiat**,  $(\text{HCOO})_2\text{Hg}$ . Bei gelindem Erwärmen oder längerem Stehen erstarrt diese Lösung zu einem Brei weisser Krystallblättchen von **Mercuriformiat**,  $\text{HCOOHg}$ , während Kohlensäure und freie Ameisensäure entstehen.



Das Mercuriformiat erleidet allmählich eine weitere Zersetzung in Quecksilber, Kohlendioxyd und Ameisensäure:



**Silberformiat**,  $\text{HCOOAg}$ , durch Fällen von Alkaliformiat mit Silbernitratlösung erhalten, bildet weisse Krystalle, die ebenfalls beim Erhitzen in Silber, Kohlendioxyd und Ameisensäure zerfallen:



#### Essigsäure, Aethansäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ .

Molekulargewicht = 60,04.

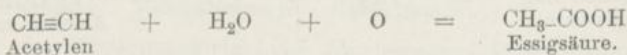
Geschichtliches. Da sich Essig durch freiwillige Säuerung verdünnt alkoholischer Flüssigkeiten beim Stehen an der Luft bildet, so dürfte die Essigsäure nächst der Milchsäure die längst bekannte Säure sein. Im

alten Testament findet der Essig mehrfach Erwähnung. Im 8. Jahrhundert lehrte *Geber* die Reinigung des Essigs durch Destillation. Im 15. Jahrhundert stellten *Basilius Valentinus* und andere konzentriertere Essigsäure durch trockene Destillation von Acetaten, besonders von Blei- und Kupferacetat, dar. Holzessig wird 1648 von *Glauber* erwähnt, die Krystallisierbarkeit des *Eisessigs* beobachtete 1759 Graf *Laurageais*. 1786 zeigte *Lavoisier*, dass zur Umwandlung von Weingeist in Essig Luft nötig ist, deren Volumen dabei kleiner wird. Das Verfahren der Schnellessigfabrikation ist von *Schützenbach* 1823 eingeführt worden. 1814 stellte *Berzelius* die Zusammensetzung der Essigsäure fest, 1843 gelang *Kolbe* die Synthese der Trichloressigsäure aus ihren Elementen, und da im Jahr zuvor *Melsens* die Reduktion der Trichloressigsäure zu Essigsäure gelehrt hatte, war damit die Synthese der Essigsäure selbst realisiert.

Dass der verdünnte Alkohol durch die Lebenstätigkeit von Kleinwesen, der Essigmutter, in Essigsäure übergeführt wird, sagte zuerst *Fr. Kützing* (1837). Er zählte diese winzigen, punktförmigen zu Ketten aneinander gereihten Wesen zu den Algen, und nannte sie *Ulvina aceti*. Das Verdienst *Pasteurs* (1864) ist es, die Abhängigkeit der Essiggärung von der Lebenstätigkeit gewisser Kleinwesen, die er *Mycoderma aceti* nannte, einwurfsfrei durch den Versuch nachgewiesen zu haben. Im Jahre 1878 machte dann *Hansen* die wichtige Beobachtung, dass die Essiggärung durch mehrere Arten von Bakterien hervorgerufen werden kann, während man früher annahm, dass für jede Gärung nur ein spezifischer Gärungserreger vorhanden sei. Die Arten *Bacterium aceti* und *Bacterium Pasteurianum* sind von *Hansen* morphologisch genau untersucht worden. Diese Arbeiten gaben ausserdem noch wichtige Stützen ab für die Lehre von der Pleomorphie der Bakterien. Später führte *Hansen* noch das *B. Kützingianum*, *Henneberg* das *B. oxydans* und *B. acetosum*, *Beijerinck* das *B. rancens* in die Literatur ein.

Vorkommen. Kleine Mengen von Essigsäure finden sich teils frei, teils als Kalium- oder Calciumsalze in Pflanzen vor; daher enthalten über Pflanzenteilen destillierte Wässer vielfach Essigsäure. Der Schweiss, Drüsen- und Muskelsäfte, der Harn enthalten Essigsäure. Als Glycerid kommt Essigsäure in dem Crotonöl und anderen fetten Oelen, als Oktylester im ätherischen Oel von *Heracleum giganteum* und *sphondylium*, als Bornylester im Fichtennadelöl und anderen ätherischen Oelen, als Linalylacetat im Bergamott-, Lavendel-, Neroliöl u. s. w. vor.

Essigsäure entsteht bei der trockenen Destillation, Oxydation und Verwesung zahlreicher organischer Stoffe. Insbesondere entsteht sie bei der Oxydation des Aethylalkohols und des Acetaldehyds, bei der Reduktion der Glykolsäure und der Chloressigsäuren, bei der Verseifung des Acetonitrils,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , sowie bei der Einwirkung von Acetylen auf Luft und Kalilauge im zerstreuten Tageslicht:



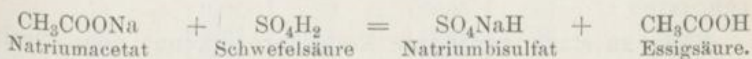
Die Quellen für die technische Darstellung der Essigsäure und ihrer Salze lassen sich zurückführen auf die Oxydation verdünnt alkoholischer Flüssigkeiten oder die trockene Destillation des Holzes. Dabei entstehen Essig bezüglich Holzessig. Aus diesem wird direkt oder über das Calciumsalz Natriumacetat her-



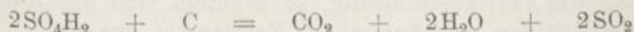
gestellt, welches bei der Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure liefert. Im Handel werden unterschieden:

1. Essigsäure, Eisessig.
2. Essigessenz.
3. Verdünnte Essigsäure.
4. Reiner Essig.
5. Essig, Schnellessig, Wein-, Obst-, Bieressig.
6. Holzessig im rohen und rektifizierten Zustand.

Die Darstellung des Eisessigs geschieht durch Destillation von trockenem Natriumacetat mit konzentrierter Schwefelsäure. Natriumacetat,  $\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt bei  $75^\circ$  in seinem Kristallwasser, bei  $120^\circ$  verwandelt es sich in ein lockeres, fast wasserfreies Pulver, das gegen  $300^\circ$  von neuem schmilzt und dann wasserfrei ist. 60 T. des noch warmen trockenen gepulverten Natriumacetates bringt man in eine trockene Tubulatoretorte mit Glasstopfen, setzt dieselbe in ein Sandbad und passt eine Vorlage an, welche durch auffliessendes Wasser gekühlt werden kann. Dann giesst man durch den Tubus allmählich 75 T. arsenfreie Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,842 ein, die man durch Mischen von 20 T. rauchender mit 50 T. englischer Schwefelsäure erhalten hat, lässt bis zum andern Tag stehen und beginnt dann mit der Destillation:



Anfänglich geht salzsäure- und wasserhaltige Essigsäure über. Wenn eine Probe des mit Wasser verdünnten Destillates mit Silbernitrat nicht mehr reagiert und wenn sich 36 Tropfen der übergegangenen Essigsäure mit 4 Tropfen frischem Zitronenöl klar mischen, wechselt man die Vorlage. Gegen Ende der Destillation kann, besonders wenn zu stark erhitzt wurde, eine Verunreinigung des Destillates mit Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff oder Schwefel eintreten. Bei der hohen Temperatur tritt teilweise Verkohlung ein und die Kohle liefert mit der Schwefelsäure Schwefeldioxyd:



Natriumbisulfat kann von der Kohle zu Natriumsulphydrat reduziert werden, welches dann mit Essigsäure Schwefelwasserstoff liefert:



Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd aber liefern Schwefel:







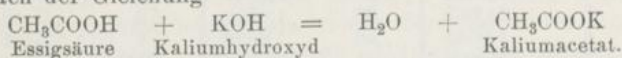
Spezifische Gewichte wässriger Essigsäurelösungen bei 15°  
nach Oudemans.

Proz. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Spez. Gewicht	Proz. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Spez. Gewicht	Proz. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Spez. Gewicht
0	1,000	34	1,0459	68	1,0725
1	1,0007	35	1,0470	69	1,0729
2	1,0022	36	1,0481	70	1,0733
3	1,0037	37	1,0492	71	1,0737
4	1,0052	38	1,0502	72	1,0740
5	1,0067	39	1,0513	73	1,0742
6	1,0083	40	1,0523	74	1,0744
7	1,0098	41	1,0533	75	1,0746
8	1,0113	42	1,0543	76	1,0747
9	1,0127	43	1,0552	77	1,0748
10	1,0142	44	1,0562	78	1,0748
11	1,0157	45	1,0571	79	1,0748
12	1,0171	46	1,0580	80	1,0748
13	1,0185	47	1,0589	81	1,0747
14	1,0201	48	1,0598	82	1,0746
15	1,0214	49	1,0607	83	1,0744
16	1,0228	50	1,0615	84	1,0742
17	1,0242	51	1,0623	85	1,0739
18	1,0256	52	1,0631	86	1,0736
19	1,0270	53	1,0638	87	1,0731
20	1,0284	54	1,0646	88	1,0726
21	1,0298	55	1,0653	89	1,0720
22	1,0311	56	1,0660	90	1,0713
23	1,0324	57	1,0666	91	1,0705
24	1,0337	58	1,0673	92	1,0696
25	1,0350	59	1,0679	93	1,0686
26	1,0363	60	1,0685	94	1,0674
27	1,0375	61	1,0691	95	1,0660
28	1,0388	62	1,0697	96	1,0644
29	1,0400	63	1,0702	97	1,0625
30	1,0412	64	1,0707	98	1,0604
31	1,0424	65	1,0712	99	1,0580
32	1,0436	66	1,0717	100	1,0553
33	1,0447	67	1,0721		

Essigsäure, Acidum aceticum, Aceti acidum, Eisessig, ist eine klare, farblose, stechend sauer riechende und stark sauer schmeckende (*Vorsicht!*), flüchtige, in der Kälte krystallisierende Flüssigkeit, die in jedem Verhältnis mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar ist. Bei einem spez. Gewicht von höchstens 1,064 enthält sie mindestens 96% Essigsäure und siedet zwischen 117–118°. Eine Mischung aus Essigsäure und Wasser (1 = 20) wird nach dem Neutralisieren mit Natronlauge durch Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung tiefrot gefärbt.

Bei Gegenwart von Arsenverbindungen würde sich eine Mischung aus 1 cc Essigsäure und 3 cc *Bettendorffschem* Reagenz innerhalb einer Stunde dunkler färben. Auf Schwefelsäure, Salzsäure und Schwermetalle prüft man die mit Wasser 1 = 20 verdünnte Säure mit Baryumnitrat, Silbernitratlösung und Schwefelwasserstoffwasser. Versetzt man 5 cc Essigsäure mit 15 cc Wasser und 1 cc Kaliumpermanganatlösung, so verschwindet die Rotfärbung innerhalb 10 Minuten bei Gegenwart von schwefliger Säure oder von Empyreuma aus Holzessig.

Zum Neutralisieren von 5 cc einer Mischung aus 1 T. Essigsäure und 9 T. Wasser sollen mindestens 8 cc Normalkalilauge erforderlich sein. Nach der Gleichung



neutralisiert 1 cc Normalkalilauge, da das Molekulargewicht der Essigsäure 60,04 ist, 0,06004 gr Essigsäure. 8 cc Normalkalilauge zeigen mithin 0,4803 gr Essigsäure in jenen 5 cc an, die 0,507 gr Acid. acetic. enthalten. Letztere muss also mindestens 94,7% enthalten.

Als **Essigessenzen** finden sich Essigsäuren von etwa 80% mit dem spez. Gewicht 1,0748 und von etwa 50% mit dem spez. Gewicht 1,06 im Handel, welche durch Verdünnen mit Wasser Speiseessig liefern. Vielfach sind sie auch mit Esdragon oder anderen Gewürzen parfümiert.

**Verdünnte Essigsäure, Acidum aceticum dilutum**, wird, ähnlich wie der Eisessig, aus krystallisiertem Natriumacetat und englischer Schwefelsäure aus einer im Sandbade stehenden und mit *Liebigschem* Kühler verbundenen Retorte destilliert und mit Wasser entsprechend verdünnt. Es ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von saurem Geruch und Geschmack. Sie enthält 30% Essigsäure und besitzt das spez. Gewicht 1,041. Identität und Reinheit werden analog wie beim Eisessig festgestellt.

Zum Neutralisieren von 5 cc verdünnter Essigsäure sollen 26 cc Normalkalilauge erforderlich sein, welche nach dem oben gesagten  $26 \cdot 0,06004 = 1,561$  gr Essigsäure entsprechen. Die verdünnte Essigsäure würde dann  $\frac{20 \cdot 1,561}{1,041} = 29,98\%$  Essigsäure enthalten.

**Reiner Essig, Acetum purum**, wird durch Verdünnen von verdünnter Essigsäure mit dem vierfachen Gewicht Wasser erhalten. Es ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von saurem Geschmack und dem Geruch nach Essig, welche 6% Essigsäure enthält.

#### Essig.

Lässt man verdünnten, etwa 10%igen Alkohol unter Zutritt der Luft stehen, so gelangen die S. 130 erwähnten Essigbakterien



in die Flüssigkeit und bei Temperaturen zwischen 12 und 36° wird der Alkohol allmählich zu Essigsäure oxydiert, es entsteht Essig. Hat man Wein, Bier, Obstwein verwendet, so entstehen Wein-, Bier- oder Obstessige, die sich durch ein charakteristisches Aroma auszeichnen. Man kann auch von zuckerhaltigen Fruchtsäften ausgehen, die natürlich erst der alkoholischen Gärung unterliegen müssen, ehe die Essigbildung eintritt.

An die Stelle dieser einfachsten Form der Essigfabrikation ist seit 1823 die sogenannte *Schnellessigbildung* getreten, bei der durch Darbietung einer grossen, mit *Essigmutter* besetzten Oberfläche und eines reichlichen Luftzutritts der Vorgang einigermaßen beschleunigt wird. Die Schnellessigfabrikation vollzieht sich in den *Essigbilder* oder *Essigständer* genannten Fässern, die mit Buchenholzspähnen gefüllt sind, auf denen die Essigbakterien angesiedelt sind. Oben besitzen die Essigbilder einen siebartig durchlöcherten Einsatz, der die gleichmässige Verteilung des *Essiggutes*, des mit Essig denaturierten auf etwa 10% verdünnten Alkohols bewirken soll. Löcher in den Seitenwandungen des Essigständers vermitteln die Zirkulation der Luft, am Boden befindet sich eine Vorrichtung zum Abzapfen des Essiggutes. Meist sind zwei bis drei Essigständer zu einer Batterie vereinigt, die in der *Essigtube*, einem auf 25–30° temperierten Raume aufgestellt sind. Das Essiggut passiert erst den ersten, dann den zweiten und eventuell den dritten Essigbilder, den es als *Essigsprit* mit 12–13% Essigsäuregehalt verlässt. Durch Verdünnen mit Wasser stellt man daraus den *Tafelessig* oder *Speiseessig* her, der 6 und weniger % enthält.

Weinessig wird vielfach auch so hergestellt, dass Wein mit Alkohol und Essigsäure versetzt und in steinguternen, mit Rückflusskühler versehenen Gefässen erhitzt wird. Dadurch findet die Bildung von Estern statt. Das Produkt wird dann mit Essigsprit und Wasser verschnitten. Ein Essig gilt handelsüblich noch als Weinessig, wenn er 20% ursprünglichen Weines enthält.

**Essig, Acetum**, ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von saurem Geruch und Geschmack, welche 6% Essigsäure enthält. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge liefert der Essig mit Eisenchlorid die Acetatreaktion. Essig soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden, also frei von Schwermetallen sein. 20 cc sollen nach dem Mischen mit 0,5 cc Baryumnitratlösung und 1 cc  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung ein Filtrat geben, welches durch diese beiden Reagentien nicht mehr verändert wird. Es ist mithin nur ein Gehalt von 0,0375%  $\text{SO}_3$  und von 0,0175% Cl gestattet, wodurch der Zusatz freier Schwefelsäure oder Salzsäure praktisch ausgeschlossen erscheint.

Salpetersäure darf in dem Essig durch die Ferrosulfat-Schwefelsäureprobe nicht nachweisbar sein.

Der Abdampfrückstand des Essigs soll 0,5% nicht übersteigen. Er soll weder scharf noch bitter schmecken, wie das der Fall wäre, wenn der Essig mit spanischem Pfeffer oder anderen Pflanzen parfümiert wäre. Der Essig soll eine alkalisch reagierende Asche hinterlassen, wodurch ebenfalls ein Zusatz freier Mineralsäuren ausgeschlossen ist.

Zum Neutralisieren von 10 cc Essig sollen 10 cc Normalkalilauge erforderlich sein, entsprechend der Forderung eines Gehaltes von 6% Essigsäure.

**Roher Holzessig, Acetum pyrolignosum crudum**, wird, wie S. 130 ausgeführt ist, bei der trockenen Destillation des Holzes aus eisernen Retorten gewonnen. Es ist eine braune, nach Teer und Essigsäure riechende, sauer und bitterlich schmeckende Flüssigkeit, aus welcher sich beim Aufbewahren teerartige Stoffe abscheiden.

Holzessig enthält mindestens 6% Essigsäure. Er darf nur Spuren von Eisen-, Salz- und Schwefelsäure enthalten und muss frei sein von Schwermetallen. Zur Prüfung auf diese Verunreinigungen mischt man ihn mit dem gleichen Volumen Wasser und prüft das Filtrat mit Ferrocyankalium, Silbernitrat, Baryumnitrat und Schwefelwasserstoff.

10 cc roher Holzessig sollen nach Zusatz von 10 cc Normalkalilauge nicht alkalisch reagieren. Damit ist ein Mindestgehalt von 6% Essigsäure gewährleistet.

**Gereinigter Holzessig, Acetum pyrolignosum rectificatum**, wird durch Rektifikation des rohen Holzessigs gewonnen und bildet eine gelbliche, brenzlich und sauer riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche mindestens 5% Essigsäure enthält. Die Prüfung auf Metalle, Salz- und Schwefelsäure ist ähnlich wie bei dem rohen Holzessig auszuführen. Die Anwesenheit der genügenden Menge empyreumatischer Stoffe wird durch die Forderung gewährleistet, dass 20 cc Kaliumpermanganatlösung nach dem Versetzen mit einer Mischung aus 1 cc gereinigtem Holzessig, 9 cc Wasser und 30 cc verdünnter Schwefelsäure die rote Farbe binnen 5 Minuten vollständig verlieren sollen.

Zum Neutralisieren von 10 cc gereinigtem Holzessig sollen nicht weniger als 8,4 cc und nicht mehr als 9 cc Normalkalilauge erforderlich sein. Der Gehalt an Essigsäure darf demnach zwischen 5 und 5,4% schwanken.

#### Essigsäure Salze, Acetate.

**Lithiumacetat**,  $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{H}_2\text{O}$ , aus verdünnter Essigsäure und Lithiumcarbonat, bildet zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche rhombische Prismen.

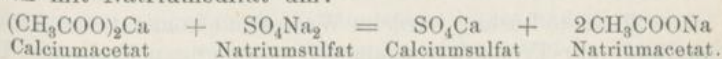


**Natriumacetat, Rotsalz,  $\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ .**

Molekulargewicht = 136,14.

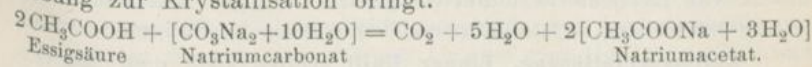
Das Natriumacetat des Handels wird aus dem Holzessig gewonnen, indem man denselben mit Soda neutralisiert, die von dem dabei ausgeschiedenen Teer getrennte Lösung zur Trockne verdampft, trocknet und längere Zeit unter Luftzutritt schmilzt, um die noch anhaftenden empyreumatischen Stoffe zu zerstören. Dabei darf die Temperatur von  $300^\circ$  nicht wesentlich überschritten werden, da sonst das Natriumacetat in Aceton und Carbonat zerfällt. Das erkaltete Salz wird schliesslich aus Wasser umkrystallisiert.

Vielfach stellt man aus dem Holzessig zunächst Holzkalk, Calciumacetat dar, befreit das Calciumsalz in ähnlicher Weise, wie soeben erörtert, von Emphyreuma und setzt die Lösung desselben mit Natriumsulfat um:



Die von dem ausgeschiedenen Calciumsulfat getrennte Natriumacetatlösung wird zur Krystallisation gebracht.

Im kleinen erhält man Natriumacetat, indem man 400 T. verdünnte Essigsäure mit (etwa 286 T.) krystallisiertem Natriumcarbonat sättigt, zuletzt bei Wasserbadwärme, und die filtrierte Lösung zur Krystallisation bringt.



**Natriumacetat, Natrium aceticum**, bildet farblose, durchsichtige, an warmer Luft verwitternde monokline Prismen, die im gleichen Gewicht Wasser eine rotes Lakmuspapier bläuende, Phenolptaleinlösung gar nicht oder nur sehr wenig rötende Lösung geben und sich in 23 T. kaltem und in 1 T. siedendem Weingeist lösen. Beim Erhitzen schmilzt Natriumacetat zunächst unter Verlust des Krystallwassers, wird dann wieder fest, um bei verstärkter Hitze von neuem zu schmelzen. Beim Glühen wird es unter Entwicklung von Acetongeruch und Hinterlassung eines stark alkalisch reagierenden, die Flamme gelb färbenden Rückstandes zersetzt. Die wässrige Lösung des Natriumacetats wird durch Zusatz von Eisenchloridlösung dunkelrot gefärbt.

Die wässrige Lösung 1 = 20 ist mit Schwefelwasserstoffwasser, Baryumnitrat-, Ammoniumoxalat- und Ferrocyanalkiumlösung auf Metalle, Sulfate, Calciumsalz und Eisen, die 1 = 40 nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung auf Chlorid zu prüfen.

Aus 100 T. Natriumacetat und 52,9 T. Wasser lässt sich leicht eine übersättigte Lösung des Salzes herstellen.

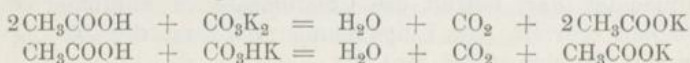
In 4 T. Wasser gelöst, bildet es die officinelle Reagenslösung.

Natriumacetat vermag mit Essigsäure übersaure Salze,  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ , und  $\text{CH}_3\text{COONa} + 2\text{CH}_3\text{COOH}$ , zu bilden. Dieses Salz erhält man in seideglänzenden Nadeln aus einer Lösung von 1 T. wasserfreiem Natriumacetat in 6 T. siedendem Eisessig.

#### Kaliumacetat, $\text{CH}_3\text{COOK}$ .

Molekulargewicht = 98,18.

Kaliumacetat findet sich in vielen Pflanzensäften und in einigen tierischen Sekreten. Um es darzustellen, trägt man in 100 T. verdünnte Essigsäure allmählich etwa 35 T. Kaliumcarbonat oder 48 T. Kaliumbicarbonat ein und neutralisiert schliesslich die Lösung bei Wasserbadwärme:



Die filtrierte Lösung wird im Wasserbad konzentriert, zuletzt im Sandbade zur Trockne verdampft, wobei gegen Ende des Verdampfens von Zeit zu Zeit einige Tropfen Essigsäure zuzufügen sind.

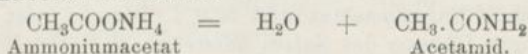
**Kaliumacetat, Kalium aceticum, Kali aceticum**, ist ein weisses, krystallinisches, an der Luft zerfliessendes, in Wasser, sowie in Weingeist leicht lösliches Pulver. Die wässrige Lösung desselben wird auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelrot gefärbt und gibt mit Weinsäurelösung den weissen, krystallinischen Niederschlag des Kaliumbitartrates.

**Kaliumacetatlösung, Liquor Kalii acetici**, stellt man aus verdünnter Essigsäure und Kaliumbicarbonat, wie Kaliumacetat her. Die bei Siedehitze neutralisierte Lösung wird nach dem Erkalten mit Wasser auf das spez. Gewicht 1,176—1,180 gebracht.

Es ist eine klare, farblose, neutrale oder kaum sauer reagierende Flüssigkeit, welche in 3 T. 1 T. Kaliumacetat enthält.

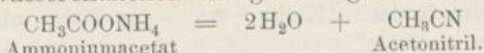
Sie soll nicht brenzlich riechen und ist nach dem Verdünnen mit gleich viel Wasser mit Schwefelwasserstoffwasser auf Metalle, mit Baryumnitratlösung auf Sulfat und mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Chlorid zu prüfen. Ebenso wird auch das trockene Salz geprüft.

**Ammoniumacetat,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$** , erhält man durch Einleiten von Ammoniak in Eisessig oder durch Neutralisieren desselben mit gepulvertem Ammoniumcarbonat. Beim Eindampfen wässriger Lösungen von Ammoniumacetat spaltet Ammoniak ab und es entstehen saure Ammoniumacetate. Rasch über  $160^\circ$  erhitzt, liefert Ammoniumacetat Acetamid:





Mit wasserentziehenden Agentien geht es in Acetonitril über:



**Ammoniumacetatlösung, Liquor Ammonii aceticum**, erhält man, indem man 5 T. Ammoniakflüssigkeit mit 6 T. verdünnter Essigsäure mischt, zum Sieden erhitzt, nach völligem Erkalten mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiert, filtriert und mit der erforderlichen Menge Wasser auf das spez. Gewicht 1,032–1,034 verdünnt.

Ammoniumacetatlösung ist klar, farblos, vollkommen flüchtig, neutral oder kaum sauer. Sie enthält 15% Ammoniumacetat. Man prüft sie wie die Kaliumacetatlösung.

**Calciumacetat, Calcium aceticum, Calcarea acetica**,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ . Die Darstellung des Holzkalkes oder Weisskalkes aus Holzessig ist S. 137 erwähnt. Zur Darstellung des reinen Salzes werden 10 T. Calciumcarbonat allmählich in 40 T. verdünnte Essigsäure eingetragen. Die Mischung wird erwärmt, nach dem Erkalten filtriert und zur Krystallisation eingedampft. Calciumacetat bildet nadelförmige, an der Luft verwitternde, leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist lösliche Krystalle. Mit Ammoniumoxalat liefern sie die Kalkreaktion, mit Eisenchlorid die Acetatreaktion. Wird die Lösung des Salzes mit überschüssiger Oxalsäure ausgefällt, so darf das Filtrat keinen Glührückstand liefern. Auf Metalle prüft man mit Schwefelammonium.

**Hahnemanns Calciumacetatlösung, Calcarea acetica solubilis Hahnemanni**, ist eine gelblichbraune Flüssigkeit, welche man durch Kochen von Essig mit überschüssigen gereinigten Austernschalen und Eindampfen des neutralen Filtrates bis zum spez. Gewicht 1,100 erhält.

**Baryumacetat, Baryum aceticum, Baryta acetica**,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ , aus Baryumcarbonat und verdünnter Essigsäure, bildet farblose, im gleichen Gewicht Wasser und in etwa 100 T. Weingeist lösliche Krystalle. Sie sind mit Schwefelsäure und mit Eisenchlorid zu identifizieren. Man prüft sie mit Schwefelammonium auf Metalle und, nach dem Ausfällen mit Ammoniumsulfat, das Filtrat mit Ammoniumoxalat auf Calciumsalze.

#### **Zinkacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$ .**

Molekulargewicht = 219,5.

Zur Darstellung des Zinkacetats löst man 100 T. käufliches eisenfreies Zinkoxyd in einem Kolben bei gelinder Wärme in 500 T. verdünnter Essigsäure, filtriert die Lösung heiss und bringt sie zur Krystallisation:



Enthält das Zinkoxyd Blei, so ist dasselbe durch Digestion mit metallischem Zink zu entfernen. Dampft man die Mutter-

lauge bei mässiger Wärme im Wasserbad ein — bei höherer Temperatur entstehen basische Zinkacetate — so kann man weitere Krystallisationen erzielen.

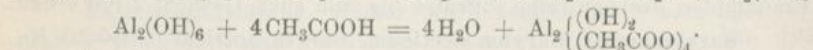
**Zinkacetat, Zincum aceticum**, bildet weisse, weiche, sechsseitige, monokline Tafeln oder Blättchen, die in 3 T. kaltem, 2 T. heissem Wasser und in 36 T. Weingeist löslich sind. Die schwach saure wässrige Lösung wird durch Eisenchloridlösung dunkelrot gefärbt, mit Kalilauge gibt sie einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von Zinkhydroxyd.

In der wässrigen Lösung (1 = 10) erzeugt überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser einen rein weissen Niederschlag, wenn nicht fremde Metalle, Cu, Pb, zugegen sind. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit verdampft ohne wägbaren Rückstand, wenn es sich um reines Zinkacetat handelte. Beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure schwärzt sich Zinkacetat nicht, wenn es frei ist von Empyreuma.

**Aluminiumacetatlösung, Alaunessig, Liquor Aluminiumi acetici**, ist eine Lösung, welche 7,5–8% drittelbasisches Aluminiumacetat,

$\text{Al}_2\left\{\begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ (\text{CH}_3\text{COO})_4 \end{array}\right.$ , enthält. Man erhält das Präparat, indem man 30 T.

Aluminiumsulfat in 80 T. Wasser löst, 36 T. verdünnte Essigsäure zusetzt und diese Lösung allmählich unter Umrühren in eine Anreicherung von 13 T. Calciumcarbonat mit 20 T. Wasser einträgt. Die Mischung bleibt 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird inzwischen wiederholt umgerührt. Nach dem Durchsiehen wird der Niederschlag ohne Auswaschen ausgepresst und die Flüssigkeit filtrirt.



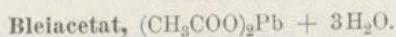
Aluminiumacetatlösung ist klar, farblos, riecht schwach nach Essigsäure, reagiert sauer, schmeckt süsslich zusammenziehend und besitzt das spez. Gewicht 1,044–1,048. Sie gerinnt beim Erhitzen im Wasserbade mit oder ohne Zusatz von 2% Kaliumsulfat und wird nach dem Erkalten in kurzer Zeit wieder flüssig und klar. Eine Mischung von 1 cc Aluminiumacetatlösung mit 3 cc *Bettendorffschem* Reagens würde sich bei Gegenwart von Arsen nach Verlauf einer Stunde dunkler färben. Auf Metalle (Pb) prüft man mit Schwefelwasserstoffwasser. Beim Vermischen mit zwei Raumteilen Weingeist darf die Lösung höchstens opalisierend getrübt werden, aber einen Niederschlag nicht geben. 10 gr Aluminiumacetatlösung liefern bei der Fällung mit Ammoniak 0,23–0,26 gr Aluminiumoxyd.

**Rohe Aluminiumacetatlösung, Liquor Aluminiumi acetici crudus**, 95 T. Kalialaun werden in 700 T. Wasser gelöst und in die völlig erkaltete Lösung unter Umrühren 151 T. fein gepulvertes rohes Bleiacetat eingetragen. Die Mischung wird an einem möglichst kühlen



Orte bei Seite gestellt, bisweilen umgerührt und nach dem Absetzen filtriert. Man befreit sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Blei, filtriert und lässt in einer flachen Schale an einem kühlen Ort unter bisweiligem Umrühren stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist.

Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche etwa 5% Aluminiumacetat neben Kaliumacetat enthält. Sie riecht schwach nach Essigsäure, reagiert sauer und besitzt einen süsslich zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen trübt sie sich stark. Mit Kalilauge gibt sie einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt, darf sie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Pb). 10 gr des Präparates geben bei der Fällung mit Ammoniakflüssigkeit etwa 0,125 gr Aluminiumoxyd.



Molekulargewicht = 379,02.

Das rohe Bleiacetat wird technisch gewonnen, indem man Bleioxyd in 50%iger Essigsäure löst und die geklärte Lösung zur Krystallisation bringt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus dem gleichen Gewicht heissen, mit Essigsäure versetzten Wasser wird das reine Salz erhalten.

**Bleiacetat, Plumbum aceticum, Bleizucker,** bildet farblose, durchscheinende, schwach verwitternde monokline Krystalle oder weisse krystallinische Massen, welche nach Essigsäure riechen und in 2,3 T. Wasser, sowie in 29 T. Weingeist löslich sind. Die kalt gesättigte, rotes Lakmuspapier bläuende wässrige Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser schwach saure Reaktion annimmt, schmeckt süsslich zusammenziehend. Das Salz wird mit Schwefelwasserstoff, verdünnter Schwefelsäure und Jodkalium identifiziert.

Bleiacetat soll mit 10 T. Wasser eine klare oder höchstens schwach opalisierende Lösung geben, in welcher durch Kaliumferrocyanidlösung ein rein weisser Niederschlag entsteht. Kupfer und Eisen würden hierbei die Bildung gefärbter Niederschläge veranlassen.

Eine Lösung des Salzes in 19 T. Wasser dient als Reagens.

**Rohes Bleiacetat, Plumbum aceticum crudum,** darf mit 3 T. Wasser eine opalisierende Lösung geben.

Das Bleiacetat neigt zur Bildung basischer Salze, deren vier zu existieren scheinen:

1. **Halbbasisch Bleiacetat,  $2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ ,** scheidet sich aus sehr konzentrierten Lösungen von 1 Molekül

kohlensäurefreiem Bleioxyd in der warmen Lösung von 2 Mol. Bleiacetat in tafelförmigen, in Alkohol löslichen Krystallen aus.

**2. Einfachbasisch Bleiacetat, halbessigsures Blei,**  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ , entsteht als in Wasser leicht lösliche Krystalle, wenn man die siedend heiss bereitete konzentrierte Lösung gleicher Moleküle Bleioxyd und Bleiacetat durch längeres Stehen klärt und dann mit dem drei- bis vierfachen Volumen Alkohol versetzt.

**3. Zweifachbasisch Bleiacetat, drittelessigsures Blei,**  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + 2\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ , kann analog dem vorigen Salz erhalten werden. Aus einer bei 30—40° gesättigten Lösung von Bleiacetat in Wasser, die man bis zur beginnenden Trübung mit kohlensäurefreier Ammoniakflüssigkeit versetzt hat, scheidet es sich in seideglänzenden Nadeln ab, die etwas schwerer löslich sind, als die beiden vorigen Salze.

**4. Fünffachbasisch Bleiacetat, sechstelessigsures Blei,**  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + 5\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ , entsteht als in kochendem Wasser löslicher Niederschlag beim Fällen von Bleiessig mit überschüssigem Ammoniak und scheidet sich aus seiner heissgesättigten Lösung in seideglänzenden Nadelchen ab.

**Bleiessig, Liquor Plumbi subacetici, Acetum Plumbi s. Saturni,** ist eine Lösung von halbbasischem neben wenig einfachbasischem Bleiacetat. Zu seiner Darstellung werden 30 T. rohes Bleiacetat mit 10 T. Bleiglätte verrieben und unter Zusatz von 5 T. Wasser in einem bedeckten Gefäss im Wasserbade erhitzt, bis die anfänglich gelbliche Mischung gleichmässig weiss oder rötlichweiss geworden ist. Alsdann werden weitere 95 T. Wasser allmählich hinzugefügt. Wenn die Masse ganz oder bis auf einen geringen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst ist, lässt man diese in einem wohlverschlossenen Gefäss zum Absetzen stehen und filtriert endlich.

Bleiessig ist eine klare, farblose Flüssigkeit von süssem, zusammenziehendem Geschmack, welche rotes Lakmuspapier bläut, aber Phenolphthaleinlösung nicht rötet. Er besitzt das spez. Gewicht 1,235 bis 1,240. Eisenchlorid gibt mit Bleiessig eine rötliche Mischung, aus der sich beim Stehen ein weisser Niederschlag abscheidet, während die Flüssigkeit dunkelrot wird; durch Zusatz von 50 T. Wasser wird der Niederschlag wieder gelöst. Nach Zusatz von Essigsäure wird in Bleiessig durch Kaliumferrocyanidlösung ein rein weisser Niederschlag hervorgerufen, wenn das Präparat kein Kupfer oder Eisen enthält.

**Bleiwasser, Aqua Plumbi,** mischt man aus 1 T. Bleiessig und 49 T. Wasser. Es darf etwas trübe sein und muss vor der Abgabe umgeschüttelt werden.



**Manganacetat, Manganum aceticum**,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert in blassrötlichen, monoklinen Tafeln, die in 3 T. Wasser löslich sind. Die verdünnte wässrige Lösung prüft man nach Zusatz von Essigsäure mit Schwefelwasserstoff auf Metalle und nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure und Chlorwasser mit Rhodankalium auf Eisen.

**Ferriacetat, normales Eisenoxydacetat**,  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$ , kann durch Lösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in der äquivalenten Menge Essigsäure als Lösung erhalten werden, die durch Verdunsten in eine leicht zersetzliche, braune, syrupförmige Masse verwandelt werden kann.

**Ferrisubacetat**,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ , ist im Liquor Ferri subacetici enthalten. Durch Verdunsten desselben bei  $70^\circ$  nicht übersteigender Temperatur lässt sich daraus das **Ferrum aceticum siccum** als braune, amorphe, in Wasser lösliche Masse erhalten. Lässt man verdünnte Lösungen von Ferrisubacetat an der Luft stehen, oder erhitzt man dieselben zum Kochen, so scheiden sich basische Ferriacetate unbekannter Zusammensetzung ab, eine Reaktion, die zur Trennung von Mangan und Eisen Anwendung findet.

**Ferrisubacetatlösung, Liquor Ferri subacetici**, erhält man, wenn man das durch Eintragen einer Mischung von 5 T. Eisenchloridlösung mit 25 T. Wasser in eine Mischung von 5 T. Ammoniakflüssigkeit und 100 T. Wasser erhaltene Eisenhydroxyd gut auswäscht, abtropfen lässt, presst, und dann an einem kühlen Ort in 4 T. verdünnter Essigsäure löst. Die Lösung ist dann auf das spez. Gewicht 1,087–1,091 zu bringen und enthält dann 5% Eisen oder etwa 17% Ferrisubacetat.

**Kupferacetat, Cuprum aceticum**,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ , erhält man, wenn man 1 T. Grünspan mit 5 T. Wasser und 1 T. verdünnter Essigsäure zum Kochen erhitzt und soviel verdünnte Essigsäure zufügt, bis Lösung erfolgt ist. Die filtrierte Flüssigkeit lässt man krystallisieren. Die Mutterlauge liefert, nach Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure eingedampft, weitere Krystalle. Kupferacetat bildet dunkelgrüne, an der Luft verwitternde Krystalle, welche in 14 T. Wasser, nach Zusatz von etwas Essigsäure auch in Weingeist, löslich sind. In Ammoniakflüssigkeit und in Ammoniumcarbonatlösung muss es völlig löslich sein, die mit Schwefelwasserstoff entkupferte verdünnt salzsaure Lösung muss ohne Rückstand verdampfen (Zn) und die essigsäure Lösung darf mit Chlorbaryum keine Sulfatreaktion liefern.

Basische Kupferacetate sind die durch Einwirkung von Essig auf Kupfer hergestellten Grünspane, von denen der *blaue Grünspan* im wesentlichen aus einfach basischem Kupferacetat,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{CuO} + 6\text{H}_2\text{O}$  neben wenig halb- und zweifach basischem Kupferacetat besteht. Der Hauptbestandteil des *grünen Grünspans* ist halbbasisch Kupferacetat,  $2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$  mit wenig zweifachbasischem Kupferacetat,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + 2\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Grünspan, Aerugo**, bildet feste, schwer zerreibliche, brod- oder kugelförmige grüne oder bläulichgrüne Massen, die in Wasser nur teilweise, in verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure und Ammoniakflüssigkeit fast vollständig zu einer grünen bezüglich blauen Flüssigkeit löslich sind. In einer Mischung gleicher Teile verdünnter Schwefelsäure und Wasser sollen beim Erwärmen mindestens 97% löslich sein, die Lösung soll beim Uebersättigen mit Ammoniak nicht trübe werden.

**Schweinfurter Grün**, eine Doppelverbindung mit essigsäurem und metarsenigsäurem Kupfer, meist der Formel  $\left(\begin{matrix} \text{CH}_3\text{COO} \\ (\text{AsO}_2)_3 \end{matrix}\right)\text{Cu}_2$  entsprechend, ist ein krystallinisches, smaragdgrünes, licht- und luftbeständiges, in Wasser unlösliches, giftiges Pulver. Man stellt es dar durch Kochen von gemahlenem Grünspan mit Arsenigsäureanhydrid und Essig, oder durch Kochen von Kupferarsenit mit Essig. Es löst sich in Ammoniak mit blauer Farbe. Die mit Salpetersäure annähernd neutralisierte Lösung bildet, mit Silbernitratlösung unterschichtet, die gelbe Zone von Silberarsenit.

**Mercuroacetat, Mercurius aceticus**,  $\text{CH}_3\text{COOHg}$ , entsteht beim Eingiessen von Mercuronitratlösung in kalte wässrige Natriumacetatlösung. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird mit wenig kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln getrocknet. Es bildet perlmutterglänzende, fettig anzufühlende, beim Erhitzen völlig flüchtige Krystallschuppen. Mit dem gleichen Gewicht Kochsalz und 10 T. Wasser verrieben, soll das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht oder nur wenig dunkel gefärbt werden (Mercurisalz).

**Silberacetat**,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ , bildet aus essigsäurehaltigem heissem Wasser krystallisiert, dünne glänzende Nadeln, die etwa 1:100 in Wasser löslich sind.

#### Halogensubstituierte Essigsäuren und deren Abkömmlinge.

In den Fettsäuren lässt sich Wasserstoff im Kern substituieren durch Halogen. Die Reaktion gelingt mit Chlor im Sonnenlicht und wird durch kleine Zusätze von Jod, Schwefel oder Phosphor beschleunigt; mit Brom geht sie ebenfalls im Sonnenlicht von statten, und wird durch Zusätze von Schwefel oder Phosphor beschleunigt. Die Jodderivate erhält man durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf die Fettsäuren oder von Jodkalium auf die Bromfettsäuren. Noch leichter als die Säuren unterliegen die Säurechloride, Bromide und Anhydride der Substitution. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Säuren bei Gegenwart von Phosphor liefern die Säuren, die am  $\alpha$ -Kohlen-



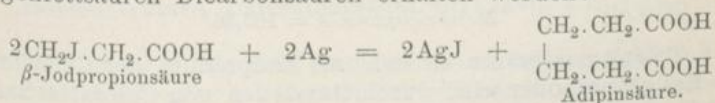
stoffatom Wasserstoff besitzen, ein  $\alpha$ -Monohalogenderivat, Trialkyl-essigsäuren reagieren nicht.

Ferner entstehen halogensubstituierte Fettsäuren durch Addition von Halogenwasserstoff oder von Halogen an ungesättigte Säuren und durch Ersatz des Hydroxyls in Alkoholsäuren durch Halogen, eine Reaktion, die mittels Halogenwasserstoff und mittels Halogenphosphor durchführbar ist. Endlich entstehen sie durch Oxydation halogensubstituierter Alkohole und Aldehyde.

Durch Einführung von Halogen wird die Säure, wie die Bestimmung der Dissoziationskonstante  $K$  ergibt, viel stärker. Die verstärkende Wirkung nimmt von Jod zu Brom zu Chlor wesentlich zu, durch Eintritt mehrerer Chloratome wird der saure Charakter erheblich gesteigert. Jod in  $\alpha$ -Stellung steigert stärker als in  $\beta$ -Stellung. Diese Verhältnisse möge folgende Tabelle illustrieren:

Essigsäure . . . . .	$\text{CH}_3\text{.COOH}$ . . . . .	$K =$	0,0018
Monochloressigsäure . . . . .	$\text{CH}_2\text{Cl.COOH}$ . . . . .	" =	0,155
Monobromessigsäure . . . . .	$\text{CH}_2\text{Br.COOH}$ . . . . .	" =	0,138
Monojodessigsäure . . . . .	$\text{CH}_2\text{J.COOH}$ . . . . .	" =	0,075
Dichloressigsäure . . . . .	$\text{CHCl}_2\text{.COOH}$ . . . . .	" =	5,14
Trichloressigsäure . . . . .	$\text{CCl}_3\text{.COOH}$ . . . . .	" =	121
Propionsäure . . . . .	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.COOH}$ . . . . .	" =	0,00134
$\beta$ -Jodpropionsäure . . . . .	$\text{CH}_2\text{J.CH}_2\text{.COOH}$ . . . . .	" =	0,0090

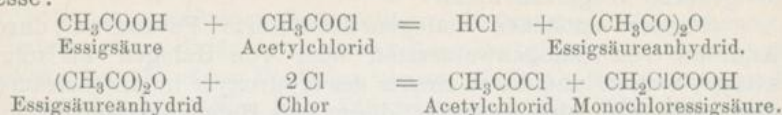
Durch naszierenden Wasserstoff werden die Halogenfettsäuren in Fettsäuren zurückverwandelt. Durch Kochen mit Wasser, Alkalilauge oder Alkalicarbonatlösung wird bei den  $\alpha$ -Halogenfettsäuren das Halogen durch Hydroxyl ersetzt, bei den  $\beta$ -Derivaten Halogenwasserstoff abgespalten unter Bildung ungesättigter Säuren, die  $\gamma$ -Derivate liefern zunächst  $\gamma$ -Oxysäuren, welche aber unter Austritt von einem Molekül Wasser aus der Hydroxyl- und Carboxylgruppe in innere Anhydride, sog. *Laktone*, übergehen. Ammoniak erzeugt Amidofettsäuren, Cyankalium bildet Cyanfettsäuren. Durch Erhitzen mit Silber sind aus einigen Monohalogenfettsäuren Dicarbonsäuren erhalten worden:



#### Monochloressigsäure, $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ .

Monochloressigsäure kann man durch direktes Chlorieren von Essigsäure in der Siedehitze erhalten, indem man trocknes Chlor im Sonnenlicht, eventuell unter Zusatz von etwas Jod oder Schwefel einleitet. Bequemer chloriert man ein Gemisch von

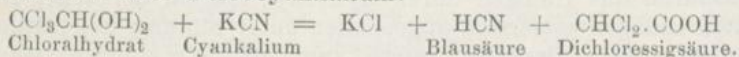
Essigsäure und Acetylchlorid. Dabei verlaufen folgende Prozesse:



Das bei letzterer Reaktion gebildete Acetylchlorid tritt dann von neuem mit Essigsäure in Wechselwirkung. Schliesslich wird, wenn durch das Chlorieren der Retorteninhalt sein Gewicht etwa um die Hälfte vermehrt hat, die entstandene Monochloressigsäure herausfraktioniert. Sie kann aus Benzol oder Eisessig umkristallisiert werden.

**Monochloressigsäure, Acidum monochloraceticum,** bildet farblose, leicht zerfliessliche rhombische Tafeln oder eine weisse, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse, welche in der Kälte fast geruchlos, erwärmt von erstickendem, zu Tränen reizendem Geruch ist. Monochloressigsäure ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmilzt bei etwa 62°, siedet bei 185–187° und ist ohne Rückstand flüchtig. Die wässrige Lösung der Krystalle entwickelt, mit einigen Stückchen Zink erwärmt, den Geruch nach Essigsäure. 10 cc der wässrigen Lösung (1 = 10) dürfen auf Zusatz von 2 Tropfen  $\frac{1}{10}$  Norm.-Silberlösung nur schwach opalisierend getrübt werden (Salzsäure).

**Dichloressigsäure**  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ , ist flüssig und siedet bei 190–191°. Man erhält sie durch weiteres Chlorieren von Monochloressigsäure oder durch Erwärmen von Chloralhydrat mit Cyankalium oder Ferrocyankalium:



Wendet man statt Chloralhydrat Chloralalkoholat an, so entsteht der bei 158° siedende *Dichloressigsäureäthylester*.

#### Trichloressigsäure, $\text{CCl}_3\text{COOH}$ .

Molekulargewicht = 163,36.

Trichloressigsäure entsteht als Endprodukt der Chlorierung von Essigsäure oder wird durch Oxydation von Chloral erhalten. 100 T. Chloralhydrat werden geschmolzen, bei 58° setzt man dann 40 T. rauchende Salpetersäure hinzu und erwärmt, bis bei 68° die Einwirkung beginnt. Man lässt der Reaktion dann 20–25 Minuten ohne weiteres Erhitzen freien Lauf, um dieselbe schliesslich durch Erhitzen zu vollenden.

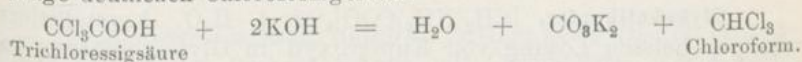




Das Reaktionsprodukt wird sodann fraktioniert. Bis 123° geht Salpetersäure über, dann folgt bis 190° wenig Salpetersäure und Trichloressigsäure. Ueber 190° destilliert die Trichloressigsäure, die in der gekühlten Vorlage krystallinisch erstarrt.

**Trichloressigsäure, Acidum trichloraceticum**, bildet farblose, leicht zerfliessliche, rhomboëdrische Krystalle von schwach stechendem Geruch und stark saurer Reaktion, welche sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen. Trichloressigsäure schmilzt gegen 55° und siedet gegen 195°. Sie ist ohne Rückstand flüchtig.

Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge deutlichen Chloroformgeruch:



Wird die wässrige Lösung von 1 gr der Säure in 9 cc Wasser durch Zusatz von 2 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Norm. Silberlösung mehr als schwach opalisierend getrübt, so ist freie Salzsäure vorhanden.

Zum Neutralisieren von 1 gr zuvor getrockneter Trichloressigsäure sollen nicht mehr als 6,1 cc Normalkalilauge erforderlich sein. Nach der Gleichung:



erfordert 1 gr Trichloressigsäure 6,12 cc Normalkali. Das D. A. B. verlangt mithin eine 99,6%ige Säure.

**Monobromessigsäure**,  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{COOH}$ , schmilzt bei 50–51° und siedet bei 208°.

**Dibromessigsäure**,  $\text{CHBr}_2.\text{COOH}$ , schmilzt bei 45–50° und siedet bei 232–234°

**Tribromessigsäure**,  $\text{CBr}_3.\text{COOH}$ , schmilzt bei 135° und siedet bei 246° unter Zersetzung.

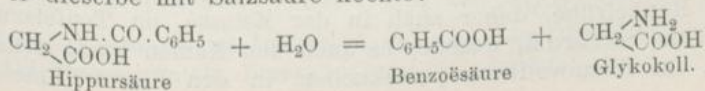
**Monojodessigsäure**,  $\text{CH}_2\text{J}.\text{COOH}$ , schmilzt bei 84°.

**Dijodessigsäure**,  $\text{CHJ}_2.\text{COOH}$ , schmilzt bei 110°.

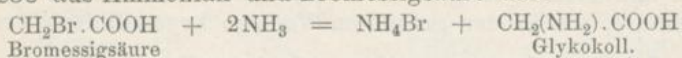
**Trijodessigsäure**,  $\text{CJ}_3.\text{COOH}$ , schmilzt bei 150°.

**Amidoessigsäure, Aminoäthansäure, Glykokoll**,  $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ .

Glykokoll wurde 1820 von *Braconnot* bei der Spaltung von Leim mit kochender verdünnter Schwefelsäure erhalten. Wegen dieser Bildungsweise und seines süssen Geschmacks erhielt es den Namen *Leimsüss*, *Glykokoll*. Als Spaltungsprodukt des Benzoylglykokolls, der Hippursäure, erhielt es 1846 *Dessaigues*, als er dieselbe mit Salzsäure kochte:



*Strecker* lehrte es 1848 als Spaltungsstück der in der Galle vorkommenden Glykocholsäure kennen. *Perkin* und *Duppa* stellten es 1858 aus Ammoniak und Bromessigsäure dar:

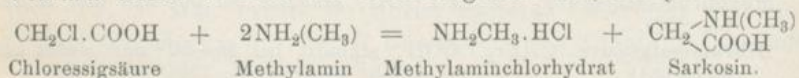


Glykokoll bildet farblose, luftbeständige rhombische Säulen, die süß schmecken, sich in 4 T. kaltem Wasser lösen und bei 233—236° unter Zersetzung schmelzen. Es vermag als Säure und als Base zu fungieren.  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{HCl} \\ \text{COOH} \end{array}$ , salzsaures Glykokoll, krystallisiert in langen Prismen.

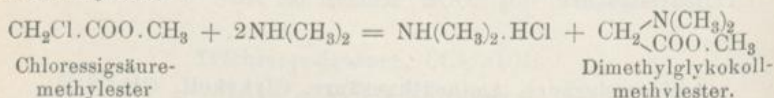
**Glykokollkupfer**,  $[\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COO}]_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert aus der heissen Lösung von Kupferoxyd in Glykokolllösung in dunkelblauen Nadeln.

**Glykokollquecksilber**,  $(\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COO})_2\text{Hg}$ , entsteht durch Auflösen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Glykokolllösung und ist in 1%iger Lösung arzneilich verwendet worden.

**Methylglykokoll, Methylamidoessigsäure, Sarkosin**,  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{NH}.\text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$ , gewann *Liebig* 1847 als Zersetzungsprodukt des in der Fleischbrühe enthaltenen Kreatins beim Kochen mit Barytwasser. Bei der gleichen Operation entsteht es aus Koffein und Theobromin. *Volhard* stellte es 1862 aus Chloressigsäure und Methylamin dar:



**Dimethylglykokoll**,  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{COOH} \end{array}$  entsteht in Form seines mit Betaïn isomeren Methylesters aus Dimethylamin und Chloressigsäuremethylester:



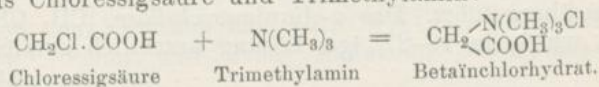
Dieser Ester lagert sich beim Erhitzen in Betaïn um, welches seinerseits beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt grösstenteils wieder in den Ester zurückverwandelt wird.

**Trimethylglykokoll, Betaïn, Lycin**,  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{O} \\ \text{CO} \end{array}$ , findet sich in der Runkelrübe, daher auch in der Melasse, im Teufelszwirn, *Lycium barbarum*, weshalb es auch den Namen Lycin erhalten hat, im Baumwollsaamenpresskuchen, in den Flores Cinae und



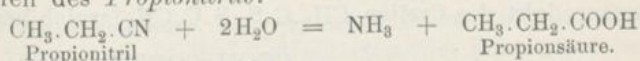
vielen anderen Pflanzenteilen vor. Es entsteht bei der Oxydation des *Cholins*, des *Trimethylamidoäthylalkohols*,  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

sowie bei dem Methylieren des Glykokolls. Das Chorhydrat entsteht aus Chloressigsäure und Trimethylamin:

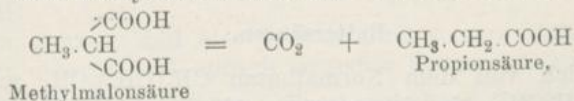


### Propionsäure, Propansäure, Methylessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Propionsäure entsteht durch Oxydation des normalen Propylalkohols und des Propylaldehyds mit Chromsäure, sowie beim Verseifen des *Propionitrils*:



Sie bildet sich ferner durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen von Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure:



Propionsäure ist eine der Essigsäure ähnliche, bei  $141^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 0,9985 bei  $14^\circ$  besitzt und in der Kälte zu einer bei  $-22^\circ$  schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

Die Monohalogensubstitutionsprodukte der Propionsäure sind in zwei isomeren Formen, als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivate bekannt. Die  $\alpha$ -Verbindungen enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.  $\alpha$ -Brompropionsäure konnte daher durch ihr Cinchoninsalz in die optisch aktiven Komponenten gespalten werden.

$\alpha$ -Chlorpropionsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOH}$ , siedet bei  $186^\circ$ .

$\alpha$ -Brompropionsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$ , „ „  $205^\circ$  und schmilzt bei  $24,5^\circ$ .

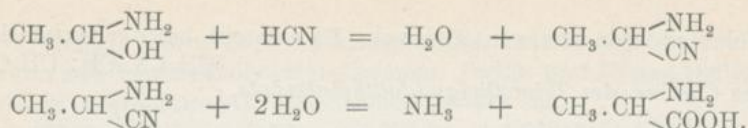
$\alpha$ -Jodpropionsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{COOH}$ , ist ein dickes Oel.

$\beta$ -Chlorpropionsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , schmilzt bei  $41,5^\circ$  und siedet bei  $203-204^\circ$ .

$\beta$ -Brompropionsäure,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , schmilzt bei  $61,5^\circ$ .

$\beta$ -Jodpropionsäure,  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , „ „  $82^\circ$ .

$\alpha$ -Amidopropionsäure, Alanin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{COOH} \end{array}$ , entsteht aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure und Ammoniak, analog dem Glykokoll, oder aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure:



Durch salpetrige Säure wird das  $\alpha$ -Alanin in Aethylidenmilchsäure übergeführt. Das  $\alpha$ -Alaninquecksilber,  $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COO}]_2\text{Hg}$ , wurde in 1—2%iger Lösung arzneilich empfohlen.

In naher Beziehung zum  $\alpha$ -Alanin stehen des Serin,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ , welches aus dem Seidenleim durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde, und das Cystein,  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ , das Reduktionsprodukt, des Cystins,  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$ , welches letzteres sich bei Cystinurie im Harn findet.

#### Buttersäuren.

Da sich von dem Normalbutan  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  und dem Isobutan  $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$  je ein primärer Alkohol ableitet, sind auch zwei isomere Buttersäuren bekannt.

**Normale Buttersäure, Butansäure, Gährungsbuttersäure,**  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$ , findet sich im freien Zustand und als Glycerid in der Butter, als Hexylester im ätherischen Oel von *Heracleum giganteum*, als Oktylester in dem von *Pastinaca sativa*. Freie Buttersäure findet sich ferner im Schweiss und der Muskelflüssigkeit. Buttersäure entsteht bei der Gährung des Zuckers und der Stärke unter dem Einfluss der anärobiontischen Bakterien *Granulobacter saccharobutylicum* und *Gr. lactobutyricum Beijerinck*, sowie aus Glycerin unter dem Einfluss des *Bacillus boeopricus Emmerling*. Buttersäure ist eine dickflüssige ranzig riechende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit. Ihr Calciumsalz ist in der Wärme weniger löslich, die kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erhitzen.

**Isobuttersäure, Dimethylessigsäure, Methylpropansäure,**  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , findet sich im Johannisbrot, *Ceratonia siliqua*, in der Arnikawurzel, als Aethylester im Crotonöl, als Isobutylester im Römischen Chamillenöl, als Oktylester im Oel von *Pastinaca sativa*. Sie riecht weniger unangenehm, als die normale Buttersäure und mischt sich nicht mit Wasser. Sie entsteht bei der



Oxydation des primären Isobutylalkohols und durch Verseifen des *Isopropylcyanids*,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{CN}$ .

## Valeriansäuren.

Von dem Normalpentan,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , leitet sich nur ein primärer Alkohol und daher nur eine *Normalvaleriansäure*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ , ab.

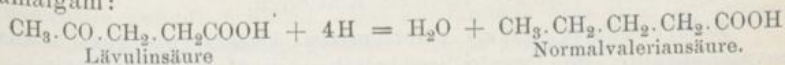
Das Isopentan,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  liefert zwei primäre Alkohole, denen die *Isovaleriansäure*,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , und die *Methyläthyllessigsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{*}{\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}} \cdot \text{CH}_3$ , entstammen. Da die

Methyläthyllessigsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, vermag sie in drei optisch isomeren Formen zu existieren.

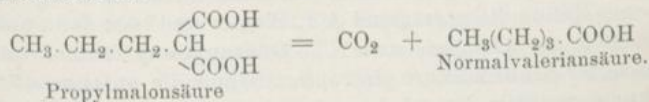
Vom Tetramethylmethan,  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ , entstammt ein primärer Alkohol und daher eine Säure, die *Trimethyllessigsäure*,  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$ .

Im ganzen sind also vier strukturisomere Valeriansäuren, darunter eine in drei optisch isomeren Formen, bekannt.

**Normal-Valeriansäure, n-Propyllessigsäure, Pentansäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ , findet sich in kleiner Menge im rohen Holzessig. Sie entsteht durch Reduktion von Lävulinsäurelösung mit Natriumamalgam:



Man erhält sie ferner durch Verseifen von Normalbutylcyanid,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CN}$ , und durch Kohlensäureabspaltung aus Propylmalonsäure:



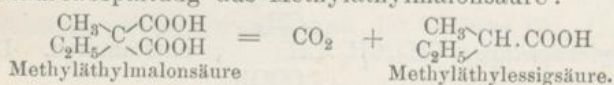
**Ornithin** ist rechtsdrehende  $\alpha$ - $\delta$ -Diamidovaleriansäure,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ . Es entsteht neben Harnstoff aus dem *Arginin*, einem Spaltungsprodukt vieler Eiweissstoffe, durch Kochen mit Barytwasser.

**Isovaleriansäure, Isopropyllessigsäure, 3-Methylbutansäure**,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , findet sich, begleitet von optisch aktiver, rechtsdrehender Methyläthyllessigsäure, teils frei, teils als Ester in der Baldrianwurzel und bildet den Hauptbestandteil der aus Fuselöl

durch Oxydation erhaltenen Baldriansäure. Als Glycerid findet sie sich im Crotonöl. Es ist eine farblose, unangenehm nach Baldrian und faulem Käse riechende, in etwa 30 T. Wasser lösliche Flüssigkeit.

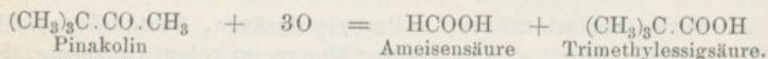
$\alpha$ -Amidoisovaleriansäure, Butalanin,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$ , findet sich in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen.

Methyläthyllessigsäure, 2-Methylbutansäure,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{COOH}$ , ist, wie erwähnt, in der rechtsdrehenden Modifikation ein Begleiter der Isovaleriansäure. Als Ester findet sie sich in den Früchten von *Angelica Archangelica*. Die inaktive Form entsteht durch Kohlensäureabspaltung aus Methyläthylmalonsäure:



Ueber das Brucinsalz ist dieselbe in die rechts- und linksdrehende Modifikation zerlegt worden.

Trimethyllessigsäure, Dimethylpropansäure, Pivalinsäure,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{COOH}$ , entsteht durch Verseifen des mittels Cyankalium aus tertiärem Butyljodid,  $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$  erhaltenen Nitrils oder durch Oxydation des Pinakolins (S. 115) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure:



Trimethyllessigsäure bildet farblose, bei  $35^\circ$  schmelzende, in 40 T. Wasser von  $20^\circ$  lösliche Blättchen.

Baldriansäure, *Acidum valerianicum*, besteht, wie gesagt, aus Isovaleriansäure und wenig rechtsdrehender Methyläthyllessigsäure. Man erhält sie entweder durch Destillation aus Baldrianwurzel, oder durch Oxydation von Gährungsamylalkohol.

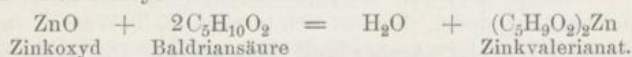
In einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben bringt man 5 T. zerriebenes Kaliumdichromat und 4 T. Wasser und lässt dann aus einem Tropftrichter ein Gemisch aus 1 T. Gährungsamylalkohol und 4 T. konzentrierter Schwefelsäure eintropfen. Wenn die anfangs stürmische Einwirkung vorüber ist, wird so lange zum Sieden erhitzt, bis der Geruch nach Isoamylaldehyd verschwunden ist. Dann wird mit absteigendem Kühler die Baldriansäure abdestilliert. Das Rohdestillat wird mit Sodalösung neutralisiert. Dabei scheidet der nebenproduktlich entstandene Isovaleriansäureisoamylester ab. Die abgetrennte Natriumvalerianatlösung wird zur Trockne verdampft. 6 T. des trocknen Salzes werden zur Abscheidung der Säure mit einem erkalteten Gemisch aus 5 T. Wasser und 5 T. konzentrierter Schwefelsäure destilliert. Das Destillat sondert sich beim Stehen in zwei Schichten, deren eine eine







unter zeitweiligem Umrühren bei mässiger Wärme einige Zeit stehen lässt. Das entstandene Zinkvalerianat wird bei höchstens 70° in einem Gemisch aus 2 T. Weingeist und 1 T. Wasser gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle trocknet man bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier, die Mutterlauge liefert bei vorsichtigem Verdunsten weitere Krystalle:



Zinkvalerianat bildet weisse, perlmutterglänzende, etwas fettig anzufühlende, nach Baldriansäure riechende Krystalle von zusammenziehendem Geschmack. Es löst sich in etwa 90 T. Wasser und in etwa 40 T. Weingeist zu sauer reagierenden Flüssigkeiten. Die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen und wird beim Erkalten wieder klar. Das mit Wasser befeuchtete Salz scheidet auf Zusatz von Salzsäure Baldriansäure in öligen Tropfen aus.

Die kalt gesättigte wässrige Lösung gibt mit Kupferacetat eine Trübung, wenn freie Baldriansäure zugegen ist. Versetzt man verdünnte Eisenchloridlösung mit überschüssiger wässriger Lösung von Zinkvalerianat, so darf die über dem rotbraunen Niederschlag von Ferrivalerianat stehende Flüssigkeit nicht rot gefärbt sein (Acetat). Die ammoniakalische Lösung (1 = 100) ist mit Chlorcalcium auf Oxalsäure und Weinsäure, mit Natriumphosphatlösung auf Magnesiumsalz, mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser auf Blei zu prüfen und darf, mit überschüssigem Schwefelwasserstoff entzinkt, beim Verdunsten einen feuerbeständigen Rückstand nicht hinterlassen.

**Ferrivalerianat, Ferrum valerianicum**, ist ein basisches Salz mit etwa 27% Eisenoxydgehalt. Man erhält es durch Fällen einer verdünnten Ammoniakvalerianatlösung mit verdünnter Eisenchloridlösung. Es ist ein rotbraunes, schwach nach Baldrian riechendes und schmeckendes, in Wasser unlösliches amorphes Pulver.

**Capronsäure, n-Hexylsäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ , findet sich im Schweiss, im rohen Holzessig, in der Arnikawurzel, als Glycerid in der Butter und im Kokosnussöl. Sie entsteht nebenproduktlich bei der Buttersäuregärung des Zuckers und ist ein Fäulnisprodukt der Eiweisskörper.

**Isocapronsäure**,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , ist die Muttersubstanz des Leucins.

**Leucin,  $\alpha$ -Amidoisocapronsäure**,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ , bildet glänzende, fettig anzufühlende, bei 170° schmelzende Blättchen. Die naturelle Verbindung dreht links, ihr Chlorhydrat rechts. Leucin findet sich im Pankreassaft, im Magensaft, in Wicken- und Kürbiskeimlingen, Hefe, Melasse u. s. w. Es ist ein physiologisch wichtiges charakteristisches Zersetzungsprodukt



der Eiweisskörper und des Leimes bei der Fäulnis und der Einwirkung des Pankreasfermentes, verdünnter Säuren oder Alkalien.

**Lysin** ist optisch aktive  $\alpha$ - $\epsilon$ -**Diamidocaprinsäure**,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  und entsteht durch Spaltung von Casein und anderen Eiweissstoffen.

**Oenanthylsäure, n-Heptylsäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ , findet sich als Ester im Weinfuselöl, im Reis- und Maisspiritibus und entsteht durch Oxydation des Oenanthols.

**Caprylsäure, n-Oktylsäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ , findet sich im Weinfuselöl, als Glycerid in der Ziegen- und Kuhbutter und im Kokosnussöl.

**Pelargonsäure, n-Nonylsäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , findet sich als Ester im Oleum Pelargonii rosei, und im Fuselöl des Melasse-spiritibus. Sie entsteht bei der Oxydation des Methylnonylketons aus Rautenöl.

**Caprinsäure, n-Decylsäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ , kommt im Wollfett und im Limburger Käse, als Amylester im Fuselöl, als Glycerid in der Butter und im Kokosnussöl vor.

**Laurinsäure, n-Dodecylsäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ , ist als Glycerid im Lorbeerfett, den Pichurimbohnen, der Butter, als Cetyl-ester im Walrat enthalten.

**Myristinsäure, n-Tetradecylsäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ , findet sich in den Muskatnüssen, im Irisöl, als Natriumsalz in der Rinder-galle, als Cetyl-ester im Walrat, als Glycerid in der Muskatbutter, Butter und vielen anderen Fetten.

**Palmitinsäure, n-Hexadecylsäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ , ist als Glycerid neben Stearinsäure und Oelsäure Hauptbestandteil fast aller tierischen und pflanzlichen Fette, besonders der festen. Namentlich im Palmöl findet sich Palmitinsäure, teils frei, teils als Glycerid, in reichlicher Menge vor. Als Cetyl-ester bildet sie den Hauptbestandteil des Walrat, als Melissylester den des Bienenwachses. Man stellt Palmitinsäure dar durch Verseifen von Walrat, Zerlegen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisieren der Säure aus heissem Alkohol oder aus Eisessig.

**Margarinsäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ , scheint in Fetten nicht vorzukommen. Man erhält sie aus dem Cetyl-cyanid durch Verseifen. Mit ihr isomer ist die *Daturinsäure*.

**Stearinsäure, n-Oktodecylsäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ , findet sich frei im Fett der Kokkelskörner und anderen Fetten, als Glycerid neben den obengenannten Säuren in den meisten tierischen und pflanzlichen Fetten, besonders in den Talgarten. Ein Gemisch.

von Stearin- und Palmitinsäure ist der Hauptbestandteil der *Stearinkerzenmasse*.

**Stearinsäure, Acidum stearinicum**, ist ein Handelspräparat, welches weisse, harte, geruchlose und geschmacklose, auf dem Bruche körnig krystallinische, fettig anzufühlende Massen bildet, die unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Weingeist sind. Stearinsäure schmilzt bei 60–65°. In siedendem Weingeist gelöst und mit Aetznatron neutralisiert, verbleibt nach dem Verdampfen ein Rückstand, welcher an kaltes Petroleumbenzin keine löslichen Bestandteile oder doch nur Spuren derselben abgibt (Paraffin, Talg). Sie hinterlasse beim Verbrennen keinen Rückstand.

**Arachinsäure**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ , findet sich als Glycerid im Erdnussöl und andern Fetten. Mit ihr identisch scheint die Theobromasäure aus Kakaobutter zu sein.

**Behensäure**,  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ , ist im Behenöl von *Moringia oleifera* als Glycerid enthalten.

**Cerotinsäure**,  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , findet sich im freien Zustande im Carnaubawachs und Bienenwachs, als Cerylester im Opiumwachs und chinesisches Wachs, als Cholesterin- und Isocholesterinester im Wollschweiss und Lanolin.

**Melissinsäure**,  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ , ist als freie Säure im Carnaubawachs und Bienenwachs enthalten.

#### Seifen und Pflaster.

Die durch Verseifen, d. h. Kochen von Fetten mit Kali- oder Natronlauge, hergestellten Gemische der Kalium- bezüglich Natriumsalze von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren heissen Seifen. Die *Kaliseifen* sind weich, sie enthalten das bei der Verseifung gebildete Glycerin und viel Wasser, während *Natronseifen* hart sind. Sie werden aus dem *Seifenleim* durch *Aus-salzen* abgeschieden. Dabei geht das Glycerin in die *Unterlauge*, auf der sich die Natronseife als Kernseife abscheidet. Die Kernseifen enthalten neben dem fettsauren Natrium nur wenig Wasser und kein Glycerin. Künstlich mit Wasser beschwerte Natronseifen heissen *geschliffene Seifen*. Man kann Seifen auch aus den Fettsäuren mit Alkalicarbonat herstellen, die in der S. 83 erörterten Weise aus den Fetten abgeschieden sind.

Löst man alkalifreie Seife, z. B. *Sapo medicatus*, zu einer konzentrierten Lösung in Wasser und versetzt die Lösung mit Phenolphthaleinlösung, so bleibt die Flüssigkeit nahezu farblos. Verdünnt man nun die Lösung mit viel Wasser, so tritt, da die höheren Fettsäuren nur sehr schwache Säuren sind, hydrolytische

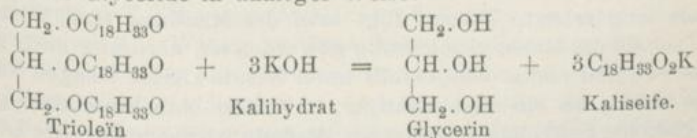


Spaltung der Seife ein, die Lösung enthält dann Hydroxylion und dieses rötet das Phenolphthalein. Auf dieser, bereits von *Chevreul* zu Anfang des neunzehnten Jahrhunderts beobachteten Hydrolyse der Seife durch Wasser beruht grossenteils die Wirkung der Seife beim Waschen. Es handelt sich also wesentlich um eine Alkalilösung; dabei hat die Anwendung der Seife gegenüber der Verwendung freien Alkalis den Umstand voraus, dass sich bei einer Seifenlösung die Konzentration des vorhandenen Alkalis automatisch regelt. Daneben kommt noch die umhüllende Wirkung auf die Schmutzteile durch die Schaumbildung in Frage.

Fügt man zu einer Seifenlösung die Lösung von Calcium- oder Magnesiumsalzen, so findet eine flockige Ausscheidung von *Calcium-* bezüglich *Magnesiumseifen* statt. Derselbe Vorgang findet statt, wenn man Seife in *hartem Wasser* benutzt. Durch das Ausfallen der Calcium- und Magnesiumseifen wird die Schaumbildung verhindert und gleichzeitig wird das hydrolytisch abgeschiedene Alkali an die Säuren (Schwefelsäure, Kohlensäure) gebunden, die mit dem Calcium und Magnesium gebunden waren.

Die den Seifen entsprechenden Gemische von Bleisalzen heissen Pflaster. Von den Bleipflastern sind die Harz-, Wachs- und Kautschukpflaster zu unterscheiden, die aus Gemischen dieser Stoffe bestehen. Der eigentlichen Pflastermasse werden vielfach noch anorganische Stoffe, tierische oder pflanzliche Stoffe als Heilmittel inkorporiert.

**Kaliseife, Sapo kalinus**, lässt das D. A. B. aus 20 T. Leinöl bereiten, die im Wasserbade in einer geräumigen Zinn- oder Porzellanschale erwärmt und dann unter Umrühren mit einer Mischung aus 27 T. Kalilauge und 2 T. Weingeist versetzt werden. Die erhaltene Mischung wird bis zur vollständigen Verseifung weiter erwärmt. Dabei reagiert das im Leinöl enthaltene Triolein im Sinne folgender Gleichung, die andern Glyceride in analoger Weise:



Kaliseife ist eine gelbbraunliche, durchsichtige, weiche, schlüpfrige Masse von schwachem, seifenartigem Geruch. In Wasser und Weingeist ist sie löslich. Eine Lösung von 10 gr Kaliseife in 30 cc Weingeist soll nach dem Versetzen mit 0,5 cc Normalsalzsäure klar bleiben (Harzseife, Wasserglas, überfettete Seifen geben Trübungen) und auf weiteren Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung sich nicht rot färben (zu grosser Alkaliüberschuss).

min. 40%  
Säurelöslich.



**Schmierseife, Sapo kalinus venalis**, ist das vom Seifensieder hergestellte Fabrikat, eine gelbbraun oder grünlich gefärbte, durchsichtige, schlüpfrige, in Wasser klar oder fast klar lösliche Masse. Löst man 5 gr Schmierseife in 10 cc heissem Wasser und versetzt die erkaltete Lösung mit dem gleichen Volum Weingeist, so soll die Mischung klar bleiben (unverseiftes Fett) und nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure einen flockigen Niederschlag nicht abscheiden (Stärke, Wasserglas).

min. 40%

Zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes löst man 5 gr Schmierseife in 100 cc heissem Wasser. Die Lösung wird in einem Kolben mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade so lange erwärmt, bis die ausgeschiedene Fettsäure klar auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmt. Der erkalteten Flüssigkeit setzt man 50 cc Petroleumbenzin zu, verschliesst das Glas und bewegt es, bis die Lösung der Fettsäuren erfolgt ist. 25 cc dieser Lösung lässt man in einem gewogenen Becherglase bei gelinder Wärme verdunsten und trocknet den Rückstand bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur zum konstanten Gewicht. Das Gewicht des Rückstandes soll mindestens 1 gr betragen.

**Seifenspiritus, Spiritus saponatus**, ist eine verdünnt alkoholische Lösung von Kaliseife. Zu seiner Bereitung werden 6 T. Olivenöl, 7 T. Kalilauge und 7,5 T. Weingeist in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln bei Seite gestellt, bis die Verseifung vollendet ist und eine Probe der Flüssigkeit mit Wasser und Weingeist sich klar mischen lässt. Darauf fügt man der Mischung 22,5 T. Weingeist und 17 T. Wasser hinzu und filtriert.

Seifenspiritus ist eine klare, gelbe, alkalisch reagierende, beim Schütteln mit Wasser stark schäumende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 0,925—0,935 besitzt.

**Medizinische Seife, Sapo medicatus**, stellt man folgendermassen her. 120 T. Natronlauge werden im Wasserbade erhitzt, dann nach und nach mit einem geschmolzenen Gemenge von 50 T. Schweineschmalz und 50 T. Olivenöl versetzt und unter Umrühren eine halbe Stunde lang erhitzt. Darauf fügt man der Mischung 12 T. Weingeist und, sobald die Masse gleichförmig geworden ist, nach und nach 200 T. Wasser zu und erhitzt nötigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge weiter, bis ein durchsichtiger, in Wasser ohne Abscheidung von Fett löslicher Seifenleim gebildet ist. Alsdann wird eine filtrierte Lösung von 25 T. Natriumchlorid und 3 T. Soda in 80 T. Wasser zugefügt und die ganze Masse unter Umrühren weiter erhitzt, bis sich die Seife vollständig abgeschieden hat. Die erkaltete, von der Mutterlauge getrennte Seife wird mehrmals mit geringen Mengen Wasser ausgewaschen, dann vorsichtig, aber stark gepresst, in Stücke geschnitten, an einem warmen Orte getrocknet und dann gepulvert. Sie ist weiss, nicht ranzig und in Wasser und Weingeist löslich.

Syrupform ist eine Formaldehyd =  
Seifenlösung.



Eine durch gelindes Erwärmen hergestellte Lösung von 1 gr medizinischer Seife in 5 cc Weingeist soll, auf Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleïnlösung, nicht gerötet (freies Alkali) und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Metalle). Aehnlich wird vom Seifensieder hergestellt:

**Hausseife, *Sapo domesticus*.** Sie soll eine möglichst weisse und harte *Talgnatronseife* sein, die sich in heissem Wasser klar oder fast klar, in heissem Weingeist ohne erheblichen Rückstand löst. Die konzentrierte weingeistige Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer gallertartigen Masse, welche die Grundlage des festen *Opodeldoks* bildet. Die in dünne Scheiben zerschnittene Seife soll beim Trocknen bei 100° nicht mehr als 20% an Gewicht verlieren.

Talgnatronseifen dienen zur Herstellung des *festen Spiritus*.

**Oelseife, *Sapo oleaceus*,** ist eine ebenfalls fabrikmässig hergestellte weisse und harte *Oelatronseife*, die in heissem Wasser klar, in heissem Weingeist ohne erheblichen Rückstand löslich ist. Die aus 1 T. Oelseife und 20 T. Weingeist in der Wärme bereitete Lösung soll nach dem Erkalten nicht erstarren. Sie soll ebenfalls beim Trocknen bei 100° nicht mehr als 20% an Gewicht verlieren.

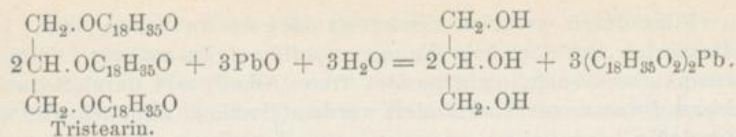
**Stearinseife, *Sapo stearinicus*,** ist ein Beispiel für eine aus freier Fettsäure und Natriumcarbonat bereitete Seife. In eine im Dampfbade erhitzte Lösung von 56 T. Natriumcarbonat in 300 T. Wasser werden 100 T. geschmolzene Stearinsäure nach und nach eingetragen, worauf die Mischung unter Umrühren eine halbe Stunde erhitzt wird. Nach Hinzufügen von 10 T. Weingeist wird weiter erhitzt, bis sich ein durchsichtiger, in heissem Wasser völlig löslicher Seifenleim gebildet hat. Dann wird die Stearinseife mit der bei der medizinischen Seife angegebenen Salzlösung ausgesalzen und ganz wie diese weiter behandelt.

Stearinseife ist eine weisse Seife, die sich in Wasser und Weingeist klar löst.

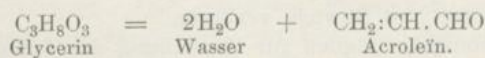
**Bleipflaster, *Emplastrum Lithargyri*,** stellt man dar, indem man 5 T. Baumöl, 5 T. Schweineschmalz und 5 T. feingepulverte Bleiglätte, die zuvor mit 1 T. Wasser zu einem Brei angerieben ist, unter wiederholtem Wasserzusatz und fortdauerndem Rühren so lange kocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist und das Pflaster die nötige Härte erlangt hat. Das noch warme Pflaster wird sofort durch wiederholtes Auskneten mit warmem Wasser von Glycerin und darauf durch längeres Erwärmen im Wasserbade von Wasser befreit.

Bleipflaster ist gelblichweiss und soll ungelöste Bleiglätte nicht enthalten.

Der Prozess der Bildung des Bleipflasters lässt sich durch folgende Formel ausdrücken, der sich für Tripalmitin, Trioleïn u. s. w. leicht ähnliche an die Seite stellen lassen:



**Mutterpflaster, Emplastrum fuscum camphoratum**, wird aus 30 T. feingepulverter Mennige und 60 T. Baumöl unter fortwährendem Umrühren gekocht. Man erhitzt *ohne* Wasserzusatz, bis die Masse eine schwarzbraune Farbe angenommen hat. Das zur Pflasterbildung nötige Wasser entstammt hierbei zum Teil dem Wasserstoff des Olivenöls und dem von der Mennige abgegebenen Sauerstoff, zum Teil dem Glycerin:

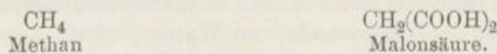


Das Acrolein macht sich daher bei der Herstellung dieses Pflasters durch seinen Geruch bemerkbar. Zum Schluss werden der Mischung 15 T. gelbes Wachs und eine Anreibung von je 1 T. Campher und Olivenöl hinzugefügt. Mutterpflaster ist schwarzbraun, zähe und riecht nach Campher.

**Bleiweisspflaster, Emplastrum Cerussae**. 7 T. fein gepulvertes Bleiweiss werden mit 2 T. Olivenöl sorgfältig angerieben und dann mit 12 T. geschmolzenem Bleipflaster gemischt. Das Gemisch wird unter Umrühren und bisweiligem Wasserzusatz gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist. Bleiweisspflaster ist weiss. Bei seiner Herstellung ist nur das zum Anreiben des Bleiweisses verwendete Olivenöl durch einen ähnlichen Prozess, wie bei der Bleipflasterbildung zu verpflastern, das überschüssige Bleiweiss bleibt dann dem Bleipflaster mechanisch beigemischt.

## 2. Paraffindicarbonsäuren, Oxalsäurereihe, $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ .

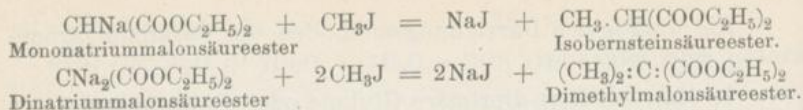
Die Säuren der Oxalsäurereihe besitzen zwei Carboxyle und sind daher *zweibasisch*. Mit Ausnahme der Oxalsäure kann man sie von den Grenzkohlenwasserstoffen ableiten, indem man in denselben zwei Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen ersetzt:



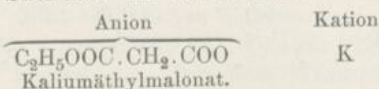
Sie finden sich sowohl in freiem, wie gebundenem Zustande im Tier- und Pflanzenreich und entstehen bei der Oxydation vieler kohlenstoffreicher Verbindungen, z. B. der Fette, der Glieder der Oelsäurereihe u. s. w. mit Salpetersäure.



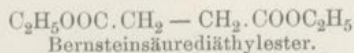




5. Unterwirft man konzentrierte Lösungen der Estersalze zweibasischer Säuren der Elektrolyse, so geht das Metallion an die Kathode, das Säureion an die Anode:



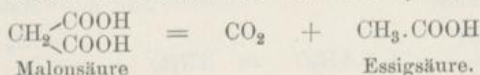
Das Anion ist nicht beständig, spaltet  $\text{CO}_2$  ab, und je zwei der verbleibenden Reste vereinigen sich zu dem Ester einer zweibasischen Säure:



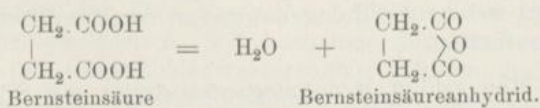
Die Reaktion gestattet also den Aufbau der höheren Homologen der Oxalsäurereihe aus den niederen Gliedern.

6. Ueber die Acetessigestersynthesen zweibasischer Säuren siehe unter Acetessigesters.

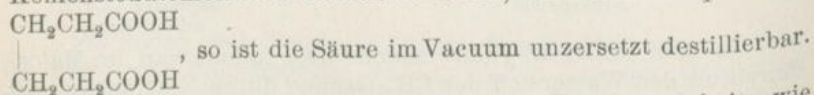
Die Säuren der Oxalsäurereihe sind gut krystallisierte Körper. Beim Erhitzen verhalten sie sich verschieden, je nach der Stellung der Carboxylgruppen zu einander. Die Malonsäure und die Alkylmalonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, spalten Kohlensäure ab und liefern einbasische Fettsäuren. Ihnen schliesst sich die Oxalsäure an, nur dass die bei der Reaktion entstehende Ameisensäure grösstenteils weiter in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt:



Die Aethylenbernsteinsäure, ihre Alkylderivate, sowie die Glutarsäure spalten beim Erhitzen Wasser ab und liefern Anhydride:



Stehen zwischen den mit den Carboxylgruppen verbundenen Kohlenstoffatomen zwei Kohlenstoffatome, wie bei der *Adipinsäure*,



Die Schmelzpunkte zeigen dieselbe Regelmässigkeit, wie die der Glieder der Fettsäurereihe. Bei den Gliedern mit end-



ständigen Carboxylgruppen liegen die Schmelzpunkte derer mit gerader Kohlenstoffatomanzahl höher, als die der Glieder mit ungerader Kohlenstoffatomanzahl. Bei wachsender Kohlenstoffatomanzahl nähern sich die Schmelzpunkte der geraden und ungeraden Glieder. Ebenso sind Glieder mit ungerader Kohlenstoffatomanzahl leichter löslich, wie die mit gerader. Die Löslichkeit nimmt ab mit steigender Kohlenstoffatomanzahl.

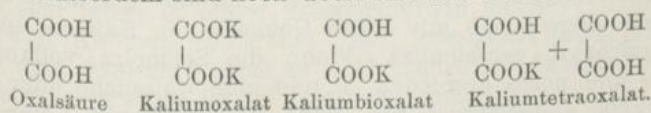
In dem Masse, wie die Carboxylgruppen von einander ab-rücken, werden die Säuren schwächer, die Dissociationskonstante  $K$  beträgt nämlich für:

Oxalsäure	= ca. 10,0
Malonsäure	= 0,163
Bernsteinsäure	= 0,0065.

Uebersicht der wichtigsten Glieder der Oxalsäurereihe  
und ihrer Schmelzpunkte.

Oxalsäure	$(\text{COOH})_2$	wasserfr. 189°
Malonsäure	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	132°
Bernsteinsäure	$(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$	185°
Isobernsteinsäure	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})_2$	130° (zers.)
Glutarsäure	$(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$	97°
Brenzweinsäure	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{COOH} \end{array}$	112°
Aethylmalonsäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$	111°
Dimethylmalonsäure	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2$	185°
Adipinsäure	$(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$	148°
Dimethylbernsteinsäure, para	$(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH})_2$	192—194°
" " " anti		(120—123°)
Pimelinsäure	$(\text{CH}_2)_5(\text{COOH})_2$	105°
Isopropylbernsteinsäure	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{COOH} \end{array}$	115°
Suberinsäure	$(\text{CH}_2)_6(\text{COOH})_2$	140°
Azelaänsäure	$(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$	106°
Sebacinsäure	$(\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$	133°
Brassylsäure	$(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$	114°
Roccellsäure	$(\text{CH}_2)_{15}(\text{COOH})_2$	132°

Als zweibasische Säuren bilden die Säuren der Oxalsäurereihe zwei Reihen von Salzen, normale oder neutrale und saure Salze. Ausserdem sind noch übersaure Salze von ihnen bekannt:



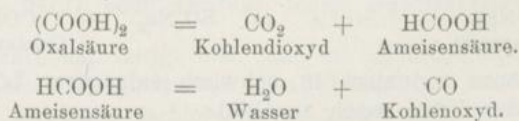




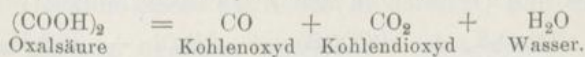
Im kleinen kann man Oxalsäure darstellen durch Oxydation von Zucker mit roher Salpetersäure. 1 T. Zucker wird in einer Porzellanschale mit 8 T. roher Salpetersäure erst gelinde, dann stärker erwärmt, schliesslich zum Kochen erhitzt. Nach vollendeter Reaktion dampft man die Flüssigkeit auf  $\frac{1}{6}$  ihres Volumens ein, lässt krystallisieren und reinigt die Oxalsäure durch Umkrystallisieren aus der doppelten Menge heissen Wassers.

Chemisch reine Oxalsäure, etwa zur Titerstellung von Normallösungen, stellt man am besten aus käuflicher Oxalsäure her, indem man diese in zerriebenem Zustande in einer Filtrierpapierhülse im Soxhletschen Apparat mit Aether löst. Die nach dem Abdestillieren des Aethers im Soxhletkölbchen verbleibende Säure wird unter Anwendung der gestörten Krystallisation aus der doppelten Menge heissen Wassers umkrystallisiert.

Oxalsäure krystallisiert in farblosen, giftig wirkenden, monoklinen Säulen von der Zusammensetzung  $(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welche an trockner Luft schon bei  $20^\circ$  verwittern. Bei  $100^\circ$  entsteht wasserfreie Oxalsäure, welche beim vorsichtigen Erhitzen auf  $150\text{--}160^\circ$  sublimiert. Bei raschem Erhitzen zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure, letztere grösstenteils weiter in Kohlenoxyd und Wasser:



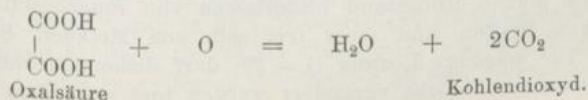
Letztere Reaktion lässt sich leicht realisieren, wenn man die Oxalsäure mit konz. Schwefelsäure erwärmt. Dann zerfällt sie quantitativ in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser:



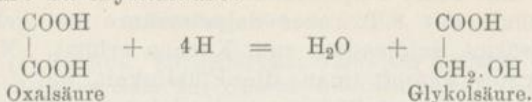
Bei vorsichtigem Erwärmen kann man aus 12 T. konz. Schwefelsäure und 1 T. gepulverter Oxalsäure Krystalle von *wasserfreier Oxalsäure* erhalten.

Oxalsäure löst sich in 9 T. Wasser und  $2\frac{1}{2}$  T. Alkohol zu stark sauer reagierenden Flüssigkeiten. In der Hitze ist die Säure sehr leicht in diesen Lösungsmitteln löslich.

Von Kaliumpermanganat oder Braunstein und Schwefelsäure wird Oxalsäure leicht zu Kohlensäure und Wasser oxydiert. Gegen Salpetersäure ist sie ziemlich beständig.



Naszierender Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) reduziert die Oxalsäure zu Glykolsäure:



Im Sonnenlicht zersetzt sich eine wässrige Oxalsäurelösung in Wasser und Kohlendioxyd, bei Ueberschuss von Sauerstoff entsteht Wasserstoffsperoxyd (Richardson).

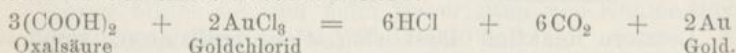
Setzt man eine Lösung von Uranyloxalat dem Sonnenlicht aus, so betrachtet man eine lebhafte Gasentwicklung von CO und CO<sub>2</sub>.

Nachweis und Bestimmung. Oxalsäure und Oxalate entwickeln beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

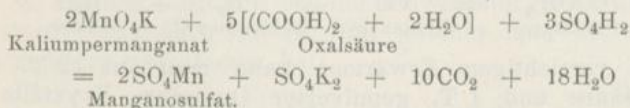
Eine Lösung von Oxalsäure oder einem Oxalat liefert nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Calciumsalzlösungen weisses krystallinisches Calciumoxalat, unlöslich in Ammoniak, Essigsäure und Oxalsäure, löslich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Unlösliche Oxalate kocht man mit Natriumcarbonatlösung und prüft das mit Essigsäure übersättigte Filtrat:



Oxalsäure reduziert in schwach salzsaurer Lösung Goldchlorid in der Hitze rasch zu Gold:



Kaliumpermanganat wird in schwefelsaurer Lösung von Oxalsäure und Oxalaten in der Hitze rasch entfärbt:



Die quantitative Bestimmung der Oxalsäure erfolgt durch Fällung als Calciumoxalat, oder durch Titration mit Permanganatlösung.

Oxalsäure, *Acidum oxalicum*, *Oxalii acidum*, besitzt die oben angegebenen Eigenschaften, wird durch die Calciumoxalat- und durch die Permanganatreaktion identifiziert, darf beim Erhitzen auf dem Platinblech keinen Rückstand hinterlassen von feuerbeständigen anorganischen Stoffen und muss frei sein von Metallen, Sulfat und Chlorid. Die wässrige Lösung (1 = 20) darf dementsprechend durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden und nach dem Ansäuern



mit Salpetersäure dürfen Baryumnitrat- und Silbernitratlösung keine Trübung hervorrufen.

**Kaliumoxalat, Dikaliumoxalat**,  $(\text{COOK})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , wird durch Neutralisieren von Oxalsäurelösung mit Kaliumcarbonat bereitet und bildet farblose, bei höherer Temperatur verwitternde, in 3 T. Wasser lösliche rhombische Krystalle.

**Saures Kaliumoxalat, Monokaliumoxalat, Kleesalz, Kalium bioxalicum, Kali oxalicum**,  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOK} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, indem man

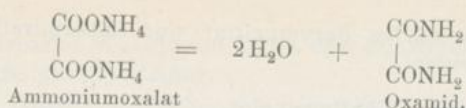
Oxalsäure in heisser wässriger Lösung mit Kaliumcarbonat neutralisiert und dann die gleiche Menge Oxalsäure in der Lösung löst. Kleesalz bildet farblose, luftbeständige, blaues Lakmuspapier stark rötende Krystalle, die in 38 T. Wasser, bei  $100^\circ$  in 14 T. Wasser löslich sind. Die wässrige Lösung wird mit Weinsäure und mit Chlorcalciumlösung identifiziert. Ein beim Erhitzen des Salzes auf dem Platinblech auftretender Karamelgeruch würde auf eine Verunreinigung mit Weinsäure deuten.

**Kaliumtetraoxalat, übersaures oxalsaures Kalium**,  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOK} \end{array} + \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$ , stellt man dar, indem man Oxalsäurelösung heiss

mit Kaliumcarbonat sättigt und dann die dreifache Menge Oxalsäure in der heissen Flüssigkeit löst. Die Lösung wird heiss filtriert und liefert beim Abkühlen farblose, sauer reagierende trikline Krystalle, welche sich bei  $13^\circ$  in 55,2 T. Wasser lösen. Das Salz findet in der Massanalyse Verwendung. Für diesen Zweck lässt man es durch gestörte Krystallisation als Krystallmehl ausscheiden, das zerrieben über Schwefelsäure getrocknet werden kann, ohne zu verwittern.

Das **Kleesalz, Oxalium**, des Handels, **Sal acetosellae**, ist meist ein Gemisch aus saurem und übersaurem Kaliumoxalat.

**Ammoniumoxalat, Ammonium oxalicum**,  $(\text{COONH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , findet sich im Guano; es entsteht durch Sättigen von Oxalsäurelösung mit Ammoniak und krystallisiert in farblosen, glänzenden, nadelförmigen, rhombischen Krystallen, welche sich in 24 T. Wasser lösen, beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und sich dann unter vollständiger Zersetzung verflüchtigen. Die Identifizierung geschieht durch die Calciumoxalatreaktion und durch Erwärmen des Salzes mit Natronlauge, die Prüfung auf Reinheit ist wie bei der Oxalsäure auszuführen. Eine Lösung in 24 T. Wasser dient als Reagens auf Calciumsalze. Beim Erhitzen gibt Ammoniumoxalat erst sein Krystallwasser ab, dann spaltet es weitere 2 Mol. Wasser ab und liefert *Oxamid*:



Oxamid ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Mit Wasser auf 200° erhitzt, geht es wieder in Ammoniumoxalat über, mit Phosphorpentoxyd erhitzt,

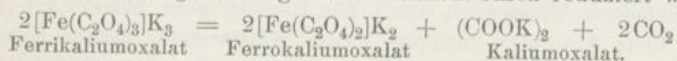
liefert es *Dicyan*,  $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{array}$ .

**Calciumoxalat, Calcarea oxalica**,  $(\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ , fällt aus der essigsauren Lösung eines Calciumsalzes auf Zusatz von Oxalsäure oder Ammoniumoxalat aus. Seine analytische Bedeutung ist bereits erwähnt. Es findet sich reichlich im Pflanzenreich und tritt in Harnsedimenten in Form durchsichtiger stark lichtbrechender Quadratoktaëder, sog. *Briefkouwertform*, auf.

**Ferrooxalat**,  $(\text{COO})_2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$ , findet sich als Humboldtite oder Oxalite in Braunkohlenlagern.

**Ferrokaliniumoxalat**,  $(\text{FeC}_2\text{O}_4)_2\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , ein komplexes Salz, bildet gelbe Krystalle, welche sich in feuchtem Zustande leicht oxydieren. Das Salz findet Anwendung als photographischer Entwickler.

**Kaliumferrioxalat**,  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$ , ebenfalls ein komplexes Salz, dessen grüne wässrige Lösung im Sonnenlicht rasch reduziert wird:



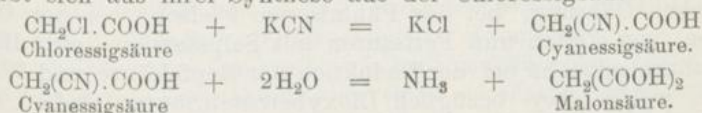
Diese Eigenschaft benutzt man beim Platinlichtdruck. Belichtet man ein mit Ferrikaliniumoxalat imprägniertes Papier durch ein Negativ, so schlägt sich beim Eintauchen in eine Platinlösung das Platin nur an den durch Belichtung zu Ferrosalz reduzierten Stellen nieder.

**Ceroxyduloxalat, Cerium oxalicum**,  $(\text{COO})_6\text{Ce}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ , fällt als weisses, in Wasser und Weingeist unlösliches, in Salzsäure lösliches körniges Krystallpulver aus, wenn man eine Lösung von Ceronitrat mit einer Oxalatlösung versetzt. Nach dem Erhitzen des Salzes mit Natronlauge und Uebersättigen des Filtrates mit Essigsäure scheidet Calciumchlorid Calciumoxalat aus. Ceroxalat löst sich in Salzsäure ohne Aufbrausen (Carbonat), die Lösung ist indifferent gegen Schwefelwasserstoff. Ebenso wird das durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Metalle) und liefert mit überschüssiger Ammoniumchloridlösung keine Fällung (Al). Der durch Glühen des Salzes erhaltene Rückstand von Cerioxyd,  $\text{CeO}_2$ , muss 48,4% betragen, in Salzsäure vollkommen löslich sein und darf damit geschütteltem Wasser keine alkalische Reaktion erteilen (Ca).



Malonsäure, Propandisäure,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix}$ .

Malonsäure findet sich in kleiner Menge in den Zuckerrüben. Sie wurde 1858 von *Dessaigues* bei der Oxydation der Apfelsäure mit Kaliumdichromat erhalten, daher stammt ihr Name, von *malum*, Apfel. Die Konstitution der Malonsäure ergibt sich aus ihrer Synthese aus der Chloressigsäure:

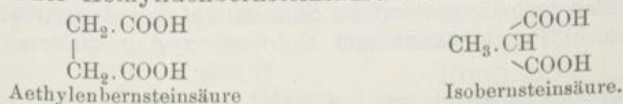


50 T. Chloressigsäure löst man in einer geräumigen Porzellschale in 100 T. Wasser und versetzt unter einem gut ziehenden Abzuge allmählich mit 45 T. Natriumbicarbonat. Die Lösung wird auf 55–60° erwärmt, und wenn die Entwicklung von Kohlendioxyd aufgehört hat, mit 40 T. reinem Kaliumcyanid in groben Stücken versetzt. Ohne weiter zu erwärmen rührt man um, bis die bald eintretende, unter stürmischem Aufkochen verlaufende Reaktion vorüber ist. Dann lässt man erkalten, fügt etwa das doppelte Volumen rauchender Salzsäure hinzu, sättigt, ohne zu filtrieren, das Gemisch mittelst eines *weiten* Einleitungsrohres mit Salzsäuregas, giesst die nunmehr Malonsäure enthaltende Lösung von dem aus den Chloriden des Kaliums, Natriums und Ammoniums bestehenden Niederschlage ab, wäscht diesen mit wenig rauchender Salzsäure nach, und dampft im Wasserbade zur Trockne. Der zerriebene Trockenrückstand wird im *Soxhletschen* Apparat mit Aether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Aethers verbleibt die Malonsäure als dickes Oel, das bald zu blätterigen Krystallen erstarrt.

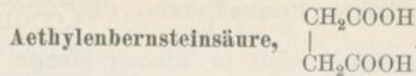
Bernsteinsäuren,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$ .

Molekulargewicht = 118,06.

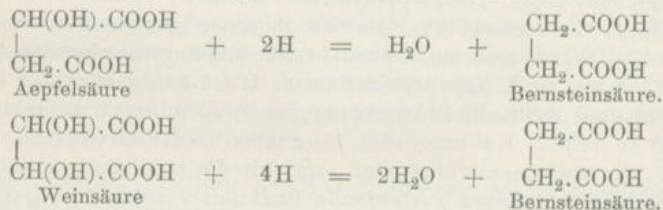
In der Oxalsäurereihe finden wir das Auftreten von Isomeren zuerst bei den Bernsteinsäuren, von denen die gewöhnliche Bernsteinsäure oder Aethylenbernsteinsäure und die Isobernsteinsäure oder Aethyildenbernsteinsäure existieren:



Die Konstitution der beiden Bernsteinsäuren folgt aus ihrer Synthese aus der  $\alpha$ - bezüglich  $\beta$ -Jodpropionsäure, die, wie bei der Malonsäuresynthese aus Chloressigsäure, mit Cyankalium in Cyanpropionsäuren umgesetzt werden, welche bei der Verseifung die Bernsteinsäuren liefern.

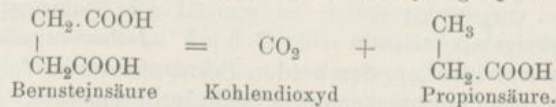


Die Bernsteinsäure kommt als Succinoresinolester im Bernstein vor. Salze derselben finden sich in den verschiedenartigsten pflanzlichen und tierischen Organen. Sie entsteht bei der alkoholischen Gährung, bei der Fäulnis von Fleisch, bei der Oxydation von Fetten und Fettsäuren mit Salpetersäure etc. Bernsteinsäure entsteht bei der Reduktion der Aepfelsäure und Weinsäure, welche Oxy- bezüglich Dioxybernsteinsäuren sind:



Technisch gewinnt man die Bernsteinsäure nebenproduktlich bei der Fabrikation des Bernsteinlackes. Bernsteinabfall wird zu diesem Zweck in kupfernen oder eisernen Retorten erhitzt. Dabei geht rohes Bernsteinöl, etwas Bernsteinsäure und ein wässriges Destillat über, die Hauptmenge der Bernsteinsäure findet sich als Sublimat in dem Retortenhalse, durchtränkt mit Bernsteinöl. In der Retorte verbleibt Bernsteincolophonium oder es fliesst in geschmolzenem Zustande aus der Retorte ab. In Terpentinöl mit oder ohne Zusatz von Leinölfirnis gelöst, liefert es den Bernsteinlack. Die rohe Bernsteinsäure wird mit Salpetersäure gekocht, um das anhaftende Bernsteinöl durch Oxydation zu entfernen, die Säure dann aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Bernsteinsäure krystallisiert im monoklinen System, schmilzt bei 185° und siedet bei 235°, wobei sie grösstenteils in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{.CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{.CO} \end{array} \text{O}$ , zerfällt. Die wässrige Lösung der Bernsteinsäure wird im Sonnenlicht bei Gegenwart von Uransalzen in Propionsäure und Kohlendioxyd gespalten:



Ueber die elektrolytische Darstellung von Aethylen aus Kaliumsuccinat vergl. S. 39. Bernsteinsäure wird in der Massanalyse zur Einstellung alkalischer Massflüssigkeiten angewendet.



**Bernsteinsäure, Acidum succinicum, Succini acidum**, ist eine nicht völlig von anhaftendem Bernsteinöl befreite Säure. Sie bildet gelbliche säulenförmige oder in Krusten zusammenhängende Krystalle, welche schwach nach Bernsteinöl riechen, bei 180° schmelzen, und, stärker erhitzt, unter Entwicklung zum Husten reizender Dämpfe ohne Abscheidung von Kohle vollständig flüchtig sind. Bernsteinsäure löst sich in 20 T. kaltem und in 2,2 T. siedendem Wasser, in 10 T. Weingeist und 80 T. Aether. In Terpentinöl ist sie unlöslich.

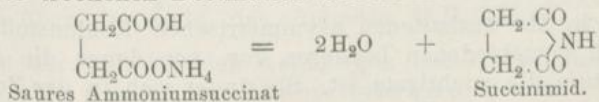
Die wässrige Lösung gibt, mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiert, auf Zusatz von Eisenchloridlösung einen reichlichen, zimmetbraunen, in Salzsäure völlig löslichen Niederschlag von *basischem Ferrisuccinat*.

Die wässrige Lösung 1 = 30 ist mit Kaliumacetatlösung auf Weinsäure, mit Baryumnitratlösung auf Schwefelsäure, mit Silbernitratlösung auf Salzsäure, mit Calciumchloridlösung auf Oxalsäure, mit Schwefelwasserstoffwasser auf Metalle und durch die Ferrosulfat-Schwefelsäureprobe auf Salpetersäure, die Säure selbst durch Erwärmen mit Natronlauge auf Ammoniak zu prüfen.

**Ammoniumsuccinatlösung, Liquor Ammonii succinici**, ist eine Lösung von 1 T. Bernsteinsäure in 8 T. Wasser, welche mit (etwa 1 T.) brenzlichem Ammoniumcarbonat neutralisiert ist. Die nach 24stündigem Stehen filtrierte Lösung ist klar, gegen Lakmuspapier neutral, vollkommen flüchtig, bräunlich, später braun werdend, besitzt das spez. Gew. 1,05 bis 1,054 und lässt sich mit der dreifachen Menge Weingeist klar mischen.

Die beiden Ammoniumsalze der Bernsteinsäure, das *normale Ammoniumsuccinat*  $(\text{CH}_2\text{COONH}_4)_2$ , und das *saure Ammoniumsuccinat*  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COONH}_4 \end{array}$ , sind beides leicht lösliche Salze, welche

bei der trockenen Destillation Succinimid liefern:



Succinimid krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser, schmilzt bei 126° und siedet bei 288°. Der Wasserstoff der Imidgruppe ist durch Metalle vertretbar, es zeigt also den Charakter einer Säure. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert

Succinimid *Pyrrrol*,  $\begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad \rangle \text{NH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$ , bei der elektrolytischen Reduktion

*Pyrrrolidon*  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \quad \rangle \text{NH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$ , beim Erhitzen mit Natrium in alkoholischer Lösung *Pyrrrolidin*,  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ | \quad \rangle \text{NH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$ .

**Succinimidquecksilber**,  $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \right]_2 \text{Hg}$ , entsteht, wenn man in einer erwärmten wässrigen Lösung von Succinimid frisch gefälltes gelbes Quecksilberoxyd löst. Es bildet feine, seidenglänzende Nadeln, welche in 25 T. Wasser und in 300 T. Weingeist löslich sind.

**Monobrombernsteinsäure**,  $\begin{array}{c} * \text{CHBr} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$ , enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und kommt daher in drei optisch verschiedenen Isomeren vor. Die inaktive Monobrombernsteinsäure schmilzt bei  $160^\circ$  und entsteht aus Bromwasserstoff und Fumarsäure; der Methyl ester der *d*-Brombernsteinsäure entsteht aus *l*-Aepfelsäureester und Phosphorpentabromid, die aus *l*-Asparaginsäure erhaltene *l*-Brombernsteinsäure schmilzt unter Zersetzung bei  $173^\circ$ .

**Dibrombernsteinsäure**,  $\begin{array}{c} \text{CHBr} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CHBr} \cdot \text{COOH} \end{array}$ , entsteht aus Brom und Fumarsäure. Sie ist schwer löslich und zersetzt sich bei  $200$  bis  $230^\circ$  in Bromwasserstoff und Brommaleinsäure, während die aus Brom und Maleinsäure entstehende **Isodibrombernsteinsäure**, welche mit der Dibrombernsteinsäure stereoisomer ist, leicht löslich ist und beim Kochen mit Wasser, oder für sich auf  $180^\circ$  erhitzt, in Bromwasserstoff und Bromfumarsäure zerfällt. Ueber die Isomerie dieser Säuren wird bei der Besprechung der Fumar- und Maleinsäure die Rede sein.

**Amidobernsteinsäure, Asparaginsäure**,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$ , kommt wegen des in ihr enthaltenen asymmetrischen Kohlenstoffatoms in 3 optisch verschiedenen Isomeren vor, von denen die *Linksasparaginsäure* die wichtigste ist. Sie findet sich in der Zuckerrübenmelasse, in den Keimlingen der Kürbissamen, Lupinensamen etc. und entsteht bei der Zersetzung und Verdauung von Eiweisskörpern.

**Asparagin**,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ , ist aus dem gleichen

Grunde wie die Asparaginsäure, deren Amid es ist, in inaktiver, rechts- und linksdrehender Modifikation bekannt. Linksasparagin fanden *Vaucquelin* und *Robiquet* 1805 im Spargel, Rechtsasparagin fand *Piutti* 1886 neben vielem Linksasparagin in den Wickenkeimlingen. Asparagin findet sich ausser in den genannten Pflanzen



in dem Süssholz, der Alteewurzel, der Schwarzwurzel, den Runkelrüben, im Kümmel etc. Das +Asparagin schmeckt süß, das —Asparagin ist geschmacklos.

Asparaginquecksilber,  $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO} \end{array} \right]_2 \text{Hg}$ , entsteht beim Lösen von gelbem Quecksilberoxyd in Asparaginlösung.

**Isobernsteinsäure, Aethylidenbernsteinsäure, Methylmalonsäure, Methylpropandisäure**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$ , ist in Wasser leichter löslich als Aethylenbernsteinsäure und zerfällt, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, in Kohlendioxyd und Propionsäure. Vergl. S. 121. Sie entsteht aus  $\alpha$ -Halogenpropionsäure durch Verseifen der daraus erhaltenen  $\alpha$ -Cyanpropionsäure und aus Natriummalonsäureester und Jodmethyl. Ihr entspricht eine *Isoasparaginsäure*,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)(\text{COOH})_2$ , und ein *Isoasparagin*,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2) \begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$ .

**Glutarsäure, normale Brenzweinsäure**,  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$ , erhält man durch Verseifen von normalem Propyleneyanid. Sie kommt vor in den Wollwaschwässern. **Glutarimid**,  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{CO} \\ \text{CH}_2 \text{CO} \end{array} \text{NH}$ , entsteht bei der Oxydation von Piperidin mit Wasserstoffperoxyd.

**d-Glutaminsäure**,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{COOH})_2$ , findet sich in der Melasse, in Wicken- und Kürbiskeimlingen und entsteht bei der Spaltung der Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Erhitzen geht die Glutaminsäure in Pyroglutaminsäure und weiter in Pyrrol über; ihr Amid, das *Glutamin*,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NH}_2) \begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$ , findet sich in der Melasse, den Keimlingen der Kürbis- und Wicken-samen, den Knollen von *Stachys tuberosa* u. s. w.

**Brenzweinsäure, Methylbernsteinsäure, Methylbutandisäure**,  $\text{CH}_3 \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$ , entsteht bei der trocknen Destillation der Weinsäure. Sie ist mit Hilfe des Strychninsalzes in die optisch-aktiven Komponenten zerlegt worden und zerfällt im Sonnenlicht unter dem Einfluss von Uransalzen in Kohlensäure und Normalbuttersäure.

**Adipinsäure, Hexandisäure**,  $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$ , ist zuerst bei der Oxydation der Fette erhalten worden und hat daher den Namen

bekommen. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Silber (S. 161). Aus der  $\alpha$ -Jodpropionsäure entsteht auf dem

gleichen Wege die Dimethylbernsteinsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{COOH} \end{array}$ , welche

in zwei inaktiven Formen, der bei  $192-194^\circ$  schmelzenden Para- und der bei  $120-123^\circ$  schmelzenden Antisäure vorkommt. Die Isomerie beruht auf derselben Ursache, wie bei der Dibrombernsteinsäure. Vergl. S. 172.

**Pimelinsäure**,  $(\text{CH}_2)_5(\text{COOH})_2$ , entsteht ausser bei der Oxydation der Fette bei der des *Suberons* und bei der Reduktion der Salicylsäure mit Natrium in amylnalkoholischer Lösung.

**Isopropylbernsteinsäure**,  $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{array}$ , ist bei der Kalischmelze aus Camphersäure und aus Tanacetogendicarbonsäure erhalten worden.

**Suberinsäure**, **Oktandisäure**, **Korksäure**,  $(\text{CH}_2)_6(\text{COOH})_2$ , entsteht bei der Oxydation der Fette und des Korkes mit Salpetersäure. Bei der trocknen Destillation ihres Calciumsalzes entsteht *Suberon*.

**Azelaänsäure**, **Lepargylsäure**, **Nonandisäure**,  $(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$ , bildet sich neben Korksäure bei der Oxydation von Ricinusöl mit Salpetersäure.

**Sebacinsäure**,  $(\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$ , **Ipomsäure**, ist bei der Oxydation von Jalapenharz, Walrat und Stearinsäure erhalten und entsteht bei der trocknen Destillation der Oelsäure, sowie beim Erhitzen von Ricinusöl mit überschüssigem Natriumhydroxyd.

**Brassylsäure**,  $(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$ , ist das Oxydationsprodukt der Behenolsäure und der Erukasäure.

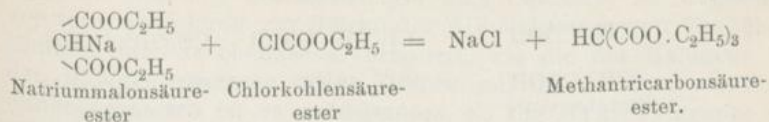
**Roccellsäure**, kommt in freiem Zustande in *Roccella tinctoria* und *R. fuciformis* vor.

### 3. Paraffintricarbonsäuren und Paraffinpolycarbonsäuren.

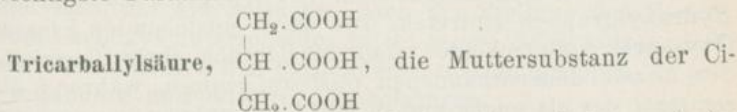
Die Paraffintricarbonsäuren leiten sich von den Paraffinkohlenwasserstoffen dadurch ab, dass in denselben drei Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen ersetzt sind. Sie bilden daher, wie die Phosphorsäure, drei Reihen von Salzen. Man kann eine



Anzahl dieser Säuren, die im freien Zustande leicht unter Kohlensäureabspaltung zerfallen, mit Hülfe von Malonsäureestersynthesen darstellen:

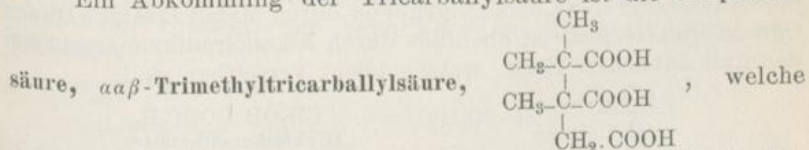


Die wichtigste Paraffintricarbonsäure ist die



welche sich in den Zuckerrüben findet und im Wasser leicht lösliche, bei 162—164° schmelzende Prismen bildet. Sie kann durch Reduktion von Aconitsäure und Citronensäure erhalten werden und entsteht unter anderem beim Verseifen des aus Allyltribromid,  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Br}$ , durch Einwirkung von Cyankalium erhaltenen Allyltricyanids,  $\text{CH}_2(\text{CN}).\text{CH}(\text{CN}).\text{CH}_2(\text{CN})$ .

Ein Abkömmling der Tricarballylsäure ist die **Camphoronsäure**,

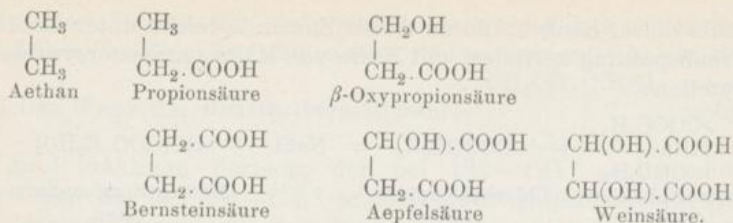


durch Oxydation des Camphers entsteht und bei 135° schmilzt.

Vierbasische und mehrbasische Säuren — sie sind bis zu einer vierzehnbasischen dargestellt — sind in Form ihrer Ester mit Hülfe von Malonsäure- oder Acetessigestersynthesen gewonnen. Die freien Säuren sind vielfach sehr unbeständig oder überhaupt nicht existenzfähig. Naturell kommt keine derselben vor.

#### 4. Alkoholsäuren, Oxysäuren.

Die gesättigten Alkoholsäuren der Fettreihe kann man von den Paraffinkohlenwasserstoffen ableiten, indem man in denselben Wasserstoffatome durch Hydroxyl und durch Carboxyl ersetzt, oder von den Paraffincarbonensäuren, indem man in ihnen Wasserstoff im Kern durch Hydroxyl ersetzt. Deshalb heissen sie *Oxyfettsäuren* oder *Oxysäuren*.



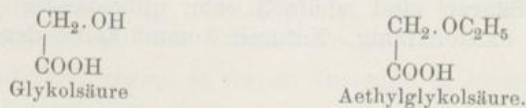
Dabei können sowohl mehrere Carboxyle, als auch mehrere Hydroxylgruppen eintreten. Die dabei entstehenden Klassen von Oxysäuren unterscheidet man hinsichtlich ihrer *Basicität* nach der Anzahl der vorhandenen *Carboxylgruppen*, während die *Gesamtzahl* der als solche und in den Carboxylgruppen vorhandenen *Hydroxylgruppen* das Maass für die *Atomigkeit* oder *Wertigkeit* der Alkoholsäuren bildet. So ist z. B. die  $\beta$ -Oxypropionsäure eine einbasische zweiatomige, die Aepfelsäure eine zweibasische dreiatomige, die Weinsäure eine zweibasische vieratomige Säure u. s. w.

Die Alkoholsäuren tragen gleichzeitig den Charakter von Säuren und von Alkoholen.

Bei der Salzbildung wird, wie bei den Paraffincarbonensäuren, der Wasserstoff der Carboxylgruppen durch Metall ersetzt. Dieser Carboxylwasserstoff ist ebenfalls durch Alkoholradikale ersetzbar, dadurch entstehen Ester, welche leicht verseifbar sind.



Wird dagegen das Wasserstoffatom des alkoholischen Hydroxyls durch Alkyl ersetzt, so entsteht, wie aus dem Alkohol ein Aether, aus der Alkoholsäure eine Aethersäure, welche ebensowenig wie der Aether verseifbar ist:



Die Oxyfettsäuren sind stärkere Säuren, als die zugehörigen Fettsäuren. Die Entfernung des Hydroxyls vom Carboxyl übt dabei einen ähnlichen Einfluss aus, wie bei den Halogenfettsäuren die des Halogens. Dies zeigen folgende Werte der Dissoziationskonstanten K:

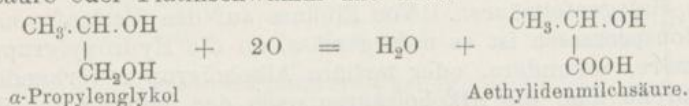
Essigsäure . . . . .	CH <sub>3</sub> · COOH . . . . .	K = 0,00180
Glykolsäure, Oxyessigsäure . . . . .	CH <sub>2</sub> (OH)COOH . . . . .	0,0152
Propionsäure . . . . .	CH <sub>3</sub> · CH <sub>2</sub> · COOH . . . . .	0,00134
Milchsäure, $\alpha$ -Oxypropionsäure . . . . .	CH <sub>3</sub> · CH(OH) · COOH . . . . .	0,0138
$\beta$ -Oxypropionsäure . . . . .	CH <sub>2</sub> (OH) · CH <sub>2</sub> · COOH . . . . .	0,00311



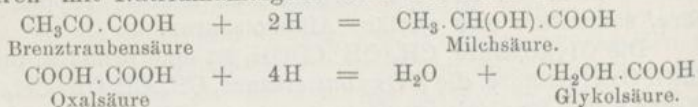


Die wichtigsten Darstellungsmethoden der einbasischen zweiatomigen Säuren sind die folgenden:

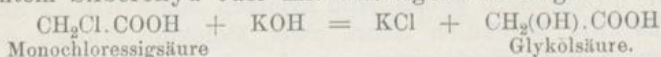
1. Man unterwirft Glykole mit mindestens einer primären Alkoholgruppe der gemässigten Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Platinschwamm und Luft:



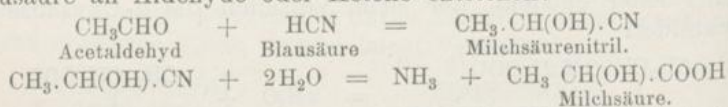
2. Man reduziert Aldehydsäuren, Ketonsäuren oder Dicarbonsäuren mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure:



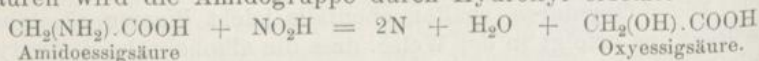
3. Aus den Halogenfettsäuren durch Kochen mit Wasser, feuchtem Silberoxyd oder mit wässriger Kalilauge:



4. Man verseift die Nitrile, welche durch Anlagerung von Blausäure an Aldehyde oder Ketone entstehen:



5. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren wird die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt:



Die einbasisch zweiatomigen Säuren sind meist krystallisierbare, nicht unzersetzt destillierbare Stoffe. In Wasser sind sie leichter, in Aether schwerer löslich, als die entsprechenden Fettsäuren. Das Anfangsglied der Reihe würde die *Oxyameisensäure*  $\text{HO} \cdot \text{COOH}$ , sein, die identisch mit der Kohlensäure ist. Tatsächlich leitet sich also das erste Glied von der Essigsäure ab. Die wichtigeren Glieder der Milchsäurereihe und ihre Schmelzpunkte zeigt folgende Tabelle:

Glykolsäure . . . .	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ . . . . .	schmilzt bei $80^\circ$
Aethylenmilchsäure . .	$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . . . . .	—
Aethylidenmilchsäure .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ . . . . .	18 <sup>0</sup>
$\alpha$ -Oxybuttersäure . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ . . . . .	43 <sup>0</sup>
$\alpha$ -Oxyisobuttersäure .	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ . . . . .	79 <sup>0</sup>
$\beta$ -Oxybuttersäure . . .	$\text{CH}_3 \cdot \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . . . . .	—
Oxyvaleriansäuren . . .	$\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ . . . . .	—
$\alpha$ -Oxyisocaprinsäure .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ . . . . .	73 <sup>0</sup>
etc.		



Glykolsäure, Oxyessigsäure, Aethanolsäure,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ , findet sich in den Wollwaschwässern, in den unreifen Weintrauben und in den Blättern des wilden Weines, *Ampelopsis hederacea*.

Milchsäuren, Oxypropionsäuren,  $\text{C}_2\text{H}_4\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ .

Das Auftreten von Isomeren findet in der Reihe der einbasischen zweiatomigen Säuren bereits bei den Milchsäuren statt. Entsprechend den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogenpropionsäuren kennt man die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Oxypropionsäure:

$\text{CH}_3\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$   
 $\alpha$ -Oxypropionsäure,  
 Aethylidenmilchsäure.

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ .  
 $\beta$ -Oxypropionsäure,  
 Aethylenmilchsäure.

Die Aethylidenmilchsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, sie tritt daher als

inaktive Milchsäure, gewöhnliche Gärungssäure,  
 + Milchsäure, Para- oder Fleischmilchsäure und  
 - Milchsäure auf.

Aethylidenmilchsäuren,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ .

Molekulargewicht = 90,06.

Geschichtliches. Sicherlich hat bereits der herdenbesitzende Nomade bemerkt, dass die Milch, welche ihm seine Tiere lieferten, gar bald sich veränderte, wenn man sie sich selbst überliess, dass sie sauer wurde. Es wird also wohl die *Milchsäure* als diejenige Säure anzusprechen sein, welche dem Menschengeschlecht zuerst bekannt geworden ist. Dass es sich dabei um eine andere Säure handelt, als um den Essig, hat freilich erst im Jahre 1780 *Scheele* beobachtet.

Die Zusammensetzung der Milchsäure stellten *Mitscherlich* und *Liebig* 1832 fest. 1847 zeigte *Liebig*, dass die 1808 von *Berzelius* entdeckte Fleischmilchsäure von der Gärungsmilchsäure verschieden ist. 1857 beschrieb *Pasteur* einen für die Milchsäuregärung charakteristischen Organismus. Er wies nach, dass derselbe befähigt sei, in keimfreier Milch Säuerung hervorzurufen und zeigte den Unterschied in der Einwirkung auf zuckerhaltige Nährlösung gegenüber dem Ferment der Alkoholgärung. Eine Reinkultur eines Milchsäuregärung hervorrufenden Fermentes hat aber erst 1877 *Lister* als *Bacterium lactis* beschrieben. Vermutlich mit diesem identisch ist *Hueppesters Bacillus acidi lactici*. Ausser diesem isolierte *Hueppe* noch vier andere Milchsäurebildner, darunter auch den *Micrococcus prodigiosus*. Jetzt kennen wir noch eine ganze Anzahl Milchsäure produzierender Bakterien, die alle anzuführen hier nicht am Orte ist.

Die gewöhnliche Gärungsmilchsäure ist die optisch inaktive Form. Im Jahre 1889 fanden *Nencki* und *Sieber* einen anaeroben Spaltpilz, welcher in zuckerhaltigen Nährböden reichliche Mengen Rechts-Milchsäure erzeugte und deshalb von ihnen als *Micrococcus acidi paralactici* bezeichnet wurde. Im

folgenden Jahre fand *Schardinger* den *Bacillus acidi laevolactici*, der Dextrose, Saccharose, Laktose und Glycerin unter Bildung von Links-Milchsäure vergährt. Im ganzen scheinen Links-Milchsäurebildner seltener in der Natur zu sein als die Erreger der + und 0 Milchsäuregährung. Die Fähigkeit, — Milchsäure zu bilden, kommt namentlich auch einigen pathogenen Spaltpilzen zu, so dass man bisweilen aus der entstandenen Milchsäure bestimmen kann, welche Art vorliegt. So erzeugt, wie *Blachstein* fand, *Bacterium coli commune* auf pepton- und glykosehaltigen Nährböden + Milchsäure, während der *Bacillus typhi abdominalis* unter den gleichen Bedingungen — Milchsäure bildet. Hierbei ist indessen zu beachten, dass die Art der entstandenen Milchsäure von den Ernährungsbedingungen abhängig ist. Als *Péré* bei dem eben erwähnten Versuche das Pepton durch Ammoniaksalze ersetzte, lieferten beide Bakterien, *Bac. typhi abdominalis* und *Bacterium coli commune*, aus Glykose die linksdrehende Milchsäure.

Vorkommen. Die Gährungsmilchsäure ist meist inaktiv, waltet ein aktive Milchsäure erzeugender Erreger vor, so kann natürlich auch aktive Gährungsmilchsäure entstehen. Sie findet sich als Spaltungsprodukt von Zucker, Inosit, Stärke und anderen Stoffen im Magensaft, in der Milch, im Sauerkraut, den saueren Gurken und anderen eingemachten Früchten, im Opium, in der Lohbrühe, im Sauerwasser der Stärkefabriken, im Wein, hier auch zum Teil aus Aepfelsäure durch Kohlensäureabspaltung entstanden.

Die gewöhnliche, inaktive oder Gährungsmilchsäure wird technisch durch die Milchsäuregährung von invertiertem Rohrzucker oder Stärkezucker dargestellt. Die Zuckerlösungen werden mit Malzanzug als Nährlösung versetzt und dann mit Reinkulturen von Milchsäurebakterien in mässig warmen Räumen der Gährung überlassen. Da die Milchsäure ein energisches Bakteriengift ist, würde, sobald die Konzentration der entstandenen Milchsäure eine gewisse Grenze überschreitet, Abtötung des Gährungserregers erfolgen. Man setzt daher Zinkoxyd (oder Calciumcarbonat) hinzu, um die entstehende Milchsäure zu binden. Die Gleichungen



drücken den chemischen Vorgang, welcher bei der Milchsäuregährung stattfindet, nicht exakt aus. Es findet dabei eine reichliche Gasentwicklung statt, auch produzieren die verschiedenen Arten der Milchsäurebakterien verschiedene Mengen Säure. Die Gährung ist beendet, wenn die anfangs dünnflüssige Masse sich in einen steifen Brei von Zinklaktat verwandelt hat. Man löst das Zinklaktat durch Erhitzen zum Sieden, filtriert, engt die Lösung ein und reinigt das beim Erkalten ausgeschiedene Zinklaktat durch Umkrystallisieren. Um nun aus dem so gewonnenen Zinklaktat die freie Milchsäure zu erhalten, löst man es in heissem Wasser, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff, dampft die vom Schwefelzink abfiltrierte Milchsäurelösung auf dem Wasserbade



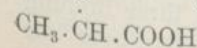
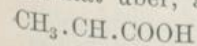
zum dünnen Syrup ein und nimmt denselben mit Aether auf. Dabei bleibt der Zersetzung entgangenes Zinklaktat ungelöst, auch Mannit würde ungelöst bleiben, er entsteht aber nicht, wenn man mit Reinkulturen von Milchsäurebakterien arbeitet. Von der ätherischen Milchsäurelösung wird dann der Aether abdestilliert und die zurückbleibende Säure auf dem Wasserbade bis zum spez. Gewicht 1,21—1,22 konzentriert.

Milchsäure kann fernerhin durch Alkalisplaltung von Invertzucker dargestellt werden. Dazu werden 500 gr Rohrzucker, 250 gr Wasser, 10 cc Schwefelsäure (3 T.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 4 T.  $\text{H}_2\text{O}$ ) drei Stunden lang auf  $50^\circ\text{C}$ . erhitzt, die Mischung dann erkalten gelassen und derselben hierauf unter Abkühlung 400 cc Natronlange (1 : 1) in Portionen von 50 cc zugesetzt. Die Flüssigkeit wird alsdann auf 60 bis  $70^\circ\text{C}$ . so lange erwärmt, bis sie *Fehlingsche* Kupferlösung nicht mehr reduziert, hierauf abgekühlt und schliesslich mit der zur Neutralisation des angewendeten Aetznatrons erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure (3 T.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 4 T.  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt. Durch Abkühlen, Schütteln und Einwerfen einiger Glaubersalzkrystalle beschleunigt man die Abscheidung des Natriumsulfats, um dann nach 12- bis 24stündigem Stehen den Rest durch Alkohol von 93% zu fällen. Das Filtrat wird hierauf in zwei Hälften geteilt, die eine in der Wärme mit Zinkcarbonat neutralisiert, heiss filtriert und dann die zweite Hälfte sogleich zugefügt. Nach 36 stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Zinklaktat gesammelt und dann, wie oben erörtert ist, weiter auf Milchsäure verarbeitet.

Die Milchsäure des Handels ist eine syrupdicke, konzentrierte Lösung der Säure. Durch wiederholte Fraktionierung im Vacuum lässt sich daraus die wasserfreie Milchsäure als farblose, hygroskopische Krystallmasse isolieren, welche bei  $18^\circ$  schmilzt und unter 12 mm Druck bei  $119$ — $120^\circ$  siedet. Unter gewöhnlichem Druck lässt sich die Milchsäure nicht unzersetzt destillieren. Mit Wasserdämpfen gehen erhebliche Mengen über, mit überhitztem Wasserdampf lässt sich Milchsäure ziemlich leicht quantitativ überdestillieren.

Milchsäure spaltet bereits beim Aufbewahren über Schwefelsäure, vollständiger bei  $130$ — $140^\circ$ , Wasser ab, und geht dabei in Dilaktylsäure, Milchsäureanhydrid und zuletzt in Laktid über.

Das Calciumlaktat geht beim Erhitzen auf  $180^\circ$  in Calciumdilaktat über, aus dem mittels Oxalsäure die freie Dilaktylsäure,



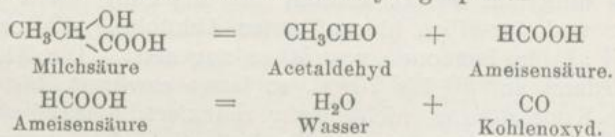
gewonnen wurde. Milchsäureanhydrid, Laktylomilch-

säure,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , ist wenig untersucht. Laktid,

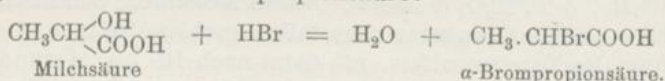
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}$   
 $\text{O} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$ , stellt man am besten durch Erhitzen von Milch-

säure im Vacuum dar. Es krystallisiert aus Chloroform in rhombischen Tafeln, welche bei  $125^\circ$  schmelzen und bei  $255^\circ$  siedend.

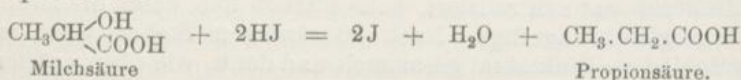
Mässig verdünnte Schwefelsäure spaltet die Milchsäure beim Erhitzen auf  $120\text{--}130^\circ$  in Acetaldehyd und Ameisensäure, bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure wird die Ameisensäure weiter in Wasser und Kohlenoxyd gespalten.



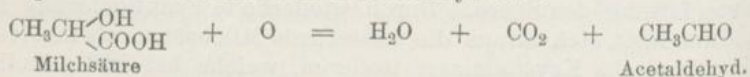
Erhitzt man Milchsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure, so entsteht  $\alpha$ -Brompropionsäure:



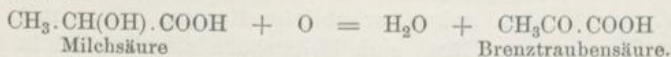
Rauchende Jodwasserstoffsäure reduziert die Milchsäure zu Propionsäure:



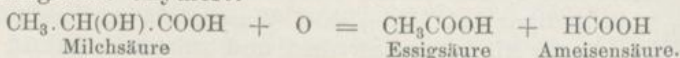
Beim Erhitzen von Milchsäure mit Kaliumpermanganatlösung tritt der Geruch von Acetaldehyd auf:



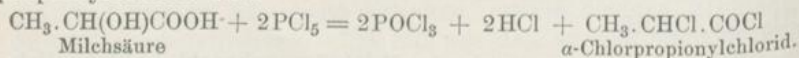
Bei gemässiger Oxydation mit Permanganat entsteht Brenztraubensäure:



Durch Chromsäure wird die Milchsäure zu Ameisensäure und Essigsäure oxydiert:



Phosphorpentachlorid wandelt die Milchsäure in  $\alpha$ -Chlorpropionylchlorid um:



Die Strukturformel der Milchsäure folgt aus ihrer Bildung bei der Oxydation des Glykols sowie aus ihrer Synthese aus



Acetaldehyd und Blausäure. Dass hierbei die inaktive Verbindung entsteht, kommt daher, dass bei der Addition der Blausäure an Acetaldehyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$ ,

die Chancen für die Bildung von  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  gleich sind, weshalb gleiche

Mengen der beiden Stoffe entstehen, die bei der Verseifung dann gleiche Mengen d- und l-Milchsäure liefern, deren Aktivität gegenseitig aufgehoben erscheint.

Derartige ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltende Stoffe, die aber inaktiv sind, weil sie gleiche Mengen der rechts- und linksdrehenden Modifikation enthalten, heissen *racemische* Verbindungen. Sie sind in ihre optischen Komponenten spaltbar. Die Milchsäure ist mit Hilfe des Strychninsalzes gespalten worden. Aus der Lösung des Strychninlaktates krystallisiert beim Verdunsten das Strychninsalz der linksdrehenden Säure zuerst heraus, weil es weniger löslich ist. Zur Spaltung der d+l-Milchsäure lässt sich auch das Zinkammoniumlaktat,  $[(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn} + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$  verwenden. Impft man in dessen Lösung Krystalle von d-Zinkammoniumlaktat, so krystallisiert dieses, impft man das l-Laktat ein, so erhält man Krystalle von l-Laktat.

Kultiviert man in einer Lösung von inaktivem Ammoniumlaktat *Penicillium glaucum*, so zersetzt der Schimmelpilz das l-Laktat, so dass das Rechtslaktat übrig bleibt.

**Rechtsmilchsäure, Fleischmilchsäure, Paramilchsäure**, findet sich in der Fleischflüssigkeit, entsteht durch Spaltung der inaktiven Milchsäure und wird aus Traubenzuckerlösung durch den *Micrococcus acidii paralactici* gebildet.

**Linksmilchsäure** entsteht, ausser durch Spaltung der inaktiven Säure, durch die Lebenstätigkeit des *Bacillus acidii laevolactici* auf Traubenzuckerlösung.

Die beiden optisch aktiven Milchsäuren bilden Zinksalze mit 2 Mol. Krystallwasser, während das Zinksalz der inaktiven Säure mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisiert.

**Erkennung.** Zur Kennzeichnung der Milchsäure kann man ihre äusseren Eigenschaften, die Farb- und Geruchlosigkeit und ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether heranziehen. Die Säure liefert ferner unter dem Mikroskop charakteristisch gestaltete Krystalle des Calcium- und Zinksalzes. Ausserdem dienen zu ihrer Erkennung:

1. Die Jodoformreaktion.
2. Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure entsteht Aldehydgeruch.
3. 10 cc 4% Phenollösung, mit 20 cc Wasser und einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, färben sich auf Zusatz einer verdünnten, essigsauer gemachten Milchsäurelösung zeisigrün. (Reaktion von *Uffelmann*.)
4. 100 cc Wasser, zwei Tropfen konzentrierte Eisenchloridlösung und zwei Tropfen Salzsäure liefern mit der Aetherausschüttelung der angesäuerten, auf Milchsäure zu prüfenden Flüssigkeit eine starke Gelbfärbung.

Die quantitative Bestimmung der freien Milchsäure kann durch Titration erfolgen; dabei muss, wegen des etwaigen Gehaltes an Dilaktylsäure oder Laktid, mit einem Ueberschuss Normalalkali am Rückflusskühler gekocht und dann der Alkaliüberschuss zurücktitriert werden.

**Milchsäure, Acidum lacticum, Lactis acidum,** ist eine klare, farblose, oder doch nur schwach gelbliche, geruchlose, syrupdicke, rein sauer schmeckende Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar ist. Das spez. Gewicht der officinellen Milchsäure beträgt 1,21—1,22, entsprechend annähernd 75% Gehalt. Milchsäure verkohlt bei starker Hitze und verbrennt mit leuchtender Flamme. Sie wird durch die Entwicklung von Aldehydgeruch beim Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung identifiziert.

Beim gelinden Erwärmen soll Milchsäure nicht nach *Fettsäuren* (Buttersäure) riechen. In einem zuvor mit Schwefelsäure gespülten Glase über einen gleichen Raumteil Schwefelsäure geschichtet, soll Milchsäure diese innerhalb 15 Minuten nicht färben — Zucker. Die mit Wasser 1 = 10 verdünnte Milchsäure ist mit Schwefelwasserstoffwasser auf Metalle, mit Baryumnitrat-, Silbernitrat- und Ammoniumoxalatlösung auf Schwefelsäure, Salzsäure und Calciumsalze, mit überschüssigem Kalkwasser auf Weinsäure und durch Erhitzen dieser Probe auf Citronensäure zu prüfen. 2 cc Aether sollen beim Zutropfen von 1 cc Milchsäure weder vorübergehend noch dauernd getrübt werden: Mannit. 0,5 gr Milchsäure sollen nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Die Laktate der Alkalimetalle und des Ammoniums sind amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, aus der alkoholischen Lösung durch Aether fällbare Salze.

Calciumlaktat,  $\left(\text{CH}_3\text{CH}\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COO} \end{array}\right)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ , entsteht, wenn man bei der Milchsäuregärung die entstehende Milchsäure mit Calciumcarbonat abstumpft. Es bildet blumenkohlähnliche, aus

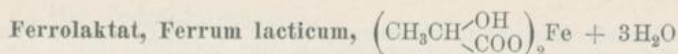


feinen Nadeln bestehende Massen, welche in 9,5 T. kaltem Wasser, leichter in der Wärme, löslich sind.

**Magnesiumlaktat, Magnesium lacticum,**  $(\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COO} \end{matrix})_2 \text{Mg} + 3\text{H}_2\text{O}$ , erhält man, wenn man 2 T. Milchsäure mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, auf dem Wasserbade erhitzt, mit (etwa 1 T.) Magnesiumcarbonat neutralisiert, filtriert und zur Krystallisation abdampft.

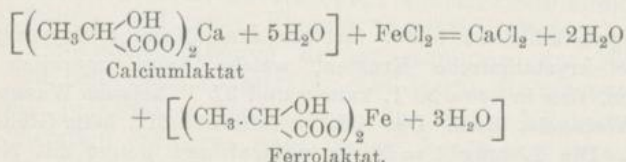
Magnesiumlaktat bildet farblose säulenförmige Krystalle oder weissliche krystallinische Krusten, welche kaum merklich bitter schmecken, sich in etwa 30 T. kaltem und 3,5 T. heissem Wasser, nicht aber in Weingeist lösen. Das Salz ist luftbeständig, beim Glühen verkohlt es. Die Lösung 1 = 50 ist neutral und liefert mit Natriumphosphat- und Ammoniumcarbonatlösung die Magnesiumammoniumphosphatreaktion. Sie ist mit Ammoniumcarbonat auf Calciumsalz, mit Bleiacetat auf fremde organische Säuren, mit Schwefelwasserstoffwasser in neutraler und ammoniakalischer Lösung auf Metalle zu prüfen. Beim völligen Veraschen hinterlässt Magnesiumlaktat 15–16% Magnesiumoxyd.

**Zinklaktat, Zincum lacticum,**  $(\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COO} \end{matrix})_2 \text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$ , entsteht, wie S. 180 erörtert, bei der Fabrikation der Milchsäure durch Gährung, wenn man die entstehende Säure durch Zinkoxyd sättigt. Das Salz wird durch Umkrystallisieren gereinigt, es zeichnet sich unter den Laktaten durch seine Krystallisationsfähigkeit aus. Es bildet weisse glänzende, nadelförmige Krystalle, weisse Krystallkrusten oder ein weisses Pulver von säuerlich zusammenziehendem Geschmack und saurer Reaktion. Zinklaktat ist in 60 T. kaltem und 6 T. heissem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist. Bei 100° verliert das Salz sein Krystallwasser und verkohlt bei stärkerer Erhitzung unter Ausstossung brauner, eigentümlich rauchartig riechender Dämpfe. Durch Schwefelsäure darf das Salz nicht geschwärzt werden (Zucker und andere fremde organische Stoffe). Die Lösung von 0,5 gr des Salzes in 5 cc Wasser und 5 cc Ammoniakflüssigkeit muss klar sein (Ca, Mg); Zusatz von 2–3 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser darf keine braune oder schwärzliche Färbung in derselben hervorrufen (Cu, Pb). Die wässrige Lösung 1 = 100 ist mit Baryumnitrat-, Silbernitrat- und Bleiacetatlösung auf Sulfate, Chloride und fremde organische Säuren zu prüfen. Der durch Ammoniumcarbonatlösung erzeugte rein weisse Niederschlag von Zinkcarbonat sei im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer klaren Flüssigkeit löslich, welche auf Zusatz von wenig Natriumphosphatlösung nicht getrübt wird (Magnesiumsalz).



Molekulargewicht = 288,16.

100 T. reines Calciumlaktat löst man in 400 T. siedendem Wasser, fügt 181,8 T. frisch bereiteter Eisenchlorürlösung vom spez. Gewicht 1,226—1,23 hinzu und stellt die Mischung an einen kühlen Ort.



Die in der Eisenchlorürlösung vorhandene freie Salzsäure macht etwas Milchsäure frei, wodurch die Krystallisation des Ferrolaktates begünstigt wird. Findet keine Vermehrung der ausgeschiedenen Krystallkrusten statt, so zerreibt man die von der Mutterlauge getrennten Krystalle zur Entfernung von anhaftendem Chlorealcium mit Weingeist, saugt ab, wiederholt diese Operationen und trocknet schliesslich das Ferrolaktat bei einer Temperatur unterhalb 50°. Die Mutterlauge liefert auf Zusatz von Alkohol weitere Ausbeute.

Ferrolaktat bildet grünlichweisse, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten oder ein krystallinisches Pulver von eigentümlichem, aber nicht scharf ausgeprägtem Geruch. Es löst sich bei fortgesetztem Schütteln in einer verschlossenen Flasche mit grünlichgelber Farbe langsam in etwa 40 T. kaltem Wasser, in 12 T. siedendem Wasser, kaum in Weingeist. Die sauer reagierende wässrige Lösung liefert mit Kaliumferricyanidlösung eine starke Ferrosalzreaktion, mit Kaliumferrocyanidlösung eine schwache Ferrisalzreaktion. Ferrolaktat verkohlt beim Erhitzen unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches.

Die wässrige Lösung 1=50 ist mit Bleiacetat auf fremde organische Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Oxalsäure), sowie auf Salz- und Schwefelsäure zu prüfen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure würde sie durch Schwefelwasserstoffwasser bei grösserem Gehalt an Ferrisalz mehr als weisslich opalisierend getrübt werden, der sich jedoch schon durch die Farbe und die Ferrocyankaliumreaktion bemerkbar machen würde. Die salpetersauer gemachte Lösung ist mit Baryumnitrat- und Silbernitratlösung auf Schwefelsäure und Salzsäure zu prüfen. Kocht man 30 cc der Lösung nach Zusatz von 3 cc verdünnter Schwefelsäure einige Minuten lang, fügt dann überschüssige Natronlauge hinzu und filtriert, so würde bei Gegenwart von Zucker



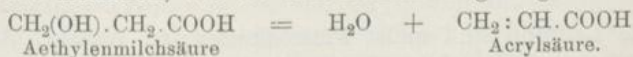
oder Gummi das Filtrat beim Erhitzen mit Fehlingscher Kupferatratlösung einen roten Niederschlag von Kupferoxydul liefern. Dieselben Verunreinigungen würden beim Zerreiben des Präparates mit Schwefelsäure eine Gasentwicklung oder beim halbstündigen Stehen der Mischung eine Braunfärbung hervorrufen.

Wird 1 gr Ferrolaktat in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure durchfeuchtet, diese in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand gegläht, bis alle Kohle verbrannt ist, so sollen nicht weniger als 0,27 gr Eisenoxyd hinterbleiben, welches an Wasser nichts abgibt und rotes Lakmuspapier nicht bläut.

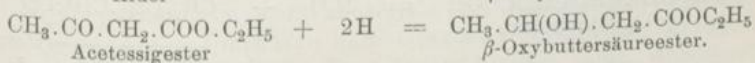
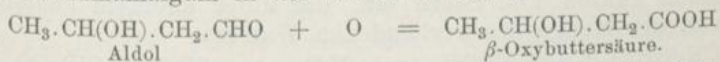
Zur massanalytischen Bestimmung des Eisengehaltes würde man etwa ein halbes Gramm Ferrolaktat, genau gewogen, in 10 cc Salzsäure lösen, mit Kaliumchlorat oxydieren, das überschüssige Chlor durch Erwärmen völlig verjagen, dann 1 gr Jodkalium zufügen und das freigemachte Jod nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäß mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Natriumthiosulfat titrieren.

**Silberlaktat, Aktol, Argentum lacticum,**  $\text{CH}_3\text{-CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOAg} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ , entsteht durch Kochen von Silbercarbonat mit verdünnter Milchsäure und bildet weisse, nadelförmige Krystalle, welche sich in 15 T. Wasser, kaum in kaltem, leicht in heissem Alkohol lösen.

**Aethylenmilchsäure, Hydracrylsäure, 3-Propanolsäure,**  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , entsteht aus  $\beta$ -Jodpropionsäure mit feuchtem Silberoxyd und durch Oxydation von Trimethylenglykol. Ihr Zinksalz krystallisiert mit 4 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure spaltet die Hydracrylsäure 1 Mol. Wasser ab und geht in Acrylsäure über, eine Reaktion, die ihr den Namen eingetragen hat.



Von den Oxybuttersäuren ist die  $\beta$ -Oxybuttersäure,  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$  physiologisch wichtig. Sie entsteht durch Oxydation von Aldol oder durch Reduktion von Acetessigester mit Natriumamalgam in der inaktiven Form:



Mit Hülfe des Chininsalzes ist daraus die 1- $\beta$ -Oxybuttersäure abgespalten worden, welche auch im diabetischen Harne vorkommt.

Zum Nachweis der  $\beta$ -Oxybuttersäure dampft man 200—500 cc des zur Beseitigung des Traubenzuckers zuvor mit Hefe vergohrenen Harnes zum dicken Syrup ein, extrahiert mit Alkohol, verdunstet den Auszug und destilliert den Rückstand mit etwas konzentrierter Schwefelsäure unter guter Kühlung. Dabei geht die durch Wasserabspaltung aus der  $\beta$ -Oxybuttersäure entstandene *Crotonsäure* über, welche entweder direkt oder nach dem Ausschütteln des Destillates mit Aether und freiwilligem Verdunstenlassen des letzteren in Form farbloser Blättchen erhalten wird, welche sich durch ihren Geruch und den bei  $72^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkt charakterisieren lassen.

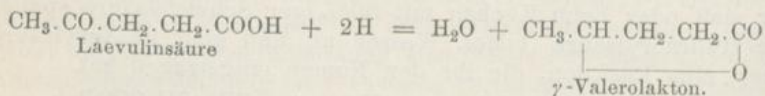
$\alpha$ -Oxyisocapronsäure, Leucinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ , ist aus Leucin und salpetriger Säure dargestellt worden.

$\alpha$ -Oxymyristinsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}(\text{OH})\text{COOH}$ , welche bei  $15^{\circ}$  schmilzt,  $\alpha$ -Oxypalmitinsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}(\text{OH})\text{COOH}$ , vom Schmelzpunkt  $82^{\circ}$  und  $\alpha$ -Oxystearinsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COOH}$ , vom Schmelzpunkt  $85^{\circ}$ , sind aus den entsprechenden  $\alpha$ -Bromfettsäuren erhalten.

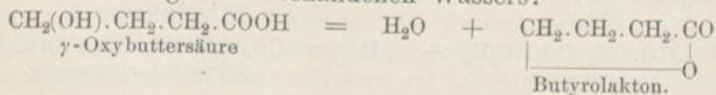
$\gamma$ - und  $\delta$ -Oxysäuren sind in freiem Zustande meist nicht bekannt, weil sie sofort unter Wasserabspaltung in Laktone übergehen, wohl aber kennt man ihre Salze, Ester und Amide. Die Laktone sind beständig gegenüber der Einwirkung von Natriumcarbonatlösung, sie werden aber durch Aetzalkalien in die Salze der  $\gamma$ - bez.  $\delta$ -Oxysäuren verwandelt. Laktone entstehen aus ungesättigten Säuren, welche die Doppelbindung an der  $\beta\gamma$  oder  $\gamma\delta$  Stelle haben, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt:



Ferner erhält man sie durch Reduktion von  $\gamma$ -Ketocarbonsäuren:



Die Laktone sind meist Flüssigkeiten; in Wasser, Alkohol und Aether sind sie leicht löslich, sie besitzen neutrale Reaktion, einen schwach aromatischen Geruch und sind unzersetzt destillierbar. Beim Kochen mit Wasser gehen sie teilweise in die entsprechende Oxysäure über, es tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen Lakton und Säure ein, der unter anderem abhängig ist von der Menge des vorhandenen Wassers:



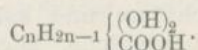
Mit Ammoniak vermögen die Laktone ohne Wasseraustritt zu Amiden von Oxysäuren zu addieren, viele addieren auch Bromwasserstoff und bilden damit Bromfettsäuren.



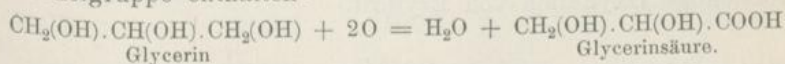
Einige wichtigere Laktone sind:

Butyrolakton,	$\overbrace{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}}$ ,	siedet bei 202°
γ-Valerolakton,	$\overbrace{\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}}$ ,	" " 206°
δ-Valerolakton,	$\overbrace{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}}$ ,	" " 230°
Isocaprolakton,	$\overbrace{(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}}$ ,	" " 207° u. schmilzt b. 7°.

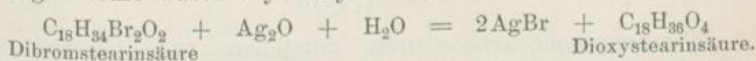
Einbasische, dreiatomige Säuren, Dioxy monocarbonsäuren,



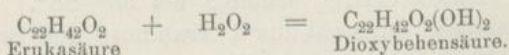
Die Dioxy monocarbonsäuren kann man von den Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe ableiten, indem man darin ein Wasserstoffatom durch Carboxyl und zwei durch Hydroxyl ersetzt, oder von den Monocarbonsäuren, indem man zwei Wasserstoffatome derselben durch Hydroxyl substituiert. Sie stehen zu den Glycerinen in einer ähnlichen Beziehung, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu den Glykolen. Sie entstehen durch vorsichtige Oxydation dreiatomiger Alkohole, welche mindestens *eine* primäre Alkoholgruppe enthalten:



Man erhält sie ferner, indem man in Dibromfettsäuren die Halogenatome durch Hydroxyl ersetzt:



Endlich werden sie bei der Oxydation ungesättigter Säuren mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung gebildet, welche so wirkt, als ob sich Wasserstoffsperoxyd addiert:



\* Glycerinsäure, Dioxypropionsäure, Propandiolsäure,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ , entsteht durch vorsichtige Oxydation von Glycerin. 200 gr Glycerin, 200 cc Wasser und 100 gr Mennige erhitzt man in einer geräumigen Porzellanschale im Wasserbad und lässt unter beständigem Umrühren Salpetersäure tropfenweise zufließen, bis alle Mennige entfärbt ist. Dann filtriert man durch ein Warmfilter, wäscht mit heissem Wasser nach, konzentriert das Filtrat auf dem Dampfbade und zerlegt das Bleisalz mit Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,53) in geringem Ueberschuss. Das Filtrat

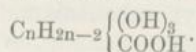
von Bleisulfat wird durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser von überschüssiger Schwefelsäure befreit und im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet.

Glycerinsäure ist eine in Wasser, Weingeist und Aceton (in dem Glycerin nicht löslich ist) lösliche syrupöse Flüssigkeit, die optisch inaktiv ist. Das Ammoniumsalz liefert mit *Penicillium glaucum* linksdrehende Glycerinsäure, das Calciumsalz mit *Bacillus ethaceticus* dagegen die rechtsdrehende Glycerinsäure.

Glycidsäure,  $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , isomer mit Brenztraubensäure,

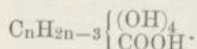
entsteht aus  $\beta$ -Chlormilchsäure und kaltem alkoholischem Kali. Es ist eine farblose, bewegliche, leicht flüchtige Flüssigkeit, welche stechend riecht und sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischt. Mit Wasser erwärmt, geht sie in Glycerinsäure über.

#### Einbasische, vieratomige Säuren, Trioxymonocarbonsäuren,



Erythroglucinsäure, Erythronsäure,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ , bildet zerfliessliche, krystallinische Massen, erhalten durch vorsichtige Oxydation von Erythrit.

#### Einbasische, fünfatomige Säuren, Tetraoxymonocarbonsäuren,



Tetraoxymonocarbonsäuren entstehen aus Aldopentosen durch Oxydation mit Bromwasser oder mit verdünnter Schwefelsäure.

1-Arabonsäure,  $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{COOH}$ , entsteht aus 1-Arabinose. Ihr Lakton  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$  schmilzt bei 95—98°.

d-Arabonsäure entsteht aus d-Arabinose und Bromwasser.

1-Ribonsäure wird durch Umlagerung der 1-Arabonsäure durch Erhitzen mit wässrigem Pyridin erhalten.

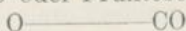
1-Xylonsäure, ist das Oxydationsprodukt der 1-Xylose mit Brom. Durch Umlagerung mit Pyridin liefert sie d-Lyxonsäure, deren Lakton bei 113° schmilzt.

Apionsäure, Tetraoxyisovaleriansäure,  $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ , entsteht durch Oxydation von Apiose.

Rhamnonsäure, aus Rhamnose und Bromwasser, lagert sich mit Pyridin in Isorhamnonsäure um.

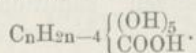


**Saccharinsäure**,  $C_5H_7(OH)_4COOH$ , entsteht durch Einwirkung von Kalkmilch auf Glukose oder Fruktose. Sie geht leicht in ihr

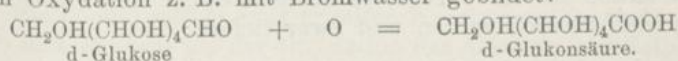


Lakton **Saccharin**,  $CH_2(OH).CH.CH(OH).C(OH).CH_3$ , welches bitter schmeckt und bei  $160^\circ$  schmilzt, über. Bei der Behandlung des Milchzuckers mit Kalk entstehen **Isosaccharin** und **Metasaccharin**, welche bei  $95^\circ$  bez.  $141^\circ$  schmelzen. Sie sind nicht mit dem süßen Saccharin zu verwechseln.

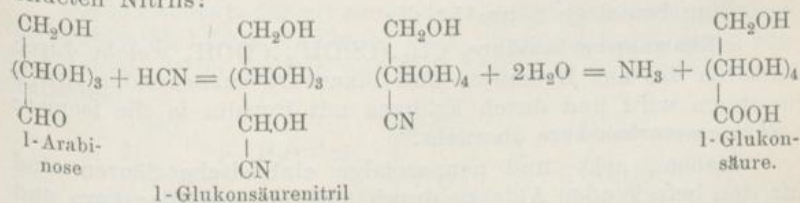
**Einbasische, sechsatomige Säuren, Pentaoxymonocarbonsäuren,**



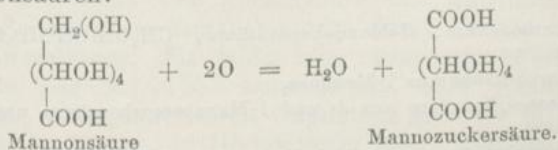
Die Pentaoxycarbonsäuren stehen in naher Beziehung zu den Zuckerarten. Sie werden aus den betreffenden Zuckerarten durch Oxydation z. B. mit Bromwasser gebildet:



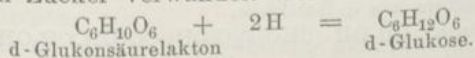
Ferner entstehen sie aus den Aldopentosen: Arabinose, Rhamnose, durch Addition von Blausäure und Verseifen des gebildeten Nitrils:



Durch Oxydation liefern die Pentaoxycarbonsäuren Tetraoxydicarbonsäuren:



Durch Wasserabspaltung gehen die Pentaoxycarbonsäuren leicht in Laktone über, welche durch Reduktion mit Natriumamalgam in Zucker verwandelt werden können:

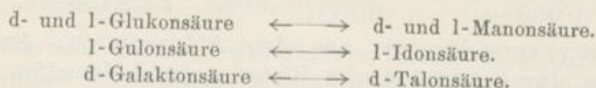


Die Reaktion ist von der grössten Bedeutung für den Aufbau der Aldosen.

Die wichtigeren Pentoxycarbonsäuren und ihre Beziehungen zu den Zuckerarten und den sechsatomigen Alkoholen ergibt folgende Uebersicht:

Pentoxycarbonsäure:	Aldose:	Hexit:
Mannonsäure	Mannose	Mannit
Glukonsäure	Glukose	} Sorbit
Gulonsäure	Gulose	
Idonsäure	Idose	Idit
Galaktonsäure	Galaktose	} Dulcitol
Talonsäure	Talose	

Diese Säuren besitzen sämtlich die gleiche Formel  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ , sie sind also strukturidentisch und stereoisomer. Mit Ausnahme der Talonsäure existieren sie in optisch verschiedenen Isomeren. Durch Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf  $130-150^\circ$  erleiden diese Säuren eine teilweise Umlagerung. Die Reaktion ist umkehrbar, es entsteht daher stets ein Gemisch der beiden Stereoisomeren und zwar liefern:



Eine homologe Säure ist die

$\alpha$ -Rhamnosecarbonsäure,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{COOH}$ , welche durch Verseifen des aus Rhamnose und Blausäure entstehenden Nitrils gewonnen wird und durch Erhitzen mit Pyridin in die isomere  $\beta$ -Rhamnosecarbonsäure übergeht.

Sieben-, acht- und neunatomige einbasische Säuren sind aus den betreffenden Aldosen durch Addition von Blausäure und Verseifen des entstandenen Nitrils dargestellt. So hat man erhalten:

d-Mannosecarbonsäure, d-Mannoheptonsäure,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{COOH}$ , aus d-Mannose.

l-Mannosecarbonsäure aus l-Mannose.

d+l-Mannosecarbonsäure aus d- und l-Mannosecarbonsäure und aus d+l-Mannose.

$\alpha$ -d-Glukosecarbonsäure,  $\alpha$ -d-Glucoheptonsäure,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{COOH}$ , aus d-Glukose neben  $\beta$ -d-Glukosecarbonsäure und aus dieser durch Umlagerung mit Pyridin.

$\alpha$ -d-Galaktosecarbonsäure,  $\alpha$ -Galaheptonsäure,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{COOH}$ , neben  $\beta$ -Galaheptonsäure aus d-Galaktose.

d-Fruktosecarbonsäure,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{OH}$ , aus Lävulose.

d-Mannooktonsäure,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_6\text{COOH}$ , aus d-Mannoheptose.

d-Mannonononsäure,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_7\text{COOH}$ , aus d-Mannoktose.



## Einbasische Aldehyd- und Ketonsäuren.

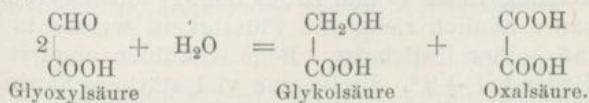
Eine *Aldehydsäure* ist eine Verbindung, welche ausser der Carboxylgruppe eine Aldehydgruppe CHO enthält. Man kann die Ameisensäure,  $\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ , hierherrechnen, denn man kann sie sowohl als Hydroxyderivat der Aldehydgruppe, wie als Wasserstoffverbindung der Carboxylgruppe auffassen und obwohl das Kohlenstoffatom den beiden Gruppen gemeinsam ist, verhält sich in der Tat die Ameisensäure gleichzeitig wie ein Aldehyd und wie eine Säure.

Beide Gruppen, die Aldehyd- und Carboxylgruppe, finden wir nebeneinander in der *Glyoxylsäure*, *Glyoxalsäure*, *Aethanal-säure*,  $\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ , welche sich, ähnlich wie Chloralhydrat, wie ein



Aldehyd verhält, aber auch als Dioxyessigsäure aufgefasst werden kann. Sie kommt vor in ganz unreifen Weinbeeren, Stachelbeeren u. s. w. und entsteht bei der Oxydation des Alkohols mit Salpetersäure, sowie aus Dichloressigsäure beim Ueberhitzen mit Wasser. Sie krystallisiert in leichtlöslichen rhombischen Prismen und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

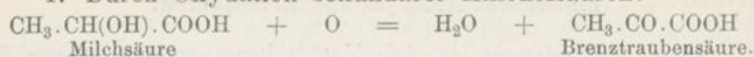
Glyoxylsäure reduziert ammoniakalische Silberlösung, addiert Natriumbisulfit, bildet ein Oxim, kurz, sie verhält sich ganz wie ein Aldehyd. Beim Kochen mit Kali bildet sie Glykolsäure und Oxalsäure.



*d*-Glykuronsäure, *Glukuronsäure*,  $\text{CHO} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{COOH}$ , entsteht durch Reduktion der Zuckersäure mit Natriumamalgam und bei der Spaltung der Euxanthinsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Sie bildet eine syrupartige Flüssigkeit, die leicht in das bei  $175^\circ$  schmelzende, süss schmeckende Lakton  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  übergeht. Durch Oxydation geht sie in Zuckersäure, durch Reduktion in Glukonsäure über. Sie ist physiologisch wichtig, weil nach dem Einführen von Chloral, Butylchloral, Campher, Phenol und anderen Stoffen, *gepaarte Glykuronsäuren*, wie Urochloralsäure (S. 111), Urobutylchloralsäure u. s. w. im Harn auftreten.

*Ketonsäuren* sind Säuren, welche gleichzeitig Carbonyl und Carboxyl enthalten, sich demnach wie Säuren und zugleich wie Ketone verhalten. Sie entstehen:

1. Durch Oxydation sekundärer Alkoholsäuren:

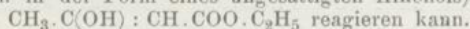


2. Durch Verseifen der Cyanide der Säureradikale, welche ihrerseits aus den Säurechloriden und Cyankalium erhalten werden können:

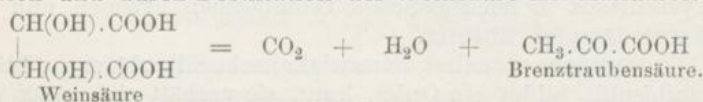


Ueber eine weitere wichtige Synthese siehe unter Acetessigester.

Bei den Ketonsäuren finden wir typische Beispiele für das Auftreten der *Pseudomerie*, d. h. der Eigenschaft gewisser Verbindungen, bald nach der einen, bald nach der anderen von zwei isomeren Konstitutionsformeln zu reagieren. Pseudomerisationsfähig sind im allgemeinen Stoffe, welche die Gruppe  $\text{CH}_2$  oder  $\text{CHR}$  an zwei negative Gruppen gebunden enthalten, wodurch der Wasserstoff labil wird. Ein solcher Stoff liegt z. B. vor in dem Acetessigester, der in der *Ketoforn*,  $\text{CH}_3\text{.CO.CH}_2\text{.COO.C}_2\text{H}_5$ , und in der *Enolform* (d. h. in der Form eines ungesättigten Alkohols) als

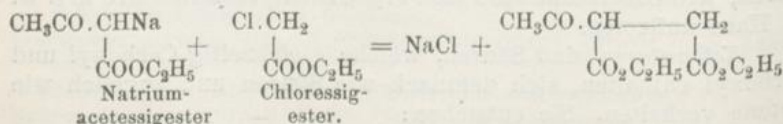


**Brenztraubensäure, Acetylameisensäure, Pyruvinsäure, Propanonsäure**,  $\text{CH}_3\text{.CO.COOH}$ , erhält man nach den allgemeinen Bildungsweisen und durch Destillation der Weinsäure mit Kaliumbisulfat:

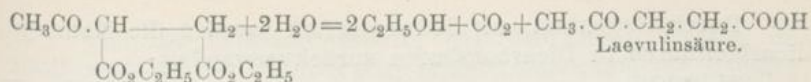


Brenztraubensäure ist eine farblose, bei  $165\text{--}170^\circ$  unter geringer Zersetzung, unter 12 mm Druck bei  $61^\circ$  unzersetzt siedende, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Beim Abkühlen erstarrt sie und schmilzt wieder bei  $+9^\circ$ . Sie ist eine viel stärkere Säure als die Propionsäure, denn sie besitzt  $K = 0,56$ , während dasselbe bei Propionsäure nur  $0,00134$  beträgt; der Grund dafür dürfte der sein, dass das Carbonyl der Carboxylgruppe benachbart ist. Ueber **Acetessigsäure** siehe Acetessigester.

**Laevulinsäure,  $\beta$ -Acetylpropionsäure, 4-Pentanonsäure**,  $\text{CH}_3\text{.CO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COOH}$ , entsteht beim Kochen von Kohlehydraten mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, besonders leicht aus Laevulose und bildet sich unter anderem bei der Oxydation des Linalools und Geraniols. Synthetisch entsteht sie aus Chloressigester und Natriumacetessigester:





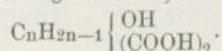


Laevulinsäure bildet bei 32,5° schmelzende, bei 239° unter geringer Zersetzung siedende Krystalle. Bei 12 mm Druck siedet sie bei 144° unzersetzt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor liefert sie Normalvaleriansäure, mit Natriumamalgam das Natriumsalz der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure bezüglich daraus  $\gamma$ -Valerolakton. Als Keton addiert sie Blausäure, bildet ein Oxim und Phenylhydrazon. Dieses findet als *Antithermin* Anwendung.

Zur Darstellung der Laevulinsäure trägt man 1 kgr Kartoffelstärke unter Umrühren in 1 Liter Salzsäure von 1,1 spez. Gewicht ein, die in einer Schale auf dem Wasserbad erhitzt wird, bis alles zu einem dünnen Syrup gelöst ist. Dieser wird dann in einem Kolben am Steigrohr etwa 20 Stunden im stark kochenden Wasserbade erhitzt. Von der ausgeschiedenen Huminsubstanz wird abgezogen, die Flüssigkeit in einem Fraktionskolben ins Wasserbad gebracht und dieser ohne Vorlage direkt mit der Luftpumpe verbunden. Nach einigen Stunden (nach dem Erkalten des Ableitungsrohres) ist Wasser, Salzsäure und Ameisensäure abdestilliert, aus dem rückständigen Syrup wird aus dem Oelbad im Vacuum die Laevulinsäure abfraktioniert.

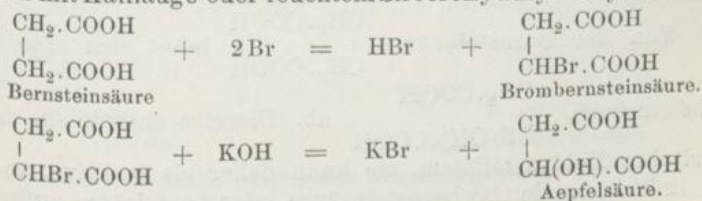
Eine Dimethylaevulinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , ist bei der Oxydation des Thujons erhalten worden.

#### Zweibasische, dreiatomige Säuren, Monoxydicarbonsäuren,

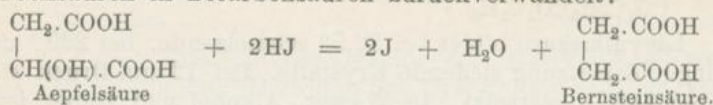


Die Monoxydicarbonsäuren oder Säuren der *Aepfelsäurereihe* sind die Alkoholsäuren der Oxalsäurereihe. Diejenigen, welche das Hydroxyl in  $\gamma$ -Stellung zu einem Carboxyl tragen, spalten wie die  $\gamma$ -Oxysäuren Wasser ab und bilden *Laktonsäuren*.

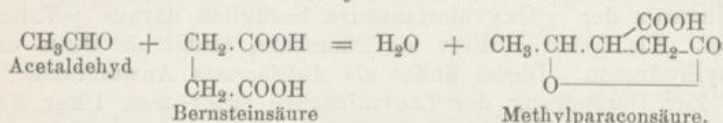
Die Säuren der Aepfelsäurereihe sind feste, krystallisierbare Stoffe. Man erhält sie aus den Dicarbonsäuren, indem man darin ein Wasserstoffatom durch Halogen ersetzt und für dieses dann durch Kochen mit Kalilauge oder feuchtem Silberoxyd Hydroxyl einführt:



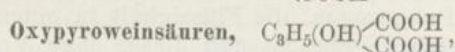
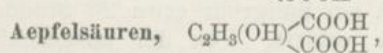
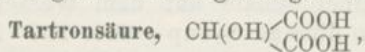
Durch Reduktion mit Jodwasserstoff werden die Monoxydicarbonsäuren in Dicarbonsäuren zurückverwandelt:



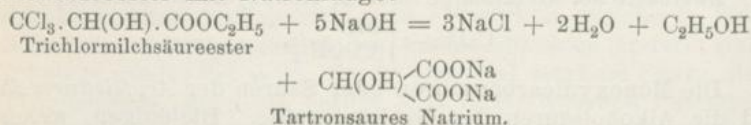
Laktonsäuren entstehen durch Kondensation von Aldehyden mit Bernsteinsäuren oder Alkylbernsteinsäuren:



Die wichtigsten hierhergehörigen Säuren sind:



**Tartronsäure, Oxymalonsäure, Propanoldisäure,**  $\text{CH(OH)(COOH)}_2$ , entsteht aus Chlormalonsäure und feuchtem Silberoxyd, durch Reduktion der Mesoxalsäure mit Natriumamalgam und in geringer Menge durch Oxydation von Glycerin mit Kaliumpermanganat. Man stellt sie dar durch Zersetzen von Trichlormilchsäureester mit Natronlauge:



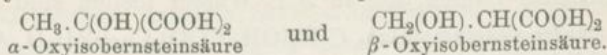
Tartronsäure krystallisiert im grossen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslichen Prismen, welche bei  $184^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

#### Aepfelsäuren.

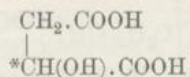
Von der Bernsteinsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$  leitet sich eine Oxybernsteinsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{*CH(OH)} \cdot \text{COOH} \end{array}$ , ab. Dieselbe enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, sie kann daher als inaktive, rechts- und linksdrehende Oxybernsteinsäure oder Aepfelsäure auftreten.



Von der Isobernsteinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$ , lassen sich zwei Oxyisobernsteinsäuren oder Isoäpfelsäuren ableiten, nämlich:



**Aepfelsäure, Oxyäthylenbernsteinsäure, Butanoldisäure,**

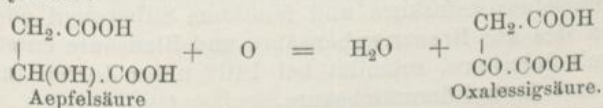


Geschichtliches. Aepfelsäure wurde 1785 von *Scheele* aus unreifen Aepfeln und Stachelbeeren isoliert, ihre Zusammensetzung ermittelte *Liebig* 1832. Die inaktive Aepfelsäure stellte *Pasteur* 1852 aus inaktiver Asparaginsäure dar, 1861 *Kekulé* aus Brombernsteinsäure. Rechtsäpfelsäure gewann 1875 *Bremer* durch Reduktion der Rechtsweinsäure mit Jodwasserstoff. 1880 spaltete derselbe die inaktive Aepfelsäure mit Hilfe des Cinchoninsalzes in ihre beiden optischen Antipoden.

Aepfelsäure ist in der linksdrehenden Modifikation als freie Säure sehr verbreitet, z. B. in den unreifen Aepfeln, Stachelbeeren, Weintrauben, Vogelbeeren, in den Berberitzen und den Beeren des Sanddornes. In den Blättern des Tabaks ist Calciumbimalat, in den Blättern und Stengeln des Rhabarbers Kaliumbimalat enthalten.

Man stellt die Aepfelsäure aus dem Saft z. B. der unreifen Vogelbeeren dar, indem man aus diesem zunächst normales Calciummalat fällt, aus dessen heisser verdünnt salpetersaurer Lösung Calciumbimalat krystallisiert, welches durch Umkrystallisieren gereinigt wird. Aus der heissen Lösung des Calciumbimalates fällt Bleiacetat Bleimalat aus, welches mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Beim Verdunsten der so erhaltenen Aepfelsäurelösung hinterbleibt die Säure in zerfliesslichen, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallkrusten, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen und gegen  $100^\circ$  schmelzen. Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  entsteht vorzugsweise Fumarsäure, bei raschem Erhitzen auf  $180^\circ$  werden Wasser, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid gebildet.

Durch Kaliumpermanganat oder durch Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Ferrosalz wird die Aepfelsäure zu Oxalessigsäure oxydiert:



Durch Reduktion wird sie in Bernsteinsäure, durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in Brombernsteinsäure verwandelt.

**Saures Ammoniummalat**,  $C_2H_3(OH)\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COONH}_4 \end{matrix}$ , krystallisiert gut in rhombischen Säulen, die in 3 T. Wasser löslich sind.

**Normales Calciummalat**,  $C_2H_3(OH)(COO)_2Ca + 2H_2O$ , *Calcarea malica*, bildet leicht lösliche, glänzende Krystallblätter. Bei längerem Kochen der Lösung scheidet sich ein körniges, fast unlösliches Salz mit  $1H_2O$  ab.

**Saures Calciummalat**,  $\left[ C_2H_3(OH)\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COO} \end{matrix} \right]_2 Ca + 6H_2O$ , krystallisiert in durchsichtigen, in 78 T. Wasser löslichen Oktaëdern.

**Bleimalat**,  $C_2H_3(OH)(COO)_2Pb + 3H_2O$ , fällt aus der mit Bleiacetatlösung versetzten Lösung der Äpfelsäure als weisser, nach einigem Stehen krystallinisch werdender Niederschlag. Beim Erhitzen der Flüssigkeit mit dem darin suspendierten Niederschlag löst sich ein Teil des Bleisalzes auf, der sich beim Erkalten in Nadeln wieder abscheidet, der Rest schmilzt harzig zusammen.

**Äpfelsaures Eisenextrakt**, *Extractum Ferri pomatum*, stellt man dar, indem man den Saft von 50 T. reifer saurer Äpfel mit 1 T. gepulvertem Eisen im Wasserbad erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Die mit Wasser auf 50 T. verdünnte Flüssigkeit lässt man mehrere Tage stehen, filtriert und dampft sie zu einem dicken Extrakt ein. Äpfelsaures Eisenextrakt ist grünschwarz, in Wasser klar löslich, von süßem, eisenartigem, aber keineswegs scharfem Geschmack. Das Extrakt enthält ausser dem Zucker und den Extraktivstoffen der Äpfel die Malate, Tannate, Acetate, Laktate und Succinate des Eisenoxyds, das bei dem Eindampfen aus dem ursprünglich vorhandenen Ferrosalz entstanden ist. Aus altem Extrakt scheiden sich bisweilen krystallinische Massen von Ferrisuccinat aus. Der Eisengehalt des Extraktes soll mindestens 5% betragen. Zu seiner Bestimmung wird 1 gr des Extraktes eingeäschert, die Asche wiederholt mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, der Verdunstungsrückstand geglüht und dann in 5 cc heisser Salzsäure gelöst. In dieser Lösung wird der Eisengehalt jodometrisch bestimmt.

Eine Lösung des Extraktes in 9 T. Zimmtwasser ist als *Tinctura ferri pomati*, *äpfelsaure Eisentinktur* in Gebrauch.

**$\alpha$ -Isoäpfelsäure**, **Methyltartronsäure**,  $CH_3.C(OH).(COOH)_2$ , aus Monobromisobornsteinsäure und feuchtem Silberoxyd oder durch Verseifen des aus Brenztraubensäure und Blausäure entstandenen Nitrils mit Salzsäure, schmilzt bei  $140^\circ$  unter Zerfall in Kohlendioxyd und Aethylidenmilchsäure.

**$\beta$ -Isoäpfelsäure**,  **$\beta$ -Oxyisobornsteinsäure**,  $CH_2(OH).CH(COOH)_2$ , ist durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure aus ihrem Aethyl-



äther,  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ , erhalten, der aus Methylenjodid, Malonsäureester und Natriumäthylat entsteht.

**Agaricinsäure, Agaricin, Laricin, Agaricinum**,  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}(\text{OH})(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , findet sich zu 14–16% im Lärchenschwamm, *Polyporus officinalis*. Zur Darstellung wird der zerkleinerte Lärchenschwamm zweimal mit Alkohol von 90% heiss extrahiert, die Auszüge heiss filtriert und der Alkohol soweit abdestilliert, bis der Rückstand so viel wiegt, wie der angewendete Lärchenschwamm. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Massen werden abgepresst, mit der zehnfachen Menge Alkohol von 60% erhitzt und heiss von den ungelöst bleibenden weissen Harzen abfiltriert. Hierauf verdunstet man das Filtrat und krystallisiert den Rückstand so oft aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure um, bis er sich klar in kaltem Salmiakgeist löst.

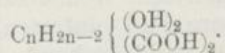
Zur Beseitigung geringer Mengen von amorphen Körpern löst man die Agaricinsäure in heissem Alkohol von 30%, lässt unter Umschwenken auf etwa 50° C. erkalten und koliert dann die ausgeschiedenen Krystalle rasch ab. Die amorphen Körper scheiden sich dann aus dem Filtrate aus.

Agaricin ist ein weisses, geruch- und geschmackloses krystallinisches Pulver, welches gegen 140° (nach Körner bei 141,5–142°) zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt, bei stärkerem Erhitzen unter Ausstossung weisser Dämpfe verkohlt und nach verbrennenden Fettsäuren riecht. Agaricin löst sich wenig in kaltem Wasser, quillt in heissem Wasser auf und löst sich in siedendem Wasser zu einer klaren, stark schäumenden Flüssigkeit, welche blaues Lakmuspapier rötet und sich beim Erkalten stark trübt. Agaricin löst sich in 130 T. kaltem und in 10 T. heissem Weingeist, leichter in heisser Essigsäure und in heissem Terpentinöl, nur wenig in Aether, kaum in Chloroform. Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit nehmen das Agaricin zu einer klaren, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf.

Beim Kochen von 0,1 gr Agaricin mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure erhält man ein trübe Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen im Wasserbade ölige Tropfen abscheiden, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren.

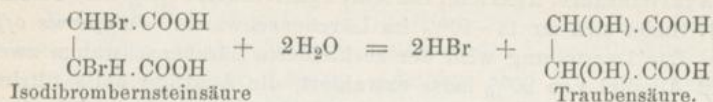
0,1 gr Agaricin soll nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

#### Zweibasische und vieratomige Säuren, Dioxydicarbonsäuren,



Die Dioxydicarbonsäuren oder Säuren der Weinsäurereihe sind Dioxysäuren der Oxalsäurereihe. Man erhält sie aus den Gliedern dieser Reihe, indem man in ihnen zwei Wasserstoffatome des

Kernes durch Hydroxyl ersetzt, d. h. man erzeugt erst Dibromsubstitutionsprodukte, deren Silbersalze man dann mit Wasser kocht:



Das Anfangsglied der Reihe, die **Dioxymalonsäure**,  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C(OH)}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ , trägt so sehr den Charakter einer Ketodicarbonsäure, dass sie S. 222 unter diesen abgehandelt wird.

**Weinsäuren, Dioxybernsteinsäuren**,  $\begin{array}{c} * \text{CH(OH)} \cdot \text{COOH} \\ | \\ * \text{CH(OH)} \cdot \text{COOH} \end{array}$

Die Weinsäuren sind sämtlich strukturidentisch, sie sind, entsprechend obiger Formel, symmetrische Dioxyderivate der Aethylenbernsteinsäure. Wir kennen die Weinsäuren in vier isomeren Formen, von denen zwei optisch aktiv, zwei inaktiv sind, die als:

1. d-Weinsäure, Rechtsweinsäure,
2. l-Weinsäure, Linksweinsäure,
3. d + l-Weinsäure, Traubensäure,
4. Inaktive Weinsäure, Mesoweinsäure bezeichnet werden.

Dieses Auftreten in 4 Isomeren ist die Folge davon, dass in dem Molekül der Weinsäure zwei gleichwertige asymmetrische

Kohlenstoffatome  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$  vorhanden sind. Sind diese beide so

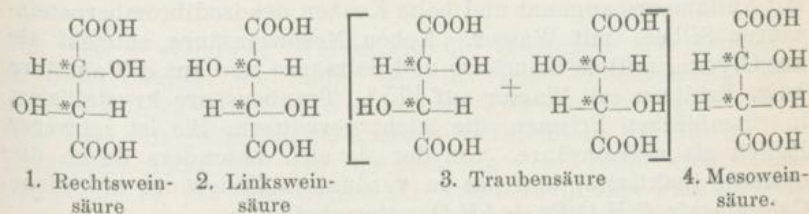
konstituiert, dass jedes für sich die Ebene des polarisierten Lichtes rechtsdrehen würde, so wird aus der Zusammenwirkung beider rechtsdrehende Weinsäure hervorgehen, würde jedes einzelne links drehen, so würde die Kombination beider Linksweinsäure ergeben. Dass aus d-Weinsäure und l-Weinsäure, d+l-Weinsäure, die *racemische* Verbindung Traubensäure resultiert, ist nach dem S. 183 ausgeführten ohne weiteres verständlich.

Da aber in dem Molekül der Weinsäure *zwei*, und zwar zwei *gleichwertige* asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind, so kann noch der weitere Fall eintreten, dass das eine asymmetrische Kohlenstoffatom rechtsdrehend, das andere linksdrehend gebaut ist. Da beide gleichwertig sind, würde dann das eine die Drehung des anderen aufheben, so dass das polarisierte Licht nach dem Durchgang durch das Molekül dieser Säure wieder in



derselben Ebene schwingen würde, wie vor dem Eintritt in dasselbe. Es entsteht so eine ebenfalls inaktive Verbindung, deren Inaktivität aber innerhalb des Moleküls ist, die demnach, im Gegensatz zu der racemischen Traubensäure, nicht in optisch aktive Komponenten gespalten werden kann.

Man kann demnach die Isomerie der vier Weinsäuren durch folgende Projektionsformeln\*) veranschaulichen:



Geschichtliches. Die Weinsäure ist 1768 von *Scheele* aus Weinstein dargestellt, aber noch nicht krystallisiert erhalten worden. 1770 gelang *Retzius* die Krystallisation der Säure. 1822 fand der Weinsäurefabrikant *Kestner* die Traubensäure. 1826 stellte *Gay-Lussac* fest, dass Weinsäure und Traubensäure dieselbe Zusammensetzung besitzen, eine Tatsache, die 1830 *Berzelius* bestätigte und durch die Einführung des Begriffes der *Isomerie* zu erklären versuchte. 1838 beobachtete *Biot*, dass die Lösung der Weinsäure rechts dreht, die der Traubensäure inaktiv ist. 1848–1853 lehrte *Pasteur* die Traubensäure zerlegen in d- und l-Weinsäure und fand auch die Mesoweinsäure auf. 1874 erklärten *van't Hoff* und *Le Bel* die Isomerie der vier Weinsäuren durch die Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom.

**Mesoweinsäure, Antiweinsäure, inaktive Weinsäure,**  
 $\text{COOH}(\text{CHOH})_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ , entsteht bei der Oxydation des Erythrits,  $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CHOH})_2\text{CH}_2(\text{OH})$ , mit Salpetersäure. Neben Traubensäure erhält man sie durch Erhitzen von d-Weinsäure mit etwas Wasser auf  $165^\circ$ . Rein stellt man sie dar, indem man eine verdünnte Lösung von 1 T. maleinsaurem Kalium mit einer eben-solchen von  $2\frac{1}{2}$  T. Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert. Sie

\*) Die von *Emil Fischer* eingeführten *Projektionsformeln* entstehen durch Projektion der aus Atommodellen gebildeten Moleküle auf die Ebene des Papiers. In obiger Formel der Rechtsweinsäure bedeutet also

COOH  
|

das Projektionsbild  $\text{H} \cdot \text{C} - \text{OH}$ , dass COOH nach hinten, H und OH links bezüglich rechts vor der Ebene des Papiers stehend zu denken sind, wie dies am Modell zu sehen ist. Daher darf man auch die Projektionsformel der Rechts- und Linksweinsäure nicht dadurch zur Deckung bringen wollen, dass man die eine mit der Schriftseite aufeinander legt, was an sich möglich wäre. Dazu wäre ein Herausdrehen des Projektionsbildes aus der Projektions-ebene nötig, was der Natur der Sache widerspricht.

krystallisiert in prismatischen, schon im Exsikkator verwitternden Krystallen, schmilzt wasserfrei bei 140—143°, liefert ein leicht lösliches saures Kaliumsalz und ein sehr charakteristisches schwerlösliches Calciumsalz  $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$ .

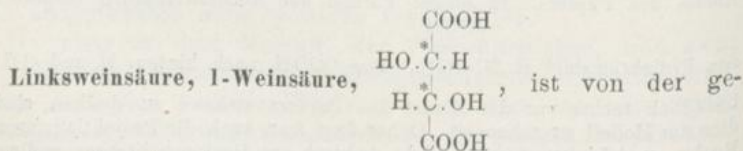
**Traubensäure, Paraweinsäure, d + l-Weinsäure,  $d-C_4H_6O_6 + l-C_4H_6O_6 + 2H_2O$** , entsteht durch Vermischen gleicher Mengen der beiden aktiven Weinsäuren, bei der Oxydation der Fumarsäure mit Kaliumpermanganat und beim Kochen des isodibrombernsteinsäuren Silbers mit Wasser. Neben Mesoweinsäure entsteht sie aus Glyoxal mittels Blausäure und Salzsäure und aus d-Weinsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 175°. Traubensäure krystallisiert in rhombischen Prismen, die leicht verwittern. Sie ist schwerer löslich als d-Weinsäure, von der sie sich besonders durch die optische Inaktivität und das in verdünnter Essigsäure unlösliche Calciumsalz  $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$  unterscheidet.

**Die Traubensäure lässt sich als racemische Verbindung in ihre beiden optischen Antipoden, die d-Weinsäure und die l-Weinsäure, spalten.**

Lässt man eine Lösung von traubensaurem Natriumammonium unterhalb 28° krystallisieren, so erhält man rhombische Krystalle des d-Tartrates mit rechtshemiëdrischen und ebenfalls rhombische Krystalle des l-Tartrates mit linkshemiëdrischen Flächen. Diese Krystalle lassen sich durch Auslesen trennen, oder durch Prüfen eines Splitterchens derselben mit einer Lösung von d- bez. l-weinsaurem Calcium, welches mit dem Antipoden eine Fällung von traubensaurem Calcium erzeugt.

Setzt man zu einer heissen Lösung von Traubensäure die Hälfte der zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Menge Cinchonin hinzu, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung *linksweinsaures Cinchonin* heraus. Umgekehrt krystallisiert aus einer Lösung von traubensaurem Chinicin *rechtsweinsaures Chinicin* zuerst heraus.

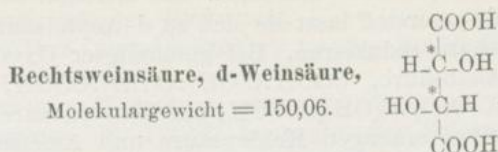
Kultiviert man in einer etwas Alkaliphosphat enthaltenden Traubensäurelösung *Penicillium glaucum*, so verzehrt der Pilz die Rechtsweinsäure, so dass schliesslich eine Lösung von *Linksweinsäure* resultiert.



wöhnlichen Rechtsweinsäure nur unterschieden durch die Linksdrehung verdünnter wässriger Lösungen, das Auftreten linkshemiëdrischer Flächen an Salzen und durch Verschiedenheiten

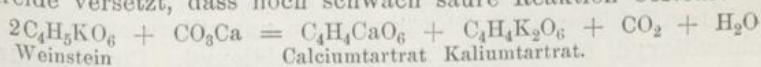


in Löslichkeit, Form und Krystallwassergehalt von Salzen mit optisch aktiven Basen wie Cinchonin, Chinicin u. s. w.



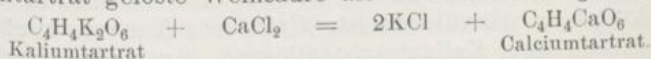
Die gewöhnliche Weinsäure, die Weinsäure des Handels, ist d-Weinsäure. Sie findet sich in vielen Pflanzenteilen, besonders in Früchten, z. B. Weinbeeren, Tamarinden, Vogelbeeren, teils frei, teils gebunden als Kalium- und Calciumsalz. Ihr saures Kaliumsalz setzt sich bei der Gärung des Traubensaftes und der Lagerung des Jungweines als *Weinstein* in den Fässern ab.

Das Ausgangsmaterial für die technische Darstellung der Weinsäure ist der Weinstein und die Weinhefe. Der Weinstein besteht hauptsächlich aus saurem Kaliumtartrat neben wenig Calciumtartrat, Farbstoffe u. s. w. Der gemahlene rohe Weinstein wird behufs Darstellung der Weinsäure in Druckkesseln bei 140—170°, entsprechend einem Druck von 3—7 Atmosphären, in Wasser gelöst und die heisse Lösung dann mit soviel Schlemmkreide versetzt, dass noch schwach saure Reaktion besteht:

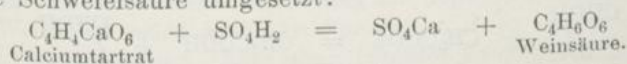


Würde man mit dem Calciumcarbonat vollständig neutralisieren, so würden auch die Magnesium-, Aluminium- und Eisensalze mit gefällt werden.

Die heisse Mischung wird mit der äquivalenten Menge Chlorealcium oder Calciumsulfat versetzt und dadurch die als Kaliumtartrat gelöste Weinsäure als Calciumtartrat gefällt:



Das Calciumtartrat wird ausgewaschen, mit Wasser angerührt und bei 70—75° mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Schwefelsäure umgesetzt:



Die Lösung der Weinsäure wird im Vacuum eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Die ausgeschleuderten Krystalle werden schliesslich unter Anwendung von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert.

Die Weinsäure krystallisiert in monoklinen Prismen, welche sich in 0,76 T. Wasser, in 2,5 T. Weingeist und in 50 T. Aether

lösen. Weinsäure dreht die Ebene des polarisierten Lichtes in wässrigen Lösungen nach rechts, übersättigte Lösungen drehen bei niedriger Temperatur nach links. Sie schmilzt bei 167—170°.

Mit Jodwasserstoff lässt sie sich zu d-Aepfelsäure und weiter zu Bernsteinsäure reduzieren. Bei gemässiger Oxydation liefert sie Dioxymaleinsäure,  $\text{COOH}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ , Dioxyweinsäure,  $\text{COOHC}(\text{OH})_2\cdot\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{COOH}$ , und Tartronsäure. Energische Oxydationsmittel erzeugen Kohlensäure und Ameisensäure.

Erhitzt man die Weinsäure mit wenig Wasser auf 165°, so entsteht hauptsächlich Mesoweinsäure, bei 175° wird wesentlich Traubensäure gebildet.

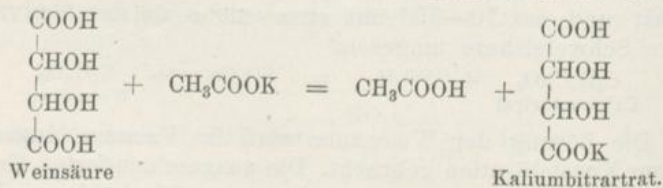
Trocken auf ihren Schmelzpunkt erhitzt, verwandelt sich die Weinsäure in die gummiartige hygroskopische *Metaweinsäure*, welche ebenso wie die Weinsäure zusammengesetzt ist, deren Salze leichter löslich sind als die Tartrate, aber in Lösung allmählich sich wieder in Tartrate zurückverwandeln.

Bei der trocknen Destillation liefert die Weinsäure neben Wasser, Kohlensäure, Methan, Essigsäure, Ameisensäure, Aceton hauptsächlich Pyrotraubensäure und Pyroweinsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Weinsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Einwirkung auf, bei 50° beobachtet man Braunfärbung und Karamelgeruch, bei etwas stärkerem Erhitzen tritt Schwärzung ein unter Entwicklung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd. Citronensäure wird erst bei 90° von Schwefelsäure angegriffen.

Erkennung. Weinsäure und weinsaure Salze liefern beim Erhitzen unter Verkohlung den Geruch nach Karamel.

Konzentrierte Lösungen von Weinsäure und Tartraten liefern nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Kaliumacetatlösung weisses krystallinisches Kaliumbitartrat, welches schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalilauge ist. Unlösliche Tartrate kocht man mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und dunstet es auf ein kleines Volumen ein:



Calciumchlorid oder Sulfat fallen aus neutralen Tartratlösungen weisses, in Wasser fast unlösliches Calciumtartrat, Weinsäure selbst wird dadurch nicht gefällt, wohl aber durch über-



schüssiges Kalkwasser. Calciumtartrat löst sich in Essigsäure, Chlorammonium und carbonatfreier Alkalilauge.

Bleiacetat fällt in Wasser fast unlösliches, in Salpetersäure und Ammoniak lösliches Bleitartrat.

Gold-, Silber- und Platinsalze werden durch Weinsäure in der Wärme reduziert.

Erwärmt man Weinsäure oder ein Tartrat mit einer Lösung von 1 T. Resorcin in 100 T. konzentrierter Schwefelsäure auf  $125-130^{\circ}$ , so tritt eine violettrote Färbung ein. Die Reaktion wird durch die Gegenwart von Nitraten, Nitriten und Jodiden behindert.

Die wässrige Lösung der Weinsäure oder eines Tartrates liefert mit einer Spur Ferrosulfatlösung und 3—4 Tropfen Wasserstoffsperoxyd, sobald man Kalilauge in reichlichem Ueberschuss zufügt, eine intensive Violettfärbung.

Die Gegenwart von Weinsäure hindert die Fällung von Ferri-, Aluminium-, Chromi- und Cuprisalzen durch Alkalilauge und Ammoniak, weil dadurch komplexe Salze gebildet werden.

**Weinsäure, Acidum tartaricum, Tartari acidum**, bildet farblose, durchscheinende, säulenförmige, oft in Krusten zusammenhängende, luftbeständige, beim Erhitzen unter Verbreitung von Karamelgeruch verkohlende Krystalle, welche die oben angegebenen Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Die wässrige Lösung (1=3) gibt mit Kaliumacetatlösung die Weinsteinreaktion, mit überschüssigem Kalkwasser anfangs flockiges, bald krystallinisch werdendes Calciumtartrat, welches sich in Ammoniumchloridlösung und in Natronlauge löst, aus der Lösung in Natronlauge sich beim Kochen gallertartig abscheidet, beim Erkalten jedoch sich wieder auflöst.

Die wässrige Lösung der Weinsäure 1=10 ist mit Baryumnitratlösung auf Schwefelsäure, mit Ammoniumoxalatlösung auf Calciumtartrat, mit Ammoniakflüssigkeit bis zur schwachsauren Reaktion und dann mit Calciumsulfatlösung auf Oxalsäure und auf Traubensäure zu prüfen

Zur Prüfung auf Bleigehalt löst man 5 gr Weinsäure in 10 cc Wasser, versetzt mit Ammoniakflüssigkeit bis zur schwach sauren Reaktion und prüft dann die Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser. 0,5 gr Weinsäure sollen nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. Eine frisch bereitete Lösung von Weinsäure in 4 T. Wasser dient als Reagens.

#### Weinsaure Salze, Tartrate.

Die Weinsäure bildet als starke zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen, normale und saure; bei jenen sind beide

Carboxylwasserstoffatome, bei diesen ist nur eines derselben durch Metall vertreten. Ebenso wie die freie Säure, lenken auch die Lösungen der Tartrate die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab. In Uebereinstimmung damit zeigen die Krystalle der d-Tartrate auch rechtshemiédrische Flächen.

Die normalen Alkalitartrate sind in Wasser leicht löslich, die sauren lösen sich schwerer. Die normalen Tartrate der übrigen Metalle sind in Wasser wenig löslich, leichter lösen sie sich in Weinsäure-, Salzsäure- oder Salpetersäurelösungen. Mit Ausnahme des Quecksilber- und Silbersalzes lösen sich die Tartrate in carbonatfreier Alkalilauge, mit Ausnahme des Quecksilbersalzes auch in Ammoniakflüssigkeit.



Molekulargewicht = 188,2.

Weinstein findet sich im Handel als roher, gereinigter und reiner Weinstein. Der **rohe Weinstein**, *Tartarus crudus*, scheidet sich aus weissem Wein als *weisser Weinstein*, *Tartarus albus*, aus rotem Wein als *roter Weinstein*, *Tartarus ruber*, aus und bildet schmutzig weisse oder schmutzig rote harte Krusten. Er besteht zu 80—85% aus Kaliumbitartrat und enthält daneben 2—20% Calciumtartrat, ferner mechanische Verunreinigungen, Holz, Hefe, Sand u. s. w. Der hohe Gehalt an Calciumtartrat, der sich besonders in französischen und spanischen Sorten von rohem Weinstein findet, ist durch das dort übliche *Gypsen* des Weines bedingt.

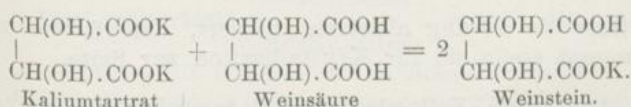
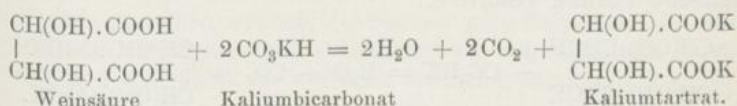
**Gereinigter Weinstein**, *Tartarus depuratus*, wird aus dem rohen Weinstein durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser, unter Anwendung von Eiweiss und Tierkohle zum Klären und Entfärben, gewonnen. Lässt man die heissgesättigte Weinsteinlösung langsam erkalten, so erhält man die grobkrystallinischen *Crystalli Tartari*, bei rascher Abkühlung und gestörter Krystallisation entsteht der *Weinsteinrahm*, *Cremor Tartari*.

Das im rohen Weinstein enthaltene Calciumtartrat lässt sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen; wohl aber gelingt es, durch Digestion mit salzsäurehaltigem Wasser aus Calciumtartrat enthaltendem gereinigtem Weinstein ein für arzneiliche Zwecke brauchbares, nur noch wenig Calciumtartrat enthaltendes Präparat zu gewinnen. Man digeriert den fein gepulverten Weinstein mit gleichviel etwa 1%iger Salzsäure einige Zeit im



Wasserbade, lässt erkalten, sammelt den Weinstein auf einem Colatorium und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, bis das ablaufende Filtrat keine Chlorreaktion mehr liefert.

**Reiner Weinstein, Tartarus purus**, wird am bequemsten aus reiner Weinsäure und Kaliumbicarbonat hergestellt, indem man zunächst eine Lösung von normalem Kaliumtartrat bereitet und diese mit der äquivalenten Menge Weinsäure versetzt. 150 T. Weinsäure löst man in 500 T. Wasser und neutralisiert die im Wasserbade erhitze Lösung mit etwa 200 T. Kaliumbicarbonat. Die filtrierte Lösung wird dann unter Umrühren mit einer ebenfalls filtrierten Lösung von 150 T. Weinsäure in 300 T. Wasser gemischt und an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen. Der abgeschiedene Weinstein wird auf der Nutsche abgezogen und getrocknet, die Mutterlauge zur Erzielung weiterer Krystallisationen eingedampft.

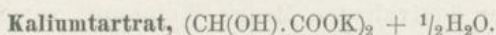


**Tartarus depuratus, Weinstein**, bildet ein weisses, krystallinisches, zwischen den Zähnen knirschendes, säuerlich schmeckendes Pulver, welches sich in 192 T. kaltem und in 20 T. siedendem Wasser, ferner in Natronlauge und unter Aufbrausen in Kaliumcarbonatlösung löst, in Weingeist aber unlöslich ist. Weinstein verkohlt beim Erhitzen unter Verbreitung von Karamelgeruch zu einer grauschwarzen Masse, die beim Auslaugen mit Wasser eine alkalisch reagierende Flüssigkeit liefert; diese Kaliumcarbonatlösung gibt nach dem Filtrieren, auf Zusatz von überschüssiger Weinsäure, unter Aufbrausen den krystallinischen, in Natronlauge leicht löslichen Niederschlag von Kaliumbitartrat.

5 gr Weinstein sollen, mit 100 cc Wasser geschüttelt, ein Filtrat geben, welches nach Zusatz von Salpetersäure, durch Baryumnitratlösung nicht verändert, durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt wird.

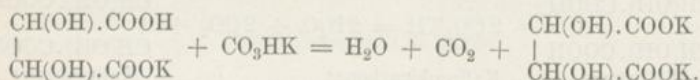
Die Lösung von 1 gr Weinstein in Ammoniakflüssigkeit soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Cu, Pb, Fe). Wird eine Mischung aus 1 gr Weinstein mit 5 cc verdünnter Essigsäure eine halbe Stunde lang unter wiederholtem Umschütteln stehen gelassen und alsdann mit 25 cc Wasser versetzt, so soll die nach dem

Absetzen klar abgessene Flüssigkeit, auf Zusatz von 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung, innerhalb einer Minute eine Veränderung nicht zeigen. Damit sind etwa 0,2% Calciumtartrat im Weinstein gestattet. Weinstein soll beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak nicht entwickeln.



Molekulargewicht = 235,35.

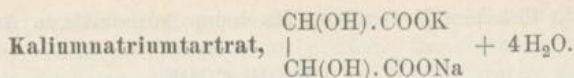
Zur Darstellung des Kaliumtartrates werden gleiche Teile Wasser und gereinigter Weinstein — Calciumtartrat wird bei der Bereitung des Salzes nicht entfernt — im Wasserbade erhitzt und mit so viel Kaliumcarbonat oder Kaliumbicarbonat versetzt, dass nach dem Verjagen der Kohlensäure eine schwach alkalische Lösung resultiert:



Man lässt die Lösung absetzen, filtriert, dampft bis zur Salzhaut ein und stellt sie zur Krystallisation zur Seite.

**Kalium tartaricum, Kaliumtartrat, Kali tartaricum**, ist ein krystallinisches Pulver oder bildet farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, welche in 0,7 T. Wasser, in Weingeist jedoch nur wenig löslich sind. Der beim Erhitzen auftretende Karamelgeruch, der alkalisch reagierende, die Kaliumflamme liefernde Erhitzungsrückstand und die Bildung von Weinstein, wenn man die konzentrierte wässrige Lösung des Kaliumtartrates mit verdünnter Essigsäure versetzt, dienen zur Identifizierung. Zur Prüfung auf einen unzulässig grossen Gehalt an Calciumtartrat löst man 1 gr Kaliumtartrat in 10 cc Wasser, fügt 5 cc verdünnte Essigsäure zu und schüttelt zur Abscheidung des Weinstains. Die durch Abgiessen von dem Niederschlag getrennte und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Flüssigkeit soll durch 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung innerhalb einer Minute nicht verändert werden. Die wässrige Lösung 1 = 20 soll rotes Lakmuspapier nicht bläuen und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Cu, Pb, Fe); nach Zusatz von Salpetersäure und Entfernen des ausgeschiedenen Krystallmehles darf sie durch Baryumnitratlösung nicht verändert, durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden. Das Salz muss ferner mit Ferrocyankaliumlösung auf Eisen und durch Erwärmen mit Natronlauge auf Ammoniak geprüft werden.

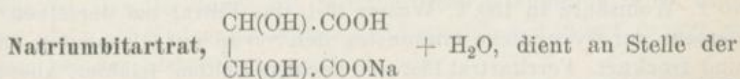




Molekulargewicht = 282,32.

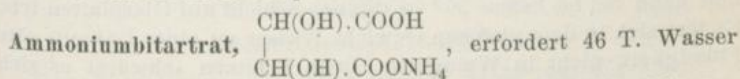
Die Darstellung des Salzes geschieht analog der des Kaliumtartrates aus 100 T. gereinigtem Weinstein, 200 T. Wasser und etwa 76 T. krystallisiertem Natriumcarbonat.

**Kaliumnatriumtartrat, Tartarus natronatus, Seignettesalz,** bildet farblose, durchsichtige, rhombische Säulen von mild salzigem Geschmacke. Es löst sich in 1,4 T. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure Weinstein abscheidet. Im Wasserbade schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit; diese verliert bei stärkerem Erhitzen das Wasser und verwandelt sich unter Verbreitung von Karamelgeruch in eine schwarze Masse, welche durch Auslaugen mit Wasser eine alkalisch reagierende Flüssigkeit liefert. Diese hinterlässt nach dem Verdunsten einen weissen, die Flamme gelb färbenden Rückstand. Die Prüfung des Salzes auf Calciumtartrat, Schwermetalle, Sulfate, Chloride und Ammoniak ist wie beim Kaliumtartrat auszuführen.



Weinsäurelösung als Reagens auf Kaliumverbindungen. Man erhält das Salz, indem man die heisse Lösung von 100 T. Weinsäure in 200 T. Wasser mit (etwa 190 T.) krystallisiertem Natriumcarbonat neutralisiert und dann noch 100 T. Weinsäure zufügt. Die heiss filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten das Salz in wasserhellen, sauer schmeckenden und sauer reagierenden rhombischen Säulen ab, welche in 9 T. kaltem und in 1,8 T. siedendem Wasser löslich sind.

**Natriumtartrat, (CH(OH).COONa)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O, Natrium tartaricum,** krystallisiert aus einer Lösung, welche man in der Wärme aus 100 T. Weinsäure und 200 T. Wasser durch Neutralisieren mit (etwa 190 T.) krystallisiertem Natriumcarbonat erhält. Es bildet farblose, durchsichtige, bisweilen büschelförmig vereinigte rhombische Prismen, welche sich in 2 T. kaltem Wasser, nicht in Weingeist lösen. Es liefert die Reaktionen der Weinsäure und des Natriums und ist ähnlich dem Kaliumtartrat auf Reinheit zu prüfen.



zur Lösung. Man erhält es, wenn man Weinsäure mit Ammoniak neutralisiert und der erhaltenen Lösung die gleiche Menge Weinsäure zusetzt.

**Ammoniumtartrat, (CH(OH).COONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,** krystallisiert aus einer mit Ammoniak übersättigten Weinsäurelösung in durchsichtigen, mono-

klinen, leicht löslichen Krystallen, die beim Aufbewahren Ammoniak abduften.

**Kaliumammoniumtartrat**,  $\begin{array}{l} \text{CH(OH).COOK} \\ | \\ \text{CH(OH).COONH}_4 \end{array} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , aus Weinstein und überschüssigem Ammoniak dargestellt, wurde früher als **Tartarus ammoniatus** arzneilich angewendet.

**Calciumtartrat**,  $\begin{array}{l} \text{CH(OH).COO} \\ | \\ \text{CH(OH).COO} \end{array} \text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ , findet sich in vielen Pflanzen. Mischt man Lösungen der neutralen Alkalitartrate mit Chlorcalciumlösung, so fällt es als weisser, amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, von siedendem erfordert es 350 T. zur Lösung. In den meisten Säuren, in carbonatfreier Kali- und Natronlauge, in Chlorammonium und in Alkalitartratlösungen ist es löslich.

**Ferritartrat**,  $[\text{CH(OH)COO}]_6\text{Fe}_2$ , entsteht in Form rubinroter Lamellen, wenn man das aus 100 T. Eisenchloridflüssigkeit gefällte, gut ausgewaschene Eisenhydroxyd bei höchstens  $50^\circ$  in einer Lösung von 40 T. Weinsäure in 150 T. Wasser löst, das Filtrat bei derselben Temperatur zur Syrupdicke eindunstet, den Syrup auf Glasplatten streicht und trocknet. Ferritartrat löst sich leicht in kaltem, leichter, aber unter Abscheidung von etwas basischem Salz, in heissem Wasser. Die Lösung rötet blaues Lakmuspapier. Der Eisengehalt des Präparates wird bestimmt, indem man 0,5 gr desselben in 2 cc Salzsäure und 15 cc Wasser warm löst, nach dem Erkalten 1 gr Jodkalium zufügt, eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenem Glase stehen lässt, und nun mit  $\frac{1}{10}$  N. Thiosulfat titriert. Es sollen 14–15 cc  $\frac{1}{10}$  N. Thiosulfat verbraucht werden, entsprechend 15,6–16,8% Fe.

**Aluminiumtartrat** entsteht als gummiartige, nicht zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Masse, wenn man eine Lösung von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in Weinsäure bei mässiger Wärme eindampft.

**Aluminium acetico-tartaricum, Essig-weinsaure Tonerde**, erhält man in Form farbloser, durchscheinender, schwach nach Essigsäure riechender, säuerlich und zugleich zusammenziehend schmeckender Lamellen, wenn man 100 T. frisch bereitete Aluminiumacetatlösung und 3,5 T. Weinsäure auf dem Wasserbade bis zur Salzhaut eindampft und dann bei höchstens  $30^\circ$  in dünner Schicht auf Glasplatten trocknet. Es löst sich in dem gleichen Gewicht Wasser zu einer Lakmus rötenden Flüssigkeit, nicht in Weingeist. Beim Erhitzen schwärzt es sich und entwickelt den Geruch nach Essigsäure und Karamel. Von Schwefelsäure wird es, namentlich beim Erwärmen, mit braunschwarzer Farbe aufgenommen.

Die Lösung in Wasser (1=2) soll beim Erhitzen weder gallertartig werden, noch basisches Salz ausscheiden. Die verdünnte wässrige



Lösung ist mit Schwefelwasserstoff auf Schwermetalle, mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Chloride zu prüfen. Zur Feststellung des richtigen Säuregehaltes wird 1 gr in 1 cc Wasser durch Erwärmen im Wasserbade gelöst, die Lösung mit 20 cc kaltem Wasser verdünnt und mit Phenolphthaleïn und Normalkalilauge titriert. Zur Rötung sollen 5–7,5 cc Normalkalilauge erforderlich sein.

**Kupfertartrat**,  $(\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$ , fällt als bläulich-grüner krystallinischer Niederschlag, wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit der äquivalenten Menge Kaliumtartratlösung mischt. In Wasser ist das Kupfertartrat wenig löslich, in Alkalilauge und in Ammoniak löst es sich leicht zu tiefblau gefärbten Flüssigkeiten, welche complexe Salze enthalten. So enthält die *Fehlingsche* Lösung Kupferalkalitartrat neben überschüssigem Alkali. Derartige Kupferalkalitartrate lassen sich auch krystallisiert erhalten; man kennt z. B. ein **Kupfernatrium-**

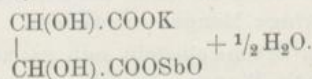
**tartrat**,  $\text{Cu} \begin{array}{c} \text{O.CH.COONa} \\ | \\ \text{O.CH.COONa} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$ . In wässriger Lösung ist dieses Salz in Na und das komplexe Anion  $\text{Cu} \begin{array}{c} \text{O.CH.COO} \\ | \\ \text{O.CH.COO} \end{array}$  ionisiert, denn

erstens ist das Cu durch die gewöhnlichen Reagentien, z. B. durch Alkali nicht als Hydroxyd fällbar, und zweitens wandert daraus das Kupfer bei der Elektrolyse an die Anode.

**Alkalische Kupfertartratlösung, Solutio Cupri tartarici natronata**, lässt das D. A. B. bei Bedarf durch Mischen einer Lösung von 3,5 gr Kupfersulfat in 30 cc Wasser mit einer Lösung von 17,5 gr Kaliumnatriumtartrat in 30 cc Wasser, welche zuvor mit 40 gr Natronlauge versetzt ist, bereiten.

**Fehling'sche Lösung** erhält man durch Mischen gleicher Volume einer Kupfersulfatlösung, welche 34,63 gr Kupfersulfat in 500 cc gelöst enthält, mit einer alkalischen Seignettesalzlösung, welche man darstellt, indem man 173 gr Natriumkaliumtartrat in 400 cc Wasser löst und die Lösung mit 100 cc einer Natronlauge mischt, welche 51,6 gr Natriumhydroxyd enthält.

#### Antimonylkaliumtartrat, Brechweinstein.

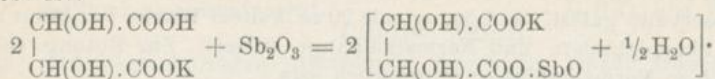


Molekulargewicht = 332,20.

Geschichtliches. Der Brechweinstein wurde 1631 von *Adrian van Mynsicht* entdeckt. *Glauber* lehrte 1648 seine Bereitung durch Kochen von Antimonoxyd mit Weinstein. Die Zusammensetzung des Brechweinsteins ermittelte 1773 *Bergman*.

Zur Darstellung des Brechweinsteins werden 4 T. reines Antimonoxyd, 5 T. Weinstein und 40 T. Wasser in einer Porzellan-

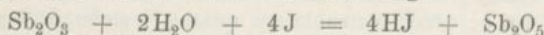
schale unter häufigem Umrühren im Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange erwärmt, bis nahezu alles gelöst ist:



Die Lösung wird kochendheiss filtriert und zur Krystallisation zur Seite gesetzt. Die Mutterlauge wird mit dem bei der Darstellung ungelöst gebliebenen Antimonoxyd auf dem Wasserbade eingedampft. Das Filtrat liefert eine zweite Krystallisation. Aus der gesättigten wässerigen Lösung des Brechweinsteins scheidet Alkohol denselben als Krystallmehl ab: **alkoholisierter Brechweinstein.**

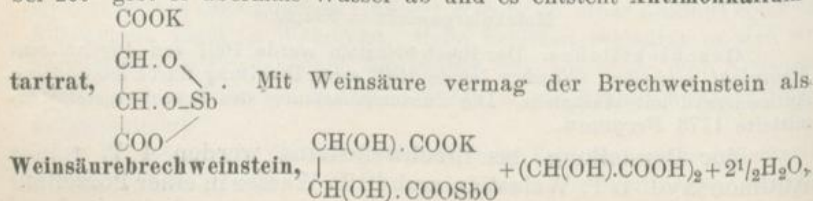
**Antimonylkaliumtartrat, Brechweinstein, Tartarus stibiatus,** bildet weisse rhombische Oktaëder oder ein krystallinisches Pulver. Brechweinstein verwittert allmählich, löst sich in 17 T. kaltem Wasser und in 3 T. siedendem Wasser, ist in Alkohol unlöslich und verkoht beim Erhitzen. Die wässrige, schwach sauer reagierende und widerlich süß schmeckende Lösung gibt mit Kalkwasser einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Calciumtartrat, mit Schwefelwasserstoff, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, einen orangeroten Niederschlag von Antimontrisulfid.

Zur Prüfung auf Arsen mischt man 1 gr gepulverten Brechweinstein mit 3 cc Bettendorffschen Reagens. Im Laufe einer Stunde soll die Mischung eine dunklere Färbung nicht annehmen. Die Bestimmung des Antimongehaltes lässt das D. A. B. mit einer Lösung von 0,2 gr des Brechweinsteins und 0,2 gr Weinsäure in 100 cc Wasser ausführen. Nach Zusatz von 2 gr Natriumbicarbonat und einigen Tropfen Stärkelösung sollen bis zur bleibenden Blaufärbung 12 cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Jodlösung verbraucht werden. Aus der Gleichung:



folgt, dass 1 cc  $\frac{1}{10}$  N. Jodlösung 0,01661 gr Brechweinstein anzeigt, 12 cc  $\frac{1}{10}$  Jodlösung mithin 0,1993 gr Brechweinstein entsprechen. Die Hauptmenge des Brechweinsteins dient als Beize in der Färberei. Arzneilich werden nur geringe Mengen verwendet.

Bei 100° gibt der Brechweinstein sein ganzes Krystallwasser ab, bei 200° gibt er abermals Wasser ab und es entsteht **Antimonkalium-**





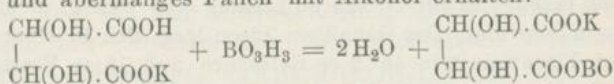
mit Weinstein zu **Weinsteinbrechweinstein**,  

$$\begin{array}{c} \text{CH(OH).COOH} \\ | \\ \text{CH(OH).COOK} \end{array}, \begin{array}{c} \text{CH(OH).COOK} \\ | \\ \text{CH(OH).COOSbO} \end{array}$$
zusammenzukrystallisieren. Dieses in Blättchen krystallisierende Salz findet sich als Verunreinigung des Brechweinsteins, wenn bei der Darstellung nicht alles zur Bildung des Brechweinsteins erforderliche Antimonoxyd gelöst wurde.

Im Brechweinstein lässt sich das Kalium nicht nur durch Natrium und Ammonium, sondern auch durch Erdalkali- und Schwermetalle ersetzen. So sind ein Calcium-, Baryum-, Blei-, Silber-, Eisen-, Uranylbrechweinstein bekannt. Andererseits kann auch das Antimonyl durch Boryl oder Ferryl vertreten werden, wodurch das Borylkaliumtartrat und der Eisenweinstein entstehen.

**Borylkaliumtartrat**,  

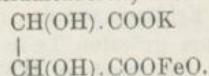
$$\begin{array}{c} \text{CH(OH)COOK} \\ | \\ \text{CH(OH)COOBO} \end{array}$$
wird durch Fällen einer konzentrierten Lösung von 1 T. Borsäure, 2 T. Weinstein und 12 T. siedendem Wasser mittels Alkohol, Lösen des Niederschlags in wenig Wasser und abermaliges Fällen mit Alkohol erhalten:



Borylkaliumtartrat ist ein weisser, amorpher, nicht hygroskopischer Stoff, der sauer reagiert und schmeckt und in Wasser leicht, nicht in Alkohol löslich ist.

**Tartarus boraxatus, Boraxweinstein**, ist dagegen kein einheitlicher Stoff. Er wird hergestellt, indem man aus 2 T. Borax, 5 T. Weinstein und 15 T. Wasser im Wasserbade eine Lösung bereitet, welche nach der Filtration eingedampft wird, bis sie sich zu Bändern ausziehen lässt. Diese trocknet man völlig und pulverisiert sie. Boraxweinstein ist ein weisses, an der Luft feucht werdendes, sauer schmeckendes und sauer reagierendes amorphes Pulver, welches im gleichen Gewicht Wasser löslich ist.

#### **Ferrylkaliumtartrat, Eisenweinstein.**

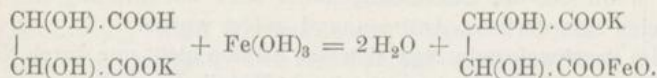


Molekulargewicht = 259,19.

Eisenweinstein ist in Form eines reinen und eines rohen Präparates in arzneilicher Anwendung.

**Tartarus ferratus, Eisenweinstein**, erhält man, wenn man das aus 3 T. Eisenchloridlösung erhaltene Eisenhydroxyd nach dem völligen Auswaschen mit 1 T. Weinstein und der nötigen Menge Wasser bei

Ausschluss des Sonnenlichtes und bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur im Wasserbade erwärmt, bis es sich bis auf einen geringen Rückstand gelöst hat. Die Lösung wird alsdann filtriert, eingedampft, auf Glasplatten gestrichen und an einem dunklen Orte bei sehr gelinder Wärme eingetrocknet.

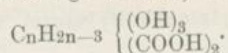


Eisenweinstein bildet dünne, braunrot durchscheinende, glänzende Blättchen von fast schwarzer Farbe, von mild zusammenziehendem, kaum eisenartigem Geschmack, welche in 5 T. Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind. Er verkohlt beim Erhitzen unter Entwicklung von Karamelgeruch und hinterlässt einen stark alkalischen, eisenhaltigen Rückstand. Das Präparat ist in Wasser (1 = 20) klar und neutral löslich, die Lösung wird in der Kälte durch Natriumcarbonat nicht gefällt. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird durch Kaliumferrocyanid, nicht aber durch Kaliumferricyanidlösung gebläut. Schwefelwasserstoff erzeugt in der salzsauren Lösung eine weisse, nicht farbige Fällung von Schwefel. Der Gehalt an Eisen lässt sich in einer Lösung von 0,5 gr Eisenweinstein in 2 cc Salzsäure und 15 cc Wasser jodometrisch bestimmen. Nach Zusatz von 1 gr Jodkalium und einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods wenigstens 18,7 cc  $\frac{1}{10}$  N. Thiosulfat erforderlich werden, entsprechend einem Gehalt von mindestens 20,94 % Eisen.

**Tartarus ferratus crudus, roter Eisenweinstein.** 1 T. Eisenfeilspäähne wird mit 5 T. Weinstein gemengt und in einem irdenen Gefässe mit Wasser zu einem Brei angerührt, welchen man unter öfterem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers so lange bei 35–40° stehen lässt, bis es in eine gleichartige, schwarze Masse verwandelt ist und bis eine kleine davon entnommene Probe sich in Wasser zum grössten Teile zu einer grün-schwarzen Flüssigkeit löst. Dann wird die Masse an einem lauwarmen Orte getrocknet und mittelfein gepulvert. Es ist ein schmutzig grünliches, mit der Zeit braun werdendes Pulver, welches sich beim Erhitzen wie das reine Präparat verhält und in 16 T. kaltem Wasser zum grössten Teile (zu etwa 85 %) löslich ist.

Bei der Einwirkung des feuchten Weinstens auf Eisenfeile entsteht unter Wasserstoffentwicklung zuerst weisses, in Wasser schwer lösliches **Ferrokaliuntartrat**,  $\left( \begin{array}{c} \text{CH(OH).COOK} \\ | \\ \text{CH(OH).COO} \end{array} \right)_2\text{Fe}$ , welches durch Einwirkung des Luftsauerstoffs allmählich in das schwarz-braune leicht lösliche **Ferrykaliuntartrat** übergeführt wird.

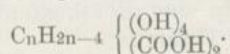


**Zweibasische, fünfatomige Säuren, Trioxydicarbonsäuren,**

**Trioxyglutarsäuren**,  $COOH.[CH(OH)]_3COOH$ , entstehen bei der Oxydation von Arabinose, Xylose und Ribose.

**Saccharonsäure**,  $COOH.CH(OH).CH(OH).C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} COOH$ , erhält man durch Oxydation von Saccharin (S. 191) mit Salpetersäure.

**Trioxyadipinsäure**,  $C_4H_5(OH)_3(COOH)_2$ , ist das Oxydationsprodukt des Metasaccharins (S. 191).

**Zweibasische, sechsatomige Säuren, Tetraoxydicarbonsäuren,**

Tetraoxydicarbonsäuren entstehen aus verschiedenen Kohlehydraten und aus den entsprechenden Monocarbonsäuren durch Oxydation mit Salpetersäure. Die wichtigsten derselben sind:

**Mannozuckersäure**,  $COOH.[CH(OH)]_4COOH$ , in 3 optisch-isomeren Formen bekannt, die aus den 3 Mannonsäuren erhalten sind. Bei der Abscheidung aus ihren Salzen gehen sie in Dilaktone über.

**Zuckersäure**,  $COOH.[CH(OH)]_4COOH$ , ist ebenfalls in 3 optisch-isomeren Formen bekannt. Die inaktive entsteht aus inaktiver Gluconsäure, die l-Zuckersäure aus l-Gluconsäure durch Oxydation mit Salpetersäure. Die gewöhnliche d-Zuckersäure erhält man aus Rohrzucker, Traubenzucker und d-Gluconsäure auf demselben Wege.

**Schleimsäure**,  $COOH[CH(OH)]_4COOH$ , ist optisch inaktiv durch den symmetrischen Bau des Moleküls, daher nicht spaltbar. Sie entsteht durch Oxydation des Dulcits, der Gummiarten und Pflanzenschleime sowie des Milchzuckers. Sie ist in Wasser schwer löslich, lässt sich zu Traubensäure oxydieren und leicht in Furanderivate überführen.

**Dreibasische, vieratomige Säuren, Monoxytricarbonsäuren, Citronensäurereihe,  $C_nH_{2n-2} \begin{cases} OH \\ (COOH)_3 \end{cases}$** 

Von den hierher gehörigen Säuren besitzt nur die Citronensäure praktisches Interesse.

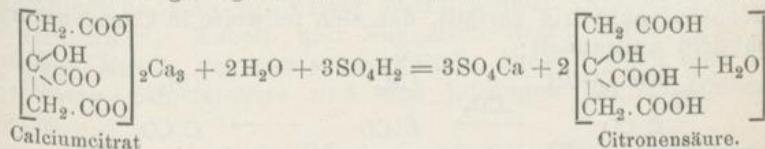




stoffzutritt *Citromyces glaber*, *C. Pfefferianus*, *Penicillium luteum* oder *Mucor pyriformis* kultiviert.

Die technische Darstellung der Citronensäure geschieht ausschliesslich aus dem Saft der unreifen Citronen. Die Citronen werden noch vollkommen grün vom Baume gepflückt, enthalten dann aber nur wenig Citronensäure und relativ viel Zucker. Sie gelangen nun auf zwei bis drei Wochen in das Fermentierhaus, wo sie während dieser Zeit bei einer konstanten Temperatur von 50° gehalten werden. Hierauf setzt man die Frucht einer niedrigeren Temperatur aus, unter Umständen für einige Monate; dann erst ist sie fertig für den Markt und lässt den richtigen Säuregrad, etwa 7%, erkennen. Durch den Fermentierprozess wird gleichzeitig die anfangs sehr starke, schwammig-zähe Schale dünn. Die Hauptproduktionsorte für Citronen sind Italien, Sizilien, Spanien, die Sandwich- und Gesellschaftsinseln, Jamaica und Californien. Von dort werden nicht nur Citronen und Citronensäure, sondern auch eingedampfter Citronensaft und Calciumcitrat exportiert, die dann bei uns auf Citronensäure verarbeitet werden.

Der mit Eiweiss geklärte Citronensaft wird siedendheiss mit Kreide und schliesslich mit Kalk soweit neutralisiert, dass nur noch schwach saure Reaktion herrscht. Der entstandene dichte, krystallinische Niederschlag von Calciumcitrat wird, weil in kaltem Wasser leichter löslich, von der kochendheissen Flüssigkeit getrennt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, mit Centrifugen ausgeschleudert und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure in sehr geringem Ueberschuss in der Wärme zerlegt:



Die so erhaltene Citronensäurelösung wird im Vacuum zur Krystallisation eingedampft; die erhaltenen Krystalle krystallisiert man aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle um.

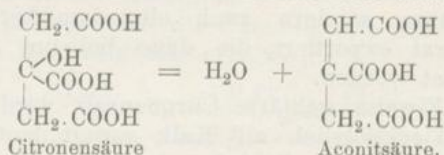
**Citronensäure, Acidum citricum, Citri acidum**, krystallisiert in farblosen, durchscheinenden, luftbeständigen rhombischen Prismen, welche bei gelinder Wärme verwittern, dann bei 100° das Krystallwasser vollständig abgeben und im so getrockneten Zustande bei 153–154° schmelzen. 1 T. Citronensäure ist in 0,54 T. Wasser, in 1 T. Weingeist und in etwa 50 T. Aether löslich. Eine Mischung aus 1 cc der wässrigen Lösung (1 = 10) und 40–50 cc Kalkwasser bleibt klar. Wird diese Flüssigkeit eine Minute lang gekocht, so fällt ein flockiger,

weisser Niederschlag aus, welcher sich beim Abkühlen in einem verschlossenen Gefässe innerhalb drei Stunden vollständig wieder löst (Identität).

Eine Mischung aus 1 gr Citronensäure und 10 cc Schwefelsäure, welche in einem mit Schwefelsäure gereinigtem Mörser bereitet worden ist, darf sich höchstens gelb, nicht aber braun färben, wenn sie in einem Probierrohre eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt wird (Weinsäure).

Die wässrige Lösung (1 = 10) ist mit Baryumnitrat- und mit Ammoniumoxalatlösung auf Schwefelsäure und auf Calciumsalze zu prüfen. Zur Prüfung auf Blei wird die mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpfte Lösung von 5 gr Citronensäure in 10 cc Wasser mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft. 0,5 gr Citronensäure sollen nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

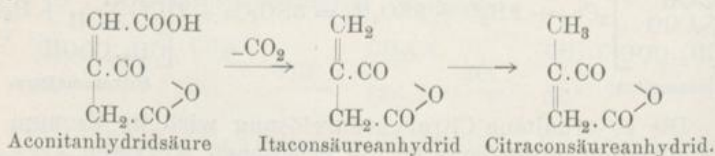
Bei 175° zerfällt die Citronensäure in Wasser und Aconitsäure:



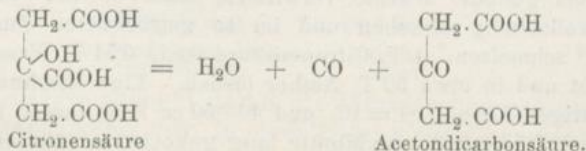
Bei höherer Temperatur spaltet sich die Aconitsäure in Wasser

und ihre Anhydridsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}.\text{COOH} \\ || \\ \text{C}.\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2.\text{CO}-\text{O} \end{array}$ , welche in Kohlendioxyd und

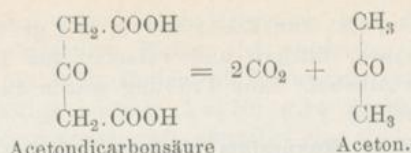
Itaconsäureanhydrid zerfällt, das sich teilweise in Citraconsäureanhydrid umwandelt:



Ein anderer Teil der Citronensäure geht bei dieser Reaktion unter Verlust von Wasser und Kohlenoxyd in Acetondicarbonsäure über, die sofort weiter in Kohlendioxyd und Aceton spaltet:







Acetondicarbonsäure entsteht aus Citronensäure auch beim Erwärmen derselben mit konzentrierter Schwefelsäure und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Zur Erkennung der Citronensäure und ihrer Salze dient ihr oben bereits geschildertes Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und gegen Kalkwasser, sowie die Schwerlöslichkeit der Baryum-, Blei- und Silbercitrate.

Ferri- und Aluminiumsalze werden bei Gegenwart von Citronensäure oder Citraten durch Aetzalkalien nicht gefällt.

**Succus Citri, Citronensaft**, ist der ausgepresste Saft der Früchte von *Citrus Limonum*. Derselbe ist gelblich gefärbt, riecht schwach nach Citronen und schmeckt stark, aber angenehm sauer. Sein spez. Gewicht beträgt etwa 1,04. Zur Sättigung von 10 cc Citronensaft sollen wenigstens 10 cc Normalkalilauge erforderlich sein.

#### Citronensaure Salze, Citrate.

Die Citronensäure vermag als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen zu bilden, selten nur nimmt auch das Wasserstoffatom des alkoholischen Hydroxyls an der Salzbildung teil, wie bei dem vierbasischen Blei- und Kupfercitrat. Die Citrate der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich. Ebenso sind die Ferri-, Nickel-, Kobalt- und Magnesiumcitrate löslich, die der übrigen Metalle dagegen schwerlöslich. Diese werden aber von Salzsäure, Salpetersäure und den Lösungen der Alkalicitrate gelöst.

**Kaliumcitrat, Kalium citricum**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{K}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , erhält man in farblosen, zerfliesslichen Krystallen, wenn man eine mit Kaliumcarbonat neutralisierte Citronensäurelösung freiwillig verdunsten lässt. Die wässrige Lösung ist mit Schwefelwasserstoff, Baryumnitrat, sowie mit Salpetersäure und Silbernitrat zu prüfen.

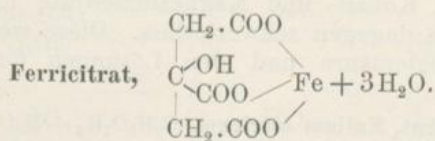
**Lithiumcitrat, Lithium citricum**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}_3\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert beim Verdunsten einer mit Lithiumcarbonat gesättigten 10%igen Citronensäurelösung in farblosen, luftbeständigen Prismen. Es löst sich in 5,5 T. kaltem und in 2,5 T. siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Lithiumcitrat ist mit Schwefelammonium auf Eisen und Mangan, mit Ammoniumoxalat auf Kalksalze, mit Kaliumacetat auf Weinsäure zu prüfen. Zum Nachweis von Kalium- oder Natriumsalzen äschert man

0,3 gr des Salzes ein, löst den Rückstand in je 1 gr Wasser und verdünnter Schwefelsäure, filtriert und versetzt das Filtrat mit dem doppelten Volumen Alkohol. Eine Trübung würde die gesuchten Verunreinigungen anzeigen.

**Magnesiumcitrat, Magnesium citricum**,  $(C_6H_5O_7)_2Mg_3 + 14H_2O$ . 6 T. gebrannte Magnesia, 20 T. Citronensäure und 7 T. Wasser werden in einem Porzellanmörser gemischt und zu einem Brei zerrieben, welchen man ohne Anwendung von Wärme erhitzen lässt und zu Pulver zerreibt. Das weisse Pulver besitzt einen schwach bitterlichen, nicht saueren Geschmack und ist in 2 T. Wasser klar und vollständig löslich.

**Magnesium citricum effervescens, Brausemagnesia**. 5 T. Magnesiumcarbonat und 15 T. Citronensäure werden mit 2 T. Wasser gemischt und bei höchstens  $30^\circ$  getrocknet. Der Rückstand wird zu einem mittelfeinen Pulver zerrieben und darauf mit 17 T. Natriumbicarbonat, 8 T. Citronensäure und 4 T. Zucker gemischt. Hierauf verwandelt man das Gemenge, indem man tropfenweise Weingeist zusetzt, durch sanftes Reiben in eine krümlige Masse, welche nach dem Trocknen bei gelinder Wärme durch Absieben gekörnt wird. Brausemagnesia ist weiss und löst sich in Wasser unter reichlicher Kohlensäureentwicklung langsam zu einer angenehm-säuerlich schmeckenden Flüssigkeit auf.

**Magnesiumborocitrat, Magnesium boro-citricum**, erhält man, wenn man 3 T. gebrannte Magnesia, 3 T. Borsäure, 10 T. Citronensäure mischt und mit 4 T. Wasser zu einem Teige anrührt. Dieser erhärtet in kurzer Zeit und wird dann zu einem Pulver zerrieben, das bereits im gleichen Gewicht Wasser löslich ist.



Molekulargewicht = 299,11.

Das aus 25 T. Eisenchloridlösung gefällte, gut ausgewaschene Eisenhydroxyd wird in eine Lösung von 9 T. Citronensäure in 10 T. Wasser eingetragen und bei einer  $50^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur bis zur nahezu vollständigen Lösung stehen gelassen. Das Filtrat wird bei der gleichen Temperatur zum Syrup eingedunstet, auf Glasplatten gestrichen und getrocknet.

**Ferricitrat, Ferrum citricum oxydatum**, bildet dünne, durchscheinende Blättchen von rubinroter Farbe und schwachem Eisengeschmack, mit 19–20% Eisengehalt. Beim Erhitzen verkohlt es unter



Entwicklung eines eigenartigen Geruches und Hinterlassung von Eisenoxyd. In siedendem Wasser ist es leicht, in kaltem Wasser langsam, aber vollständig löslich; die Lösungen röten blaues Lakmuspapier. Die wässrige Lösung (1 = 50) wird durch Ammoniak nicht gefällt. Kaliumferrocyanid ruft zunächst eine tiefblaue Färbung hervor, auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein ebensolcher Niederschlag. Mit überschüssiger Kalilauge entsteht ein gelbroter Niederschlag; die von diesem abfiltrierte Lösung liefert, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Chlorcalcium versetzt, in der Siedehitze die Calciumcitratfällung. Die Lösung ist mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Chlorid, mit Ferricyankalium auf Ferrosalz zu prüfen. Nach Ausfällung des Eisens mit überschüssiger Kalilauge würde im Filtrat durch schwaches Ansäuern mit Essigsäure bei Gegenwart von Weinsäure bei längerem Stehen eine Krystallisation von Weinstein entstehen. Ein Alkaligehalt würde sich dadurch zeigen, dass der Glührückstand feuchtes rotes Lakmuspapier bläuen würde.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes werden 0,5 gr in 2 cc Salzsäure und 15 cc Wasser in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten versetzt man mit 2 gr Jodkalium und lässt eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Glase stehen. Zur Titration sollen nun 17–18 cc  $\frac{1}{10}$  N. Thiosulfatlösung erforderlich sein, entsprechend 19,04–20,16% Fe.

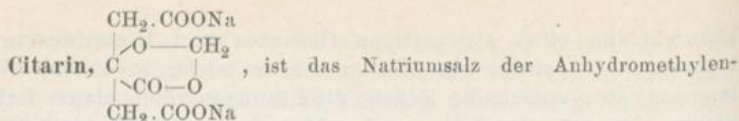
**Ferriammoniumcitrat, Ferrum citricum ammoniatum**, ist ein Lamellenpräparat, das man erhält, wenn man das aus 50 T. Eisenchloridlösung gefällte, gut ausgewaschene Eisenhydroxyd nebst 18 T. Citronensäure in 70 T. Wasser einträgt, bei 50° nicht übersteigender Wärme bis zur nahezu vollständigen Lösung stehen lässt, im Filtrat 9 T. Citronensäure löst, mit Ammoniak alkalisch macht und bei 50° nicht übersteigender Wärme zum Syrup verdunstet, der auf Glasplatten gestrichen und bei der gleichen Temperatur getrocknet wird.

Das Ferriammoniumcitrat bildet dünne, durchscheinende, hellrotbraune Blättchen von stechendsalzigem, hintennach schwach eisenartigem Geschmacke. Es löst sich leicht in kaltem Wasser. Die Prüfung und Gehaltsbestimmung ist ähnlich wie bei Ferrum citricum auszuführen.

**Ferrum citricum effervescens, gekörntes Eisenbrausepulver**, erhält man, wenn man 20 T. Ferrinatriumpyrophosphat, 35 T. Citronensäure, 45 T. Natriumbicarbonat und 100 T. Zucker mit Hilfe von Alkohol in der bei Magnesium citricum effervescens beschriebenen Weise in Körnerform bringt.

**Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico** bildet durchsichtige, grünlich-gelbe, in der doppelten Menge Wasser lösliche Schuppen, die man aus einer Lösung von Ferripyrophosphat in Ammoniumcitrat durch Verdunsten bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur erhält.

**Silbercitrat, Itrol,  $C_6H_5O_7Ag_3$** , entsteht durch Vermischen von Natriumcitratlösung mit Silbernitratlösung als weisser, in kaltem Wasser nahezu unlöslicher, in heissem Wasser löslicher Niederschlag.



citronensäure, die aus Citronensäure und Chlormethylalkohol in der Wärme entsteht. Chlormethylalkohol wird durch Behandeln einer konzentrierten Formaldehydlösung mit Chlorwasserstoff in der Kälte erhalten.

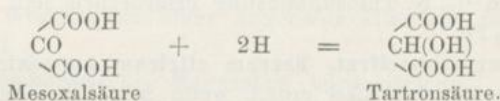
**Helmitol** ist das Salz der Anhydromethylencitronensäure mit Hexamethylentetramin.

### Zweibasische Ketonsäuren.

**Mesoxalsäure, Dioxymalonsäure,**  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{HO} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$ , bildet zerfliessliche Prismen, welche bei  $115^\circ$  schmelzen, ohne Wasser abzugeben. Sie entsteht bei der Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure und beim Behandeln von Dibrommalonsäure mit Barytwasser oder Silberoxyd:



Durch naszierenden Wasserstoff wird sie zu Tartronsäure reduziert:



Von der Mesoxalsäure leiten sich zwei Reihen von Estern ab, die Oxomalonsäureester,  $\text{CO}(\text{COOR})_2$ , und die Dioxymalonsäureester,  $\text{C}(\text{OH})_2(\text{COOR})_2$ . Beide Reihen von Verbindungen verhalten sich zu einander wie Chloral zu Chloralhydrat.

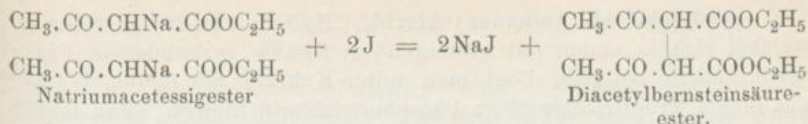
**Oxalessigsäure, Oxobernsteinsäure, Butanondisäure,**  $\begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$ , entsteht bei der Oxydation von Aepfelsäure mit Permanganat. Ihre Ester, die aus Oxalsäureester und Essigester mittels Natriumalkoholat entstehen, dienen gleich dem Acetessigester zu manchen Synthesen.

**Acetondicarbonsäure, Pentanondisäure** ist bereits S. 218 besprochen.

**Dioxyweinsäure,**  $\text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  oder  $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ , bildet bei  $98^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Krystalle.

**Diacetylbernsteinsäure,**  $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$ , entsteht in Form ihrer Ester bei der Einwirkung von Jod auf Natriumacetessigester.

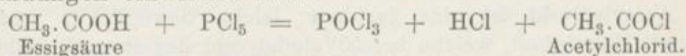




## J. Halogenverbindungen der Säureradikale.

Die Halogenverbindungen der Säureradikale leiten sich dadurch von den Säuren ab, dass in diesen Säurehydroxyl durch Halogen ersetzt wird.

Die Chloride und Bromide entstehen, wenn man die entwässerten Säuren oder deren Alkalisalze auf Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid bezüglich die entsprechenden Bromverbindungen einwirken lässt:



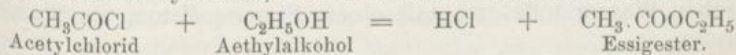
Die Jodide erhält man aus Phosphortrijodid mittels der Säureanhydride:



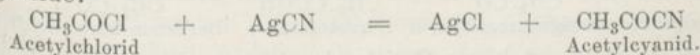
Die Halogenverbindungen der Säureradikale sind spezifisch schwere, stechend riechende, an der Luft rauchende, meist unzerstört destillierbare Flüssigkeiten. Durch Wasser werden sie in Salzsäure und die zugehörige Säure zurückverwandelt:



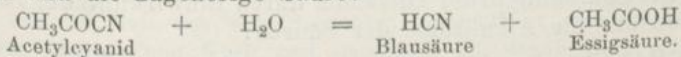
Mit Alkohol setzen sie sich zu Estern, mit den Salzen der Säuren zu Anhydriden, mit Ammoniak zu Säureamiden um:



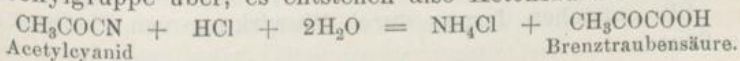
Durch Behandeln mit Cyansilber entstehen die Säurecyanide:



Aetzalkalien und Wasser spalten die Säurecyanide in Blausäure und die zugehörige Säure:



Dagegen führt starke Salzsäure die Cyangruppe in die Carboxylgruppe über, es entstehen also Ketonsäuren:



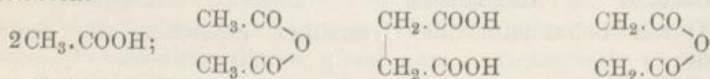
**Acetylchlorid, Aethanoxychlorid,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ .** Zu 100 gr Eisessig, welcher sich in einem mit absteigendem Kühler verbundenem Fraktionierkolben befindet, lässt man unter Kühlung mit kaltem Wasser aus einem Tropftrichter 80 gr Phosphortrichlorid fließen. Man taucht dann den Kolben in eine nicht zu kleine, mit Wasser von 40–50° gefüllte Porzellanschale ein und setzt das Erwärmen so lange fort, bis die im Anfang lebhaft Salzsäureentwicklung nachgelassen hat und die vor dem Erwärmen homogene Flüssigkeit sich in zwei Schichten getrennt hat, deren obere das Acetylchlorid, deren untere die phosphorige Säure ist. Man erhitzt nun auf einem lebhaft siedenden Wasserbade solange noch etwas übergeht, wobei man die Vorlage durch ein Chlorcalciumrohr vor dem Zutritt der Luftfeuchtigkeit schützt. Das rohe Acetylchlorid wird dann, ebenfalls vor Luftfeuchtigkeit geschützt, der Rektifikation unterworfen und dabei das zwischen 50 und 56° übergehende gesondert aufgefangen.

Acetylchlorid ist eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 55° siedet und das spez. Gewicht 1,13 bei 0° besitzt.

Acetylbromid, $\text{CH}_3\text{COBr}$ , . . . . .	siedet bei 81°
Acetyljodid, $\text{CH}_3\text{COJ}$ , . . . . .	" " 108°
Propionylchlorid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ . . . . .	" " 80°
Butyrylchlorid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$ . . . . .	" " 101°
Isobutyrylchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}$ . . . . .	" " 92°
Succinylchlorid, $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COCl} \\   \\ \text{CH}_2\text{COCl} \end{array}$ . . . . .	" " 190°

## K. Säureanhydride.

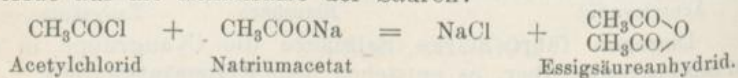
Die Säureanhydride entstehen, wenn aus den Säuren die typischen Wasserstoffatome mit einem Sauerstoffatom als Wasser austreten.



Essigsäure    Essigsäureanhydrid    Bernsteinsäure    Bernsteinsäureanhydrid.

Sie können auch als Oxyde der Säureradikale aufgefasst werden.

Die Säureanhydride entstehen durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkalisalze der Säuren:



Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Phosgen auf die Säuren:





<b>Propionsäureanhydrid</b> , $(C_3H_5O)_2O$ , . . .	siedet bei $168^{\circ}$
<b>Buttersäureanhydrid</b> , $(C_4H_7O)_2O$ , . . .	" " $192^{\circ}$
<b>Isobuttersäureanhydrid</b> , $(C_4H_7O)_2O$ , . . .	" " $181,5^{\circ}$
<b>Palmitinsäureanhydrid</b> , $(C_{16}H_{31}O)_2O$ , . . .	schmilzt " $64^{\circ}$
<b>Stearinsäureanhydrid</b> , $(C_{18}H_{35}O)_2O$ , . . .	" " $71-77^{\circ}$
<b>Bernsteinsäureanhydrid</b> , $C_4H_4O_3$ , . . .	" " $120^{\circ}$

**Hyperoxyde der Säureradikale** entstehen, wenn man die Säurechloride oder Anhydride in ätherischer Lösung auf Baryum-superoxyd einwirken lässt:



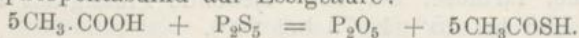
**Diacetylhyperoxyd**,  $(CH_3.CO)_2O_2$ , ist ein bei  $30^{\circ}$  schmelzender, stechend wie Ozon riechender, in Wasser unlöslicher Stoff, der in Alkohol und Aether leicht löslich ist und beim Erhitzen heftig explodiert.

**Alphozon, Alphon, Disuccinylperoxyd**,  $\left[ \begin{array}{c} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.CO \end{array} \right]_2O_2$ , ein in Wasser löslicher, geruchloser, ungiftiger Stoff, der Eiweiss nicht koaguliert, ist als Desinficiens empfohlen.

## L. Thiosäuren und Thioanhydride.

Wie bei den Alkoholen und den Aethern ist auch bei den Säuren und den Säureanhydriden Sauerstoff durch Schwefel ersetzbar.

**Thioessigsäure, Thiacetsäure, Aethanthiolsäure**,  $CH_3.COSH$ , ist eine farblose, bei  $93^{\circ}$  siedende, nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit. Sie löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sie entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäure:



Thiosäuren entstehen auch bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Kaliumsulfhydrat:



Die Thioanhydride entstehen aus den Säureanhydriden und Phosphorpentasulfid:



**Thiacetsäureanhydrid, Acetylsulfid**,  $(CH_3CO)_2S$ , ist ein schweres, in Wasser unlösliches, gelbes, bei  $157^{\circ}$  siedendes Oel.

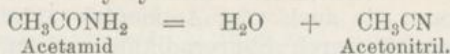
## M. Säureamide.

Die Säureamide entstehen, indem in den Säuren das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch die Amidogruppe  $NH_2$  ersetzt wird:

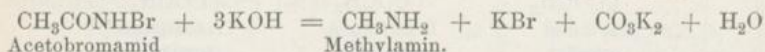
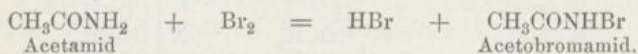




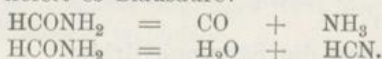
Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid verlieren sie Wasser und liefern Alkylecyanide oder Nitrile:



Brom und Alkalilauge erzeugt aus den primären Säureamiden Bromamide und weiterhin Amine:



**Formamid, Methanamid, HCONH<sub>2</sub>**, entsteht durch trockene Destillation von Ammoniumformiat oder von Natriumformiat und Chlorammonium, sowie durch Einwirkung von Ammoniak auf Ameisensäureäthylester. Es ist eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei 192–195° unter teilweiser Zersetzung siedet. Beim raschen Erhitzen zerfällt es in Kohlenoxyd und Ammoniak, mit Phosphorpentoxyd liefert es Blausäure:



**Hydrargyrum formamidatum solutum** ist eine wässrige Lösung von Formamidquecksilber, (HCONH)<sub>2</sub>Hg, hergestellt durch Lösen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Formamidlösung.

**Acetamid, Aethanamid, CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>**, bildet lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche farblose Nadeln, welche bei 82° schmelzen und bei 222° sieden. Man erhält es, indem man Ammoniumacetat 5 Stunden lang im Einschmelzrohr im Bombenofen auf 220–230° erhitzt. Das flüssige Reaktionsprodukt wird fraktioniert. Zuerst gehen wesentlich Wasser und Essigsäure über, dann steigt das Thermometer rasch auf 180°. Die zwischen 180 und 230° übergehende Fraktion wird in einem Becherglase aufgefangen, in Eiswasser unter Umrühren mit einem scharfkantigen Glasstabe abgekühlt und die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Tonteller abgepresst. Sie werden nochmals destilliert und dann aus Aether umkrystallisiert.

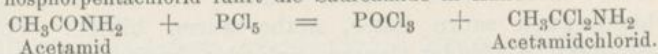
**Neuronal, Diäthylbromacetamid, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CBr.CO NH<sub>2</sub>**, ist ein weisses, in 115 T. Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oel lösliches krystallinisches Pulver, welches bitter und kühlend-scharf schmeckt. Es wirkt hypnotisch.

**Valyl, Valeriansäurediäthylamid, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>**, aus Valeriansäureanhydrid und Diäthylamin erhalten, ist eine pfeffermünzartig riechende, wasserhelle, neutrale Flüssigkeit, die bei 210° siedet. Sie löst sich in etwa 25 T. Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

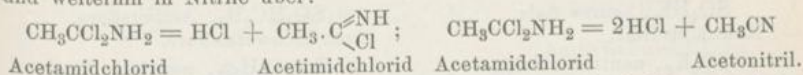
Durch Einwirkung der Säurechloride auf Hydrazinhydrat entstehen die Säurehydrazide, z. B. CH<sub>3</sub>CO.NH.NH<sub>2</sub>, welche durch salpetrige Säure in die Säureazide, die Abkömmlinge der Stickstoffwasserstoffsäure, übergehen.



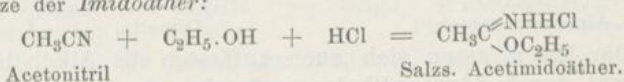
Phosphorpentachlorid führt die Säureamide in Amidchloride über:



Die Amidchloride spalten leicht Salzsäure ab und gehen in Imidchloride und weiterhin in Nitrile über:

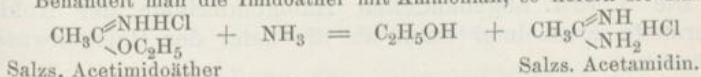


Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine abgekühlte ätherische Lösung molekularer Mengen eines Nitrils und eines Alkohols entstehen salzsaure Salze der *Imidoäther*:



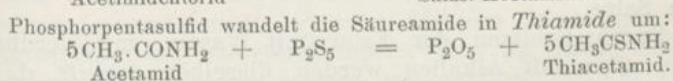
Salzsaure Formimidoäther,  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{NHHCl} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , aus Blausäure, Alkohol und Salzsäure, zerfällt mit Alkohol in Orthoameisensäureester und Salmiak.

Behandelt man die Imidoäther mit Ammoniak, so liefern sie **Amidine**:

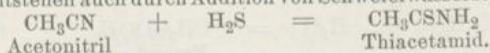


Amidine entstehen ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf die Imidchloride:  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{HCl}$

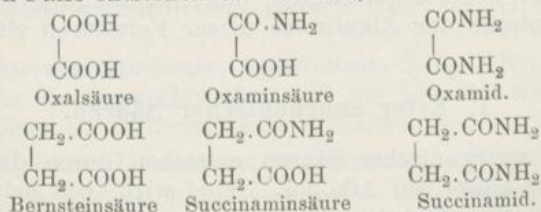
Acetimidchlorid  Salzs. Acetamidin.



Diese entstehen auch durch Addition von Schwefelwasserstoff an die Nitrile:



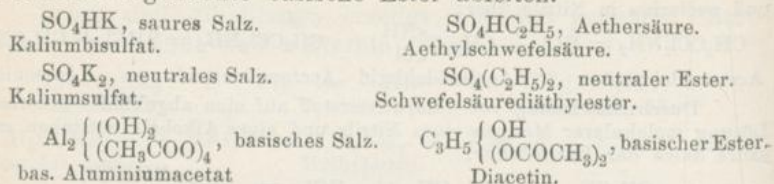
In den zwei- und mehrbasischen Säuren kann der Ersatz der Hydroxyle in den Carboxylen ganz, oder nur teilweise erfolgen. Im ersteren Falle entstehen Säureamide, in letzterem *Aminsäuren*:



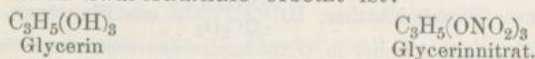
## N. Aethersäuren und Ester.

Wie bei der Salzbildung die typischen Wasserstoffatome der Säuren durch Metalle ersetzt werden, so lassen sich dieselben auch durch Alkoholradikale substituieren. Dadurch entstehen von einbasischen Säuren neutrale zusammengesetzte Aether

oder Ester, mehrbasische Säuren können, den sauren Salzen entsprechend, auch saure Ester, Aethersäuren bilden. Von den mehratomigen Alkoholen lassen sich den basischen Salzen entsprechende sogenannte basische Ester ableiten.



Die Ester lassen sich auch auffassen als Alkohole, deren Hydroxyl durch Säureradikale ersetzt ist:



Die S. 46 ff. abgehandelten Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe erscheinen dann als die Ester der Halogenwasserstoffsäuren.

Die neutralen Ester sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich, meistens destillierbar, die Aethersäuren oder Estersäuren sind in Wasser löslich, nicht destillierbar und bilden mit Basen Salze.

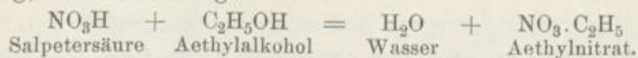
Durch Erhitzen der Ester mit Wasser, mit verdünnten Säuren oder mit Alkalien werden dieselben *verseift*, d. h. in Säure und Alkohol gespalten:



Der Vorgang wird *Verseifung* genannt von den *Seifen*, welche, wie S. 156 erörtert ist, durch Kochen der Fette, der Glycerinester höherer Fettsäuren, mit Alkalilauge entstehen und welche Gemische der Alkalisalze dieser Fettsäuren sind.

## I. Ester anorganischer Säuren.

Ester anorganischer Säuren entstehen durch direkte Einwirkung von Säure auf Alkohol. Dabei wird, wie bei der Salzbildung, Wasser erzeugt:

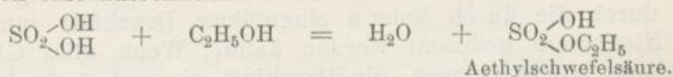


Da Wasser verseifend auf Ester wirkt, so entsteht niemals aus molekularen Mengen Alkohol und Säure quantitativ der Ester, sondern es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, so dass eine bestimmte Menge Ester und Wasser entsteht und eine bestimmte Menge Alkohol und Säure unverändert bleiben. Ueber-

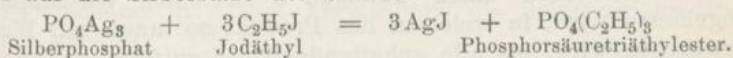


schuss an Alkohol oder an Säure erhöhen die Menge des entstehenden Esters.

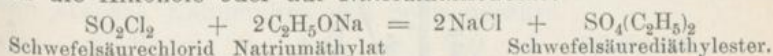
Die mehrbasischen anorganischen Säuren liefern bei der Reaktion fast ausschliesslich Aethersäuren:



Die Ester entstehen ferner bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf die Silbersalze der Säuren:

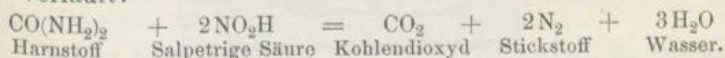


Man erhält sie ferner durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkohole oder auf Natriumalkoholat:



### 1. Salpetersäureester.

Bei der Darstellung der Salpetersäureester aus Alkohol und Salpetersäure muss man Harnstoff zusetzen, um die nebenproduktlich entstehende salpetrige Säure zu beseitigen, da diese einerseits eine Verunreinigung mit Salpetrigsäureester zur Folge haben würde, andererseits grössere Mengen salpetriger Säure die Zersetzung der Salpetersäureester derartig katalytisch beschleunigen, dass dieselbe alsdann mit explosionsartiger Heftigkeit verläuft:



Die Salpetersäureester können durch Erhitzen und durch Schlag zur Explosion gebracht werden.

Salpetersäuremethylester, Methylnitrat,  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$ , siedet bei  $60^\circ$ .

Salpetersäureäthylester, Aethylnitrat,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$ , siedet bei  $86^\circ$ , besitzt das spez. Gewicht 1,112 bei  $15^\circ$  und wird von Zinn und Salzsäure zu Hydroxylamin reduziert.

Salpetersäureglycerinester, Nitroglycerin,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$ .

Geschichtliches. Nitroglycerin wurde 1847 von *Sobrero* entdeckt. Die Herstellung des Dynamits lehrte 1862 *Alfred Nobel* — Aufsaugen von  $75\%$  Nitroglycerin in  $25\%$  Kieselguhr. — Derselbe zeigte 1878, dass man aus  $90\%$  Nitroglycerin und  $10\%$  Nitrocellulose die Sprenggelatine erhält.

Bei der Darstellung des Nitroglycerins in den Sprengstofffabriken wird ein Bleigefäss (Fig. 17), welches in einem mit Wasser gefüllten Holzbottich steht, mit einem Gemenge von 450 kgr konzentrierter Schwefelsäure und 250 kgr konzentrierter Salpetersäure beschickt. In diese Nitrirsäure lässt man langsam

100 kgr Glycerin zufließen. Dabei steigt die Temperatur, welche durch das den Holzbottich, sowie die Bleikühlschlange durchströmende Kühlwasser auf  $30^{\circ}$  gehalten wird. Das zufließende Glycerin ist noch etwas wärmer, damit es dünnflüssiger wird und durch die durch Rohr a eingeführte Druckluft innig mit der Nitrirsäure gemischt werden kann. Wenn alles Glycerin zugesetzt ist, stellt man die Druckluft ab und lässt absetzen. Es bilden sich zwei Schichten, deren untere, aus Nitroglycerin bestehende, durch einen Tonhahn S in einen Waschapparat abgelassen wird, in welchem das Produkt so lange mit Wasser gewaschen wird, bis alle anhaftende Säure entfernt ist.

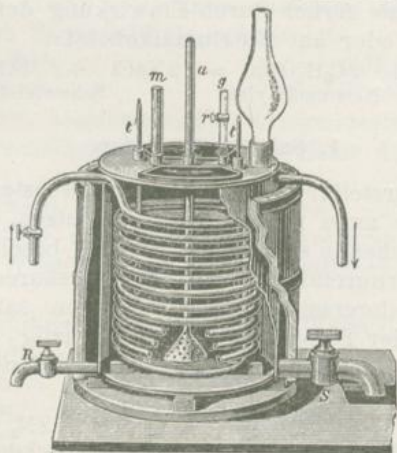


Fig. 17.

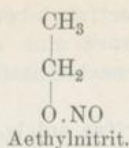
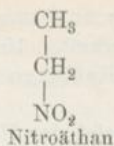
Nitroglycerin ist ein farbloses Oel, welches das spezifische Gewicht 1,6 besitzt, bei  $-20^{\circ}$  krystallinisch erstarrt und süßlich schmeckt. In Wasser ist es nicht löslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Methylalkohol und Aether. Beim raschen Erhitzen und durch Stoss *explodiert es äusserst heftig*.

Nitroglycerin wird in Form einer einprozentigen weingeistigen Lösung als **Nitroglycerinum**, **Glonocinum** arzneilich angewendet. Die Hauptmenge des Nitroglycerins, von dem 1899 in Deutschland über 10000 Tonnen dargestellt wurden, dient zur Herstellung von Dynamit, Sprenggelatine, Gelatinedynamit und rauchlosem Pulver.

## 2. Salpetrigsäureester.

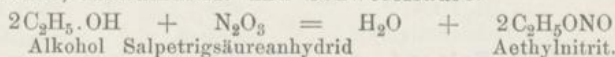
Die Salpetrigsäureester sind isomer mit den *Nitroethanen*. Bei diesen ist die Nitrogruppe  $\text{NO}_2$  durch das Stickstoffatom an den Kohlenstoffkern gebunden, bei den Salpetrigsäureestern vermittelt Sauerstoff die Bindung der NO-Gruppe.





Daher werden die Salpetrigsäureester durch Alkalilauge verseift, die Nitroethane sind gegen dies Reagens beständig. Durch nascierenden Wasserstoff, Zinn und Salzsäure, werden die Nitroethane in Amine verwandelt, die Salpetrigsäureester werden verseift.

Die Salpetrigsäureester entstehen durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf die Alkohole oder durch Destillation von Alkohol, Kaliumnitrit und Schwefelsäure.



Nitroethane entstehen beispielsweise, neben den isomeren Salpetrigsäureestern, bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Silbernitrit:



**Nitromethan**,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , siedet bei  $101^\circ$ .

**Nitroäthan**,  $\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{NO}_2$ , " "  $113^\circ$ .

**Nitropropan**,  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NO}_2$ , " "  $130^\circ$  u. s. w.

**Salpetrigsäuremethylester**, **Methylnitrit**,  $\text{CH}_3.\text{O.NO}$ , siedet bei  $-12^\circ$ .

**Salpetrigsäureäthylester**, **Aethylnitrit**,  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{O.NO}$ , besitzt das spez. Gewicht 0,947 bei  $15^\circ$  und siedet bei  $16^\circ$ .

**Spiritus aetheris nitrosi**, versüsster Salpetergeist, ist wesentlich eine alkoholische Lösung von Aethylnitrit, Aldehyd, Essigester und den Zersetzungs- bezüglich Oxydationsprodukten dieser Stoffe. Zu seiner Darstellung werden 3 T. Salpetersäure mit 5 T. Weingeist vorsichtig überschichtet und zwei Tage ohne Umschütteln beiseite gesetzt. Dann unterwirft man das Gemisch aus einer Glasretorte auf dem Wasserbade der Destillation und fängt das Destillat in 5 T. Weingeist auf. Die Destillation wird fortgesetzt, so lange noch etwas übergeht, aber unterbrochen, sobald rotgelbe Dämpfe in der Retorte auftreten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisiert, nach 24 Stunden aus dem Wasserbade rektifiziert und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, die 2 T. Weingeist enthält. Man destilliert so lange, bis das Gesamtgewicht der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit 8 T. beträgt.

Das Präparat ist eine klare, farblose oder gelbliche Flüssigkeit, welche angenehm, ätherisch riecht und süßlich-brennend schmeckt. Es ist völlig flüchtig, mischt sich klar mit Wasser und besitzt das spez. Gewicht 0,840—0,850. Versüsster Salpetergeist gibt beim Ver-

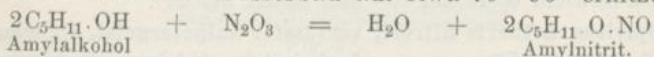
mischen mit einer frisch bereiteten konzentrierten Auflösung von Ferrosulfat in Salzsäure eine schwarzbraune Flüssigkeit. 10 cc des Präparates sollen nach Zusatz von 0,2 cc Normal-Kalilauge nicht sauer reagieren.

**Nitri spiritus dulcis, versüsster Salpetergeist** der Homöopathen, wird erhalten, indem man 40 T. reine Salpetersäure (1,18), 40 T. starken Weingeist und 40 T. destilliertes Wasser nacheinander in eine Retorte eingefüllt, in welche man zugleich 5 T. Kupferblech tut. Von dieser Mischung werden 40 T. im Sandbade überdestilliert. Das Destillat, durch Kalkmilch zuvor entsäuert, wird nochmals rektifiziert. Dabei werden 20 T. Destillat gesammelt und mit der gleichen Gewichtsmenge starkem Weingeist gemischt. Diese farblose, säurefreie Flüssigkeit hat das spez. Gewicht 0,836—0,840.

**Amylnitrit, Salpetrigsäureisoamylester,  $C_5H_{11} \cdot O \cdot NO$ .**

Molekulargewicht = 117,15.

In einem Rundkolben von etwa 300 cc Inhalt übergiesst man erbsengrosse Stücke von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure (1,3), unterstützt die durch Erhitzen eingeleitete Einwirkung zeitweise durch gelindes Erwärmen, leitet das Salpetrigsäureanhydrid durch eine kalt gehaltene, leere Waschflasche, in welcher die mitgerissene Salpetersäure sich kondensiert und lässt es nun in Gährungsamylalkohol treten, der in einer Retorte auf dem Wasserbad auf etwa 70—90° erhitzt wird.



Nach Vollendung der Reaktion entsäuert man rasch mittels gebrannter Magnesia oder verdünnter Natriumcarbonatlösung, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert aus dem Wasserbade. Aus dem zwischen 90 und 100° übergehenden Destillat lässt sich durch nochmalige Fraktionierung das bei 96° destillierende Amylnitrit gewinnen.

**Amylnitrit, Amylium nitrosum**, ist eine klare, gelbliche, flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem fruchtartigem Geruche, von brennendem, gewürzhaftem Geschmack. Es ist in Wasser kaum löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, siedet bei 96°, verbrennt angezündet mit gelber, leuchtender, russender Flamme und besitzt das spez. Gewicht 0,902.

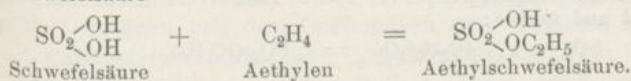
5 cc Amylnitrit mit 1 cc Wasser und 0,1 cc Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, dürfen die alkalische Reaktion der Mischung nicht aufheben, andernfalls ist zu viel Säure vorhanden. Wird 1 cc Amylnitrit mit einer Mischung aus 1,5 cc Silbernitratlösung, 1,5 cc Weingeist und



einigen Tropfen Ammoniak gelinde erwärmt, so darf keine Bräunung oder Schwärzung auftreten (Valeraldehyd). Auf 0° abgekühlt, darf sich der Ester nicht trüben; dies tut wasserhaltiges Amylnitrit.

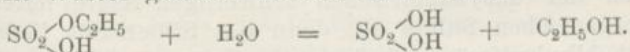
### 3. Schwefelsäureester.

**Aetherschwefelsäuren, die sauren Ester der Schwefelsäure,** entstehen beim Vermischen von Alkoholen mit konzentrierter Schwefelsäure und durch Vereinigung der Olefine mit konzentrierter Schwefelsäure:

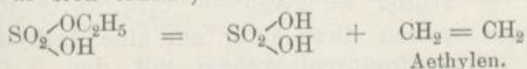


Sie werden von der nach S. 230 unverändert gebliebenen Schwefelsäure mit Hilfe von Baryumcarbonat oder Bleiweiss getrennt — ihre Baryum- und Bleisalze sind löslich — und aus diesen Salzen wird mittels verdünnter Schwefelsäure bezüglich Schwefelwasserstoff der Ester abgeschieden. Es sind dicke, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether nicht lösliche, nicht destillierbare Flüssigkeiten, manche auch krystallisierbare Stoffe. Sie reagieren stark sauer und bilden krystallisierbare Salze.

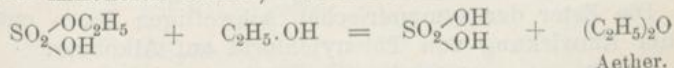
Mit Wasser gekocht werden sie verseift:



Für sich erhitzt, liefern sie Olefine:

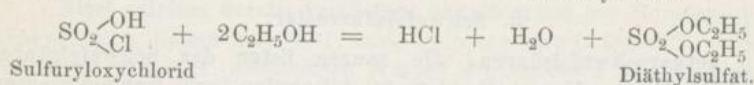
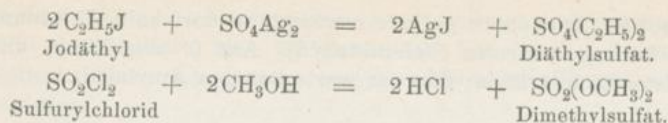


Mit Alkoholen erhitzt, bilden sie Aether:



**Aethylschwefelsäure,  $\text{SO}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ ,** entsteht beim Vermischen von 1 T. Alkohol mit 2 T. konzentrierter Schwefelsäure. Sie ist in der *Mixtura sulfurica acida* enthalten. Die Mischung wird zur Erzielung des Bildungsgleichgewichts mehrere Stunden erwärmt, dann mit Baryumcarbonat neutralisiert. Das Filtrat liefert Krystalle des Baryumsalzes  $(\text{SO}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Die neutralen Schwefelsäureester entstehen aus Jodalkyl und Silbersulfat, wie auch aus Sulfurylchlorid oder Sulfuryloxychlorid und Alkohol:



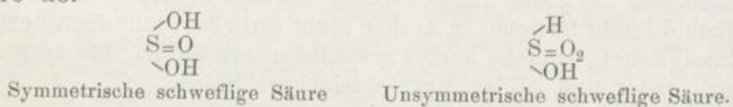
Die neutralen Schwefelsäureester sind farblose, schwere, pfeffermünzähnlich riechende, fast unzerstört siedende Flüssigkeiten, welche als Alkylierungsmittel verwendet werden.

**Schwefelsäuredimethylester**,  $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$ , siedet bei  $188^\circ$ , **Schwefelsäurediäthylester**,  $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , bei  $208^\circ$ . Letzterer entsteht auch aus Schwefeltrioxyd und Aether:

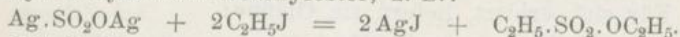


#### 4. Schwefligsäureester.

Die Ester der schwefligen Säure leiten sich theils von der symmetrischen, theils von der unsymmetrischen schwefligen Säure ab.

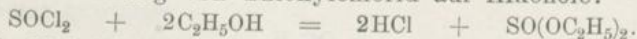


Von der unsymmetrischen schwefligen Säure leiten sich die anorganischen Sulfite ab, denn das Silbersulfid liefert mit Jodalkyl Alkylsulfosäurealkylester, z. B.:



Mit Kalilauge spalten diese Ester nur eine Aethylgruppe ab und liefern Alkylsulfosäuren, welche mit den S. 89 besprochenen Oxydationsprodukten der Merkaptane identisch sind.

Die Ester der symmetrischen schwefligen Säure entstehen bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Alkohole:



Der Methylester,  $\text{SO}(\text{OCH}_3)_2$ , siedet bei  $121^\circ$ , der Aethylester,  $\text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , bei  $161^\circ$ . Mischt man diesen mit einer verdünnten Lösung von 1 Mol. KOH, so krystallisiert das Kaliumsalz der unbeständigen symmetrischen äthyl-

schwefligen Säure,  $\text{SO} \begin{array}{l} \text{OK} \\ \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , in glänzenden Schuppen heraus.

#### 5. Phosphorsäureester.

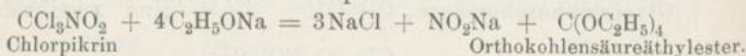
Die Phosphorsäure vermag als dreibasische Säure drei Reihen von Estern, zwei saure und einen neutralen, zu bilden.





thetischen Metakohlensäure oder gewöhnlichen Kohlensäure,  $\text{CO}(\text{OH})_2$ , ab.

**Orthokohlensäureäthylester**,  $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , eine ätherisch riechende, bei  $158^\circ$  siedende Flüssigkeit, entsteht durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Chlorpikrin:



**Chlorpikrin, Nitrochloroform**,  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ , entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Chloroform oder von Chlorkalk auf Pikrinsäure. Es ist eine bei  $112^\circ$  siedende Flüssigkeit von sehr stechem, zu Tränen reizendem Geruch.

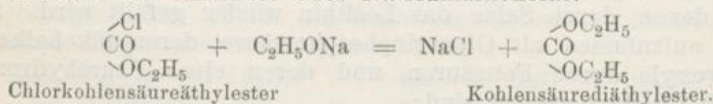
**Alkylkohlensäuren** sind im freien Zustande nicht beständig, sie entstehen bei der Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf die Alkohole. Salze derselben entstehen beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkoholische Lösung von Natriumalkoholat.

**Aethylkohlensaures Kalium**,  $\text{CO} \begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OK} \end{matrix}$ , scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus, wenn man Kohlendioxyd in alkoholische Lösung von Kaliumalkoholat einleitet.

Die neutralen Ester der Metakohlensäure entstehen bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Silbercarbonat:



Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Alkohole oder Natriumalkoholat:



Die neutralen Kohlensäureester sind farblose, in Wasser leicht lösliche, ätherisch riechende Flüssigkeiten.

**Kohlensäuredimethylester**,  $\text{CO}(\text{OCH}_3)_2$ , siedet bei  $91^\circ$ .

**Kohlensäurediäthylester**,  $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , " "  $126^\circ$ .

**Chlorkohlensäureester, Chlorameisensäureester**, entstehen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Alkohol:



Es sind flüchtige, heftig riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser zersetzt werden. Mit wasserfreiem Alkohol erhitzt, bilden sie neutrale Kohlensäureester, mit Ammoniak Urethane, Ester der Amidokohlensäure:



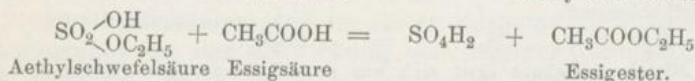
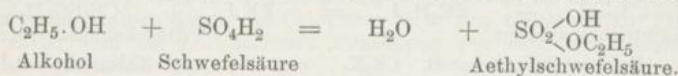




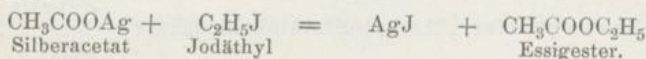
## II. Ester organischer Säuren.

Die Ester der organischen Säuren zeigen mit denen der anorganischen Säuren in ihren Bildungsweisen und Eigenschaften weitgehende Uebereinstimmung. Sie entstehen:

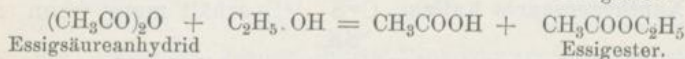
1. Durch Destillation von Alkohol und Schwefelsäure mit der zu esterifizierenden Säure oder mit einem Salze derselben:



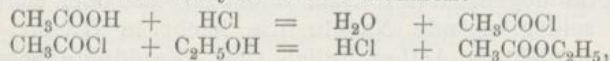
2. Durch Erhitzen der Alkyljodide mit dem Silbersalz der Säure:



3. Durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf die Alkohole:



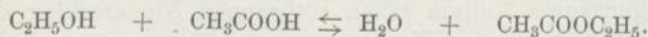
4. Durch Sättigen eines Gemisches von absolutem Alkohol und wasserfreier Säure mit trockenem Salzsäuregas. Nach einiger Zeit giesst man in Wasser, wobei der entstandene Ester sich abscheidet. Man kann dabei eine intermediäre Bildung von Säurechlorid oder von Alkylchlorid annehmen:



oder:



Der Prozess der Esterbildung ist eine umkehrbare bimolekulare Reaktion, welche daher ebenso, wie S. 230 u. 235 für die Aethylschwefelsäure erörtert wurde, zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den vier Stoffen Alkohol, Säure, Ester und Wasser führt:



Ein Ueberschuss an Säure oder an Alkohol nähert die Ausbeute an Ester der möglichen Grenze. Steigerung der Temperatur erhöht zwar die Geschwindigkeit sowohl der Esterbildung, wie der Verseifung, verschiebt aber die Gleichgewichts-



grenze nicht erheblich. Bei der Verseifung der Ester wirken Säuren lediglich katalytisch, denn diese erfolgt nach der Gleichung:



Der Zusatz der Säure erhöht also die Verseifungsgeschwindigkeit gegenüber reinem Wasser. Weit grösser ist aber die Verseifungsgeschwindigkeit bei Anwendung der Basen; bei diesen ist ferner die Verseifungsgeschwindigkeit abhängig von der Grösse der elektrolytischen Dissoziation. Ammoniakflüssigkeit verseift viel langsamer, als eine äquimolekulare Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd. Die Geschwindigkeit der Esterverseifung ist proportional der Konzentration der vorhandenen Hydroxylionen bezüglich Wasserstoffionen. Die Bestimmung dieser Verseifungsgeschwindigkeit kann man daher benutzen, um den Grad der Hydrolyse bei Salzen, wie Cyankalium, Borax, den Alkalicarbonaten oder um die Wasserstoffionisation bei sauren Salzen, wie Kaliumbisulfat zu messen.

Bei der Kalkverseifung der Fette (S. 84) erzielt man vollständige Verseifung, obwohl man bei weitem nicht ein Äquivalent Säure verwendet, weil die höheren Fettsäuren sehr schwache Säuren sind. Deshalb sind ihre Salze weitgehend hydrolytisch gespalten und die Flüssigkeit enthält trotz des Ueberschusses an freier Fettsäure stets freies Alkali, d. h. Hydroxylion, welches die Verseifung bewirkt.

Die kohlenstoffärmeren Glieder der Ester sind farblose, neutrale, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die kohlenstoffreicheren sind fest, krystallinisch. Viele besitzen einen angenehmen eigentümlichen Geruch. In Wasser sind sie wenig löslich, leicht lösen sie sich in Alkohol, Aether, Chloroform und ätherischen Oelen.

**Ameisensäureäthylester**,  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $55^\circ$  und dient als Rum-äther.

**Essigsäuremethylester**,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ , siedet bei  $57,5^\circ$ . Es findet sich im rohen Holzgeist.

**Essigsäureäthylester** siehe unten.

**Essigsäureisoamylester**,  $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ , aus Gährungsamylalkohol, siedet bei  $148^\circ$ . Er dient als Birnenäther, pear oil.

**Buttersäureäthylester**, Ananasäther,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $120,9^\circ$ .

**Isovaleriansäureisoamylester**, Apfeläther,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ , siedet bei  $188^\circ$ .

**Kokosäther**, Cognacäther, ist ein Gemenge der Aethylester der aus Kokosöl durch Verseifen erhaltenen Fettsäuren.

**Aethylacetat, Essigsäureäthylester, Essigester,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .**

Molekulargewicht = 88,08.

**Geschichtliches.** Die Darstellung des Essigesters durch Destillation von starker Essigsäure mit Weingeist lehrte 1759 *Lauragaidò*, die Darstellung des Esters aus Essigsäure, Weingeist und Schwefelsäure verdanken wir *Scheele* (1782).

Essigester kann man darstellen, indem man 15 T. trockenes Natriumacetat mit einem erkalteten Gemisch aus 11 T. Weingeist und 20 T. konzentrierter Schwefelsäure übergießt, 12 Stunden stehen lässt und dann aus dem Wasserbade der Destillation unterwirft. Bequemer verfährt man folgendermassen:

Ein Gemisch aus 50 cc Alkohol und 50 cc konzentrierter Schwefelsäure wird in einem Halbliterkolben im Oelbade auf  $140^\circ$  erhitzt (Thermometer im Oel). Sobald diese Temperatur erreicht ist, lässt man aus einem Tropftrichter ein Gemisch aus je 400 cc Alkohol und 400 cc Eisessig allmählich in dem Masse zufließen, wie der entstehende Essigäther durch den langen absteigenden Kühler in die Vorlage überdestilliert. Das aus mit Wasser, Alkohol und Essigsäure verunreinigtem Essigester bestehende Destillat wird zwei- bis dreimal mit einem Viertel-Volumen gesättigter Kochsalzlösung, der etwas Natriumcarbonatlösung zugesetzt ist, in einem offenen Kolben geschüttelt, bis die obere ätherische Schicht blaues Lakmuspapier nicht mehr rötet. Dann trennt man die obere, ätherische Schicht mittels eines Scheidetrichters ab, trocknet den Ester mit Chlorcalcium und rektifiziert ihn aus dem Wasserbade. Die letzten Anteile müssen dabei gesondert aufgefangen werden, weil sie häufig sauer und alkoholhaltig sind. Die Bildungsgleichungen des Essigesters sind S. 240 aufgeführt.

**Aether aceticus, Essigäther,** ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem erfrischendem Geruch, die mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnis mischbar ist. Reiner Essigester siedet bei  $77^\circ$ , besitzt bei  $0^\circ$  das spez. Gewicht 0,9238 und erstarrt bei  $-82^\circ$ . Der officinelle, etwas Alkohol und oft auch etwas Wasser enthaltende Ester siedet bei  $74-76^\circ$  und besitzt das spezifische Gewicht 0,900—0,904. Blaues Lakmuspapier soll durch Essigäther nicht sofort gerötet werden (freie Säure). Lässt man Essigäther auf bestem Filtrierpapier verdunsten, so soll gegen Ende der Verdunstung nicht der Geruch nach fremden Aetherarten auftreten (Fusel). 1 Raumteil Wasser soll, nach dem kräftigen Schütteln mit 1 Raumteil Essigäther bei  $15^\circ$  höchstens um den zehnten Teil zunehmen (Alkohol). Beim Ueber-schichten von 1 Raumteil Schwefelsäure mit 1 Raumteil Essigäther soll eine gefärbte Zone nicht entstehen (Fusel).



Ester hochmolekularer Fettsäuren mit hochmolekularen einatomigen Alkoholen kommen im Walrat und den Wachsorten vor — die Fette sind hingegen Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin.

**Walrat, Cefaceum**, ist der gereinigte feste Anteil des Inhaltes besonderer Höhlen im Körper der Potwale, hauptsächlich des *Physeter macrocephalus*. Walrat bildet grossblättrige, glänzende, leicht zerreibliche Krystallmassen, welche bei 45–50° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit von schwachem, nicht ranzigem Geruche schmelzen. Das spez. Gewicht beträgt etwa 0,943. Walrat ist löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in heissem Weingeist.

Der Hauptbestandteil des Walrats ist der bei 53,5° schmelzende Palmitinsäurecetylesther,  $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ , daneben enthält er geringe Mengen Ester der Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure, vermutlich mit den Alkoholen Lethal,  $C_{12}H_{25}OH$ , Methal,  $C_{14}H_{29}OH$  und Stethal,  $C_{18}H_{37}OH$ .

Aus der Auflösung des Walrats in Weingeist, von dem etwa 50 T. für 1 T. Walrat erforderlich sind, krystallisiert er bei gewöhnlicher Temperatur allmählich wieder aus. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit soll weder Lakmuspapier verändern, noch, auf Zusatz einer gleichen Menge Wasser, einen flockigen Niederschlag geben (Stearinsäure, Stearin, Paraffin). Kocht man 1 gr Walrat mit 1 gr gepulvertem Natriumcarbonat und 50 cc Weingeist und filtriert die Mischung, so darf in dem Filtrate, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, höchstens eine Trübung, nicht aber ein Niederschlag entstehen (Stearinsäure).

**Cera, Bienenwachs**, wird von den Arbeitern der *Honigbiene, Apis mellifica*, abgesondert und zum Bau der Honigwabe verwendet. **Cera flava, gelbes Wachs**, ist das durch sorgfältiges Ausschmelzen der entleerten Honigwaben erhaltene Wachs. Es ist eine gelbe, körnig brechende, bei 63–64° zu einer klaren, nach Honig riechenden Flüssigkeit schmelzende Masse. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 0,962–0,966. **Cera alba, weisses Wachs**, ist das an der Sonne gebleichte, weisse oder weissliche Bienenwachs, welches bei 64° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Das spezifische Gewicht des weissen Wachses beträgt 0,966–0,970. Weisses Wachs soll nicht ranzig riechen. Das Wachs besteht wesentlich aus Palmitinsäuremelissylester, freier Cerotinsäure und Melissinsäure, sowie aus (bis 14%) paraffinartigen Kohlenwasserstoffen.

Zur Bestimmung des spez. Gewichts des Wachses verfährt man folgendermassen:

Mischt man 2 T. Weingeist mit 7 T. Wasser, lässt diese Flüssigkeit bei 15° stehen, bis alle Luftblasen daraus verschwunden sind, und bringt kleine Kugeln von Wachs hinein, so sollen diese in der Flüssigkeit schweben oder doch zum Schweben gelangen, wenn durch Zusatz

von Wasser das spez. Gewicht des verdünnten Weingeistes bei dem gelben Wachs auf 0,962—0,966, bei dem weissen auf 0,966—0,970 gebracht worden ist. Die hierzu erforderlichen Wackskugeln werden so dargestellt, dass man das Wachs bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt und tropfenweise in ein Becherglas mit Weingeist fallen lässt. Bevor die so erhaltenen, allseitig abgerundeten Körner zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes benutzt werden, sollen sie 24 Stunden lang an der Luft liegen bleiben.

Wird 1 gr Wachs mit 20 cc Weingeist während einiger Minuten gekocht und nach einer Stunde abfiltriert, so soll die erkaltete, fast farblose Flüssigkeit weder blaues Lakmuspapier röten, noch durch hinzugefügtes Wasser stark getrübt werden.

Wird 1 gr Wachs mit 10 gr Wasser und 3 gr Natriumcarbonat bis zum lebhaften Sieden erhitzt, so soll sich nach dem Erkalten das Wachs über der Salzlösung wieder abscheiden. Diese selbst darf nicht mehr als opalisierend getrübt erscheinen (Stearinsäure, Pflanzenwaxse etc.).

Die Säurezahl des Waxes beträgt etwa 20, die Aetherzahl etwa 75.

Als *Säurezahl* bezeichnet man die Anzahl der Milligramme KOH, die zur Sättigung von 1 gr des Stoffes nötig sind, als *Ester-* oder *Aetherzahl* die Anzahl Milligramme KOH, die zur Verseifung der Ester in 1 gr des Stoffes erfordert werden. Die Summe beider ist die *Verseifungszahl*.

Zur Bestimmung der Säure- und Aetherzahl werden 3 gr Wachs mit 50 cc Weingeist auf dem Wasserbade bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Man fügt nun 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert siedend heiss mit  $\frac{1}{2}$  normaler Kalilauge bis zur Rötung. Der Verbrauch an KOH ergibt die Säurezahl. Nun fügt man 20 cc derselben  $\frac{1}{2}$  normalen Kalilauge hinzu, erhitzt die Mischung am Rückflusskühler eine halbe Stunde im vollheissen Wasserbade und titriert dann den Alkaliüberschuss mit  $\frac{1}{2}$  normaler Salzsäure zurück. Aus dem zur Verseifung verbrauchten KOH wird die Aetherzahl berechnet.

Säure- und Aetherzahlen des Waxes und seiner  
Verfälschungsmittel.

	Säurezahl	Aetherzahl
Gelbes Wachs . . . . .	20	75
Weisses Wachs (Naturbleiche) . . . . .	20	75
„ „ (chem. Bleiche) . . . . .	22—24	74,5—76,5
Japanwachs . . . . .	20	200
Carnaubawachs . . . . .	4	75
Talg . . . . .	4	196
Stearinsäure . . . . .	195	0
Harz . . . . .	110	1,6
Paraffin, Ceresin . . . . .	0	0



Nach *K. Dieterich* beeinflussen die Fälschungsmittel die Konstanten des Wachses wie folgt:

1. *Paraffin* erhöht das spez. Gewicht, drückt die Säure-, Ester- und Verseifungszahl herab.
2. *Stearinsäure* erhöht das spez. Gewicht, ebenso die Säure- und Verseifungszahl.
3. *Ceresin* drückt Säure-, Ester- und Verseifungszahl herab.
4. *Carnaubawachs* drückt die Säurezahl herab, wodurch eine ganz abnorme Verhältniszahl resultiert (das Verhältnis zwischen Säure- und Esterzahl; die Verhältniszahl ist bei gelbem Wachs 1:3,75, bei weissem Wachs 1:2,96 im Durchschnitt).
5. *Japanisches Wachs* erhöht das spez. Gewicht, die Ester- und Verseifungszahl.
6. *Schweinefett* drückt das spez. Gewicht herab, erhöht Ester- und Verseifungszahl.
7. *Rindstalg* drückt das spez. Gewicht herab, erhöht Ester- und Verseifungszahl.
8. *Kolophonium* erhöht das spez. Gewicht, Säure- und Verseifungszahl und drückt die Esterzahl herab.

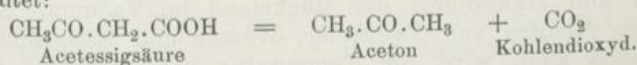
**Chinesisches Wachs, *Cera chinensis***, wird durch die Tätigkeit von *Coccus ceriferus* an den jungen Trieben der *chinesischen Esche, Fraxinus chinensis*, gebildet. Sein Hauptbestandteil ist Cerotinsäurecerylester,  $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$ . Es schmilzt bei  $82^{\circ}$  und besitzt das spez. Gewicht 0,970 bei  $15^{\circ}$ . In Alkohol ist es wenig löslich, leicht in Benzol, Chloroform und Ligroin.

**Carnaubawachs**, von *Corypha* s. *Copernicia cerifera* stammend, schmilzt bei  $83-84^{\circ}$  und besitzt das spez. Gewicht 0,99907 bei  $15^{\circ}$ . Sein Hauptbestandteil ist Cerotinsäuremellissylester.

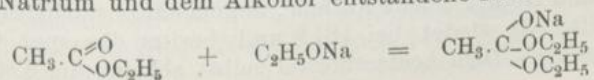
**Opiumwachs** besteht aus Cerotinsäure- und Palmitinsäurecerylester.

### Acetessigester, $CH_3CO \cdot CH_2COOC_2H_5$ .

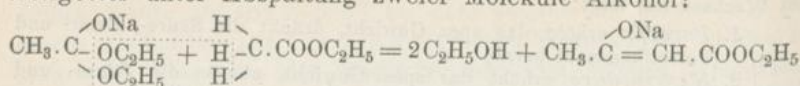
Die dem Acetessigester zugrunde liegende **Acetessigsäure,  $\beta$ -Keto-buttersäure, 3-Butanonsäure**, findet sich als Natrium- oder Calciumsalz bisweilen im Harn. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt. Man erhält die Säure durch Verseifen des Esters in der Kälte und Verdunsten über Schwefelsäure als stark saure, wasserlösliche Flüssigkeit, die beim Erwärmen in Aceton und Kohlensäure spaltet:



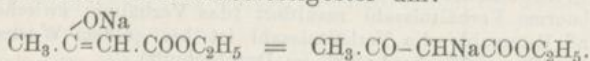
Die Natriumverbindung des Acetessigesters, **Natracetessigester**,  $CH_3CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5$ , entsteht durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigester, der etwas Alkohol enthalten muss. Aus der Natriumverbindung erzeugt dann Essigsäure den Acetessigester selbst. Dabei addiert der Essigester zunächst das aus Natrium und dem Alkohol entstandene Natriumalkoholat:



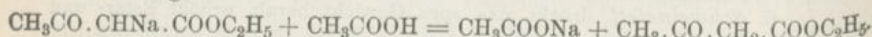
Das Additionsprodukt reagiert mit einem zweiten Molekül Essigester unter Abspaltung zweier Moleküle Alkohol:



Das Kondensationsprodukt aber ist nicht beständig und lagert sich sofort in Natracetessigester um:



Der Natracetessigester wird durch Essigsäure in Acetessigester übergeführt:



Zur Darstellung des Acetessigesters bringt man 25 gr von Krusten befreites Natrium, das mit dem Natriummesser in möglichst dünne Scheiben zerschnitten wurde, in einen trocknen Kolben von einem Liter Inhalt. Diesen versieht man mit einem langen, schräg aufsteigenden Kühler und giesst 250 gr mit Chlorecalcium sorgfältig getrockneten Essigester auf das Natrium. Ist der Essigester richtig behandelt, so siedet derselbe hierbei nicht sofort heftig auf, vielmehr tritt erst allmählich ein gelindes Sieden ein. Nach 10 Minuten setzt man den Kolben auf ein schon zuvor angeheiztes Wasserbad, dessen Temperatur man so reguliert, dass der Essigäther nur schwach siedet, und erhitzt das Reaktionsgemisch so lange, bis alles Natrium gelöst ist, was etwa 3—4 Stunden Zeit erfordert. Die warme Flüssigkeit versetzt man darauf mit soviel einer Mischung von 80 gr Eisessig und 80 gr Wasser, bis sie eben sauer reagiert, fügt das gleiche Volumen kalt gesättigter Kochsalzlösung hinzu und trennt die obere, aus Essigäther und Acetessigäther bestehende Schicht im Scheidetrichter ab. Die Hauptmenge des überschüssig angewendeten Essigesters destilliert man bei gewöhnlichem Druck ab, sobald das Thermometer 95° zeigt, unterbricht man die Operation und fraktioniert den Rückstand im Vacuum. Nachdem geringe Mengen von Essigester, Wasser und Essigsäure übergegangen sind, wird die Temperatur bald konstant und die Hauptmenge des Acetessigesters geht innerhalb eines Grades über, und zwar

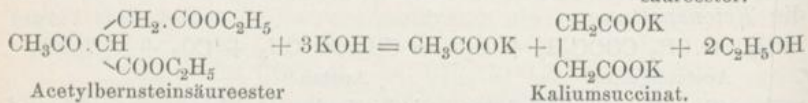
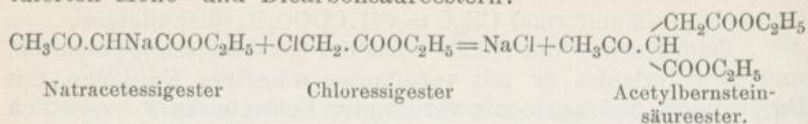
	bei 12,5 mm Druck	bei 71°
"	14 "	" 74°
"	18 "	" 79°

Der Acetessigester ist eine in Wasser wenig lösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit. Er siedet bei 181° und besitzt das spez. Gewicht 1,0256 bei 20°. Dem Acetessigester selbst scheint die Ketoformel



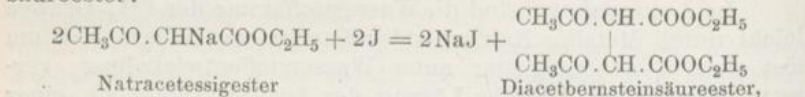


Natracetessigester reagiert ferner mit monohalogensubstituierten Mono- und Dicarbonsäureestern:

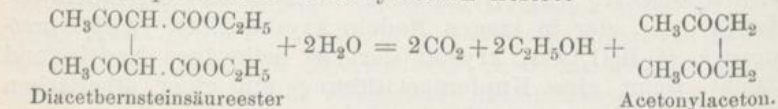


Auf diese Weise gestattet der Acetessigester die Synthese von zwei- und dreibasischen Säuren.

Jod erzeugt aus dem Natriumacetessigester Diacetbernsteinsäureester:



der beim Kochen mit 20%iger Pottaschelösung Kohlensäure und Alkohol abspaltet und Acetylaceton liefert:

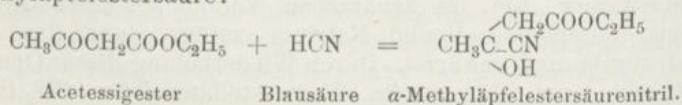


Naszrierender Wasserstoff (Natriumamalgam) führt den Acetessigester unter gleichzeitiger Verseifung in  $\beta$ -Oxybuttersäure über:

$$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$$

Acetessigester                       $\beta$ -Oxybuttersäure.

Blausäure addiert an Acetessigester unter Bildung der  $\alpha$ -Methyläpfelstersäure:



Bei der Verseifung geht daraus die  $\alpha$ -Methyläpfelsäure,  $\text{CH}_3\cdot\overset{\text{OH}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , hervor, die Methode gestattet also die Synthese von Oxydicarbonsäuren aus Acetessigester.

Ueber die Synthese von Cumarinen, von Methyluracil bez. Harnsäure, von Antipyrin, Pyridin- und Chinolinderivaten mittels Acetessigester siehe daselbst.

Die Ester der zwei- und dreiatomigen Alkohole lassen sich nach denselben Methoden herstellen, wie die der einatomigen Alkohole. Erhitzt man die Säure mit dem Alkohol im Vacuum, so kann man der Reihe nach Hydroxylwasserstoffatome durch



Säureradikale ersetzen und erhält so basische und weiterhin neutrale Ester.

**Glycolmonoacetat**,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ , ist eine bei  $182^\circ$  siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit.

**Glycoldiacetat**,  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \end{matrix}$ , siedet bei  $186^\circ$ , besitzt bei  $0^\circ$  das spez. Gewicht 1,128 und löst sich in 7 T. Wasser.

**Monoacetin**,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ , siedet bei 2—3 mm Druck bei  $131^\circ$ .

**Diacetin**,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCOCH}_3)_2$ , siedet bei  $259^\circ$ .

**Triacetin**,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOCH}_3)_3$ , siedet bei  $258^\circ$ , findet sich in den Samen von *Evonymus Europaea*.

**Tributyryn**,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_3$ , eine ölige, bitter schmeckende, unter 10 mm Druck bei  $185^\circ$  siedende Flüssigkeit, kann nicht in der Butter enthalten sein. Diese dürfte vielmehr die Buttersäure in Form gemischter Triglyceride enthalten.

**Trilaurin**,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_3$ , bildet weisse, nadelförmige, bei  $44,5^\circ$  schmelzende Krystalle und ist der Hauptbestandteil des Lorbeeröls, Oleum Lauri, findet sich auch in der Kuhbutter und anderen Fetten.

**Trimyristin**,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})_3$ , Myristin, der Hauptbestandteil der Muskatnussbutter, in der Kuhbutter zu etwa  $10\%$  vorhanden, bildet weisse, seidenglänzende, bei  $55^\circ$  schmelzende Krystalle.

**Tripalmitin**,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31})_3$ , Palmitin, findet sich in den meisten Fetten. Besonders reich daran ist das Palmöl, Japantalg ist fast reines Palmitin. Tripalmitin bildet weisse, bei  $61-62^\circ$  schmelzende Krystallschuppen.

**Tristearin**,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_3$ , Stearin, krystallisiert in glänzenden, bei  $71,5^\circ$  schmelzenden Blättchen und findet sich besonders in den festen Fetten, den Talgen.

**Triolein, Olein**,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33})_3$ , findet sich besonders in den fetten Oelen. Es ist ein bei  $-6^\circ$  erstarrendes Oel, das an der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt und durch salpetrige Säure in das isomere, feste, bei  $36^\circ$  schmelzende Elaïdin übergeht.

**Oleodipalmitin**,  $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{cases} (\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31})_2 \\ (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}) \end{cases}$ , das bei  $37-38^\circ$  schmilzt, ist aus dem Borneotalg,

**Oleodistearin**,  $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{cases} (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2 \\ (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}) \end{cases}$ , bei  $44^\circ$  schmelzend, ist aus dem Cacaoöl und dem Oleum stillingiae isoliert worden.

**Dioleostearin**,  $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{cases} (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33})_2 \\ (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}) \end{cases}$ , ein flüssiges gemischtes Triglycerid, findet sich im Menschenfett.

Die Existenz eines **Stearopalmi-tooleïns** im Cacaoöl ist zweifelhaft.

### Die Fette.

Die Fette sind im Tier- und Pflanzenreich vorkommende Gemenge von Triglyceriden, daneben enthalten die tierischen Fette Cholesterin, die pflanzlichen Phytosterin. Die in den Fetten sich findenden Triglyceride sind die Neutralester des Glycerins mit

Säuren der Essigsäurereihe, der Oelsäurereihe und der Sorbinsäurereihe. In erster Linie sind Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure an der Bildung der Fette beteiligt. In den festen Fetten prävalieren die Triglyceride der Palmitin- und Stearinsäure, in den flüssigen die der Oelsäure. Die Triglyceride sind nur zum Teil einfache, d. h. die drei in ihnen enthaltenen Säureradikale sind identisch, zum Teil sind es gemischte Triglyceride. In manchen Fetten sind noch Glyceride der Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und Arachinsäure enthalten, in den trocknenden fetten Oelen finden wir neben der Oelsäure noch wasserstoffärmere Säuren, wie Leinölsäuren, Ricinusölsäure etc. vor.

Bei der Verseifung liefern die Fette als charakteristischen Bestandteil Glycerin, daher geben sie auch beim Erhitzen Akroleindämpfe, Walrat und die Wachsarten, die Ester einatomiger Alkohole sind, liefern diese beiden Reaktionen nicht.

In den Pflanzen finden sich die Fette in den Zellen in Form von Tröpfchen oder Kügelchen, teils durch die ganze Pflanze zerstreut, teils in einzelnen Organen angehäuft. Besonders reich an Fett sind namentlich die Früchte und Samen der Cruciferen, Papaveraceen, Lineen, Oleaceen, Amygdaleen, Palmen. Im Tierreich finden sich die Fette, meist eingeschlossen in besonderen Zellen, namentlich im Bindegewebe, im Netz der Bauchhöhle, um die Nieren, unter der Haut u. s. w.

Die Fette werden entweder durch Auspressen oder durch Ausschmelzen oder durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, Petroläther und anderen Extraktionsmitteln gewonnen.

Nach ihrer äusseren Beschaffenheit teilt man die Fette in feste und flüssige Fette ein. Die festen Fette sind entweder Talgarten oder Butter und Schmalzarten. Sie werden beim Erwärmen flüssig. Die flüssigen Fette oder fetten Oele teilt man in trocknende und nicht trocknende ein. Durch starkes Abkühlen werden sie halbfest oder fest.

Auf Papier verursachen die Fette einen Fettfleck. Durch Einwirkung von Licht und Luft und unter Mithilfe von Bakterien werden die Fette ranzig, sie nehmen einen eigentümlich unangenehmen Geruch und Geschmack, sowie saure Reaktion an.

Die Fette sind spezifisch leichter, als Wasser; sie lösen sich in Wasser nicht. Auch in kaltem Alkohol sind sie, mit Ausnahme vom Ricinusöl, wenig löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroläther sind sie leicht löslich. Mit Gummilösung, Eiweisslösung und anderen Stoffen lassen sie sich emulgieren.



Uebersichtstabelle der analytischen Konstanten von Fetten und Oelen.

	Spez. Gewicht des Fettes		Des Fettes		Der Fettsäuren		Refraktometer-		Köttstorfer-	Jodzahl	Reichert- Meissl'sche Zahl	Helmerische Zahl
	bei 15°	bei 100°	Schmelz- punkt 0	Erstarr- punkt 0	Schmelz- punkt 0	Erstarrungs- punkt 0	bei 25°	bei 40°				
<b>A. Tierische Fette.</b>												
1. Butterfett . . . . .	0,936-0,946	0,865-0,868	28-34,7	19-23	38-45	33-38	—	40,5-44,4	220,5-232,0	25,7-38	24-34	87,5
2. Margarinefett . . . . .	0,925-0,930	0,859	32-35	20-22	42	39,8	—	48,6-50,4	192-200	48-64	0,1-0,9	94-95,5
3. Rindertalg . . . . .	0,943-0,953	0,86-0,861	42-49	35-37	43-47	43-44	—	45-49	193-200	35,6-40	0,5-1	95,5-96
4. Hammeltalg . . . . .	0,937-0,953	0,859	44-51	32-36	45-54	41-46	—	—	192-195,6	32-46,2	1,2	95,5
5. Schweinefett . . . . .	0,931-0,938	0,861	26-46	26	35-47	34-39	—	48,6-53	194,6-196,6	46-66	1,1	95,8-96,1
6. Lebertran . . . . .	0,923-0,927	—	—	0--10	21-25	—	75	—	171-189	123-152	—	—
<b>B. Pflanzenfette u. Oele.</b>												
I. Trocknende Oele:												
7. Leinöl . . . . .	0,930-0,937	—	-16	-16--20	11-24	13,3-17,5	—	—	187,6-195,2	170-181	148,8-183,4	0,2-0,9
8. Mohnöl . . . . .	0,924-0,937	0,8725	—	-18	20,5	16,5	—	72-77	192,8-194,6	131-141	116,3	0,2-0,6
9. Sonnenblumenöl . . . . .	0,924-0,9268	—	-16--18,5	-16	17-24	17	72,2	—	188-194	120-133,3	133-134	0,5
10. Ricinusöl . . . . .	0,96-0,973	0,9096	—	-17--18	13°	3°	—	—	176-186	82-84,5	86,6-93,9	—
II. Nichttrocknende Oele:												
11. Olivensöl . . . . .	0,909-0,917	0,864	—	6	22-23	17,5-22	62-62,8	53-55	185,2-196	79,5-88	86,1-90,2	0,6-1,5
12. Mandelöl . . . . .	0,92-0,925	—	—	-10--20	14°	5-14°	64,8	—	188-195,4	93-102	93,5-96,3	—
13. Rübsöl . . . . .	0,911-0,918	0,864	—	2	18-22	2,2-1 8,5	68	—	175,3-179	97-105	96,3-105,6	0,5-0,9
14. Sesamöl . . . . .	0,922-0,924	0,871	—	5	23-31,5	18,5-28,5	67-69	—	187-193	110-123	108,9-111,4	0,1-0,7
15. Erdnussöl . . . . .	0,916-0,922	0,864	—	-3--7	27-35	23,8-31	65,8-67,5	—	190-197	90-106	95,5-97	0,4
16. Baumwollöl . . . . .	0,922-0,930	0,874	—	—	35-40	30,5-36	67,6-69,4	61	191-196,5	102-111	110,9-115,7	0,5-0,95
III. Feste Pflanzenfette:												
17. Palmöl . . . . .	0,945	0,857-0,860	27-42,5	—	47-48	42-46,2	—	—	201-202,5	50,3-52,4	53,4	0,32-1,0
18. Kokosöl . . . . .	0,925-0,926	0,870	20-28	15,7-23	24-27	19-21,8	—	33,5-35,5	246-268,4	7,9-9,5	8,4-9,3	—
19. Kakaobutter . . . . .	0,945-0,976	0,857-0,858	28-35	23	48-52	46,51	—	46-47,8	192-202	34-37	39,1-62,6	0,8



Hinsichtlich der Untersuchung und Beurteilung der Fette als Nahrungsmittel muss auf die „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich, Berlin 1897—1902“ verwiesen werden. Hier kann nur insoweit darauf eingegangen werden, als es sich um die Feststellung der arzneilichen Brauchbarkeit derselben handelt.

Zur Charakteristik eines Fettes dient in erster Linie die Bestimmung der Köttstorferschen Verseifungszahl, der Jodzahl, der Reichert-Meisslschen Zahl und der Hehnerschen Zahl.

Die *Köttstorfersche Verseifungszahl* gibt an, wieviel Milligramm KOH zur Sättigung der Gesamtmenge der in 1 gr Fett enthaltenen Fettsäuren nötig ist. Sie ist also die Summe von Säure- und Esterzahl (S. 244) und wird auch analog bestimmt.

Die *Jodzahl* gibt an, wieviel Prozente Jod das Fett zu addieren vermag, wenn man es in Chloroformlösung der Einwirkung von Hüblscher Jodlösung aussetzt. (Die Ausführung dieser Bestimmung siehe S. 254.)

Die *Reichert-Meisslsche Zahl* ist die Zahl der cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Kalilauge, welche zur Titration von 110 cc eines unter bestimmten Bedingungen aus 5 gr Fett erhaltenen Destillates verbraucht werden. Man führt die Bestimmung am besten, nach dem Verfahren von Leffmann und Beam, folgendermassen aus:

5 gr filtriertes, wasserfreies Fett werden in einem *Erlenmeyerschen* Kolben von circa 300 cc Inhalt mit 2 cc Natronlauge von 50% und 20 gr Glycerin 15—20 Minuten lang, unter fortwährendem Umschwenken, auf dem Drahtnetze mit *kleiner* Flamme erhitzt, bis das anfänglich auftretende Schäumen vollständig aufgehört hat und die Mischung klar geworden ist und ölig fliesst. Ein zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden. Nach beendeter Verseifung fügt man der heissen Mischung 90 cc Wasser (*anfangs tropfenweise*) und hierauf 50 cc verdünnter Schwefelsäure (25 cc reiner Schwefelsäure: 1000 cc) sowie einige Bimssteinstückchen zu, um alsdann von dieser Mischung 110 cc abzudestillieren und 100 cc dieses Destillates, nach vorhergegangener Filtration, unter Anwendung von Phenolphthaleïn mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Kalilauge zu titrieren. Die hierbei verbrauchte Anzahl cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Kalilauge, um ein Zehntel des Betrages vermehrt, ist die Reichert-Meisslsche Zahl.

Die *Hehnersche Zahl* gibt an, wieviel Prozente wasserunlöslicher Fettsäuren das Fett enthält. Zu ihrer Bestimmung werden 3—4 gr des wasserfreien, filtrierten Fettes genau abgewogen und in einem Becherglase von etwa 250 cc Inhalt mit 50 cc Alkohol und 2 gr zerkleinerten geschmolzenen Aetzkalis zusammengebracht. Dieses Gemisch werde hierauf unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade so lange erwärmt, bis eine vollständige Verseifung des Fettes eingetreten ist, was sich nach etwa 5—10 Minuten daran erkennen lässt, dass die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen Wasser nicht mehr getrübt wird. Die klare Seifenlösung ist sodann zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz einzudampfen, der Rückstand in 100—150 cc Wasser zu lösen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion zu versetzen und die Flüssigkeit alsdann so lange zu erwärmen, bis die Fettsäuren sich als klares Oel abgeschieden haben und



eine nahezu vollständige Klärung der sauren Flüssigkeit eingetreten ist. Die ausgeschiedenen Fettsäuren sind hierauf auf einem *dichten* (nötigenfalls doppelten), gewogenen Filter zu sammeln und mit *heissem Wasser* so lange auszuwaschen, bis 2–3 cc des Filtrates durch einige Tropfen empfindlicher Lakmuslösung nicht mehr gerötet werden. Es werden hierzu bei Anwendung von 3–4 gr Fett etwa  $1\frac{1}{2}$ –2 Liter Waschwasser erforderlich sein. Nach dem Erkalten trockne man das Filter mit den Fettsäuren in einem kleinen, gewogenen Becherglase bei  $100^{\circ}$  bis zum konstanten Gewichte — etwa zwei bis drei Stunden — und wäge nach dem Erkalten im Exsikkator.

#### a) Tierische Fette.

**Sebum ovile, Hammeltalg**, ist der durch Ausschmelzen des fetthaltigen Zellgewebes gesunder Schafe gewonnene Talg. Er stellt weisse, feste Massen von nur schwachem, nicht ranzigem, widerlichem oder brenzlichem Geruch dar, welche bei  $47$ – $50^{\circ}$  schmelzen.

Wird 1 T. Hammeltalg mit 5 T. Weingeist erwärmt und geschüttelt, so soll die nach dem völligen Erkalten klar abgegossene Flüssigkeit durch Zusatz von gleichviel Wasser nicht stark getrübt werden und soll blaues Lakmuspapier nicht röten (Pflanzenfette, Stearinsäure).

**Oleomargarin** ist der niedrig schmelzende Anteil des Rindertalges, den man erhält, wenn man den geschmolzenen Talg langsam auf  $30^{\circ}$  erkalten lässt und ihn dann abpresst. Die Pressrückstände, der Presstalg, dienen zur Seifen- und Kerzenfabrikation, das von der Presse abfließende Oleomargarin wird zur Fabrikation der **Kunstbutter, Margarine**, verwendet. Im Sinne des Gesetzes vom 15. Juni 1897 ist Margarine jede butterähnliche Zubereitung, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch entstammt. Die Herstellung der Margarine des Handels geschieht derart, dass Oleomargarine mit Schweineschmalz und pflanzlichen Oelen, wie Sesamöl, Arachisöl, Baumwollsamensöl, zusammengeschmolzen wird — in Deutschland muss die Margarine 10% Sesamöl enthalten, um sie von Butter leicht unterscheidbar zu machen. — Die geschmolzene Fettmasse wird mit Orleans gefärbt, mit Milch, Rahm oder Mandelmilch innig gemischt und nun durch eine Brause in eisgekühltes Wasser fließen gelassen. Die dadurch in körnigen Klümpchen ausgeschiedene Fettmasse wird nach dem Abfließen des Wassers mit Hülfe von Knetmaschinen gleichmässig gemacht und eventuell gesalzen und geformt. Der Sesamölgehalt der so gekennzeichneten Margarine gestattet, dieselbe von Butter durch die *Baudouinsche Reaktion* zu unterscheiden: 5 cc geschmolzenes Margarinefett, 0,1 cc einer 2%igen alkoholischen Furfurolösung und 10 cc rauchende Salzsäure mindestens  $\frac{1}{2}$  Minute lang kräftig geschüttelt liefern eine starke Rotfärbung der Salzsäure. Enthält die zu untersuchende Probe Azofarbstoffe, welche mit Salzsäure allein schon eine Rotfärbung liefern, so ist dieselbe zuvor wiederholt mit Salzsäure auszuschütteln, bevor die Sesamölreaktion damit ausgeführt wird.



**Butter.** Kuhmilch wird mit Hilfe von Zentrifugen entrahmt und der süsse Rahm gesäuert. Im Kleinbetriebe lässt man die Milch aufrahmen, was unter freiwilligem Säuern geschieht, so dass dabei direkt saurer Rahm erzielt wird. Der auf die eine oder andere Weise gewonnene saure Rahm wird nun in den Butterfässern verbuttert. Dabei trennt sich die Buttermilch von der Butter und letztere wird mit Wasser geknetet und dann eventuell gesalzen und geformt.

Der Wassergehalt gesalzener Butter darf 16%, der ungesalzener Butter 18% nicht übersteigen.

**Adeps Butyri, Butterfett.** Frische Butter wird in einem hohen Gefässe im Dampfbade geschmolzen und so lange erwärmt, bis sich das Fett als klare, obere Schicht abgeschieden hat. Alsdann wird das warme Fett von dem Bodensatz in trockene, kleine, völlig zu füllende Glasflaschen filtriert.

Butterfett sei gelb bis weiss, von eigenartigem, nicht ranzigem Geruch und Geschmack. Bei 30–37° schmelze es zu einer klaren Flüssigkeit.

Werden 10 gr Butterfett in 10 cc Chloroform gelöst, 10 cc Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, so muss die Lösung nach Zusatz von 0,3 cc Normalkalilauge und nach kräftigem Umschütteln rot gefärbt erscheinen, andernfalls besitzt das Butterfett einen zu hohen Säuregehalt infolge von Ranzidität.

**Adeps suillus, Schweineschmalz, Axungia porci,** ist das aus dem frischen, ungesalzenen Zellgewebe des Netzes und der Nierenumhüllung gesunder Schweine ausgeschmolzene und vom Wasser befreite Fett. Schweineschmalz ist weiss, weich, gleichmässig, von schwachem, eigenartigem, nicht ranzigem Geruch; es schmilzt bei 36–42° zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei einer bis zu 1 cm dicken Schicht farblos ist.

Einen zu grossen Säuregehalt (Ranzidität) findet man, wenn man 10 gr Schmalz in 10 cc Chloroform löst, 10 cc Weingeist, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 0,2 cc Normalkalilauge zufügt und kräftig umschüttelt. Die Mischung muss rot gefärbt sein.

Schwer verseifbare Verunreinigungen findet man folgendermassen: Kocht man 2 T. Schweineschmalz mit 3 T. Kalilauge und 2 T. Weingeist, bis sich die Mischung klärt, so soll sie bei Zugabe von 50 T. Wasser und 10 T. Weingeist eine klare oder nur schwach opalisierende Flüssigkeit geben.

Zur Bestimmung der *Jodzahl* löst man etwa 1 gr Schweineschmalz (genau gewogen) in einer mit Glasstöpsel zu verschliessenden Flasche in 15 cc Chloroform, fügt je 25 cc weingeistige Jodlösung und weingeistige Quecksilberchloridlösung\*) hinzu und lässt 4 Stunden lang

\*) Zweckmässiger verwendet man zur Jodzahlbestimmung 48 Stunden



an einem vor direktem Tageslicht geschützten Ort stehen. Alsdann versetzt man die Mischung mit 2,5 gr Jodkalium und 100 cc Wasser und titriert mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung. Der Titer der Lösungen ist durch einen in genau gleicher Weise anzustellenden blinden Versuch zu ermitteln und das von dem Fett gebundene Jod auf Prozente des Fettes umzurechnen.

Beispiel: 0,9646 gr Schweineschmalz erforderten, in oben beschriebener Weise behandelt, 29,25 cc  $\frac{1}{10}$  N. Thiosulfatlösung zur Rücktitration des nicht gebundenen Jods. Bei dem blinden Versuch wurden verbraucht 67,8 cc  $\frac{1}{10}$  N. Thiosulfatlösung. Von dem Fett wurde also soviel Jod gebunden, als von  $67,8 - 29,25$  cc = 38,55 cc  $\frac{1}{10}$  N. Thiosulfatlösung entfärbt wird. 38,55 cc  $\frac{1}{10}$  N. Thiosulfatlösung entsprechen 0,4890 gr Jod. Nach dem Ansatz:

$$0,9646 : 0,4890 = 100 : x$$

beträgt demnach die Jodzahl des untersuchten Schmalzes = 50,7.

Zum Nachweise von Baumwollsaamenöl lässt das D. A. B. die *Becchische* Probe verwenden:

5 gr geschmolzenes Schweinefett werden in einem Probierrohr mit einer Lösung von 0,05 gr Silbernitrat in 2 gr Aether, 10 gr Weingeist und 2 Tropfen Salpetersäure geschüttelt, dann wird die Mischung 15 Minuten lang in ein Wasserbad gestellt. Dabei soll sie eine braune oder schwarze Färbung nicht annehmen.

Besser ist die Reaktion von *Halphen*: 5 cc filtriertes Fett werden in einem trockenen Reagensglase mit 5 cc Amylalkohol und 5 cc einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff (1:100) gemischt und das mit einem 60–80 cm langen Steigrohr versehene Reagensglas 15 Minuten lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Bei Gegenwart von 5% und mehr Baumwollsaamenöl tritt eine orangerote Färbung der Mischung ein.

Der sicherste Nachweis von Pflanzenfett im Tierfett beruht auf der Tatsache, dass Pflanzenfette Phytosterin, Tierfette Cholesterin enthalten. Nach dem Verfahren von *Bömer* isoliert man die Phytosterine bzw. Cholesterine durch Ausschütteln mit Aether aus der Seifenlösung von 50 gr des zu prüfenden Fettes. Die aus Alkohol umkrystallisierten Rohprodukte werden durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Phytosterinacetat bzw. Cholesterinacetat übergeführt und diese Ester durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Der korrigierte Schmelzpunkt des Cholesterinacetats liegt bei 114 bis 115,5°, der des Phytosterinacetates aus Pflanzenfetten verschiedener Art bei 126–137°. Liegt der Schmelzpunkt der fünften Krystallisation des nach *Bömers* Arbeitsweise erhaltenen Essigesters bei 117° oder höher, so ist die Gegenwart von Phytosterin und damit die Gegenwart eines Pflanzenfettes nachgewiesen.

**Oleum Jecoris Aselli, Lebertran**, ist das aus den frischen Lebern von *Gadus Morrhua*, *Gadus Callarias* und *Gadus aeglefinus* bei möglichst gelinder Wärme im Dampfbade gewonnene Oel. Lebertran ist

zuvor zu gleichen Volumen gemischte weingeistige Jod- und Quecksilberchloridlösung (Hübische Lösung), von der dann natürlich 50 cc zu nehmen sind. Der Titer der Mischung ist anfangs ziemlich veränderlich, wird aber nach 1–2 Tagen erheblich konstanter.



blassgelb und besitzt einen eigentümlichen, nicht ranzigen Geruch und Geschmack. Sein spez. Gewicht beträgt 0,926—0,931.

Der Lebertran besteht aus den Glycerinestern der Oelsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, denen kleine Mengen Glycerinester der Essig-, Butter-, Valerian-, Caprin-, Asellin- und Jecorinsäure, sowie Farbstoffe der sogenannten *Lipochrome*, welche sich mit Schwefelsäure blau färben, beigemischt sind. Ferner enthält der Lebertran sehr kleine Mengen Jod, Brom, Chlor, Phosphor, Schwefel, Cholesterin, sowie basische Stoffe, Morrhuin und Morrhuinsäure.

Eine Lösung von 1 Tropfen Lebertran in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff färbt sich durch Schütteln mit 1 Tropfen Schwefelsäure zunächst schön violettrot, dann braun (Lipochrome, Cholesterin). Ein Gemisch von 15 Tropfen Lebertran mit 3 Tropfen rauchender Salpetersäure färbt sich beim Schütteln feurig rosa, später citronengelb; fremde Transorten geben Braunfärbung.

Eine kräftig durchgeschüttelte Mischung aus 1 cc rauchender Salpetersäure, 1 cc Wasser und 2 cc Lebertran soll binnen zwei Tagen weder ganz noch teilweise erstarren (Elaïdprobe).

Mit Weingeist befeuchtetes Lakmuspapier darf durch Lebertran höchstens schwach gerötet werden. Nach längerem Stehen bei 0° dürfen aus Lebertran Fette gar nicht oder doch nur in geringen Mengen auskrystallisieren.

Die Bestimmung der Jodzahl wird wie bei Adeps, aber mit nur etwa 0,5 gr Tran, ausgeführt und soll 140—152 ergeben. Zur Verseifung soll 1 gr Lebertran höchstens 7 cc weingeistige  $\frac{1}{2}$  N. Kalilauge erfordern, die Verseifungszahl also nicht mehr als 196,56 betragen.

## b) Pflanzliche Fette.

### 1. Trocknende Oele.

**Oleum Lini, Leinöl**, ist das fette Oel der Leinsamen. Leinöl ist ein gelbes, eigentümlich riechendes, bei  $-20^{\circ}$  noch flüssiges, in dünner Schicht bald austrocknendes Oel, dessen spez. Gewicht 0,936—0,940 beträgt. Es besteht wesentlich aus den Glyceriden der Leinölsäure und Linoleïnsäure, daneben finden sich kleine Mengen der Glyceride gesättigter Fettsäuren.

Zur Prüfung auf grössere Mengen unverseifbarer Stoffe, Paraffinöl, erwärmt man 20 T. Leinöl im Wasserbade in einem geräumigen Zinn- oder Porzellangefäss, versetzt sie unter Umrühren mit einer Mischung aus 27 T. Kalilauge und 2 T. Weingeist und erwärmt weiter bis zur völligen Verseifung; die so gewonnene Seife soll in Wasser und in Weingeist ohne Rückstand löslich sein. Zur Bestimmung der Jodzahl verwendet man nur 0,1 gr Leinöl, und lässt die Hüblsche Lösung 18 Stunden einwirken. Die Jodzahl soll nicht weniger als 150 betragen.



**Leinölfirnis, gekochtes Leinöl**, wird durch Kochen von Leinöl mit Bleioxyd, Zinkoxyd, Manganoxyd, Manganacetat, Manganborat oder Mangansuperoxydhydrat hergestellt und durch Absetzenlassen geklärt. Er dient zu Anstrichen. Verseift man 5 gr gekochtes Leinöl mit 1,5 gr Kalihydrat und etwas Wasser und Alkohol, löst die Seife in Wasser und salzt sie mit Kochsalz vollständig aus, so gibt das Filtrat beim starken Ansäuern mit Essigsäure eine starke Trübung. Ungekochtes Leinöl liefert diese starke Trübung nicht.

**Oleum Papaveris, Mohnöl**, wird aus dem Mohnsamen durch Pressen gewonnen. Es ist von blassgelber Farbe, angenehmem Geruch und mildem Geschmack. Mohnöl bleibt bei 0° klar und verdickt sich bald, wenn es in dünner Schicht der Luft ausgesetzt wird.

Mohnöl besteht wesentlich aus den Glyceriden der Linolsäure und Oelsäure, daneben enthält es kleine Mengen der Glyceride der Linolin- und Isolinolsäure.

2 cc Mohnöl sollen, mit 1 cc rauchender Salpetersäure und 1 cc Wasser kräftig durchgeschüttelt, auch nach längerer Zeit nicht erstarren (Elaidinprobe).

Die Bestimmung der Jodzahl wird wie beim Leinöl ausgeführt und soll zwischen 130 und 150 liegende Werte ergeben.

**Oleum Ricini, Ricinusöl, Ricini oleum**, ist das aus den geschälten Samen von *Ricinus communis* ohne Anwendung von Wärme gepresste fette Oel. Ricinusöl ist klar, dickflüssig, farblos oder höchstens blass-gelblich gefärbt und von kaum wahrnehmbarem Geruche und Geschmacke. Sein spez. Gewicht beträgt 0,950—0,970. Bei 0° wird Ricinusöl durch Abscheidung krystallinischer Flocken trübe, in grösserer Kälte butterartig. Mit Essigsäure und absolutem Alkohol mischt sich Ricinusöl in jedem Verhältnis klar, ebenso löst es sich in 3 T. Weingeist.

Ein Gemisch von 3 cc Ricinusöl, 3 cc Schwefelkohlenstoff und 1 cc Schwefelsäure soll sich, einige Minuten lang geschüttelt, nicht schwarzbraun färben (fremde Oele, Harz).

Ricinusöl besteht aus den Glyceriden der Ricinol- und Ricinisäure, der Stearinsäure und kleiner Mengen anderer Fettsäuren.

## 2. Nichttrocknende Oele.

**Oleum Olivarum, Olivenöl**, ist das aus den Früchten von *Olea europaea* ohne Anwendung von Wärme gepresste Oel. Olivenöl ist von gelber, anfangs beinahe grünlicher Farbe, eigentümlichem, schwachem Geruche und Geschmacke. Das spez. Gewicht beträgt 0,915—0,918. Bei ungefähr 10° beginnt das Oel sich durch krystallinische Ausscheidungen zu trüben, bei 0° bildet es eine salbenartige Masse. Die besten Sorten heissen *Jungferöl*.

Olivenöl besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure neben geringen Mengen der Glyceride der

Linolsäure und anderer Säuren. Es enthält ferner kleine Mengen freier Oelsäure und Phytosterin.

Beim kräftigen Schütteln von 1 cc rauchender Salpetersäure, 1 cc Wasser und 2 cc Olivenöl bei 10° soll ein grünlich-weissliches, nicht rotes oder braunes Gemenge entstehen, welches sich nach 2 bis höchstens 6 Stunden in eine feste weisse Masse und eine kaum gefärbte Flüssigkeit (Elaidinprobe) scheidet.

Die Jodzahl, mit 0,5 gr Oel wie bei Adeps (S. 254) bestimmt, soll 80—84 betragen.

Auf Sesam- und Baumwollsamensöl prüft man zweckmässig mit der *Baudouinschen* (S. 253) und der *Halphenschen* (S. 255) Reaktion.

**Oleum olivarum commune, Baumöl**, wird durch stärkeres Pressen, vielfach unter Anwendung von Wärme, gewonnen; es ist von gelbbraunlicher oder grüner Farbe, durch krystallinische Ausscheidungen meist trübe oder breiartig, bei niedriger Temperatur ziemlich fest und von wenig angenehmem Geruch und Geschmack.

**Oleum olivarum album, weisses Baumöl**, wird durch Bleichen des Olivenöls im Sonnenlicht oder durch wiederholtes Filtrieren über Tierkohle gewonnen.

**Oleum Amygdalarum, Mandelöl**, das fette Oel der bitteren und süssen Mandeln, ist ein hellgelbes, geruchloses und mildes Oel, welches bei -10° noch nicht erstarrt. Das spez. Gewicht beträgt 0,915—0,920.

Bei der Elaidinprobe verhält es sich wie das Olivenöl, nur ist die Mischung nicht grünlich-weiss, sondern rein weiss.

Zur Prüfung auf Paraffinöl und ähnliche unverseifbare Stoffe lässt man 10 cc Mandelöl mit 15 cc Natronlauge und 10 cc Weingeist bei 35—40° so lange stehen, bis die Mischung sich geklärt hat. Nimmt man diese dann mit 100 cc Wasser auf, so soll eine klare Lösung entstehen.

Die aus dieser Lösung mit überschüssiger Salzsäure abgeschiedene Oelsäure soll bei 15° flüssig bleiben, nachdem sie von der salzsauren Flüssigkeit getrennt, mit warmem Wasser gewaschen und im Wasserbade geklärt worden ist. Wären Oele beigemischt, welche grössere Mengen Glyceride hochmolekularer Fettsäuren, Palmitin-, Stearin-, Arachinsäure, enthalten, so würde bei 15° schon Erstarrung eintreten. Diese Säuren, ebenso Paraffinöl würden sich ferner erkennen lassen, wenn man diese Oelsäure mit gleichviel Weingeist mischt. Es würde dann keine klare Lösung entstehen, vielmehr würden sich bei 15° Fettsäuren ausscheiden und beim abermaligen Verdünnen mit 1 Raumteil Weingeist würde Trübung eintreten.

Die Jodzahl, die wie beim Olivenöl bestimmt wird, soll 95—100 betragen.

**Oleum Rapae, Rüböl**, das fette Oel der Samen angebauter Brassica-Arten, ist dickflüssig, gelb oder bräunlichgelb, erstarrt bei 0°



zu einer dunkelgelben Krystallmasse, besitzt einen wenig angenehmen Geruch und Geschmack und trocknet, in dünner Schicht ausgebreitet, nicht. Sein spez. Gewicht beträgt 0,913—0,925.

20 Tropfen Rüböl mit 5 cc Schwefelkohlenstoff und 1 Tr. Schwefelsäure geschüttelt, sollen nicht eine blaue oder violette, sondern anfangs eine blaugrüne, dann bräunliche Färbung annehmen (vergl. S. 256).

**Oleum Sesami, Sesamöl**, ist das aus dem Samen von *Sesamum orientale* und *S. indicum* durch Auspressen gewonnene fette Oel. Es ist hellgelb, fast geruchlos, von mildem, nussartigem Geschmack. Sein spez. Gewicht beträgt 0,921—0,923. Bei der Elaïdinprobe erstarrt es nicht vollständig und nimmt dabei eine rote Farbe an. Besonders charakteristisch für Sesamöl ist die *Baudouinsche* Reaktion (S. 253).

**Bromipin** und **Jodipin** sind Brom- und Jodadditionsprodukte des Sesamöls, hergestellt durch Einwirkung von Chlorbrom oder Chlorjod oder diese enthaltenden Mischungen auf Sesamöl in Mengen, welche zur Bildung der theoretisch möglichen höchst halogenisierten Verbindungen unzureichend sind. Es sind gelbe Oele, die mit 10 und 33 $\frac{1}{3}$ % Brom, bezügl. mit 10 und 25% Jod hergestellt werden.

**Oleum Arachidis, Erdnussöl**, wird aus den Samen von *Arachis hypogaea* gepresst. Sein spez. Gewicht beträgt 0,916—0,919. Es erstarrt bei —3 bis 4°. Ausser Trioleïn enthält es Triarachin.

**Baumwollsamensöl, Cottonöl**, ist das in der Wärme gepresste Oel der Samen von *Gossypium herbaceum*. Die besten Sorten sind ein gutes Speiseöl, die geringeren dienen in der Seifenindustrie.

**Oleum Crotonis, Crotonöl**, ist das aus den geschälten Samen von *Croton Tiglium* gepresste, dickflüssige, fette Oel. Es besteht wesentlich aus den Glyceriden der Stearin-, Palmitin-, Oel-, Myristin-, Laurin-, Valerian-, Isobutter-, Essig-, Ameisensäure und Methylkrotonsäure oder Tiglinsäure. Die drastische Wirkung wird dem Krotonol oder der Krotonolsäure zugeschrieben, die aber kaum ein chemisch einheitlicher Stoff sein dürfte.

Krotonöl ist braungelb, riecht unangenehm und rötet befeuchtetes blaues Lakmuspapier. Das spez. Gewicht beträgt 0,940—0,960. In zwei Raumteilen absolutem Alkohol ist Krotonöl beim Erwärmen löslich. Bei der Elaïdinprobe darf es binnen 1—2 Tagen weder ganz, noch teilweise erstarren. Krotonöl steht in der Mitte zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Oelen.

### 3. Feste Pflanzenfette.

**Palmöl** wird durch Auskochen der Früchte, *Palmkernöl* in gleicher Weise aus den Samen von *Elaëis guineensis* gewonnen. Palmöl ist rotgelb, Palmkernöl weiss bis gelblich gefärbt.

**Oleum Cocos, Kokosbutter**, das Fett der Samenkerne von *Cocos nucifera*, ist weiss und weniger hart, als Kakaobutter, schmilzt bei

26—30° und entwickelt dabei einen schwachen eigentümlichen Geruch. In Aether ist es vollständig löslich. Kokosbutter soll nicht ranzig riechen. Wird 1 gr derselben mit 5 cc verdünntem Weingeist geschüttelt, so darf der letztere nach dem Verdünnen mit 25 cc Wasser blaues Lakmuspapier nicht röten. Beim Verbrennen auf Platinblech soll Kokosbutter einen Rückstand nicht hinterlassen.

**Oleum Cacao, Kakaobutter**, das aus den enthülsten Samen von *Theobroma Cacao* gepresste Fett, ist bei 15° spröde, von blassgelblicher Farbe, angenehmem, nicht ranzigem, an Kakao erinnerndem Geruche und mildem, reinem Geschmacke; es schmilzt bei 30—33°. Eine Auflösung von Kakaobutter in 2 T. Aether soll sich im Laufe eines Tages bei 12—15° nicht trüben; Verfälschungen mit Paraffin, Wachs, Talg würden sich dadurch zu erkennen geben. Die wie bei Adeps bestimmte Jodzahl beträgt 34—38.

**Oleum Nucistae, Muskatnussöl**, das durch warmes Pressen aus der Muskatnuss gewonnene rotbraune, stellenweise weisse Gemenge von Fett, ätherischem Oel und Farbstoff, besitzt den aromatischen Geruch und Geschmack der Muskatnuss und schmilzt bei 45—51° zu einer braunroten, nicht völlig klaren Flüssigkeit; aus dieser soll sich ein fester Bodensatz nicht abscheiden. Es besteht aus den Glyceriden der Palmitin-, Oel- und Myristinsäure, freier Myristinsäure, ätherischem Oel und Farbstoffen.

**Oleum Lauri, Lorbeeröl**, ist das durch Pressen der Lorbeeren gewonnene, grüne, salbenartig krystallinische Gemenge von Fett und ätherischem Oel. Es schmilzt bei etwa 40° zu einer dunkelgrünen, aromatischen Flüssigkeit und ist in Aether und Benzol klar löslich. Es besteht aus den Glyceriden der Oel- und Laurinsäure und enthält daneben Chlorophyll, Cineol und Pinen.

Erwärmt man Lorbeeröl mit 2 T. Weingeist und giesst nach dem Erkalten die Auflösung ab, so soll diese nicht braun gefärbt werden, wenn Ammoniakflüssigkeit zugesetzt wird (künstliche Grünfärbung mit Curcuma und Indigo).

Die Ester der zwei- und dreibasischen Säuren lassen sich aus Säure und Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff erhalten.

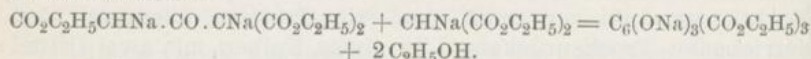
**Oxalsäuremethylester**,  $\begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ , krystallisiert in glänzenden, bei 54° schmelzenden Blättchen und siedet bei 163° (vergl. S. 64).

**Oxalsäureäthylester**,  $\begin{array}{l} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , ist eine farblose, bei 186° siedende Flüssigkeit.





Aethantetracarbonsäureester entsteht auch durch Elektrolyse von Natriummalonsäureester. Lässt man Natrium bei 70–90° auf Malonsäureester einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Alkohol die Dinatriumverbindung des *Acetontricarbonsäureesters*, bei 145° entsteht durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dinatriumacetontricarbonsäureester unter Abspaltung von noch zwei Molekülen Alkohol der Trinatrium-*phloroglucintricarbonsäureester*:



**Bernsteinsäuremethylester**,  $(\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2$ , schmilzt bei 18° und siedet bei 195°.

**Bernsteinsäureäthylester**,  $(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , siedet bei 217°.

**Tricarballylsäuremethylester**,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{COOCH}_3)_3$ , siedet unter 13 mm bei 150°.

Die leicht zersetzlichen sauren Ester der Oxalsäure entstehen neben den Neutralestern beim Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit Alkoholen, man trennt sie durch Destillation unter stark vermindertem Druck. **Aethyl-**

**oxalsäure**,  $\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ , siedet bei 15 mm Druck bei 117°. Die Kaliumsalze

entstehen bei der Einwirkung von 1 Mol. KOH auf 1 Mol. Neutralester. Bei der Elektrolyse liefert das äthyloxalsaure Kalium Bernsteinsäureester, das bernsteinäthylestersaure Kalium Adipinsäureester.

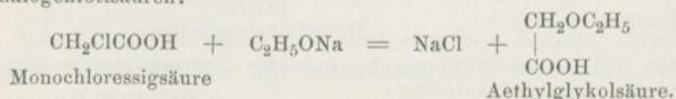
In den Alkoholsäuren lässt sich sowohl der Wasserstoff der Carboxylgruppen, als auch der der alkoholischen Hydroxyle durch Alkyl ersetzen.

Die normalen Ester der Milchsäurereihe entstehen durch Erhitzen der wasserfreien Säuren oder ihrer Anhydride mit den Alkoholen auf 200°.

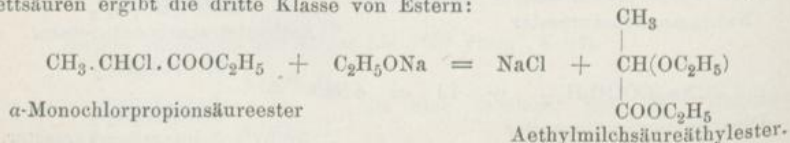
**Glykolsäureäthylester**,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , siedet bei 160°.

**Milchsäureäthylester**,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , siedet bei 154,5°.

Die sauren Ester entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Monohalogenfettsäuren:



Die Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Ester der Monohalogenfettsäuren ergibt die dritte Klasse von Estern:





**Aepfelsäureäthylester**,  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , aus Aepfelsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff, liefert durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CHOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  den **Aepfelsäuretriäthylester**, der unter 15 mm Druck bei 119° siedet.

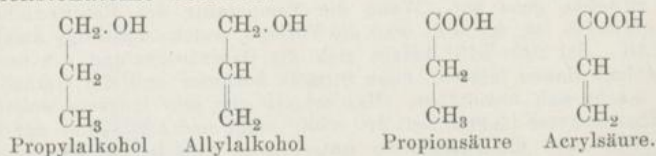
Der **d-Weinsäuremethylester**  $(\text{CH}_3(\text{OH})\text{COOCH}_3)_2$ , schmilzt bei 48° und siedet bei 280°, der **Methylester der l-Weinsäure** hat denselben Schmelz- und Siedepunkt. **Traubensäuredimethylester** schmilzt bei 85° und siedet bei 282°, der Methylester der inaktiven Weinsäure schmilzt bei 110°.

**Citronensäuretrimethylester**,  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{matrix}$ , schmilzt bei 79° und siedet unter 16 mm Druck bei 176°. Bei partieller Verseifung liefert er den

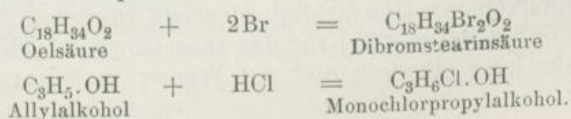
**Citronensäuredimethylester**, die **Citrodimethylestersäure**,  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{matrix}$ , die bei 125—126° schmilzt.

## N. Abkömmlinge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Wie die Fettkörper von den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, so leiten sich von den Olefinen Derivate ab, welche man als *Acrylverbindungen* bezeichnet. Die Acrylverbindungen unterscheiden sich von den Fettkörpern durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen, weil sie ein Paar doppeltgebundener Kohlenstoffatome besitzen:



Wegen dieser Doppelbindung vermögen die Acrylverbindungen wie die Olefine zwei Atome Halogen (Brom) oder ein Molekül Halogenwasserstoff zu addieren; dabei gehen sie in Halogensubstitutionsprodukte der entsprechenden Fettkörper über:



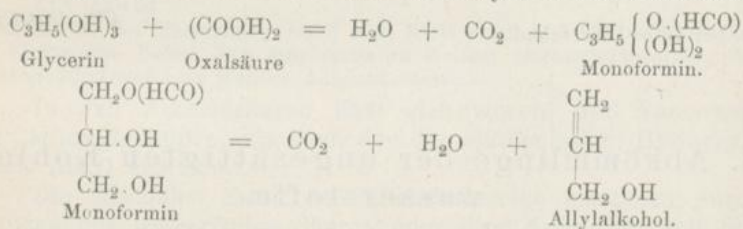
Wasserstoff im status nascens führt die Acrylverbindungen nicht in jedem Fall in die entsprechenden Fettkörper über, leichter tut dies Jodwasserstoff und amorpher Phosphor.

### 1. Alkohole.

Die einatomigen Alkohole der Acrylreihe kann man von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe ableiten, indem man darin ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt. Die entstehenden Alkohole können primäre, sekundäre oder tertiäre sein.

**Vinylalkohol, Aethenol**,  $\text{CH}_2=\text{CH.OH}$ , soll im käuflichen Aether vorkommen. Bei Reaktionen, wo man ihn erwartete, entsteht der isomere Acetaldehyd.

**Allylkohol, Propenol**,  $\text{CH}_2=\text{CH.CH}_2\text{OH}$ , findet sich im rohen Holzgeist, bildet sich durch Reduktion des Acroleins und wird dargestellt durch Destillation von Glycerin mit Oxalsäure:



In einer tubulierten Retorte von etwa  $\frac{3}{4}$  Liter Inhalt erhitzt man 200 gr käufliches Glycerin und 50 gr gepulverte Oxalsäure unter Zusatz von etwa  $\frac{1}{4}$  gr Chlorammonium (um vorhandenes Alkalisalz in Chlorid überzuführen). Aus dem erhitzten Gemisch entwickelt sich zuerst lebhaft Kohlendioxyd, und das durch den Tubulus der Retorte in die Flüssigkeit tauchende Thermometer hält sich längere Zeit unterhalb  $130^\circ$ . Bei dem nun folgenden langsamen Steigen des Quecksilbers wird die Gasentwicklung schwächer und hört zuweilen ganz auf. Wenn die Temperatur des Retorteninhaltes auf  $195^\circ$  gestiegen ist, wechselt man die Vorlage, welche wässrige Ameisensäure enthält. Bei  $200-210^\circ$  belebt sich die Gasentwicklung von neuem; im Retortenhals rinnen farblose, ölige Streifen herunter und der Geruch des Acroleins macht sich bemerkbar. Man erhitzt nun sehr langsam weiter, so dass das Thermometer längere Zeit  $220-230^\circ$  zeigt und erst später auf  $240^\circ$  kommt, worauf man die Destillation unterbricht. Das in der Retorte verbleibende Glycerin kann noch einmal mit 30 und dann mit 10 gr Oxalsäure destilliert werden, wobei man die Temperatur auf  $260^\circ$  steigen lässt. Aus den über  $195^\circ$  übergegangenen Destillaten wird der Allylkohol abfraktioniert, mit Kaliumcarbonat abgeschieden, mit Kalihydrat, geglähter Pottasche und zum dritten Mal mit wasserfreiem Baryt entwässert und fraktioniert.

Allylkohol ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei  $96,6^\circ$  siedet und bei  $15^\circ$  das spez. Gewicht 0,8573 besitzt. Er ist sehr hygroskopisch und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.



**Crotonalkohol**,  $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$ , durch Reduktion von Crotonaldehyd erhalten, siedet bei  $117-120^\circ$ .

**Tiglinalkohol**,  $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}_2\text{OH}$ , entsteht durch Reduktion des Tiglinaldehyds. — Ueber Citronellol siehe daselbst.

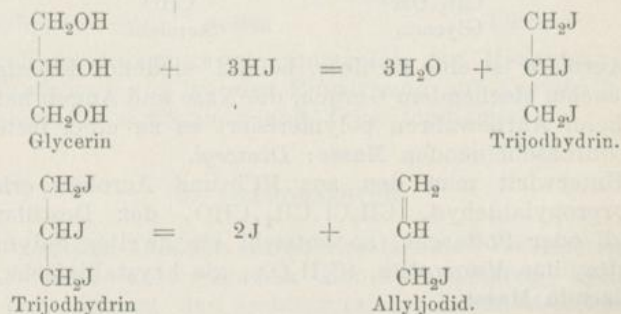
Ein ungesättigter Alkohol mit einem Paar dreifach gebundener Kohlenstoffatome ist der

**Propargylalkohol**,  $\text{CH}\equiv\text{C}.\text{CH}_2\text{OH}$ , eine bewegliche, angenehm riechende, bei  $114^\circ$  siedende Flüssigkeit, aus  $\alpha$ -Bromallylalkohol und KOH erhalten. Ueber Geraniol und Linalool siehe daselbst.

## 2. Halogenderivate.

**Allylfluorid**,  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{F}$ , siedet bei  $-10^\circ$ . **Allylchlorid**,  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{Cl}$ , Siedepunkt  $46^\circ$ , und **Allylbromid**,  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{Br}$ , Siedepunkt  $71^\circ$ , entstehen aus Allylalkohol und Phosphortrichlorid bezüglich Phosphortribromid.

**Allyljodid**,  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{J}$ , eine farblose, bei  $101^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche bei  $16^\circ$  das spez. Gewicht 1,789 besitzt, wird am besten durch Zusatz von gelbem Phosphor zu einem Gemisch von Glycerin und Jod in einer Kohlensäureatmosphäre gewonnen, d. h. also durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin. Man kann annehmen, dass dabei zuerst Trijodhydrin entsteht, welches unter Abspaltung von Jod Allyljodid liefert:



3 T. gelben, gewöhnlichen Phosphors werden allmählich zu einem Gemische von 15 T. konzentriertem Glycerin und 10 T. Jod gefügt, welche sich in einer tubulierten, mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte, aus der zuvor die Luft durch  $\text{CO}_2$  verdrängt ist, befinden. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, destilliert man das Allyljodid ab, wäscht es mit verdünnter Natronlauge, entwässert es durch Chlorcalcium und fängt schliesslich bei der Rektifikation den zwischen  $99$  und  $103^\circ \text{C}$ . übergelenden Anteil auf.

**Propargylchlorid**,  $\text{CH}\equiv\text{C}.\text{CH}_2\text{Cl}$ , aus Propargylalkohol und Phosphortrichlorid, siedet bei  $65^\circ$ .

### 3. Aether und Thioäther.

**Vinyläther**,  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{O}$ , entsteht aus Vinylsulfid und Silberoxyd und siedet bei  $39^\circ$ .

**Allyläther**,  $(\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2)_2\text{O}$ , findet sich in geringer Menge im Knoblauchöl und siedet bei  $85^\circ$ .

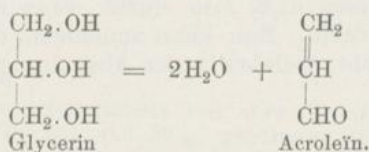
**Vinylsulfid**,  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{S}$ , der Hauptbestandteil des ätherischen Oels von *Allium ursinum*, siedet bei  $101^\circ$ .

**Allylsulfid**,  $(\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2)_2\text{S}$ , durch Erwärmen von Allyljodid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung, ist ein farbloses, widerlich riechendes, bei  $140^\circ$  siedendes Oel.

**Allyldisulfid**,  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}_2$ , findet sich neben verwandten Polysulfiden im ätherischen Knoblauchöl. Es siedet bei 16 mm Druck bei  $117^\circ$ .

### 4. Aldehyde und Ketone.

**Acrolein**, **Propenal**, **Acrylsäurealdehyd**,  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CHO}$ , entsteht bei der vorsichtigen Oxydation des Allylalkohols, bei der trocknen Destillation des Glycerins und der Fette und wird am bequemsten erhalten, wenn man 1 T. entwässertes Glycerin mit 2 T. Kaliumbisulfat der trocknen Destillation unterwirft:



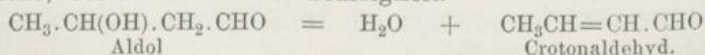
Acrolein ist eine farblose, bei  $52^\circ$  siedende Flüssigkeit von unangenehm stechendem Geruch, die Nase und Augen heftig reizt.

Beim Aufbewahren polymerisiert es zu einer festen, amorphen, durchscheinenden Masse: *Disacryl*.

Unterwirft man den aus HCl und Acrolein erhältlichen  $\beta$ -Chlorpropylaldehyd,  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CHO}$ , der Destillation mit Aetzkali oder Pottasche, so entsteht ein zweites Polymeres des Acroleins, das *Metacrolein*,  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_3$ , als krystallinische, bei  $45^\circ$  schmelzende Masse.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Acrolein entsteht *Acroleinammoniak*, das bei der Destillation *Picolin* liefert (siehe daselbst).

**Crotonaldehyd**,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}.\text{CHO}$ , entsteht durch Erhitzen von Aldol (S. 101) mit Salzsäure als stechend riechende, in Wasser lösliche, bei  $104^\circ$  siedende Flüssigkeit.

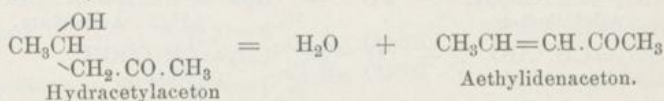
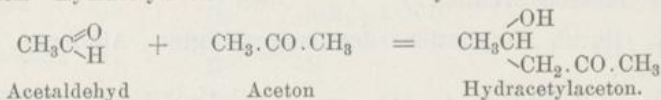




**Tiglinaledehyd, Guajol**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$ , entsteht bei der trocknen Destillation des Guajakharzes und durch Kondensation von Aethyl- und Propylaldehyd. Er siedet bei  $116^\circ$ .

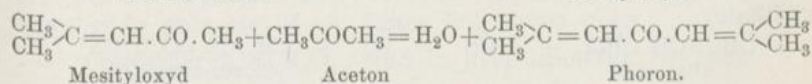
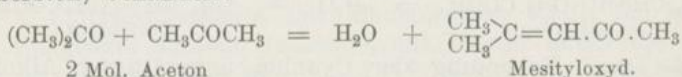
Ueber Citronellal, Rhodinal, Geranial (Cital) siehe daselbst.

**Aethylidenacetone**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COCH}_3$ , eine bei  $122^\circ$  siedende Flüssigkeit, entsteht durch Kochen von Hydracetylacetone mit Essigsäureanhydrid. Hydracetylacetone entsteht aus Aldehyd und Acetone:



**Mesityloxyd**,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , eine pfeffermünzähnlich riechende, bei  $130^\circ$  siedende Flüssigkeit, und

**Phoron**,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , ein bei  $28^\circ$  schmelzender, bei  $196^\circ$  siedender Stoff, entstehen nebeneinander, wenn man Acetone mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit Chlorwasserstoff, behandelt:



Durch Einwirkung von Ammoniak auf Mesityloxyd und Phoron entstehen, wie bei der Einwirkung auf Acetone (S. 116), Diacetoneamin, Triacetoneamin und Triacetondiamin.

## 5. Carbonsäuren.

Die von den Olefinen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Carboxyl derivierenden Monocarbonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  heißen auch Säuren der Oelsäurereihe. Durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff (mittels Jodwasserstoff), 1 Mol. Halogenwasserstoff oder 2 Atomen Halogen können sie in Säuren der Essigsäurereihe oder deren Halogensubstitutionsprodukte übergehen. Sie zeichnen sich ferner durch leichte Oxydation aus. Bei der Kalischmelze findet meist Spaltung an der Stelle der Doppelbindung statt, so dass diese Reaktion zur Ermittlung der Lage der Doppelbindung verwertet werden kann. Indessen findet dabei auch häufig eine Umlagerung — Wanderung der

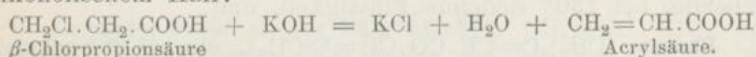
Doppelbindung zur Carboxylgruppe hin — statt. Durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat lassen sich an der Doppelbindung zwei Hydroxyle anlagern; so liefert die Oelsäure dabei Dioxystearinsäure.

Säuren der Oelsäurereihe finden sich in der Natur, namentlich als Glyceride in den Fetten. Synthetisch kann man sie folgendermassen erhalten:

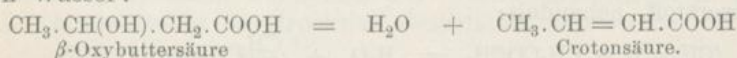
1. Durch Oxydation der ungesättigten Alkohole oder Aldehyde:



2. Aus den Monohalogenfettsäuren durch Erwärmen mit alkoholischem Kali:



3. Aus den Säuren der Milchsäurereihe durch Abspaltung von Wasser:



4. Durch Verseifung der Cyanide ungesättigter Alkoholradikale:



Die Bildung des Crotonsäurenitrils aus Allyljodid erfolgt unter Umlagerung.

#### Säuren der Oelsäurereihe, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ .

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Acrylsäure . . . .	$\text{CH}_2=\text{CH}.\text{COOH}$ . . . .	10°	141°
α-Crotonsäure . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$ . . . .	72°	180°
Isocrotonsäure . . . .	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \end{array}$ . . . .	15°	75° (23 mm)
Methacrylsäure . . . .	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ . . . .	16°	160,5°
Angelicasäure . . . .	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \end{array}$ . . . .	45°	185°
Tiglinsäure . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$ . . . .	64,5°	198°



		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Brenzterebinsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	207°
Teracrylsäure	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	—	218°
Undecylensäure	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	24,5°	165° (15 mm)
Hypogaeasäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	33°	236° (15 mm)
Oelsäure	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	14°	223° (10 mm)
Elaïdinsäure	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	51°	225° (10 mm)
Isoölsäure	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	44-45°	—
Erucasäure	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	33-34°	254,5° (10 mm)
Brassidinsäure	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	66°	256° (10 mm)

Die Säuren der Oelsäurereihe sind stärkere Säuren, als die entsprechenden gesättigten Säuren, denn die Affinitätskonstante K beträgt z. B. für Propionsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  0,00134, für Acrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ , 0,0056, für Buttersäure  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  0,00149, für Crotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ , 0,00204.

**Acrylsäure, Propensäure,  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{COOH}$ ,** entsteht durch Oxydation von Allylalkohol oder Acrolein, sowie durch Erhitzen von  $\beta$ -Chlorpropionsäure mit alkoholischem Kali. Sie ist eine der Essigsäure ähnlich riechende, mit Wasser mischbare Säure, die bei 10° schmilzt und bei 141° siedet. Bei längerer Aufbewahrung geht sie in ein festes Polymeres über.

**Crotonsäuren,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ,** sind in drei Isomeren bekannt:

1. **Crotonsäure,  $\alpha$ -Crotonsäure, gewöhnliche Crotonsäure,**

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ , schmilzt bei 72° und siedet bei 180°. Sie entsteht beispielsweise durch Oxydation des Crotonaldehyds und durch Destillation von  $\beta$ -Oxybuttersäure.

2. **Isocrotonsäure,  $\beta$ -Crotonsäure,**  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ , schmilzt bei 15° und siedet unter 23 mm bei 75°. Sie entsteht aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure mit Natriumamalgam. Crotonsäure und Isocrotonsäure stehen zu einander in demselben Isomerieverhältnis wie Fumarsäure und Maleinsäure (S. 275).

3. **Methacrylsäure,  $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$ ,** bildet leicht in Wasser lösliche, bei 16° schmelzende und bei 160,5° siedende Prismen. Sie kommt im Römischen Chamillenöl vor.

**Angelicasäure,  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ,** schmilzt bei 45° und siedet bei 185°. Sie findet sich im Röm. Chamillenöl als Ester, ferner in der Angelica- und Sumbulwurzel. Die damit stereoisomere

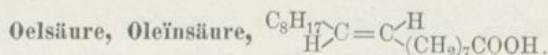
**Methylcrotonsäure, Tiglinsäure,**  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} = \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , die bei  $64,5^\circ$  schmilzt und bei  $198^\circ$  siedet, findet sich als Glycerid im Crotonöl und entsteht aus der Angelicasäure durch Umlagerung bei längerem Kochen.

**Brenzterebinsäure,**  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , entsteht bei der Destillation der Terebinsäure.

**Teracrylsäure,**  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , siedet bei  $218^\circ$ , entsteht bei der trockenen Destillation der Terpenylsäure.

**Undecylensäure,**  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$ , entsteht neben Oenanthol bei der Destillation von Ricinusölsäure im luftverdünnten Raum. Sie schmilzt bei  $24,5^\circ$  und siedet bei  $165^\circ$  unter 15 mm Druck.

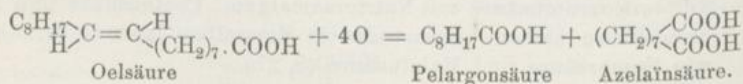
**Hypogaeasäure,**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , schmilzt bei  $33^\circ$  und siedet unter 15 mm bei  $236^\circ$ . Sie soll als Glycerid im Arachisöl vorkommen und entsteht aus Stearolsäure durch die Kalischmelze.



Oelsäure findet sich als Triolein und in Form gemischter Glyceride in vielen Fetten, besonders in fetten Oelen, wie Mandelöl, Olivenöl, Lebertran. Es ist eine farblose, geruchlose, bei  $14^\circ$  schmelzende und unter 10 mm Druck bei  $223^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Zur Reindarstellung verseift man Mandelöl mit Bleioxyd und Wasser und extrahiert das Bleipflaster mit Aether, der das Bleioleat löst, die Bleisalze der gesättigten Fettsäuren aber ungelöst lässt. Die ätherische Lösung wird mit Salzsäure versetzt, das Chlorblei abfiltriert, der Aether abdestilliert und die rückbleibende Oelsäure in das Baryumsalz verwandelt. Dieses wird aus Alkohol umkrystallisiert und mit Weinsäure zerlegt. Schliesslich wird die Säure unter stark vermindertem Druck fraktioniert.

Die Konstitution der Oelsäure folgt daraus, dass sie von Kaliumpermanganat zu Pelargonsäure und Azelaïnsäure oxydiert wird:

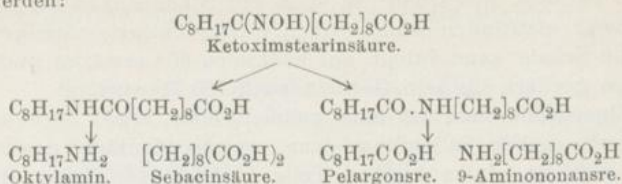


Mit Brom verbindet sich die Oelsäure zu der flüssigen Dibromstearinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_2$ , aus welcher alkoholisches Kali Monobromölsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BrO}_2$ , und weiter Stearolsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , erzeugt.

Die Stearolsäure nimmt unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure Wasser auf und geht in Ketostearinsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$ , über, deren Oxim, die Ketoximstearinsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}(\text{NOH})(\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$ , durch konzentrierte Schwefelsäure die Beckmannsche Umlagerung erleidet und zwei



Säureamide liefert, welche durch rauchende Salzsäure folgendermassen gespalten werden:



Dadurch wird die oben gegebene Konstitution der Oelsäure bestätigt. Auf demselben Wege ist die Konstitution der Hypogaeasäure und der Eruca-säure festgestellt.

Salpetrige Säure führt die Oelsäure in die stereochemisch isomere *Elaidinsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{-(CH}_2)_7\text{COOH}$ , über, welche bei  $51^\circ$  schmilzt und unter 10 mm Druck bei  $225^\circ$  siedet. Analog liefert bei der *Elaidinprobe* der fetten Oele das Triolein festes Trielaidin.

*Isoölsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , entsteht aus Jodstearinsäure durch alkoholisches Kali. Sie schmilzt bei  $44-45^\circ$ .

*Acidum oleïnicum*, *Oelsäure*, ist eine farblose oder kaum gelblich gefärbte, nahezu geruch- und geschmacklose, öartige Flüssigkeit, welche unter  $15^\circ$  dickflüssig wird, bei  $4^\circ$  zu einer Krystallmasse erstarrt und beim Erhitzen sich zersetzt. In Wasser unlöslich, löst sie sich in Weingeist, Aether, Chloroform, fetten und ätherischen Oelen. Ihr spez. Gewicht beträgt 0,89—0,91. Bei Luftzutritt nimmt die Oelsäure sehr bald dunkle Farbe, ranzigen Geruch und saure Reaktion an (in reinem Zustande rötet sie blaues Lakmuspapier nicht).

Oelsäure soll nicht stark ranzig riechen, mit ihrer gleichen Raummenge Weingeist eine klar bleibende Mischung, sowie mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung erwärmt, eine klare Flüssigkeit liefern, welche, mit Essigsäure neutralisiert, auf Zusatz von Bleiacetatlösung einen weissen Niederschlag gibt, der sich nach dem Auswaschen mit heissem Wasser beinahe vollständig in Aether löst (Stearinsäure u. s. w.). 1 gr Oelsäure, bei Luftzutritt erhitzt, darf einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

*Rohe Oelsäure*, *Stearinöl*, *Oleïn*, ist das bei der Stearinfabrikation in grossen Mengen abfallende Nebenprodukt. Es dient als Putzöl und zur Darstellung des Heftpflasters.

*Eunatrol*, *Natrium oleïnicum*, *Natriumoleat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ , ist ein weisses, in Wasser lösliches, nicht ranziges Pulver.

*Hydrargyrum oleïnicum*, *Quecksilberoleat*. 25 T. gelbes Quecksilberoxyd werden in einer Porzellanschale mit 25 T. Weingeist angerührt.

Dann werden 75 T. Oelsäure hinzugefügt. Die Mischung wird gerührt, bis sie so dick geworden ist, dass ein Niedersinken schwerer Teile nicht mehr stattfinden kann. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wird die Schale samt Inhalt auf höchstens 60° erwärmt und letzterer so lange gerührt, bis sein Gewicht noch 100 T. beträgt.

Quecksilberoleat ist eine gelblichweisse, etwas durchscheinende Masse von zäher Salbenkonsistenz, welche deutlich nach Oelsäure riecht, sich zu einem kleinen Teile in Weingeist, wenig in Aether, leichter in Benzin, vollständig in fetten Oelen löst.

Mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, färbt sie sich tief-schwarz.

Wird 1 gr Quecksilberoleat, mit 10 gr zerstoßenem Glas gemischt, in einem Kölbchen mit 20 gr verdünntem Weingeist eine Stunde lang unter öfterem Umschütteln bei 35–40° stehen gelassen, so dürfen 10 gr des Filtrates beim raschen Verdampfen auf dem Wasserbade nicht mehr als 0,06 gr Rückstand hinterlassen.

Wird 1 gr Quecksilberoleat mit 5 gr Salpetersäure einige Minuten gekocht und die Mischung mit 5 gr Wasser versetzt, so darf das kalte Filtrat durch seine dreifache Raummenge verdünnter Schwefelsäure nicht getrübt werden.

**Erucasäure**,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C} = \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{matrix} \text{C}_{11}\text{H}_{22} \cdot \text{COOH}$ , **Brassinsäure**, findet sich als Glycerid im Rüböl, im fetten Oel der Senfsamen, der Traubenkerne und der Kapuzinerkresse, sie schmilzt bei 33–34° und siedet unter 10 mm Druck bei 254,5°. Durch salpetrige Säure wird sie in die stereoisomere **Brassidinsäure**,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C} = \begin{matrix} \text{C}_{11}\text{H}_{22} \\ \text{H} \end{matrix} \cdot \text{COOH}$ , die bei 66° schmilzt und unter 10 mm Druck bei 256° siedet, übergeführt.

**Ricinusölsäure**, **Ricinolsäure**, ist eine Oxyölsäure,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ ; sie ist optisch aktiv ( $\alpha_D = +6,67^\circ$ ), liefert ein ätherlösliches Bleisalz und findet sich als ebenfalls aktives ( $\alpha_D = +3^\circ$ ) Glycerid im Ricinusöl. Bei der trockenen Destillation liefert sie Oenanthol und Undecylensäure, bei der Kalischmelze wird sie in Sebacinsäure und sekundären Oktylalkohol gespalten, mit salpetriger Säure liefert sie die isomere, bei 53° schmelzende *Ricinelaidinsäure*.

Die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$ , welche vier Wasserstoffatome weniger enthalten, als die entsprechenden gesättigten Verbindungen, besitzen entweder ein Paar Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung, leiten sich also von dem Acetylen ab und heissen Säuren der *Propiol-säurereihe*, oder sie enthalten zwei Paare doppelt gebundener

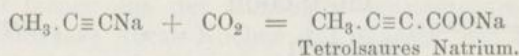


Kohlenstoffatome, leiten sich also von den Diolefinen ab und heißen Säuren der *Sorbinsäurereihe*. Jene bilden, wie die Acetylene, explosibele Silberverbindungen, diese nicht.

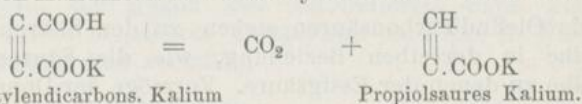
**Säuren der Propiolsäurereihe,  $C_nH_{2n-4}O_2$ .**

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Propiolsäure,	$CH \equiv C \cdot COOH$ . . .	+ 6°	144° unter Zersetzung.
Tetrolsäure,	$CH_3C \equiv C \cdot COOH$ . . .	76°	203°
Undecolsäure,	$CH_3C \equiv C \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	59°	—
Palmitolsäure,	$C_{16}H_{18}O_2$ . . . . .	42°	—
Stearolsäure,	$C_{17}H_{17}C \equiv C(CH_2)_7COOH$	48°	—
Behenolsäure,	$C_{18}H_{17}C \equiv C(CH_2)_{11}COOH$	57,5°	—

Die Säuren der Propiolsäurereihe entstehen, analog den Säuren der Oelsäurereihe, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Dihalogensubstitutionsprodukte der gesättigten Fettsäuren oder auf die Monohalogensubstitutionsprodukte der Säuren der Oelsäurereihe. Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindungen der Monoalkylacetylene:



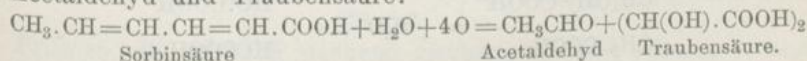
**Propiolsäure, Propinsäure, Propargylsäure,  $CH \equiv C \cdot COOH$ ,** eine farblose, wie Eisessig riechende Flüssigkeit, entsteht durch Kochen des primären Kaliumsalzes der Acetylendicarbonsäure mit Wasser:



**Tetrolsäure** entsteht aus Natriummethylacetylen und Kohlen- säure und aus  $\beta$ -Chlorcrotonsäure mit KOH. **Undecolsäure** ist aus dem Dibromid der Undecylensäure, **Palmitolsäure** aus dem Dibromid der Hypogaeasäure, **Stearolsäure** aus dem Dibromid der Oelsäure und **Elaidinsäure**, **Behenolsäure** aus dem Dibromid der Eruca- säure und **Brassidinsäure** dargestellt worden.

**Säuren der Sorbinsäurereihe,  $C_nH_{2n-4}O_2$ .**

**Sorbinsäure,  $CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot COOH$ ,** entsteht aus dem neben Aepfelsäure im Saft unreifer Vogelbeeren vor- kommenden Sorbinöl, dem Lakton  $C_6H_8O_2$ , durch Behandeln mit Natronlauge. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert sie Acetaldehyd und Traubensäure:



**Linolsäure**,  $C_{18}H_{32}O_2$ , findet sich als Glycerid im Leinöl und anderen trocknenden Oelen. Noch um zwei Wasserstoffatome ärmer sind die *Linolensäure* und *Isolinolensäure*,  $C_{18}H_{30}O_2$ .

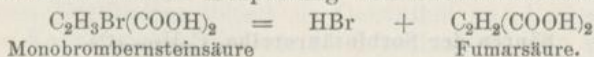
**Olefindicarbonsäuren,  $C_nH_{2n-4}O_4$ .**

Fumarsäure,	$\begin{array}{c} \text{HC.COOH} \\ \parallel \\ (\text{COOH}).\text{CH} \end{array}$	, sublimiert bei 200°.
Maleinsäure,	$\begin{array}{c} \text{HC.COOH} \\ \parallel \\ \text{HC.COOH} \end{array}$	, schmilzt " 130°.
Itaconsäure,	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C.COOH} \\   \\ \text{CH}_2.\text{COOH} \end{array}$	, " " 161°.
Citraconsäure,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{C.COOH} \\ \parallel \\ \text{HC.COOH} \end{array}$	, " " 91°.
Mesaconsäure,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{C.COOH} \\ \parallel \\ (\text{COOH})\text{CH} \end{array}$	, " " 202°.
Glutaconsäure,	$\begin{array}{c} \text{HC.COOH} \\ \parallel \\ \text{HC.CH}_2.\text{COOH} \end{array}$	, " " 132°.

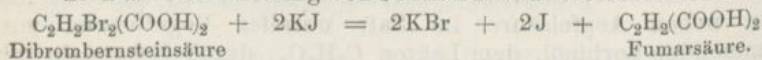
Die Olefindicarbonsäuren stehen zu den Säuren der Oxalsäurereihe in derselben Beziehung, wie die Säuren der Oelsäurereihe zu denen der Essigsäure. Vermöge der Doppelbindung, welche sie enthalten, vermögen sie Wasserstoff, Halogene, Halogenwasserstoff, die Elemente des Wassers und des Wasserstoff-superoxyds additiv aufzunehmen, sie verhalten sich also in dieser Hinsicht wie die ungesättigten Monocarbonsäuren.

Die Olefindicarbonsäuren entstehen:

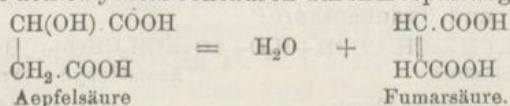
1. Aus den Monobromsubstitutionsprodukten der gesättigten Dicarbonsäuren durch Abspaltung von Bromwasserstoff:



2. Durch Einwirkung von Jodkalium auf die Dibromderivate:



3. Aus den Oxydicarbonsäuren durch Abspaltung von Wasser:

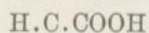




Die Affinitätskonstante ist bei den zweibasischen ungesättigten Säuren, ebenso wie bei den einbasischen, grösser als bei den gesättigten:

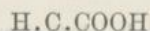
Bernsteinsäure . . . . .	K = 0,00655
Fumarsäure . . . . .	0,093
Maleinsäure . . . . .	1,17.

Der Eintritt einer dreifachen Bindung erhöht die Affinitätskonstante weiter, Acetylendicarbonsäure,  $\begin{array}{c} \text{C.COOH} \\ || \\ \text{C.COOH} \end{array}$ , ist eine fast so starke Säure, wie die Schwefelsäure.



Fumarsäure,  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ || \\ \text{C.H} \end{array}$ , **trans-Butendisäure**, findet sich in vielen Pflanzen, z. B. *Fumaria officinalis*, *Cetraria islandica*, in den *Trüffeln* u. s. w. Sie entsteht aus der Aepfelsäure (neben wenig Wasser und Maleinsäureanhydrid), wenn man dieselbe längere Zeit auf 140—150° erhitzt, oder wenn man dieselbe 24 Stunden mit 20 Mol. Natronhydrat in 20%iger Lösung kocht. Sie entsteht ferner aus der Monochlorbernsteinsäure und Monobrombernsteinsäure durch Kochen mit Wasser, aus der Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure durch Einwirkung von Jodkalium, sowie aus der Maleinsäure durch Umlagerung.

Fumarsäure bildet weisse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die gegen 200° sublimieren, ohne vorher zu schmelzen und bei höherer Temperatur teilweise in Wasser und Maleinsäureanhydrid zerfallen.



Maleinsäure,  $\begin{array}{c} \text{H.C.COOH} \\ || \\ \text{H.C.COOH} \end{array}$ , **cis-Butendisäure**, findet sich nicht

in der Natur. Sie ist stereoisomer mit der Fumarsäure und krystallisiert in grossen, in kaltem Wasser leicht löslichen Prismen oder Tafeln, die bei 130° schmelzen, bei 160° unter Spaltung in Wasser und Maleinsäureanhydrid sieden.

Wird Aepfelsäure rasch und energisch auf eine höhere Temperatur erhitzt, als bei der Darstellung der Fumarsäure, so destilliert Wasser und Maleinsäureanhydrid über, das durch Wasseraufnahme leicht in Maleinsäure zurückverwandelt werden kann, während Fumarsäure als Rückstand verbleibt.

Maleinsäureanhydrid,  $\begin{array}{c} \text{CH.CO} \\ || \\ \text{CH.CO} \end{array} \text{O}$ , krystallisiert in Nadeln oder

Prismen, die schwach stechend riechen, bei 53° schmelzen und bei 202° sieden.

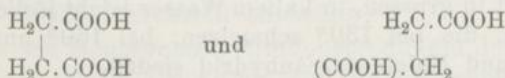
Fumarsäure und Maleinsäure lassen sich leicht ineinander überführen. Fumarsäure liefert beim Erhitzen für sich oder mit Phosphoroxychlorid Maleinsäureanhydrid.

Maleinsäure geht beim Erhitzen für sich im geschlossenen Rohr auf 200°, bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluss von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und anderen Säuren in Fumarsäure über. Löst man 2 gr Maleinsäure in 5 cc Wasser, fügt ein wenig Bromwasser zu und setzt die Lösung dem direkten Sonnenlicht aus, so krystallisiert innerhalb weniger Minuten Fumarsäure heraus. Eine bündige Erklärung dieser Umwandlungsreaktion ist nicht bekannt.

Bei der Elektrolyse ihrer Alkalisalze liefern Malein- und Fumarsäure Acetylen. Mit naszierendem Wasserstoff liefern beide Bernsteinsäure, durch Wasseraufnahme gehen sie in inaktive Aepfelsäure über. Sie unterscheiden sich voneinander in ihrem Verhalten gegen Brom und gegen Permanganat. Mit Brom liefert Fumarsäure *Dibrombernsteinsäure*, Maleinsäure *Isodibrombernsteinsäure*, bei der Oxydation mit Permanganat entsteht aus Fumarsäure *Traubensäure*, aus Maleinsäure *Mesoweinsäure*.

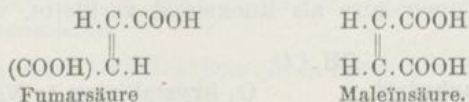
Fumarsäure und Maleinsäure besitzen, trotz gleicher empirischer Formel, gleicher Struktur und gleicher Molekulargrösse, verschiedene Verbrennungswärmen, sie haben also einen verschiedenen Energieinhalt in ihrem Molekül. Für diesen Fall der Isomerie schlug *Klinger* den Namen *Alloergatie* vor. Im übrigen lassen sich die Reaktionen der Fumarsäure und Maleinsäure durch die Annahme erklären, dass die beiden Säuren stereoisomer sind.

Wenn zwei Kohlenstoffatome mit einfacher Bindung aneinander geheftet sind, so wird man annehmen können, dass sie um diese *Affinitätsaxe* frei drehen können, wir werden also z. B. die Existenz zweier Bernsteinsäuren:



nicht zu erwarten haben.

Sind aber die beiden Kohlenstoffatome mit zwei Valenzen aneinander gebunden, so wird die freie Drehbarkeit aufgehoben und es entsteht die *Isomerie durch Doppelbindung*:

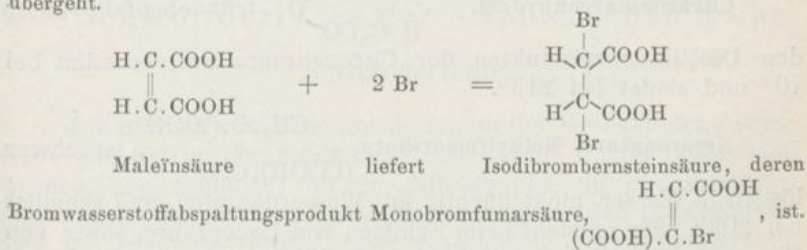
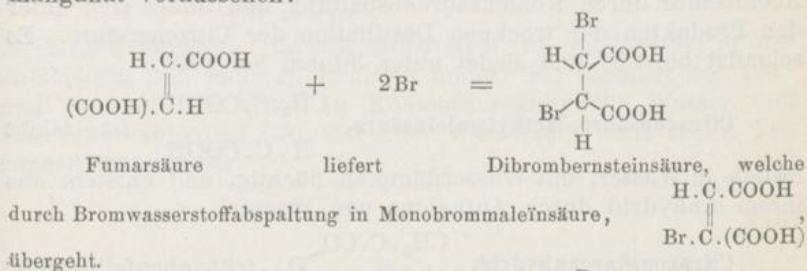


Es liegt auf der Hand, dass zwei derartig konstituierte Säuren bei der Kohlensäureabspaltung Acetylen, bei der Wasser-

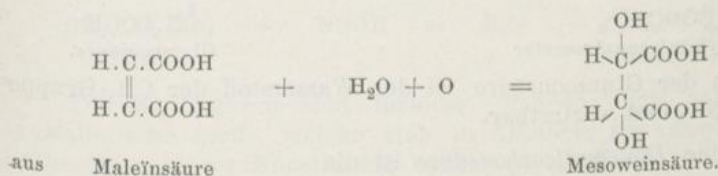
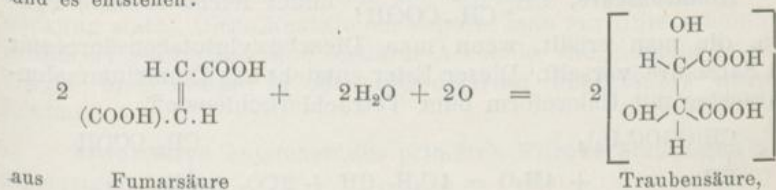


stoffanlagerung dieselbe Bernsteinsäure, bei der Wasseranlagerung dieselbe Aepfelsäure liefern müssen, und zwar dass hier die inaktive Aepfelsäure entstehen muss, weil die Bildungsbedingungen für d- und l-Aepfelsäure gleich sind.

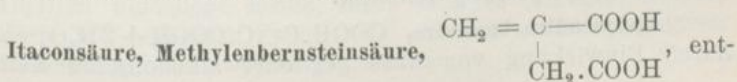
Die Formulierung lässt aber auch die Unterschiede der Fumar- und Maleinsäure im Verhalten gegen Brom und Permanganat voraussehen:



In analoger Weise werden bei der Permanganatreaktion 2OH addiert und es entstehen:



An Atommodellen sind die Verhältnisse leicht zu demonstrieren.



steht aus ihrem Anhydrid durch Aufnahme von Wasser oder aus dem Citraconsäureanhydrid beim Erhitzen mit Wasser auf  $150^{\circ}$ , das dabei zuerst eine Umlagerung in Itaconsäureanhydrid erleidet.

Itaconsäureanhydrid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CO} \\ | \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \quad \quad \text{O} \end{array}$ , entsteht aus der

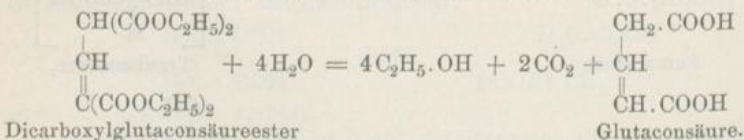
Aconitsäure durch Kohlensäureabspaltung und findet sich unter den Produkten der trocknen Destillation der Citronensäure. Es schmilzt bei  $68^{\circ}$  und siedet unter 30 mm bei  $140^{\circ}$ .

Citraconsäure, Methylmaleinsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ || \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \end{array}$ , ist leicht löslich in Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig, und entsteht aus ihrem Anhydrid durch Aufnahme von Wasser.

Citraconsäureanhydrid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \\ || \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \quad \quad \text{O} \end{array}$ , tritt ebenfalls unter den Destillationsprodukten der Citronensäure auf, schmilzt bei  $70^{\circ}$  und siedet bei  $213^{\circ}$ .

Mesaconsäure, Methylfumarsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \quad \quad \quad || \\ (\text{COOH}) \cdot \text{C} \cdot \text{H} \end{array}$ , ist schwer löslich in Wasser, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, und schmilzt bei  $202^{\circ}$ . Sie entsteht beim Erhitzen von Itaconsäure, sowie von Citraconsäure mit wenig Wasser auf  $200^{\circ}$ .

Glutaconsäure,  $\text{CH} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{---} \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$ , bildet leicht lösliche Prismen, die man erhält, wenn man Dicarboxylglutaconsäureester mit Salzsäure verseift. Dieser Ester entsteht aus Dinatriummalonsäureester mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.



In der Glutaconsäure ist der Wasserstoff der  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch Natrium vertretbar.

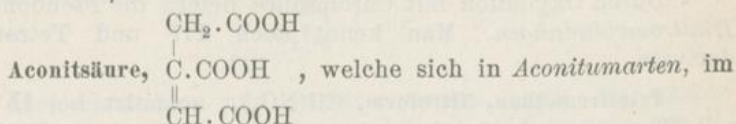
Eine *Diölefindicarbonsäure* ist die **Muconsäure**,  $\text{COOH} \cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , welche bei  $292^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

**Acetylendicarbonsäure**,  $\text{COOH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ , entsteht durch Einwirkung von wässriger oder alkoholischer Kalilauge



auf Dibrombernsteinsäure oder Isodibrombernsteinsäure. Ueber ihre Umwandlung in Propiolsäure siehe S. 273.

Eine *Olefintricarbonsäure* ist die



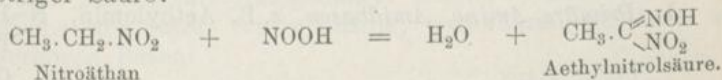
*Equisetum fluviatile*, *Achillea millefolium*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe und anderen Pflanzen findet. Sie schmilzt bei 191° und zersetzt sich dabei in Kohlensäureanhydrid, Wasser und Itaconsäureanhydrid. Naszierender Wasserstoff führt sie in Tri-carballylsäure über.

## O. Stickstoffderivate der aliphatischen Reihe.

### 1. Nitroderivate.

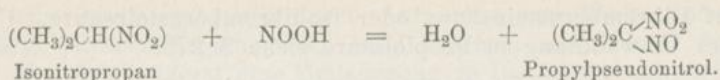
Die Bildung von Mononitroderivaten der Grenzkohlenwasserstoffe aus Jodalkyl und Silbernitrit ist bereits S. 233 besprochen worden. Je nachdem, ob die Nitrogruppe an ein primäres, sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, verhalten sich die Mononitroverbindungen verschieden gegen naszierende salpetrige Säure. Die primären liefern damit *Nitrolsäuren*, die sekundären *Pseudonitrole*, auf die tertiären findet keine Einwirkung statt. Diese Reaktionen benutzt man zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole, die ja leicht in Jodalkyle und weiter in Mononitroderivate übergeführt werden können.

**Nitrolsäuren** entstehen aus primären Nitroverbindungen und salpetriger Säure:



Die Nitrolsäuren sind farblose oder schwach gelbliche, krystallinische Stoffe, welche sich in Alkalien mit *dunkelroter* Farbe lösen. Ihrer Konstitution nach sind sie Nitrooxime.

**Pseudonitrole**, stechend riechende, krystallinische, in Wasser und Alkalien unlösliche Stoffe, lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform mit *tiefblauer* Farbe und entstehen aus sekundären Nitroverbindungen mit salpetriger Säure:



Durch Oxydation mit Chromsäure liefern die Pseudonitrole *Dinitroverbindungen*. Man kennt auch Tri- und Tetranitroderivate.

**Trinitromethan, Nitroform**,  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ , schmilzt bei  $15^\circ$ , ist mit Wasserdampf flüchtig und explodiert heftig beim Erhitzen. Es ist eine starke Säure und wird durch Erwärmen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in **Tetranitromethan**,  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ , übergeführt, das bei  $13^\circ$  schmilzt und bei  $126^\circ$  ohne zu explodieren siedet.

Ueber Chlorpikrin,  $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$ , siehe S. 238.

## 2. Aminbasen.

Die Aminbasen leiten sich von dem Ammoniak ab, indem darin Wasserstoff durch Alkoholradikale ersetzt wird. Je nachdem, ob es sich um Abkömmlinge von einem, zwei oder drei Molekülen Ammoniak handelt, spricht man von *Monaminen*, *Diaminen* oder *Triaminen*:

Monamin:	Diamin:	Triamin:
$\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$
Methylamin	Aethylendiamin	Triaminopropan.

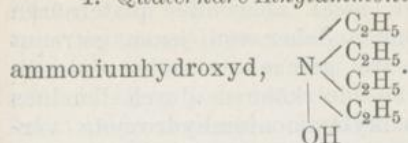
Nach der Anzahl der im Ammoniakmolekül durch Alkyl vertretenen Wasserstoffatome unterscheidet man:

1. *Primäre Amine, Amidbasen*, z. B. Aethylamin,  $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ,
2. *Sekundäre Amine, Imidbasen*, z. B. Diäthylamin,  $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ,
3. *Tertiäre Amine, Nitrilbasen*, z. B. Triäthylamin,  $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ .

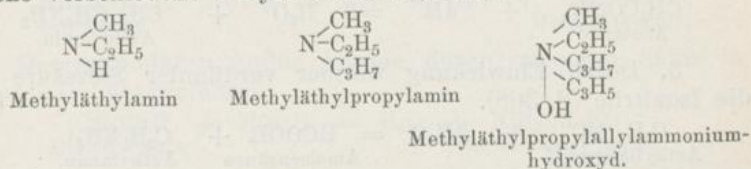
In analoger Weise, wie die Aminbasen vom Ammoniak, leiten sich von dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ab



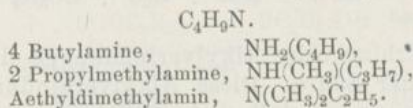
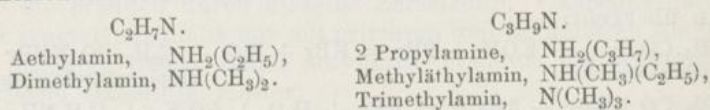
## 4. Quaternäre Alkylammoniumverbindungen, z. B. Tetraäthyl-



Die sekundären und tertiären Amine, sowie die quaternären Alkylammoniumverbindungen können *einfache* sein, wie die obigen Beispiele, welche je gleiche Alkyle enthalten, oder *gemischte*, welche verschiedene Alkyle enthalten, z. B.:

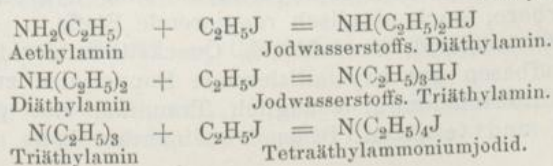
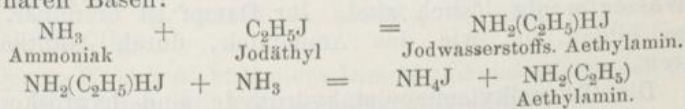


Bei den Aminverbindungen kommen zahlreiche Isomerien vor, die teils Metamerien, teils Stellungsisomerien, teils Kernisomerien sind. So kennt man von der Formel:



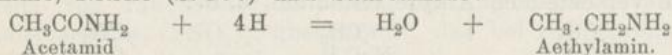
Aminbasen entstehen:

1. Durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Ammoniak. Das zuerst entstehende Alkylammoniumsalz wird durch überschüssiges Ammoniak zerlegt, unter Bildung von Alkylamin, das von neuem mit Halogenalkyl reagiert. Man erhält also Gemische der Salze von primären, sekundären, tertiären und quaternären Basen:

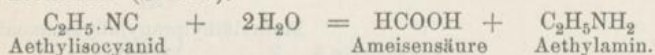


Durch Kalilauge werden die Salze der primären, sekundären und tertiären Aminbasen zerlegt, *nicht* aber die quaternären Alkylammoniumjodide. Diese können daher von jenen getrennt werden, indem die mit Kalilauge frei gemachten Amine abdestilliert werden. Die quaternären Jodide können durch feuchtes Silberoxyd in die freien Tetraalkylammoniumhydroxyde verwandelt werden. Ueber die Trennung der Aminbasen voneinander siehe unten.

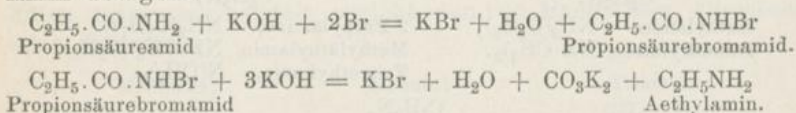
2. Durch Reduktion der Nitroethane (S. 233), der Aldoxime, Ketoxime, Nitrile (S. 307) und Säureamide:



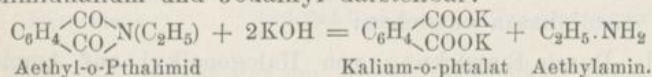
3. Durch Einwirkung warmer verdünnter Salzsäure auf die Isonitrile (S. 308).



4. Durch Behandlung der Säureamide mit Brom in alkalischer Lösung. Es entsteht zunächst das Bromamid der Fettsäure, welches dann in das um ein Kohlenstoffatom ärmere Amin übergeht:



5. Durch Erhitzen der Alkylverbindungen des o-Phtalimids mit Kalilauge oder Säure. Diese Alkylverbindungen sind aus o-Phtalimidkalium und Jodalkyl darstellbar:



Die Aminbasen sind dem Ammoniak sehr ähnlich, aber stärkere Basen. Die niederen Glieder sind farblose, stark alkalisch reagierende, in Wasser leicht lösliche, ammoniakalisch riechende Gase, die höheren sind Flüssigkeiten, die zum Teil in Wasser wenig löslich sind. Ihr Dampf ist brennbar. Ihre Salze bilden sie, wie das Ammoniak, durch Addition der Säuren.

Die Tetraalkylammoniumhydroxyde sind hygroskopische, krystallisierbare, stark alkalisch reagierende Stoffe.

Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid pflegen die Stickstoffbasen gut krystallisierende Doppelsalze zu bilden.

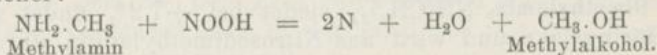
Zur Unterscheidung, bezüglich Trennung der primären, sekundären und tertiären Basen voneinander kann man ihr



Verhalten gegen Jodalkyl, salpetrige Säure und Oxalsäure-diäthylester benutzen.

Primäre Alkylamine addieren Jodalkyl unter Bildung jodwasserstoffsaurer Salze von sekundären Basen, sekundäre Alkylamine liefern jodwasserstoffsaurer Salze tertiärer Basen, tertiäre Alkylamine erzeugen Jodide quaternärer Basen, die gegen Kalilauge beständig sind (S. 282).

In primären Aminbasen wird durch salpetrige Säure die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt, der Stickstoff entweicht als solcher:

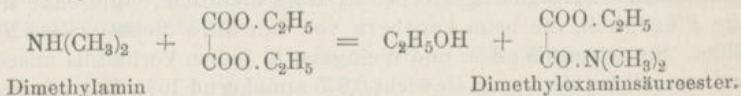
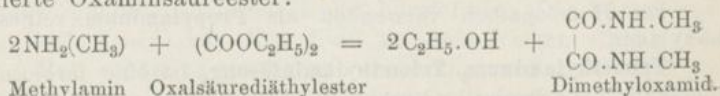


Die sekundären Amine werden durch salpetrige Säure in *Nitrosamine* übergeführt:

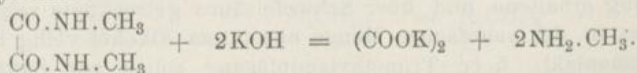


Durch Kochen mit Salzsäure werden die Nitrosamine in salpetrige Säure und sekundäre Amine zurückverwandelt.

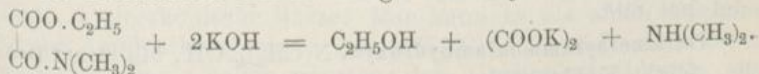
Die tertiären Amine reagieren mit salpetriger Säure nicht oder sie erleiden durch dieselbe Zersetzung. Oxalsäure-diäthylester reagiert ebenfalls nur mit primären und sekundären Aminen. Die primären liefern damit alkylierte Oxamide, die sekundären alkylierte Oxaminsäureester:



Aus dem Reaktionsprodukt lässt sich, nach dem Abdestillieren des tertiären Amins, das Dimethyloxamid mit Wasser ausziehen; bei der Destillation mit Kalilauge liefert es Kaliumoxalat und Methylamin:



Der in Wasser nicht lösliche Dimethyloxaminsäureester gibt bei der Destillation mit Kalilauge Dimethylamin:



**Methylamin**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , findet sich im Steinkohlenteer, im Tieröl, im rohen Holzgeist, in der Heringslake, im Kraut von

*Mercurialis annua* und *perennis*. Daher hat es den Namen Mercurialin erhalten. Es entsteht bei der Reduktion des Cyanwasserstoffs und tritt bei der Spaltung des Coffeins, Kreatins und Morphins auf. Es ist ein farbloses, bei  $-6^{\circ}$  siedendes Gas, das löslichste aller Gase: 1 Volum Wasser von  $12^{\circ}$  löst 1150 Volumina Methylamin. Man stellt es aus Acetbromamid durch Erwärmen mit Kalilauge dar.

**Aethylamin**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $18^{\circ}$ , **Propylamin**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ , bei  $49^{\circ}$ .

**Dimethylamin**,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ , siedet bei  $+7,2^{\circ}$ , findet sich in der Häringslake und wird aus Nitrosodimethylanilin durch Erwärmen mit Kalilauge dargestellt.

**Diäthylamin**,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , siedet bei  $56^{\circ}$ .

**Trimethylamin**,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , siedet bei  $3,5^{\circ}$  und ist in Wasser leicht löslich. Es findet sich in der Häringslake, im Harn, im Kraut von *Chenopodium vulvaria*, im Steinkohlenteer und im Tieröl und entsteht leicht aus Cholin oder Betaïn enthaltenden Stoffen, wie Mutterkorn, Rübenzuckermelasse, Fliegenpilze. In reinem Zustande erhält man es leicht durch trockene Destillation von Tetramethylammoniumhydroxyd. Das salzsaure Salz wird durch Erhitzen von Chlorammonium mit Formalinlösung auf  $110-120^{\circ}$  im Autoklaven erhalten.

Die Homöopathen verwenden als **Propylaminum** reines Trimethylamin.

**Trimethylaminum, Trimethylaminlösung**, ist eine farblose, ammoniakalisch-häringsartig riechende, stark alkalisch reagierende flüchtige Flüssigkeit, die beim Annähern von Salzsäure dichte weisse Nebel bildet. Sie ist mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnis mischbar und enthält bei dem spez. Gewicht 0,975 annähernd 10% Trimethylamin.

Die Lösung ist mit Kalkwasser auf Kohlensäure, mit Schwefelwasserstoff auf Schwermetalle, mit Ammoniumoxalat auf Kalk, nach dem Uebersättigen mit Essigsäure mit Baryumnitrat auf Sulfat, und mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Chlorid zu prüfen. Das aus der Lösung erhaltene und über Schwefelsäure getrocknete salzsaure Salz muss in der zehnfachen Menge absolutem Alkohol völlig löslich sein (Ammoniak). 5 cc Trimethylaminlösung sollen zur Sättigung 8,2–8,4 cc Normalsalzsäure verbrauchen, entsprechend 9,94–10,18%.

**Triäthylamin**,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , ist in Wasser schwer löslich und siedet bei  $89^{\circ}$ .

**Tetramethylammoniumhydroxyd**,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$ , bildet zerfliessliche, leicht Kohlensäure anziehende Nadeln, es entsteht durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das in farblosen Prismen krystallisierende **Tetramethylammoniumjodid**,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ .

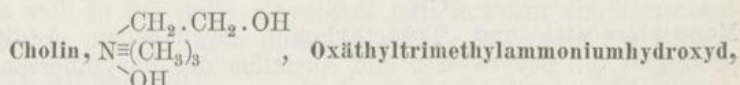


**Tetraäthylammoniumhydroxyd**,  $N(C_2H_5)_4OH$ , gleicht der Methylverbindung und ist als harnsäurelösendes Mittel empfohlen worden.

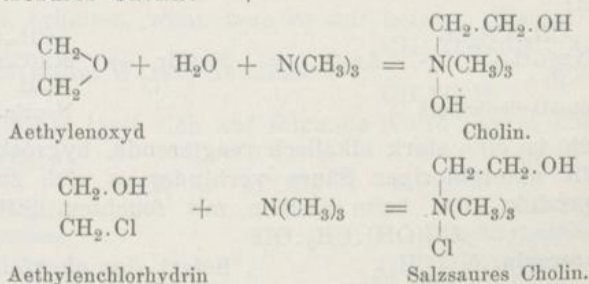
**Allylamin**,  $CH_2=CH.CH_2.NH_2$ , siedet bei  $58^\circ$  und entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Allylsenföl. Man stellt es dar, indem man Senföl mit 20% iger Salzsäure kocht.

**Tetraallylammoniumalaun**,  $(SO_4)_2[N(C_3H_5)_4H]Al + 12H_2O$ , ist als harnsäurelösendes Mittel empfohlen. Beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Allylbromid entsteht Tetraallylammoniumbromid, aus dem die freie Base durch feuchtes Silberoxyd erhalten wird. Diese verwandelt man in das Sulfat und fügt der Lösung die berechnete Menge Aluminiumsulfat zu.

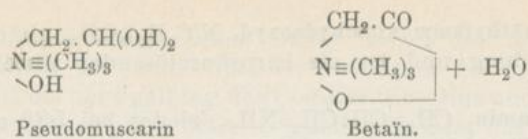
**$\beta$ -Aminoäthylalkohol**, **Amidoäthylalkohol**,  $OH.CH_2.CH_2.NH_2$ , wird durch Erhitzen von Aethylenoxyd mit Ammoniak erhalten.



**Bilineurin**, **Sinkalin**, findet sich in der Galle, als Zersetzungsprodukt der Lecithine im Gehirn, den Nerven, im Eidotter, in vielen Pflanzen, besonders in öreichen Samen. Als *Amanitin* wurde das aus den Fliegenpilzen isolierte Cholin, als *Sinkalin* das als Spaltungsprodukt des im weissen Senf enthaltenen Alkaloids Sinapin erhaltene Cholin bezeichnet. Das Vorkommen in der Galle (*χολίνη*) hat dem Stoff zu dem Namen Cholin verholfen. Man erhält es synthetisch aus Aethylenoxyd, Wasser und Trimethylamin. Das Aethylenchlorhydrin liefert mit Trimethylamin salzsaures Cholin:

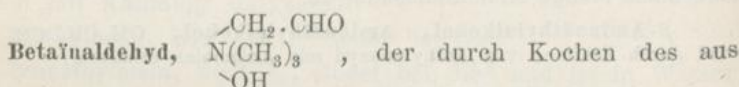


Cholin ist eine farblose, syrupdicke, stark alkalische, nicht giftige, hygroskopische Masse. Man kann es als einen Abkömmling des Amidoäthylalkohols,  $NH_2.CH_2.CH_2OH$ , auffassen. Durch Oxydation des Cholins, besser des Cholinplatinchlorids, mit Salpetersäure entsteht das giftige *Pseudomuscarin* und das nicht giftige *Betaïn*.

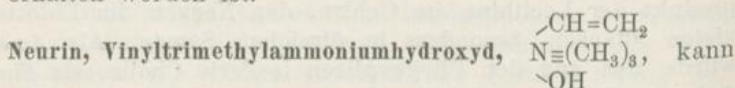


In welcher Beziehung das Pseudomuscarin zu dem Muscarin des Fliegenpilzes steht, ist nicht sicher bekannt. Beide haben dieselbe Zusammensetzung, unterscheiden sich aber in der physiologischen Wirkung. Beide lassen sich zu Cholin reduzieren und zu Betaïn oxydieren.

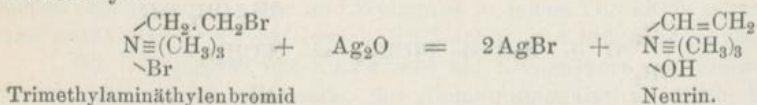
In der Beziehung des Chloralhydrats zum Chloral steht zu dem Pseudomuscarin der



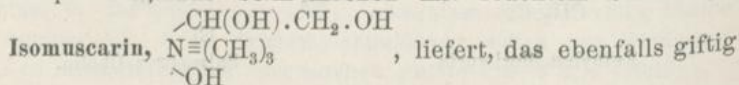
Monochloracetal und Trimethylamin gewonnenen Additionsproduktes mit Barytwasser und Ausfällen des Barytüberschusses mit verdünnter Schwefelsäure in Form seines zerfliesslichen Sulfates erhalten worden ist.



aus dem Cholin durch Wasserabspaltung entstehen und ist *sehr giftig*. Die Abspaltung des Wassers erfolgt z. B. bei der Eiweissfäulnis und unter dem Einfluss von Bakterien. Synthetisch erhält man es aus Trimethylaminäthylenbromid, das aus Trimethylamin und Aethylenbromid leicht entsteht, durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd:



Neurin ist eine stark alkalisch reagierende, hygroskopische Masse. Mit unterchloriger Säure verbindet es sich zu einem Additionsprodukt, das beim Kochen mit feuchtem Silberoxyd



ist. Durch die Bildung von Neurin aus Cholin dürfte ein Teil der als Fleisch- und Wurstvergiftungen bekannt gewordenen Vergiftungen zu erklären sein.

Betaïn, Lycin, Trimethylglycocoll, Oxynurin,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , findet sich in den Runkelrüben, *Beta vulgaris*, in der Rüben-





**Aethylendiamin**,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ , ist eine farblose, bei 123° siedende, ammoniakähnlich riechende Flüssigkeit.

**Sublamin, Quecksilbersulfat-Aethylendiamin**,  $3\text{SO}_4\text{Hg} + 8(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ , bildet weisse Nadeln, die sich in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht lösen, in Alkohol schwer löslich sind.

**Propylendiamin**,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ , siedet bei 119° und ist mittels Weinsäure in optisch-aktive Komponenten gespalten worden.

**Trimethylendiamin**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , siedet bei 135°.

**Tetramethylendiamin, Putrescin**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , entsteht durch Reduktion von Aethylencyanid und bei der Fäulnis des Fleisches. Es schmilzt bei 27°.

**Pentamethylendiamin, Cadaverin**,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$ , durch Reduktion von Trimethylencyanid erhalten, eine farblose, syrupartige, eigentümlich nach Piperidin und Sperma riechende Flüssigkeit, die bei 178—179° siedet und bei der Ammoniakabspaltung *Piperidin* liefert. Isomer mit Pentamethylendiamin ist das bei der Fäulnis von Fleisch und Fischen auftretende *Neuridin*.

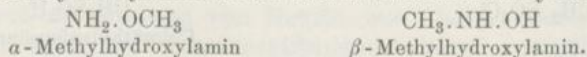
Zu den Diaminen stehen vielleicht auch die sogenannten *Ptomaïne* oder *Leichenalkaloide*, sowie die basischen Bakterienprodukte wie *Mydin*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ , und *Mydotoxin*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ , aus faulem Fleisch, *Mytilotoxin*,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2$ , das Miesmuschelgift, sowie *Typhotoxin*,  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO}_2$ , das durch Typhusbazillen auf Fleisch erzeugt wird, in Beziehung.

**$\beta$ -Aminoäthyläther**,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , entsteht aus dem  $\beta$ -Aminoäthylalkohol, indem man diesen durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° in  $\beta$ -Chloräthylaminchlorhydrat übergeführt und auf dieses Natriumalkoholat einwirken lässt. Es ist eine leicht bewegliche, basische, bei 108° siedende Flüssigkeit.

### 3. Hydroxylamin- und Hydrazinabkömmlinge.

Aehnlich wie vom Ammoniak, lassen sich vom Hydroxylamin und vom Hydrazin durch Ersatz von Wasserstoff durch Alkoholradikale Derivate ableiten.

Vom Hydroxylamin leiten sich zwei Reihen Alkylderivate ab:

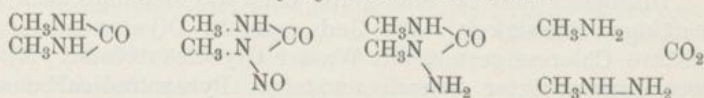


**$\alpha$ -Methylhydroxylamin**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , reduziert Fehlingsche Lösung nicht, aus  $\alpha$ -Benzaloxim durch Methylierung mit Natriumalkoholat und Jodmethyl und Spaltung des Oximesters mit Salzsäure erhalten, bildet ein bei 149° schmelzendes salzsaures Salz.



$\beta$ -Methylhydroxylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ , in gleicher Weise aus  $\beta$ -Benzal-doxim darstellbar, entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion des Nitro-methans, schmilzt bei  $41^\circ$  und siedet unter 16 mm Druck bei  $61^\circ$ .

Monoalkylhydrazine entstehen durch Alkylieren des Hy-drazinhydrats mit Jodalkyl oder alkylschwefelsauren Salzen oder auf folgendem Wege: Monoalkylharnstoffe oder symmetrische Dialkylharnstoffe führt man in ihre Nitrosoverbindungen über, reduziert diese mit Zinkstaub und Essigsäure zu Harnstoff-hydrazinen, die beim Kochen mit Basen oder Säuren in Kohlen-säure, Aminbasen und Alkylhydrazine zerfallen:



Die Monoalkylhydrazine reduzieren Fehlingsche Lösung schon in der Kälte, die Dialkylhydrazide tun dies erst in der Wärme. Diese können symmetrische Dialkylhydrazide sein.

**Methylhydrazin**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , siedet bei  $87^\circ$ .

**Aethylhydrazin**,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die ätherisch und schwach ammoniakalisch riecht und bei  $100^\circ$  siedet.

Es ist stark hygroskopisch und raucht an der Luft.

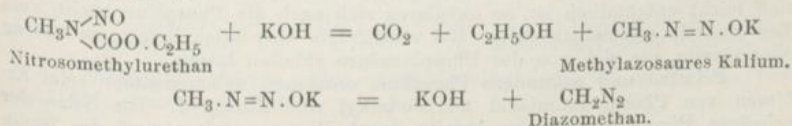
**Diäthylhydrazin**,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ , durch Reduktion von Diäthylnitrosamin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NO}$ , dargestellt, siedet bei  $97^\circ$  und wird von Quecksilberoxyd zu *Tetraäthyltetrazon*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , oxydiert, einem mit Wasserdämpfen flüchtigen, stark basischem, farblosem Oel.

#### 4. Diazoverbindungen.

Die Diazoverbindungen der Fettreihe entstehen dadurch, dass zwei Wasserstoffatome an demselben Kohlenstoffatom durch die zweiwertige Diazogruppe  $-\text{N}=\text{N}-$  ersetzt werden.

**Diazomethan, Azimethylen**,  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N} \end{array}$ , ein gelbes, sehr giftiges,

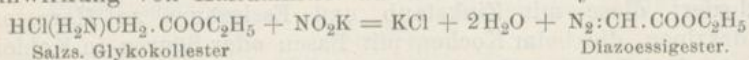
Augen, Haut und Lunge heftig angreifendes, sehr reaktions-fähiges Gas, erhält man durch Zersetzung von Nitrosomethyl-urethan mit Alkalien. Als Zwischenprodukt entsteht methylazo-saures Kalium:



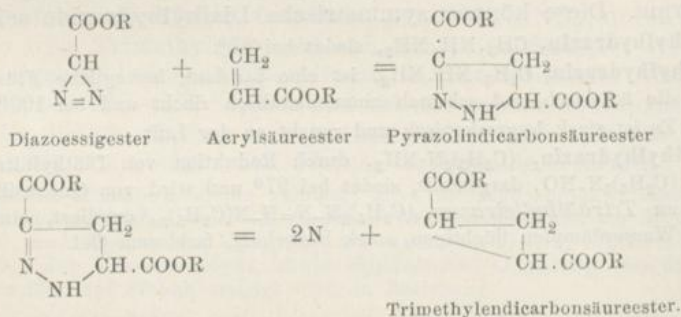
Mit Wasser gibt das Diazomethan Methylalkohol. Jod wandelt es in Methylenjodid um. Anorganische und organische Säuren werden in ihre

Methylester: Salzsäure in Chlormethyl, Blausäure in Acetonitril verwandelt; Phenole in die Anisole, Toluidin in Methyltoluidin übergeführt. Mit Acetylen verbindet sich das Diazomethan zu Pyrazol, mit Fumarsäuremethylester zu Pyrazolindicarbonsäureester.

**Diazoessigsäureäthylester**,  $\begin{matrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5, \end{matrix}$  entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf salzsauren Glykokollester:



Diazoessigester ist eine gelbe bei 143° siedende, sehr reaktionsfähige Flüssigkeit. Mit Jod entsteht Dijodessigester, mit Salzsäure Chloressigester, mit Wasser Glycolsäureester. Mit den Estern ungesättigter Säuren entstehen Pyrazolindicarbonsäureester, die beim Erhitzen Stickstoff abspalten und Trimethylen-dicarbonsäureester bilden:



## P. Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen.

Analog wie von Ammoniak, leiten sich vom Phosphorwasserstoff  $\text{PH}_3$  durch Ersatz von Wasserstoff durch Alkyl die *primären, sekundären* und *tertiären Phosphine* ab, zu denen ferner noch die *quaternären Phosphoniumverbindungen* kommen. Den schwach basischen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs entsprechend, sind die Phosphine schwache Basen, die Phosphoniumbasen sind erheblich stärkere Basen. Wie der Phosphorwasserstoff leicht entzündlich ist, so oxydieren sich auch die Phosphine leicht, zum Teil sind sie selbstentzündlich. Bei vorsichtiger Oxydation liefern sie Säuren oder Oxyde, die sich von der Phosphorsäure ableiten lassen.

Primäre und sekundäre Phosphine entstehen nebeneinander beim Erhitzen von Phosphoniumjodid mit Jodalkyl und Zinkoxyd. Die Salze der primären Phosphine werden bereits durch Wasser zerlegt und die Basen können von den sekundären abdestilliert werden, die man dann durch Kalilauge in Freiheit setzen kann.



Die tertiären Phosphine entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf Phosphorwasserstoff und von Phosphortrichlorid auf Zinkalkyl.

Die Phosphoniumverbindungen erhält man durch Addition von Jodalkyl an tertiäre Phosphine.

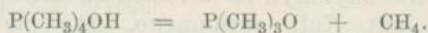
**Methylphosphin**,  $\text{CH}_3\text{.PH}_2$ , ist ein selbstentzündliches, bei  $-14^\circ$  siedendes Gas, das neutral reagiert und einen furchtbaren Geruch besitzt. Rauchende Salpetersäure oxydiert es zu der bei  $105^\circ$  schmelzenden *Methylphosphorsäure*,  $\text{CH}_3\text{PO(OH)}_2$ .

**Dimethylphosphin**,  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ , siedet bei  $25^\circ$ , ist ebenfalls selbstentzündlich und liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure die bei  $76^\circ$  schmelzende *Dimethylphosphorsäure*,  $(\text{CH}_3)_2\text{PO.OH}$ .

**Trimethylphosphin**,  $\text{P(CH}_3)_3$ , siedet bei  $41^\circ$ , raucht an der Luft und oxydiert sich dabei zu *Trimethylphosphinoxyd*,  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ , welches zerfliessliche, bei  $240^\circ$  schmelzende Nadeln bildet.

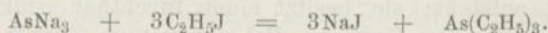
**Triäthylphosphin**,  $\text{P(C}_2\text{H}_5)_3$ , eine farblose, bei  $127^\circ$  siedende Flüssigkeit, dient als Reagenz auf Schwefelkohlenstoff, mit dem es die Verbindung  $\text{P(C}_2\text{H}_5)_3\text{CS}_2$  in morgenroten Prismen bildet.

**Tetramethylphosphoniumhydroxyd**,  $\text{P(CH}_3)_4\text{OH}$ , und **Tetraäthylphosphoniumhydroxyd**,  $\text{P(C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ , sind an der Luft zerfliessliche, stark alkalische, krystallinische Stoffe. Beim Erhitzen werden sie in Trialkylphosphinoxyd und einen Grenzkohlenwasserstoff gespalten.



Auch vom Arsenwasserstoff  $\text{AsH}_3$  leiten sich *primäre, sekundäre und tertiäre Arsine*, sowie *quaternäre Arsoniumverbindungen* ab.

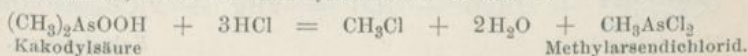
Primäre und sekundäre Arsine entstehen durch Reduktion der Methylarsonsäure bezüglich des Kakodylchlorids. Tertiäre Arsine erhält man durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Arsenrichlorid oder von Alkyljodid auf Arsenatrium:



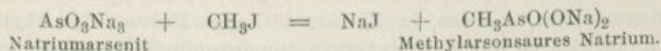
Quaternäre Arsoniumverbindungen entstehen durch Additon von Jodalkyl an die tertiären Arsine.

**Methylarsin**,  $\text{CH}_3\text{AsH}_2$ , siedet bei  $+2^\circ$  und ist durch Reduktion der Methylarsonsäure erhalten worden.

**Methylarsendichlorid**,  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ , entsteht aus Dimethylarsenrichlorid durch Erwärmen, sowie aus Kakodylsäure und Salzsäure:



Durch Natriumcarbonat wird es in Methylarsenoxyd,  $\text{CH}_3\text{AsO}$ , durch feuchtes Silberoxyd in das Silbersalz der Methylarsonsäure,  $\text{CH}_3\text{AsO(OH)}_2$ , übergeführt, das Natriumsalz derselben entsteht leicht aus Jodmethyl und Natriumarsenit:



**Methylarsonsäure, Monomethylarsinsäure**,  $\text{CH}_3\text{AsO(OH)}_2$ , bildet bei  $161^\circ$  schmelzende Tafeln.

**Methylarsonsäures Natrium, Arrhenal**,  $\text{CH}_3\text{AsO(ONa)}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert in farblosen Prismen, verwittert an der Luft und löst sich





**Trimethylarsin**,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ , eine unangenehm riechende, bei  $70^\circ$  siedende Flüssigkeit, verbindet sich mit Chlor zu Trimethylarsindichlorid,  $(\text{CH}_3)_3\text{AsCl}_2$ , mit Sauerstoff zu Trimethylarsinoxyd,  $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ .

**Tetramethylarsoniumjodid**,  $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$ , entsteht aus Trimethylarsin und Jodmethyl und liefert mit feuchtem Silberoxyd das krystallinische, zerfließliche, stark alkalisch reagierende **Tetramethylarsoniumhydroxyd**,  $(\text{CH}_3)_4\text{As.OH}$ .

Vom Antimon sind nur tertiäre Stibine und quaternäre Stiboniumverbindungen bekannt. Die Stibine entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf Antimonkalium oder von Zinkalkyl auf Antimontrichlorid.

**Trimethylstibin**,  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ , siedet bei  $81^\circ$ , **Triäthylstibin**,  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , bei  $159^\circ$ . Es sind in Wasser unlösliche, selbstentzündliche Flüssigkeiten, die sich mit zwei Atomen Chlor sowie mit Sauerstoff direkt addieren, starke Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zersetzen und sich mit Jodalkyl zu quaternären Stiboniumjodiden verbinden, die mit feuchtem Silberoxyd Tetraalkylstiboniumhydroxyde liefern.

Das Wismut liefert keine Wasserstoffverbindung, wohl aber kennt man tertiäre Wismutine, z. B.  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , die nach denselben Methoden, wie die Stibine entstehen. Sie explodieren beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und vermögen Jodalkyl nicht zu addieren, quaternäre Wismutverbindungen sind daher nicht bekannt.

Auch vom Bor, Silicium, Germanium und Zinn sind organische Derivate bekannt.

**Bortrimethyl**,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ , ist ein äusserst stechend riechendes Gas, **Bortriäthyl**,  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , eine bei  $95^\circ$  siedende selbstentzündliche Flüssigkeit.

**Siliciumtetramethyl**,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , aus Siliciumtetrachlorid und Zinkmethyl, ist eine bei  $30^\circ$  siedende, dem Tetramethylmethan ähnliche Flüssigkeit.

**Germaniumäthyl**,  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , analog wie das vorige dargestellt, ist eine lauchartig riechende, bei  $160^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**Zinntetramethyl**,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ , eine farblose, ätherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, siedet bei  $78^\circ$ .

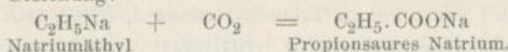
**Zinntetraäthyl**,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , siedet bei  $181^\circ$ . Beide entstehen nach denselben Methoden, wie die Stibine. Das Zinn vermag aber auch noch Verbindungen mit drei und zwei Alkylen auf ein Atom Zinn zu bilden wie **Zintriäthyl**,  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ , und **Zinndiäthyl**,  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  oder  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

## Q. Organometallverbindungen.

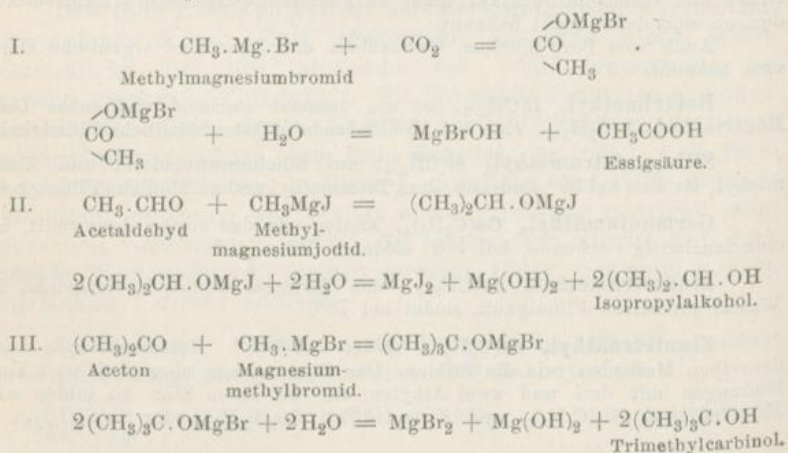
Organometallverbindungen, metallorganische Verbindungen, sind die Verbindungen von Metallen mit einwertigen Alkoholradikalen. Sie entstehen durch Einwirkung von Metallen oder Metallegierungen auf Jodalkyl und von Metallen oder Metallchloriden auf Zink- oder Quecksilberalkyle.

**Kalium- und Natriummethyl** sind in reinem Zustande nicht bekannt. Trägt man die Metalle in Zinkalkyl ein, so scheidet sich die äquivalente Menge Zink aus und die Lösung scheint die Alkylverbindung des Alkalimetalls zu

enthalten, denn sie liefert mit Kohlendioxyd Salze von Fettsäuren, entsprechend der Gleichung:



Die *Beryllium-* und *Magnesiumalkyle* besitzen keine Wichtigkeit, um so mehr die **Magnesiumhalogenalkyle**. Diese entstehen leicht bei der Einwirkung von Magnesiumspänen auf die Lösung der Halogenalkyle in trockenem Aether. Dabei tritt soviel Reaktionswärme auf, dass der Aether zum Kochen kommt und, wenn genügend Aether vorhanden ist, so geht auf ein Molekül Halogenalkyl ein Atom Magnesium in Lösung. Das entstandene Magnesiumhalogenalkyl, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ , *Magnesiumjodäthyl*, bleibt nach dem Abdestillieren des Aethers mit einem Molekül Aether verbunden zurück. Bei  $150^\circ$  entweicht dieser Krystalläther und es bleibt eine graue Masse zurück, die in Aether nicht mehr löslich ist, mit Wasser heftig reagiert, an der Luft sich stark erwärmt und bei höherem Erhitzen sich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt. Die leicht darstellbare, nicht selbstentzündliche ätherische Lösung der Magnesiumhalogenalkyle ist sehr reaktionsfähig. Die Magnesiumhalogenalkyle vereinigen sich mit Aldehyden, Ketonen, Kohlendioxyd, Carbonsäureestern u. s. w. zu Verbindungen, die, mit angesäuertem Wasser zersetzt, primäre, sekundäre, tertiäre Alkohole, Alkylcarbonsäuren u. s. w. liefern. Diese *Grignardsche* Reaktion verläuft z. B. folgendermassen:



**Zinkmethyl**,  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ , aus Zink und Jodmethyl dargestellt, ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei  $46^\circ$  siedet, durchdringend und widrig riecht und an der Luft sich sofort entzündet. Mit Wasser zersetzt es sich heftig zu Methan und Zinkhydroxyd, mit Jodmethyl liefert es Aethan. Mit Jod liefert es Jodmethyl und weisse Blättchen von Zinkmethyljodid,  $\text{CH}_3\text{ZnJ}$ , die durch weiteres Jod in Jodzink und Jodmethyl zerlegt werden. Ueber die Anwendung von Zinkalkyl zur Darstellung von sekundären und tertiären Alkoholen, sowie von Ketonen vergl. S. 61 und 115.

**Zinkäthyl**,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , siedet bei  $118^\circ$ .

**Quecksilbermethyl**,  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ , Siedepunkt  $95^\circ$ , und **Quecksilberäthyl**,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Siedepunkt  $159^\circ$ , sind farblose, eigentümlich riechende,



sehr giftige Flüssigkeiten, die nicht selbstentzündlich, aber brennbar sind. Mit Salzsäure entsteht aus Quecksilbermethyl Methan und *Methylquecksilberchlorid*,  $\text{CH}_3\text{.Hg.Cl}$ , aus dem durch feuchtes Silberoxyd das basische *Methylquecksilberhydroxyd*,  $\text{CH}_3\text{.Hg.OH}$ , entsteht.

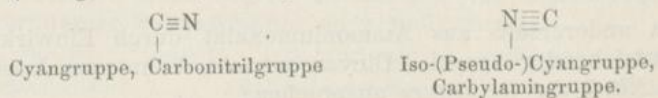
Auch vom Cadmium, Aluminium und Blei sind Alkylderivate bekannt.

## R. Cyanverbindungen.

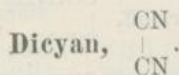
Die Cyanverbindungen enthalten das einwertige Radikal Cyan,  $\overset{\text{I}}{\text{CN}}$ . Als Radikal vermag dasselbe nicht frei zu existieren, wohl aber sein Polymeres, das Dicyan  $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{array}$ . Das Cyan verhält

sich chemisch fast wie ein Halogen. Mit Wasserstoff vermag es zu Cyanwasserstoff, Blausäure, zusammenzutreten, mit Metallen bildet es Metalcyanide, die Salze der Blausäure. Ausser durch Metalle kann der Wasserstoff der Blausäure durch Halogene, durch Hydroxyl, Hydrosulfyl, die Amidogruppe u. s. w. ersetzt werden. In den Wasserstoff enthaltenden Cyanverbindungen kann dieser ferner durch Alkoholradikale ersetzt werden. Diese Alkylderivate kommen stets in zwei isomeren Modifikationen vor. Viele Cyanverbindungen bilden auch Polymere.

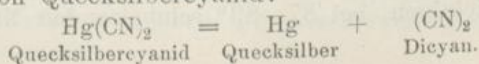
Das Auftreten und das chemische Verhalten der isomeren Alkylcyanide zwingt dazu, für die Cyangruppe zwei Strukturformeln anzunehmen, bei denen der Stickstoff mit drei oder mit vier (bezüglich zwei) Wertigkeiten des Kohlenstoffs gebunden ist:



Bei der eigentlichen Cyangruppe wird demnach dreiwertiger Stickstoff und vierwertiger Kohlenstoff, bei der Isocyangruppe fünfwertiger Stickstoff und vierwertiger Kohlenstoff angenommen. Dieser Isocyangruppe erteilen jedoch manche Chemiker auch die Konstitution  $-\text{N}=\text{C}$  mit dreiwertigem Stickstoff und zweiwertigem Kohlenstoff.



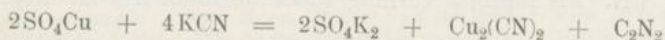
Dicyan findet sich in den Hochofengasen. Es entsteht durch Erhitzen von Quecksilbercyanid:



Dabei bleibt ein schwarzer Körper, Paracyan,  $(C_2N_2)_n$ , zurück, der sich bei Glühhitze in Dicyan umwandelt. Leichter erfolgt die Bildung des Dicyans, wenn man ein Gemisch aus Quecksilbercyanid und Quecksilberchlorid anwendet:



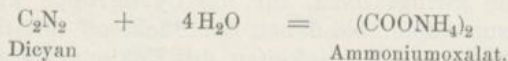
Zur Darstellung des Dicyans erhitzt man eine Lösung von 20 gr Kupfersulfat in 40 gr Wasser auf dem Wasserbade und lässt allmählich eine konzentrierte Lösung von 10 gr Cyankalium eintropfen.



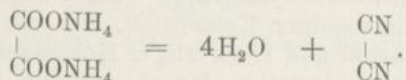
Dabei fällt zunächst Cupriccyanid, das aber sogleich in Cuprocyanid und Dicyan zerfällt.

Dicyan ist ein farbloses, eigentümlich riechendes, giftiges Gas, das angezündet mit pfirsichblutroter Flamme verbrennt. Durch Druck oder starke Abkühlung lässt es sich zu einer Flüssigkeit verdichten, die bei  $-34^\circ$  krystallinisch erstarrt und bei  $-21^\circ$  siedet. Wasser löst 4 Volumina, Alkohol 23 Vol. des Gases.

Lösungen des Dicyans setzen bei der Aufbewahrung einen braunen Stoff, *Azulmsäure*, ab und bilden neben anderen Stoffen Ammoniumoxalat:



Da andererseits aus Ammoniumoxalat durch Einwirkung wasserentziehender Agentien Dicyan entsteht, kann man dasselbe als das *Nitril der Oxalsäure* ansprechen:



Mit Schwefelwasserstoff addiert das Dicyan zu den beiden Thioamiden **Rubeanwasserstoff**,  $\begin{array}{c} CS.NH_2 \\ | \\ CS.NH_2 \end{array}$ , der gelbrote Krystalle bildet, und **Flaveanwasserstoff**,  $\begin{array}{c} CN \\ | \\ CS.NH_2 \end{array}$ , der aus Chloroform in gelben, durchsichtigen, bei  $87-89^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisiert.



Cyanwasserstoff, Blausäure, Formonitril,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

Molekulargewicht = 27,05.

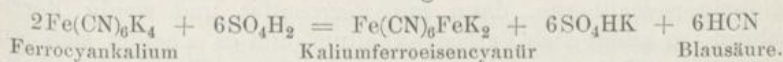
Geschichtliches. Cyanwasserstoff wurde 1782 von *Scheele* entdeckt und wegen der Fähigkeit die Berlinerblaureaktion zu liefern, mit dem Namen *Acidum berolinense* belegt. Im wasserfreien Zustande wurde er 1811 von *Gay-Lussac* gewonnen.

Freie Blausäure findet sich in manchen javanischen Pflanzen, z. B. in den Fruchtkolben von *Lasia zollingeri* und *Cystosperma Merkurii*, bei dieser auch in den Blättern, bei *Pangium edule* in der ganzen Pflanze. Auch *Hydnocarpus imbricus* und *alpinus* enthalten freie Blausäure. Der Tausendfüßler *Fontaria gracilis* soll, wenn er gereizt wird, Blausäure aus seinen Hautdrüsen ausscheiden. Blausäure ist ein Spaltungsprodukt des in vielen Pflanzen (bittere Mandeln, Kirschlorbeerblätter) vorkommenden Glykosids *Amygdalin*.

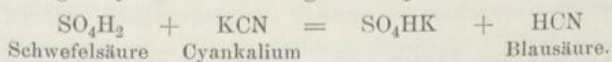
Blausäure entsteht beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff oder beim Erhitzen des Gemisches im elektrischen Ofen, sowie aus Cyan und Wasserstoff unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung. Seine Bildung aus Chloroform und Ammoniak beim Erhitzen unter Druck ist beweisend für die Konstitution der Blausäure:



Blausäure kann durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt werden:



Da aber das bei der Reaktion als schweres weisses Pulver ausscheidende Kaliumferroeisencyanür leicht Stossen veranlasst, so verfährt man bequemer so, dass man in einem Fraktionskolben 50%ige Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt und wässrige Cyankaliumlösung eintropfen lässt:

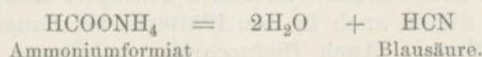


Die übergende Blausäure wird in vorgelegtem Wasser aufgefangen. Aus wasserhaltiger Blausäure kann die wasserfreie durch Destillation über Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd gewonnen werden. *Wegen der grossen Giftigkeit der Blausäure sind diese Operationen in gut ventilierten Räumen und mit grösster Vorsicht vorzunehmen.*

Der wasserfreie Cyanwasserstoff ist eine farblose, ausserordentlich giftige, bittermandelartig riechende Flüssigkeit, welche bei 18° das spez. Gewicht 0,697 besitzt, bei -15° krystallinisch erstarrt und bei +26,5° siedet.

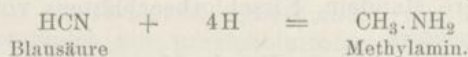
Beim Aufbewahren von Blausäurelösungen entsteht Ammoniumformiat, eine Reaktion, deren Eintritt durch die Gegenwart von Spuren Mineralsäure verzögert wird.

Umgekehrt bilden wasserentziehende Agentien, wie Phosphor-pentoxyd, aus Ammoniumformiat Blausäure:



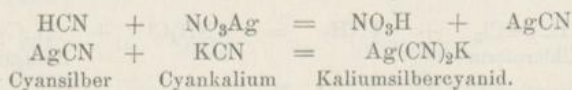
Die Blausäure ist demnach das Nitril der Ameisensäure.

Durch naszierenden Wasserstoff wird die Blausäure zu Methylamin reduziert:

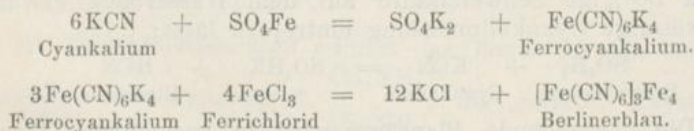


Ueber das Verhalten der Blausäure zu Aldehyden und Ketonen s. S. 99 und 116.

Blausäure und ihre löslichen Salze erzeugen in Silbernitratlösung einen weissen, käsigen Niederschlag von Cyansilber, AgCN, unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak, Natriumthiosulfat und *überschüssigem Cyankalium*:

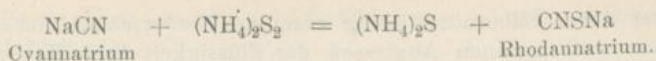


Versetzt man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit überschüssiger Kalilauge, dann mit Ferrosulfat und wenig Ferrichlorid, so bildet sich Ferrocyanium, und es scheidet sich ein schmutzig grünes oder braunes Gemenge von Ferro- und Ferrihydroxyd aus. Uebersättigt man nun mit Salzsäure, so gehen die Eisenhydroxyde in Lösung und das Ferrichlorid erzeugt mit dem Ferrocyanium Berlinerblau:

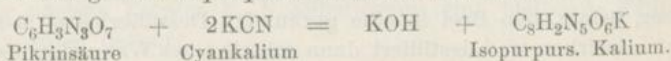


Neutralisiert man die blausäurehaltige Flüssigkeit mit Natronlauge und dampft sie mit einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne, so enthält dieselbe Rhodannatrium, färbt sich also mit Salzsäure und Ferrichlorid blutrot:

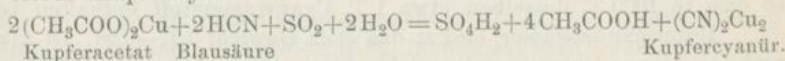




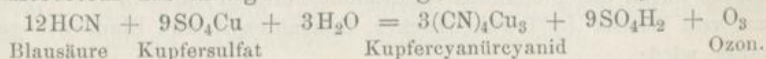
Erwärmt man die mit Kalilauge schwach alkalisch gemachte Blausäurelösung mit einigen Tropfen wässriger Pikrinsäurelösung auf 50–60°, so tritt eine intensive Rotfärbung durch Bildung von *isopurpursäurem Kalium* auf:



Aus einer mit Kupferacetat (1 : 10) versetzten Blausäure enthaltenden Lösung fällt auf Zusatz des gleichen Volums schwefeliger Säure, sobald mit Ammoniak annähernd neutralisiert wird, weisses Kupfercyanür:



Versetzt man die blausäurehaltige Lösung mit etwas frisch bereiteter alkoholischer Guajacharzlösung, einer Spur Kupfersulfat und wenig Chloroform, so nimmt beim Schütteln das Chloroform das infolge Ozonbildung entstehende Guajacblau auf:



Versetzt man die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung, 2–4 Tropfen Eisenchloridlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure, dass die gelbbraune Farbe des zuerst gebildeten basischen Eisenchloridsalzes eben in eine hellgelbe übergegangen ist, erhitzt dann bis zum beginnenden Kochen und fällt nun das überschüssige Eisen aus der abgekühlten Mischung mit einigen Tropfen Ammoniak, so enthält das Filtrat bei Gegenwart von Blausäure alsdann Nitroprussidkalium. Fügt man daher zu dem Filtrat 1–2 Tropfen verdünnten, farblosen Schwefelammoniums, so tritt eine schön violette Färbung ein.

**Acidum hydrocyanicum, Cyanwasserstoffsäure, Hydrocyani acidum, Blausäure**, eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruche und schwach saurer Reaktion, besitzt das spez. Gewicht 0,997 und enthält 2% Cyanwasserstoff. Sie liefert die Berlinerblaureaktion.

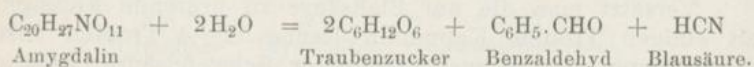
5 cc Blausäure, mit 90 cc Wasser verdünnt und mit 2 cc Kalilauge versetzt, müssen 18,5 cc  $\frac{1}{10}$  N. Silberlösung bis zur bleibenden weisslichen Trübung erfordern. Nach dem unter Bittermandelwasser ausgeführten, entspricht dies 2,0% Blausäure.

Der durch Silbernitratlösung erzeugte Niederschlag muss sich nach dem vollkommenen Abgiessen der Flüssigkeit beim Kochen in einem Gemische gleicher Raumteile Schwefelsäure und Wasser vollständig lösen.

**Aqua Amygdalarum amararum, Bittermandelwasser.** Zwölf Teile grob gepulverte bittere Mandeln werden mittels der Presse ohne Erwärmen so weit als möglich von dem fetten Oele befreit und dann in ein mittelfeines Pulver verwandelt. Dieses mischt man mit 20 Teilen Wasser, bringt den Brei in eine geräumige Destillierblase, lässt über Nacht einwirken und destilliert dann mittels eines Wasserdampfstromes unter sorgfältiger Kühlung 9 T. in eine Vorlage ab, welche 3 T. Weingeist enthält. Das Destillat wird auf seinen Gehalt an Cyanwasserstoff geprüft und nötigenfalls mit einer Mischung aus einem Teil Weingeist und 3 T. des bei der Destillation erhaltenen Nachlaufes verdünnt, so dass in 1000 T. desselben etwa 1 T. Cyanwasserstoff enthalten ist.

Bittermandelwasser besitzt das spez. Gewicht 0,97—0,98, ist klar und soll blaues Lakmuspapier nicht röten. Sein eigenartiger, starker Geruch soll auch nach der Bindung der Blausäure mit Silbernitratlösung verbleiben.

Die entölten bitteren Mandeln enthalten das Glykosid *Amygdalin*, welches durch das gleichfalls vorhandene Ferment *Emulsin* bei Gegenwart von Wasser in Traubenzucker, Benzaldehyd und Blausäure gespalten wird:



Benzaldehyd und Blausäure gehen in das Destillat über und verbinden sich grösstenteils zu Benzaldehydcyanhydrin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH} \\ \text{CN} \end{array}$

Die als Benzaldehydcyanhydrin vorhandene Blausäure wird durch Silbernitrat nicht direkt gefällt.

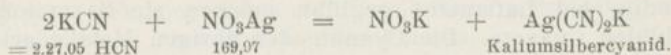
Werden 10 cc Bittermandelwasser mit 0,8 cc  $\frac{1}{10}$  N. Silbernitratlösung und einigen Tropfen Salpetersäure vermischt, so soll das Filtrat vom Cyansilberniederschlage durch weiteren Zusatz von Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden. Es sollen also von dem insgesamt vorhandenen 1 pro mille Cyanwasserstoff höchstens 0,22 pro mille als freier Cyanwasserstoff, das übrige als Benzaldehydcyanhydrin vorhanden sein.

Zur Bestimmung des Blausäuregehaltes verdünnt man 25 cc Bittermandelwasser mit 100 cc Wasser, versetzt sie mit 1 cc Kalilauge und titriert dann unter fortwährendem Umrühren so lange mit  $\frac{1}{10}$  N. Silbernitratlösung, bis eine bleibende weissliche Trübung eingetreten

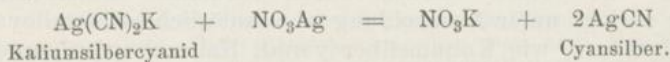


ist. Hierzu sollen mindestens 4,5 und höchstens 4,8 cc  $\frac{1}{10}$  N. Silberlösung erforderlich sein.

Durch den Zusatz der Kalilauge wird das Benzaldehydcyanhydrin in Benzaldehyd und Cyankalium gespalten. Das Cyankalium liefert bei der Titration mit Silbernitrat zunächst Kaliumsilbercyanid:



Ist aller Cyanwasserstoff in Kaliumsilbercyanid übergeführt, so ruft der nächste Tropfen  $\frac{1}{10}$  N. Silberlösung eine bleibende Trübung von Cyansilber hervor:



Ein Molekül Silbernitrat zeigt also 2 Moleküle Blausäure an und folglich entspricht 1 cc  $\frac{1}{10}$  N. Silberlösung = 0,00541 gr HCN. Die für 25 cc Bittermandelwasser vorgeschriebenen 4,5—4,8 cc  $\frac{1}{10}$  Silberlösung entsprechen demnach 0,996—1,05  $\frac{0}{100}$  Blausäuregehalt, wenn man das spez. Gewicht zu 0,975 annimmt.

5 cc Bittermandelwasser sollen nach dem Abdampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. Bei der Aufbewahrung des Bittermandelwassers wird der Benzaldehyd teils zu Benzoesäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$ , oxydiert, teils in Benzoin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , übergeführt, welche sich eventuell als gelblichweisser Bodensatz absetzen.

**Aqua Amygdalarum amararum diluta, verdünntes Bittermandelwasser,** ist eine Mischung aus 1 T. Bittermandelwasser und 19 T. Wasser.

**Aqua Laurocerasi, Kirschchlorbeerwasser,** wird aus 15 T. grob zerschnittener frischer Kirschchlorbeerblätter und 45 T. Wasser genau wie das Bittermandelwasser destilliert, d. h. zu 3 T. Weingeist werden 9 T. Destillat übergetrieben und das Produkt ebenfalls auf 1  $\frac{0}{100}$  Blausäuregehalt gestellt. Das spez. Gewicht des Kirschchlorbeerwassers soll 0,965—0,969 betragen, es soll klar oder fast klar sein.

### Salze des Cyanwasserstoffs, Cyanide.

Die Blausäure ist in vieler Beziehung den Halogenwasserstoffsäuren ähnlich; die Salze derselben werden gebildet durch Sättigen der Oxyde oder Hydroxyde oder durch Wechselerzersetzung.

Die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle und das Quecksilbercyanid sind in Wasser löslich. Die Lösungen reagieren alkalisch, weil sie stark hydrolytisch gespalten sind, da die

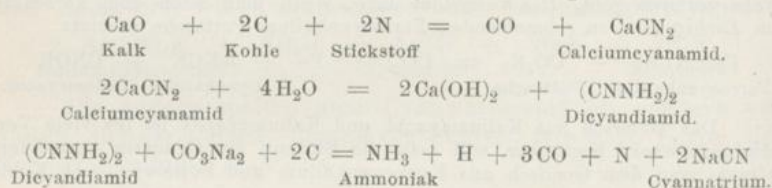






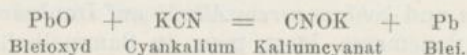
erfolgt. Nach erfolgter Kühlung werden die Gase zunächst von dem Ammoniakgehalt befreit, sodann wird der Cyanwasserstoff von Aetznatron- oder Aetzkalilauge zur Absorption gebracht. Die gewonnenen 40—50% Cyankalium enthaltenden Laugen werden durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht.

Endlich bietet der *Kalkstickstoff* das als Düngemittel durch Erhitzen eines Kalk-Kohlegemisches in einer Stickstoffatmosphäre im elektrischen Widerstandsofen in grossem Massstabe hergestellte *Calciumcyanamid* die Möglichkeit, technisches Cyankalium oder Cyannatrium daraus zu gewinnen. Beim Auslaugen mit Wasser liefert das Calciumcyanamid Dicyanamid, welches beim Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kohle Cyannatrium gibt:

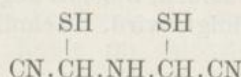


Der Weltbedarf an Cyankalium beträgt über 6000 Tonnellen. Es wird in der Photographie, Galvanoplastik, vor allem aber bei der Goldlaugerei benutzt.

Das *sehr giftige* Cyankalium krystallisiert in regulären Oktaëdern, es schmilzt bei dunkler Rotglut und ist ein energisches Reduktionsmittel:



Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in konzentrierte Cyankaliumlösung entstehen gelbe Krystalle von *Chrysean*,



**Kalium cyanatum, Kaliumcyanid**, bildet eine weisse, grobkörnige Salzmasse oder weisse Stäbchen. Es riecht nach Blausäure, zerfliesst an der Luft, besitzt alkalische Reaktion und löst sich leicht in Wasser, auch in heissem, verdünntem Weingeist. Aus dieser Lösung krystallisiert es beim Erkalten grösstenteils wieder aus. In starkem Weingeist ist es sehr wenig löslich. Es wird durch die Weinstein- und Berlinerblaureaktion identifiziert.

Die wässrige Lösung 1=20 ist mit Salzsäure auf Carbonat zu prüfen und die hierbei erhaltene salzsaure Lösung mit Bleiacetat, Eisenchlorid und Baryumnitrat auf lösliche Sulfide, Rhodanide und Sulfate.



Behufs Bestimmung des Gehaltes titriert man 10 cc einer Lösung von 1 gr zu 100 cc nach dem Verdünnen mit 90 cc Wasser mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Silberlösung. Es sollen mindestens 7,5 cc derselben bis zur bleibenden weisslichen Trübung erforderlich sein (vergl. S. 301), was einem Gehalt von mindestens 97,8% entspricht.

**Kali hydrocyanicum** der Homöopathen ist das reine, aus Alkohol gefällte Cyankalium.

**Cyanzink, Zn(CN)<sub>2</sub>, Zincum cyanatum, Zincum hydrocyanicum**, ist ein weisses, amorphes, fast geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich ist. Es löst sich in Aetzammoniakflüssigkeit, sowie unter Entwicklung von Blausäure in Salzsäure auf (Unterschied von Ferrocyanzink). Zur Darstellung des Cyanzinks giesst man in eine Lösung von 5 T. Cyankalium in 50 T. Wasser eine Lösung von 10 T. Zinksulfat in 100 T. Wasser unter Umrühren, säuert, um etwa entstandenes basisches Zinkcarbonat zu lösen, mit Essigsäure an, wäscht den nach dem Absetzen gesammelten Niederschlag, bis das Waschwasser sulfatfrei ist, und trocknet ihn bei mässiger Wärme.

### Quecksilbercyanid, Hg(CN)<sub>2</sub>.

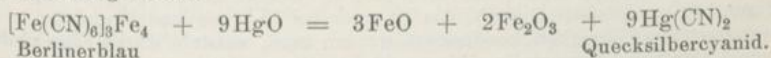
Molekulargewicht = 252,38.

Quecksilbercyanid kann man erhalten, indem man wässrige Blausäurelösung mit etwa 80% der nach der Gleichung



berechneten Menge gelben Quecksilberoxyds versetzt und die erhaltene Lösung zur Krystallisation bringt. Um das Salz umzu-krystallisieren, löst man es in der vierfachen Menge heissen Wassers, versetzt mit etwas Blausäure und lässt erkalten.

Man kann Quecksilbercyanid auch aus Berlinerblau erhalten, indem man 4 T. desselben mit 3 T. gelbem Quecksilberoxyd innig verreibt und mit 20 T. Wasser bis zum Verschwinden der Blaufärbung kocht.



**Hydrargyrum cyanatum, Mercurius cyanatus**, bildet farblose, durchscheinende quadratische Säulen, die sich in 12,8 T. kaltem, in 3 T. siedendem Wasser und in 12 T. Weingeist, in Aether aber schwer lösen. Beim schwachen Erhitzen von 1 T. Quecksilbercyanid mit 1 T. Jod im Probierrohre entsteht zuerst ein gelbes, später rot werdendes Sublimat von Quecksilberjodid und darüber ein weisses, aus nadel-förmigen Krystallen bestehendes Sublimat von Jodcyan:





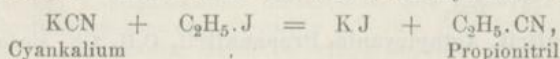
**Bromcyan**, NCB<sub>r</sub>, bildet durchsichtige, bei 52° schmelzende, bei 61° siedende Prismen, und entsteht beim Eintropfen von konzentrierter Cyankaliumlösung in gekühltes Brom.

**Jodcyan**, NCJ, aus Quecksilbercyanid und Jod entstehend, bildet weisse, bei 45° ohne zu schmelzen sublimierende Prismen. Durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf ätherische Ammoniaklösung entsteht *Cyanamid*, CN.NH<sub>2</sub>, das farblose, bei 40° schmelzende Krystalle bildet und leicht in Dicyandiamid, Param, (CN)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, polymerisiert. Dieses bildet farblose, bei 205° schmelzende Blättchen und entsteht auch durch Einwirkung von Wasser auf Calciumcyanamid (S. 304).

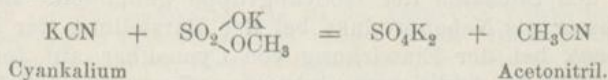
### Nitrile und Isonitrile.

Von der Blausäure leiten sich durch Ersatz ihres Wasserstoffatoms durch Alkyl zwei Reihen isomerer Stoffe ab, die Nitrile, in denen man die eigentliche Cyangruppe,  $\text{—C}\equiv\text{N}$ , und die Isonitrile, in denen man die Isocyangruppe,  $\text{—N}\equiv\text{C}$ , annimmt. Beide Stoffe entstehen nebeneinander, wenn man Cyankalium mit Jodalkyl erwärmt oder mit alkylschwefelsaurem Salz destilliert, das entstehende Gemisch kann durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Hauptsächlich entstehen bei dieser Reaktion Nitrile. Die Nitrile und Isonitrile unterscheiden sich von den Estern insofern, als bei ihrer Verseifung nicht Blausäure und der zugehörige Alkohol zurückgebildet werden.

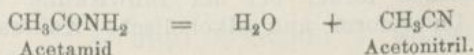
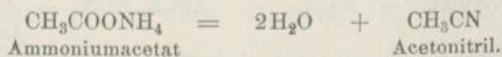
Die Nitrile, Säurenitrile oder Alkylcyanide entstehen neben wenig Isonitril beim Erwärmen von Jodalkyl mit Cyankalium:



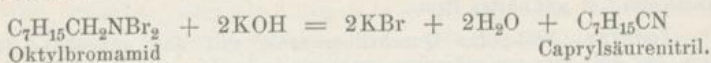
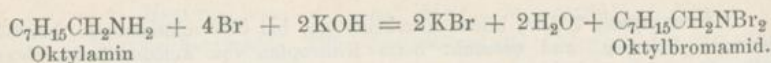
sowie bei der Destillation von Cyankalium mit alkylschwefelsaurem Salz:



Sie entstehen ferner aus den Ammoniumsalzen der einbasischen Säuren oder aus den Säureamiden durch Destillation mit Phosphorpentoxyd oder anderen wasserentziehenden Mitteln:

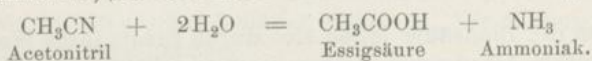


Die primären Amine mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen liefern bei der Einwirkung von Brom und Alkalilauge Nitrile:

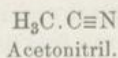


Die Nitrile sind farblose, unzersetzt flüchtige Stoffe von nicht unangenehmem, ätherischem, schwach lauchartigem Geruche. Sie sind leichter als Wasser, die niederen Glieder sind damit mischbar, die höheren in Wasser unlöslich.

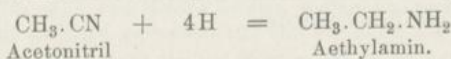
Durch Kochen mit Säuren, mit Alkalien, oder durch Ueberhitzen mit Wasser liefern sie Säuren mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome, der Stickstoff wird als Ammoniak abgespalten:



Als Zwischenprodukte können bei dieser Reaktion die Säureamide auftreten. Die Reaktion beweist, dass in den Nitrilen der Stickstoff mittels des Kohlenstoffs der Cyangruppe an das Alkyl gebunden ist:



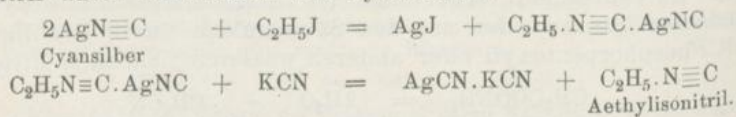
Dieser Auffassung entsprechend werden die Nitrile durch naszierenden Wasserstoff in primäre Amine übergeführt:



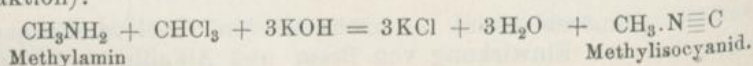
**Acetonitril, Methylecyanid, Aethannitril**,  $\text{CH}_3.\text{CN}$ , siedet bei  $81,6^\circ$  und wird bei  $-41^\circ$  fest.

**Propionitril, Aethylcyanid, Propannitril**,  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CN}$ , siedet bei  $98^\circ$ .

Die **Isonitrile, Isocyanide** oder **Carbylamine** enthalten das Alkyl an den Stickstoff der Isocyangruppe gebunden. Sie entstehen, ausser als Nebenprodukt bei der Darstellung der Nitrile (vergl. oben), bei der Einwirkung von Cyansilber auf Jodalkyl und Zersetzung des Additionsproduktes von Cyansilber und Aethylisonitril durch Destillation mit Cyankalium:



Sie entstehen ferner bei der Einwirkung von primären Aminen auf Chloroform und alkoholische Kalilauge (Isonitrilreaktion):





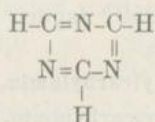


**Knallsilber**,  $\text{CNOAg}$ , **Silberfulminat**, ist noch explosiver, als das Quecksilbersalz.

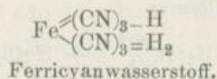
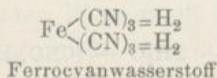
**Fulminursäure**, **Nitrocyanacetamid**,  $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ , ein Polymeres der Knallsäure, entsteht in Form ihres Kaliumsalzes beim Kochen von wässriger Chlorkaliumlösung mit Knallquecksilber.

### Ferro- und Ferri-Cyanverbindungen.

Die Ferro- und Ferri-Cyanverbindungen kann man ableiten von der hypothetischen Tricyanwasserstoffsäure:



Ersetzt man in zwei Molekülen Tricyanwasserstoffsäure zwei Wasserstoffatome durch ein Ferroatom, so entsteht der vierwertige Ferrocyanwasserstoff, substituiert man aber für drei Wasserstoffatome ein Ferriatom, so erhält man den dreiwertigen Ferricyanwasserstoff:



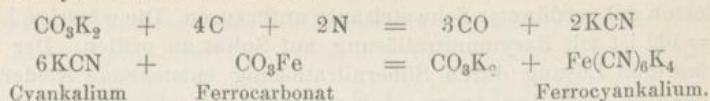
Die Ferro- und Ferricyanide sind komplexe Salze (I. Anorg. T., S. 394). Sie sind nicht giftig. Die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle sind löslich, die übrigen sind unlöslich. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie unter Entwicklung von Kohlenoxyd völlig zersetzt. Die Ferroverbindungen werden durch Oxydationsmittel in Ferriverbindungen übergeführt. Salpetersäure und salpetrige Säure erzeugen aus Ferro- und Ferriverbindungen zunächst Nitroprussidverbindungen, bei längerer Einwirkung tritt Zersetzung ein.

### Ferrocyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, dessen Bildung *Dippel* (1710) zuerst beobachtete, wurde früher ausschliesslich durch Schmelzen von stickstoffhaltigen tierischen Abfällen, wie Horn, Hufen, Klauen, Haaren, Wollabfällen mit Pottasche und Eisen oder Spateisenstein gewonnen. Dabei muss der Zutritt sauerstoffhaltiger Flammengase zur Schmelze vermieden werden.



Es entsteht zuerst Cyankalium, das sich mit der Eisenverbindung zu Ferrocyankalium verbindet:



Aus der Schmelze laugt man das gelbe Blutlaugensalz mit heissem Wasser aus und reinigt es durch Umkrystallisieren. Der unlösliche kohlehaltige Rückstand dient ähnlich der Knochenkohle unter dem Namen *Schwärze* oder *Satzpulver* als Entfärbungsmittel. Eine wichtige Quelle für die Gewinnung von Ferrocyankalium bildet das rohe Leuchtgas und die Koksofengase der Kokereien. Behufs Entschwefelung wird das Leuchtgas mit der *Lamingschen* Masse in Berührung gebracht, als welche jetzt meist einfach Eisenhydroxyd dient (S. 385). Die abgebrauchte Gasreinigungsmasse enthält neben Schwefel Rhodanammonium, Ferrocyanammonium und Berlinerblau. Beim Auslaugen der Masse mit warmem Wasser erhält man eine Lösung, aus der Rhodanammonium gewonnen wird. Den unlöslichen Rückstand kocht man mit Kalkmilch, welche das Berlinerblau unter Bildung von wasserlöslichem Ferrocyancalcium zersetzt. Die Lösung dieses Salzes wird mit Chlorkaliumlösung erhitzt, wobei das unlösliche Kaliumcalciumferrocyanid,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{CaK}_2$ , ausfällt. Dieses Doppelsalz liefert beim Digerieren mit Pottasche einen Niederschlag von Calciumcarbonat und eine Lösung von Ferrocyankalium, welche zur Krystallisation gebracht wird. Der Schwefel der von Cyanverbindungen befreiten Reinigungsmasse wird entweder mit Schwefelkohlenstoff extrahiert oder auf Schwefelsäure verarbeitet.

Besser wird das Steinkohlengas nach dem Verfahren von Bueb vor der Entschwefelung dadurch von Cyanverbindungen befreit, dass man es mit einer Eisensalzlösung wäscht. Man erhält so einen Schlamm unlöslicher Eisencyanverbindungen, der in Filterpressen gesammelt und auf Ferrocyankalium verarbeitet wird, während die Gasreinigungsmasse frei von Cyanverbindungen bleibt und daher einen höheren Schwefelgehalt erreicht. 1 cbm Leuchtgas aus englischen Kohlen liefert so 7,4 gr, aus oberschlesischen Steinkohlen 4 gr Ferrocyankalium.

Kleine Mengen von Ferrocyankalium werden bei der Pottaschedarstellung nach dem Leblancschen Verfahren infolge des Stickstoffgehaltes der Steinkohle als Nebenprodukt gewonnen.

**Kalium ferrocyanatum, Kaliumferrocyanid**, bildet wohlausgebildete gelbe oder orangegelbe quadratische Oktaëder, welche sich in 4 T. kaltem, in 2 T. siedendem Wasser, nicht in Weingeist lösen. Die





**Ferricyankalium,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ .**

**Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz, Kaliumferricyanid**, wird durch Einwirkung von Chlor auf Ferrocyanalium dargestellt:



**Ferricyankalium, Kalium ferricyanatum**, bildet wohlausgebildete, rubinrote, rhombische Prismen, die in  $2\frac{1}{2}$  T. kaltem, in  $1\frac{1}{2}$  T. siedendem Wasser, nicht in Weingeist löslich sind. Die wässrige Lösung liefert die Weinsteinreaktion und gibt mit Ferrosalzlösung einen dem Berlinerblau sehr ähnlichen Niederschlag von *Turnbulls Blau*,  $\text{Fe}(\text{CN})_2\text{Fe}_3 = \text{Fe}_5(\text{CN})_{12}$ . Die wässrige Lösung (1=100) der zuvor mit Wasser abgewaschenen Krystalle darf sich mit Eisenchlorid nicht blau färben (Ferrocyanid). Silbernitrat erzeugt einen braunroten Niederschlag von *Ferricyansilber*,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ag}_3$ , der unlöslich ist in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak, Cyankaliumlösung und in siedender 50%iger Schwefelsäure (Halogensilber löst sich in dieser nicht).

**Kaliumferricyanidlösung** ist bei Bedarf durch Lösen der zuvor mit Wasser abgespülten Krystalle des roten Blutlaugensalzes in 19 T. Wasser zu bereiten.

**Nitroprussidnatrium,  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .**

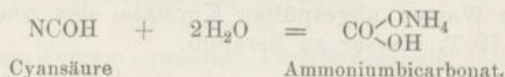
Das Nitroprussidnatrium ist das Natriumsalz der *Nitroprussidwasserstoffsäure*, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Man erhält das Nitroprussidnatrium, indem man 1 T. gelbes Blutlaugensalz mit einer Mischung aus 2 T. roher Salpetersäure und 2 T. Wasser bei gelinder Wärme digeriert, bis eine Probe der Lösung, nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ferrosalz nicht mehr blau, sondern nur schieferfarben gefällt wird. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit von dem auskrystallisierten Salpeter ab, verdünnt sie mit Wasser, neutralisiert mit Natriumkarbonat und dampft zur Krystallisation ein. Die Krystalle des Nitroprussidnatriums müssen durch Auslesen von den Salpeterkrystallen getrennt werden, oder man führt durch Zusatz von Kupfersulfatlösung in unlösliches Nitroprussidkupfer über, welches nach dem Auswaschen durch Kochen mit einer zur Umsetzung nicht ganz ausreichenden Menge Natriumkarbonatlösung in Nitroprussidnatrium zurückverwandelt wird.

Nitroprussidnatrium bildet dunkelrote, durchsichtige, rhombische Krystalle, die in  $2\frac{1}{2}$  T. Wasser löslich sind. Die frisch bereitete Lösung liefert mit löslichen Sulfiden, mit Schwefel-

wasserstoff selbst erst nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, eine intensive Violettfärbung. Ueber den Nachweis von Aceton mittels Nitroprussidnatrium vergl. S. 118.

### Cyansäure.

**Cyansäure**, NCOH, ein Isomeres der Knallsäure, erhält man durch Destillation der polymeren Cyanursäure,  $C_3N_3O_3H_3$ , wenn man die übergelenden Dämpfe in einer stark gekühlten Vorlage kondensiert, als farblose, bewegliche, sehr flüchtige, stechend sauer riechende Flüssigkeit. Cyansäure ist nur unterhalb  $0^\circ$  beständig. Bei  $0^\circ$  wandelt sich die Cyansäure in *Cyamelid*,  $(NCOH)_x$ , um, eine weisse, porzellanartige Masse, die in Wasser unlöslich ist und beim Destillieren wieder Cyansäure liefert. Ueber  $0^\circ$  erfolgt die Polymerisation der Cyansäure zu Cyamelid unter explosionsartigem Aufkochen und unter gleichzeitiger Bildung von Cyanursäure. In wässriger Lösung verwandelt sie sich über  $0^\circ$  rasch in Ammoniumbicarbonat:



Ob in der Cyansäure die eigentliche Cyansäure,  $N\equiv C.OH$ , oder die Iso- oder Pseudocyansäure,  $O=C=NH$ , das Carbimid, vorliegt, ist noch unentschieden. Dasselbe gilt für die Salze der Cyansäure. Die Ester sind nur von der Pseudoforn bekannt.

**Kaliumcyanat**, NCOK, entsteht beim Erhitzen von Cyankalium an der Luft oder bei der Oxydation von Cyankaliumlösung mit Kaliumpermanganat. Zur Darstellung trägt man Bleioxyd oder Mennige in geschmolzenes Cyankalium ein:

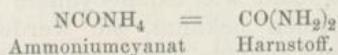


Bequemer verfährt man so, dass man ein inniges Gemisch von 200 gr *vollständig* wasserfreiem Ferrocyankalium und 150 gr getrocknetem Kaliumdichromat in Portionen von 3—5 gr in eine geräumige eiserne Schale einträgt, die auf der Gasflamme so weit erhitzt ist, dass jede Portion des unter Umrühren eingetragenen Gemisches zu einer schwarzen Masse verglimmt. Die Temperatur darf nicht bis zum Schmelzen der Masse steigen. Die poröse Masse ist schliesslich mit einem Gemisch aus 900 cc Alkohol von 80% und 200 cc Methylalkohol auszukochen. Kaliumcyanat bildet farblose, durchsichtige, leicht in Wasser, schwer



in starkem Alkohol lösliche Blättchen. Mit Wasser gekocht, geht es in Ammonium- und Kaliumcarbonat über.

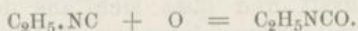
**Ammoniumcyanat**,  $\text{NCONH}_4$ , aus Cyansäuredampf und trockenem Ammoniak oder aus ätherischen Lösungen beider Stoffe entstehend, ist bemerkenswert, weil es sich beim Erwärmen auf  $60^\circ$  oder beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in Harnstoff umlagert:



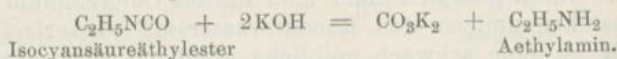
Die Ester der Cyansäure leiten sich von der Pseudoform ab, sie sind als Alkylcarbinide aufzufassen. Sie entstehen beim Erhitzen von Kaliumcyanat mit alkylschwefelsaurem Kalium oder von Silbercyanat mit Jodalkyl:



Sie entstehen ferner durch Oxydation der Carbylamine mit Quecksilberoxyd:

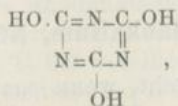


Durch Erhitzen mit Kalilauge oder mit wässrigen Säuren werden sie in Kohlensäure und primäre Amine gespalten:

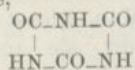


**Cyanursäure**,  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , entsteht neben Cyamelid durch Polymerisation der Cyansäure. Sie entsteht ferner neben Biuret durch Erhitzen von Harnstoff, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Man extrahiert dann das gebildete Biuret mit Wasser, löst den Rückstand in Kalilauge und scheidet aus der Lösung die Cyanursäure mittels Salzsäure ab.

Cyanursäure krystallisiert in rhombischen Prismen. Sie löst sich in 400 T. kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Säuren wird sie in Kohlensäure und Ammoniak gespalten. Phosphor-pentachlorid führt sie in *Cyanchlorid*, *Tricyanchlorid*,  $(\text{CNCl})_3$ , über. Die Cyanursäure bildet zwei Reihen von Estern, welche sich von der normalen Cyanursäure,



bezüglich von der Isocyanursäure,

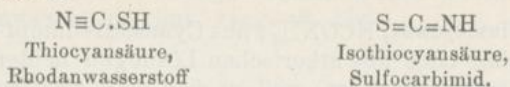


ableiten.

### Schwefelecyanverbindungen.

Durch Ersatz des Sauerstoffs der Cyansäure bezüglich Pseudocyansäure durch Schwefel entstehen der Rhodanwasser-

stoff oder die Thiocyanssäure und das Sulfocarbimid oder die Isothiocyanssäure:



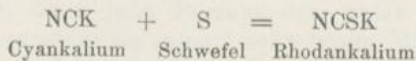
Wir kennen nur *einen* Rhodanwasserstoff, dessen Salze aber bald wie Thiocyanate, bald wie Isothiocyanate reagieren. Ester sind von beiden Formen bekannt, sie werden als Thiocyan säureester oder Alkyrhodanide sowie als Isothiocyan säureester oder Senföle bezeichnet. Stoffe, welche, wie der Rhodanwasserstoff nur in einer Form existieren, aber zwei isomere Reihen von Derivaten liefern, heissen *tautomer*, die Erscheinung selbst *Tautomerie*.

**Thiocyanssäure, Sulfocyanssäure, Rhodanwasserstoff,  $\text{N}\equiv\text{C}\cdot\text{SH}$ ,** findet sich im Magensaft und lässt sich aus dem Blei- oder Quecksilberrhodanid mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure in Freiheit setzen. Die so erhaltenen Lösungen sind im Vacuum destillierbar. Ihren Dämpfen kann man mittels Chlorcalcium das Wasser entziehen und so den Rhodanwasserstoff wasserfrei gewinnen. Es ist eine schwach gelbliche, stechend riechende, in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit, welche, sobald sie aus der Kältemischung herausgenommen wird, ähnlich der Cyan säure zu einem gelben, amorphen Stoff polymerisiert. Bei Gegenwart starker Mineralsäuren zersetzt sich die Rhodanwasserstoff säure in Blausäure und *Persulfocyanssäure*,  $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3\text{H}_2$ .

Rhodanwasserstoff und lösliche Rhodanide geben mit Ferrisalzen eine blutrote Färbung, herrührend von *Kaliumferrisulfocyanat*,  $[2(\text{CNS})_3\text{Fe} + 9\text{NCSK} + 4\text{H}_2\text{O}]$ .

### Rhodankalium, NCSK.

Rhodankalium entsteht, wenn man ein Gemisch aus 2 T. Cyankalium und 1 T. Schwefel im bedeckten Tiegel erhitzt, bis die Masse ruhig fließt. Man giesst sie dann auf eine Steinplatte aus und krystallisiert sie nach dem Zerkleinern aus Alkohol um:



In ähnlicher Weise kann man es durch Schmelzen von 46 T. wasserfreiem gelbem Blutlaugensalz, 17 T. Kaliumcarbonat und 32 T. Schwefel erhalten.

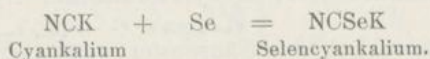


**Kaliumsulfocyanid, Rhodankalium, Kalium sulfocyanatum**, bildet farblose, lange, gestreifte, nadel- oder säulenförmige Krystalle, welche an der Luft feucht werden, beim Erhitzen schmelzen und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Es wird durch die Ferrirhodanid- und die Weinsteinreaktion identifiziert.

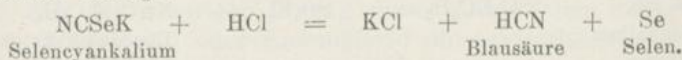
Das Salz ist mit Baryumnitrat und mit Schwefelammonium auf Sulfate und Metalle zu prüfen.

Die Ferrirhodanidreaktion dient zum Nachweis von Schwefel, Sulfiden, Cyanwasserstoff und (mit Hilfe von Ferriacetatlösung) von freien Mineralsäuren.

**Selencyankalium**,  $N\equiv C.SeK$ , entsteht durch Zusammenschmelzen von Cyankalium mit Selen, sowie durch Kochen einer Cyankaliumlösung mit Selen:



Durch Salzsäure wird das Selencyankalium in seine Komponenten zerlegt:

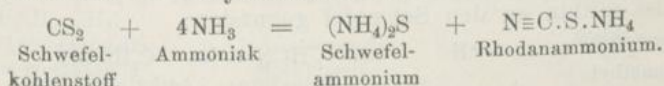


### Rhodanammonium, $N\equiv C.S.NH_4$ .

Molekulargewicht = 76,18.

Ammoniumrhodanid findet sich im Waschwasser der Leuchtgasfabriken (S. 385); es entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium und beim Kochen von Cyanammoniumlösung mit Schwefel.

Zur Darstellung des Rhodanammoniums lässt man ein Gemisch von 4 T. konzentriertester Ammoniakflüssigkeit mit 4 T. Alkohol von 96% und 1 T. Schwefelkohlenstoff 24 Stunden lang stehen, destilliert zwei Drittel der Flüssigkeit ab und dampft den Rückstand zur Krystallisation ein:



Rhodanammonium bildet wasserhelle, farblose Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und die sich bei 170 bis 180° in Sulfoharnstoff umlagern.

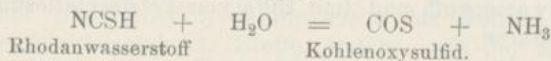
$\frac{1}{10}$  Normal-Rhodanammoniumlösung, **Liquor Ammonii rhodanati volumetricus**, enthält 7,618 gr Rhodanammonium im Liter und ist

gegen  $\frac{1}{10}$  Normal-Silberlösung unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator in stark salpetersaurer Lösung einzustellen.

**Mercurirhodanat**,  $(\text{NCS})_2\text{Hg}$ , vergrößert beim Verbrennen sein Volumen stark und dient daher zu den sog. Pharaoschlängen.

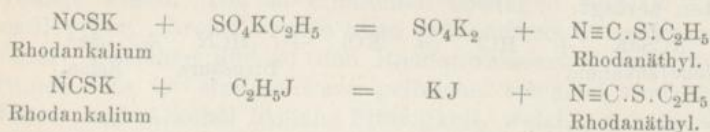
**Silberrhodanat**,  $\text{NCSAg}$ , ist ein weisser, in verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt die Sulfoeyanate in Kohlenoxysulfid und Ammoniak:

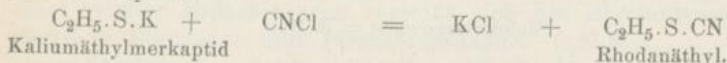


### Thiocyansäureester, Alkyrhodanide, $\text{N}\equiv\text{C.S.R.}$

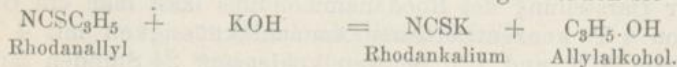
Die normalen Sulfoeyansäureester entstehen durch Destillation von Rhodankalium mit alkylschwefelsaurem Salz oder Halogenalkyl:



Sie entstehen ferner durch Einwirken von Chloreyan auf die Merkaptide:



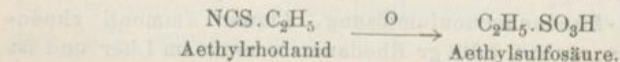
Die Thiocyansäureester sind farblose, in Wasser nicht lösliche, lauchartig riechende, destillierbare Flüssigkeiten, welche indessen beim Erhitzen sich oft in die isomeren Senföle umlagern (S. 319). Durch alkoholische Kalilauge werden sie verseift.



Durch naszierenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Merkaptane und Cyanwasserstoff gespalten, das Alkyl ist mithin an den Schwefel gebunden:



Dieser Schluss wird auch dadurch bestätigt, dass die Rhodanester durch kochende Salpetersäure unter Abspaltung der Cyangruppe zu Alkylsulfosäuren oxydiert werden:



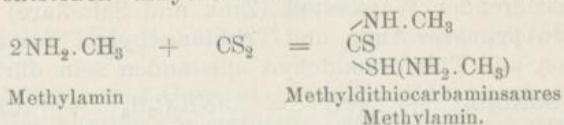


**Thiocyansäuremethylester, Rhodanmethyl**,  $\text{NCSCH}_3$ , siedet bei  $133^\circ$ .  
**Thiocyansäureäthylester, Rhodanäthyl**,  $\text{NCSC}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $142^\circ$ .  
**Thiocyansäureallylester, Rhodanallyl**,  $\text{NCSC}_3\text{H}_5$ , siedet bei  $161^\circ$   
 und lagert sich dabei in das isomere Allylsenföle um.

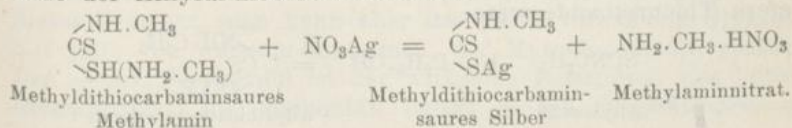
### Isothiocyansäureester, Senföle, $\text{S}=\text{C}=\text{N}.\text{R}$ .

Die Isothiocyansäureester oder Senföle sind Derivate des Sulfo-carbimids,  $\text{SCNH}$ ; sie entstehen durch Umlagerung aus den isomeren Rhodanestern.

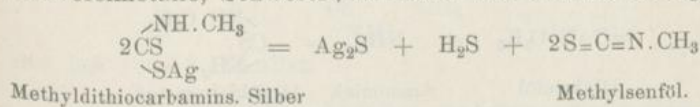
Senföle entstehen ferner aus primären Aminen. Wenn man diese in ätherischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff zusammenbringt, so entstehen alkyldithiocarbaminsaure Ammoniumsalsze:



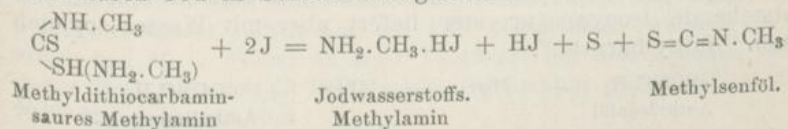
Aus der wässrigen Lösung dieser Salze fallen Silbernitrat, Quecksilberchlorid oder Eisenchlorid die schwerlöslichen Metallsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren:



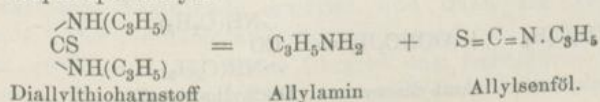
Diese Metallsalze werden durch Kochen mit Wasser in Schwefelmetalle, Schwefelwasserstoff und Senföle zerlegt:



Die Ammoniumsalsze der Alkyldithiocarbaminsäuren werden auch durch Jod in Senföle übergeführt:

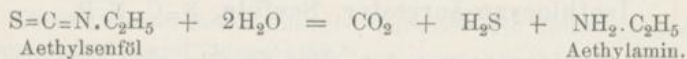


Endlich entstehen Senföle aus den Dialkylthioharnstoffen und Phosphorpentoxyd:

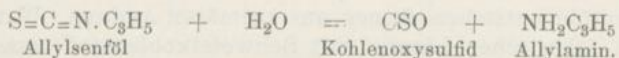


Die Senföle sind farblose, in Wasser nahezu unlösliche, destillierbare Flüssigkeiten, welche stechend riechen, zu Tränen reizen und auf der Hand Blasen ziehen.

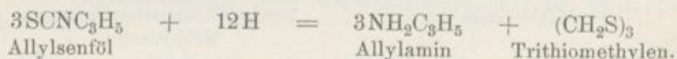
Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° zerfallen sie in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und ein primäres Amin:



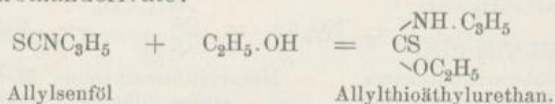
Beim Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure liefern sie Kohlenoxysulfid und ein Amin:



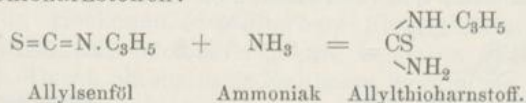
Naszrierender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) spaltet die Senföle in primäres Amin und Trithiomethylen, das durch Polymerisation aus Thioformaldehyd entstanden sein dürfte:



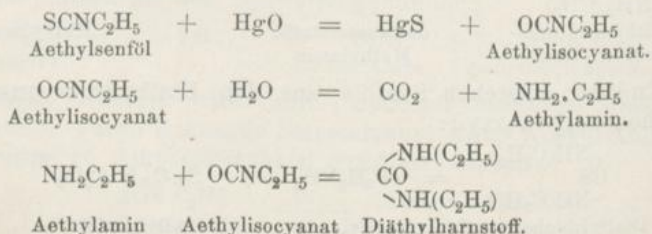
Erhitzt man die Senföle mit absolutem Alkohol oder mit alkoholischer Kalilauge, so werden sie nicht verseift, sondern liefern Thiourethanderivate:



Mit Ammoniak und mit Aminen vereinigen sie sich zu alkylirten Thioharnstoffen:



Kocht man die alkoholische Lösung der Senföle mit Quecksilberoxyd, so wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, der entstehende Isocyan säureester liefert aber mit Wasser sogleich einen Dialkylharnstoff:





**Methylsenföl, Methylsulcarbimid, Isothiocyansäuremethylester,**  $\text{SCN}\cdot\text{CH}_3$ , siedet bei  $119^\circ$ .

**Aethylsenföl,**  $\text{SCN}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $133^\circ$ .

**Propylsenföl,**  $\text{SCN}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ , siedet bei  $153^\circ$ .

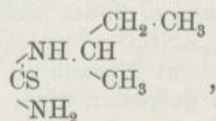
**Isopropylsenföl,**  $\text{SCN}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ , siedet bei  $137^\circ$ .

**Normalbutylsenföl,**  $\text{SCN}\cdot(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , siedet bei  $167^\circ$ .

**Isobutylsenföl, künstliches Löffelkrautöl des Handels,**  $\text{SCN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , siedet bei  $162^\circ$  und liefert mit Ammoniak Isobutylthioharnstoff,  $\text{CS}\begin{matrix} \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , das bei  $96-98^\circ$  schmilzt.

**Sek. Butylsenföl,**  $\text{S}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , siedet bei  $159,5^\circ$  und

besitzt bei  $12^\circ$  das spez. Gewicht 0,944. Es bildet in seiner rechtsdrehenden Modifikation das *naturelle Löffelkrautöl*. In dem Löffelkraut ist ein dem Myrosin ähnliches Glykosid enthalten, welches bei der Spaltung durch ein im frischen Kraut enthaltenes Ferment das Löffelkrautöl liefert. In dem getrockneten Löffelkraut fehlt dieses Ferment, man kann aber das darin vorhandene Glykosid mit Hilfe von weissem Senfsamen, der Myrosin enthält, spalten. Das + sek. Butylsenföl ist der wirksame Bestandteil des Löffelkrautspiritus. Mit Ammoniak liefert es *sek. Butylthioharnstoff*,



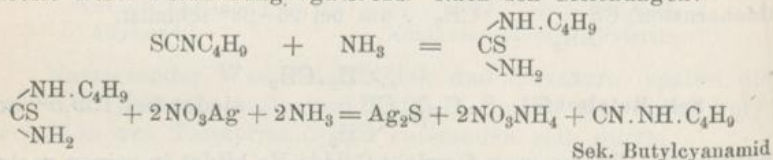
der bei  $136,5^\circ$  schmilzt.

**Spiritus Cochleariae, Löffelkrautspiritus,** ist eine klare, farblose, eigentümlich riechende und scharf schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,908–0,918. Man erhält den Löffelkrautspiritus, wenn man 4 T. getrocknetes Löffelkraut mit 1 T. gestossenem weissem Senfsamen und 40 T. Wasser in einer Destillierblase drei Stunden lang stehen lässt, dann mit 15 T. Weingeist durchmischt und destilliert, bis 20 T. übergegangen sind.

Zur Identifizierung werden 50 cc Löffelkrautspiritus mit 10 cc Ammoniakflüssigkeit in einem Kolben mit Steigrohr einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann zur Trockne eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und auf einem Uhrglas dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Der Schmelzpunkt der reinsten ausgeschiedenen Krystalle

liegt zwischen 125 und 135°, wenn ein aus Kraut destillierter Löffelkrautspiritus vorliegt, ein aus künstlichem Löffelkrautöl gemischter Spiritus liefert bereits unter 96° schmelzenden Isobutylthioharnstoff.

Behufs Bestimmung des Gehaltes an sek. Butylsenfö. l. bringt man 50 cc Löffelkrautspiritus nebst 10 cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Silberlösung und 5 cc Ammoniakflüssigkeit in einen 100 cc Kolben, lässt gut verschlossen 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen und füllt dann zur Marke auf. 50 cc des klaren Filtrates sollen nach Zusatz von 3 cc Salpetersäure und 1 cc Eisenalaunlösung 2,2–2,5 cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern. Ueber die Theorie dieser Bestimmung vgl. S. 324. Nach den Gleichungen:

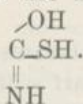


verlangt das D. A. B. einen Gehalt von 0,063–0,07% Löffelkrautöl im Löffelkrautspiritus.

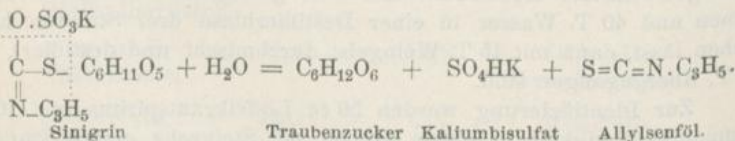
### Allylsenfö. l, S=C=N.CH<sub>2</sub>.CH=CH<sub>2</sub>.

Molekulargewicht = 99,15.

In den Samen des schwarzen Senfs, *Sinapis nigra* und des Sareptasens, *Sinapis juncea*, findet sich das Glykosid *Sinigrin*, Kaliummyronat, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>KNS<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, welches bei Gegenwart von Wasser durch das Ferment *Myrosin* in Traubenzucker, Kaliumbisulfat und Allylsenfö. l. gespalten wird. Das myronsaure Kalium oder Sinigrin ist ein Derivat der Iminoxythiokohlensäure,



Die Senfö. l. gäh. r. verläuft nach der Gleichung:



Lässt man den Vorgang bei 0° von statten gehen, so wird dabei auch eine sehr kleine Menge Rhodanallyl gebildet.

Behufs Darstellung des Senfö. l. aus Senfsamen werden diese durch kaltes Pressen von fettem Oel befreit und mit dem sechs-

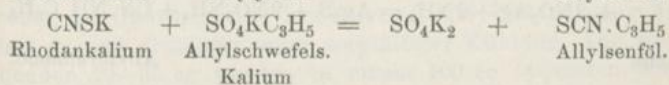
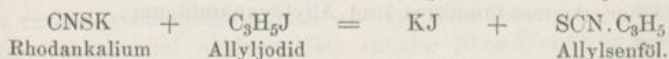


fachen Gewicht Wasser in einer gut verzinnnten Destillierblase zu einer gleichmässigen Masse angerührt. Nach fünfständigem Stehen wird so lange destilliert, als noch Oel übergeht. Dieses wird abgehoben, mit Chlorealcium getrocknet und rektifiziert. Dabei fängt man das zwischen 148—152° übergehende als Senföl auf. Die Ausbeute beträgt 0,6—1,1%. Bei der Berührung mit kupfernen Destillierblasen entsteht Cyanallyl:



Das durch Destillation aus Senfsamen gewonnene Senföl enthält stets kleine Mengen Schwefelkohlenstoff, deren Herkunft noch unbekannt ist.

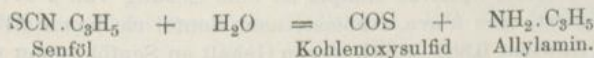
Künstlich wird das Senföl entweder durch Destillation von Rhodankalium mit Allyljodid, oder mit allylschwefelsaurem Kalium gebildet. Das zunächst entstehende Rhodanallyl  $\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$  lagert sich schon bei seiner Siedetemperatur in Allylsenföl um:



10 T. feingepulvertes Rhodankalium, 10 T. Alkohol und 17 T. Allyljodid werden in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Vermehrung des sich ausscheidenden Jodkaliums mehr stattfindet. Dann scheidet man durch Wasserzusatz das Senföl ab, trennt es von der wässrigen Lösung, trocknet es mit Chlorealcium und rektifiziert es.

**Senföl, Oleum Sinapis**, ist das aus entölten gepulverten Senfsamen in der oben geschilderten Weise destillierte Oel. Senföl ist von gelblicher Farbe und scharfem Geruch. Mit Weingeist mischt es sich in jedem Verhältnis. Es siedet zwischen 148 und 152° und besitzt das spez. Gewicht 1,018—1,025.

Giesst man zu 3 gr Senföl nach und nach unter guter Abkühlung 6 gr Schwefelsäure, so tritt beim Umschütteln Gasentwicklung ein. Die gelbe, keinesfalls dunkle Mischung ist zunächst vollkommen klar, wird zähflüssig, bisweilen krystallinisch und verliert den scharfen Geruch des Senföls:

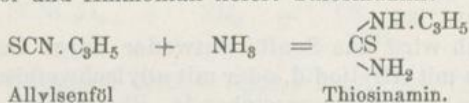


Fette und ätherische Oele würden Färbungen mit der Schwefelsäure veranlassen, Chloroform, Schwefelkohlenstoff würden das Eintreten einer klaren Mischung verhindern.

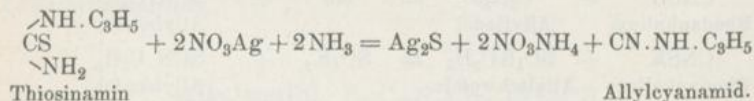
Mit fünf Raumteilen Weingeist verdünntes Senföl soll durch Zutropfen von Eisenchlorid nicht verändert werden: Phenole, Rhodanverbindungen.

Zur Gehaltsbestimmung lässt das D. A. B. 5 cc einer Lösung des Senföls in Weingeist (1 = 50) in einem 100 cc Kolben mit 50 cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Silberlösung und 10 cc Ammoniakflüssigkeit versetzen und gut verschlossen 24 Stunden unter häufigem Umschütteln zur Seite setzen. Nach dem Auffüllen zur Marke sollen 50 cc des klaren Filtrates nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Eisenalaunlösung, 16,6 bis 17,2 cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern.

Allylsenföl und Ammoniak liefert Thiosinamin:



Thiosinamin setzt sich mit ammoniakalischer Silberlösung zu Schwefelsilber, Ammoniumnitrat und Allylcyanamid um:



Ein Molekül Senföl erfordert zur Vollendung dieser Reaktion 2 Mol. Silbernitrat, folglich entspricht 1 cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Silberlösung 0,0049575 gr Allylsenföl.

In 50 cc des zur Titration mit Rhodanlösung verwendeten Filtrates ist das von 25 cc  $\frac{1}{10}$  Silberlösung nicht verbrauchte enthalten, welches bei der Titration nach der Volhardschen Methode 16,6—17,2 cc erfordern soll; es sollen also 7,8—8,4 cc  $\frac{1}{10}$  Silberlösung in Reaktion mit dem Senföl bezw. Thiosinamin getreten sein.

Diese 7,8—8,4 cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Silberlösung zeigen mithin an 0,0386 bis 0,0416 gr Senföl, welche in der Hälfte der angewendeten 5 cc alkoholischer Lösung 1 = 50 enthalten sind. Da das spez. Gewicht dieser Lösung im Mittel 0,835 ist, beträgt der vom Arzneibuch geforderte Gehalt des Ol. Sinapis an Allylsenföl nach den Gleichungen:

$$0,05 \cdot 0,835 : 0,0386 = 100 : x \quad \text{und}$$

$$0,05 \cdot 0,835 : 0,0416 = 100 : x$$

92,6—99,7 %.

**Senfspiritus, Spiritus sinapis** ist eine Lösung von 1 T. Senföl in 49 T. Weingeist, eine klare, farblose, nach Senföl riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,833—0,837, deren Gehalt an Senföl genau wie oben angegeben bestimmt wird.

Zur Bestimmung des Gehaltes der **Senfsamen** an ätherischem Senföl werden 5 gr gepulverter Senfsamen in einem Kolben mit 100 cc



Wasser von 20–25° übergossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken zwei Stunden lang stehen, setzt alsdann dem Inhalt 20 cc Weingeist und 2 cc Olivenöl zu und destilliert ihn unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergehenden 40–50 cc werden in einem 100 cc Kolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 20 cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Silberlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden stehen. 50 cc des klaren Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Eisenalaunlösung, nicht mehr als 7,2 cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Rhodanammiumlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern. Die Rechnung ergibt, dass mindestens 0,555% Senföl verlangt werden.

**Senfpapier, Charta sinapisata**, ist mit gepulvertem, von fettem Oel befreitem Senfsamen überzogenes Papier. Der Uebergang soll dem Papier fest anhaften und nicht ranzig sein. Zur Bestimmung des Senfölgehaltes werden 100 qcm Senfpapier in Streifen geschnitten und in einem Kolben mit 50 cc Wasser von 20–25° übergossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 10 Minuten lang stehen, setzt alsdann dem Inhalte 10 cc Weingeist (zum Unterbrechen der Gähmung) und 2 cc Olivenöl (zur Verhinderung des Schäumens) zu und destilliert unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergehenden 20–30 cc werden in einem 100 cc fassenden Masskolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 10 cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Silbernitratlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden lang stehen. 50 cc des klaren Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferri-Ammoniumsulfatlösung, nicht mehr als 3,8 cc  $\frac{1}{10}$  Norm. Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern.

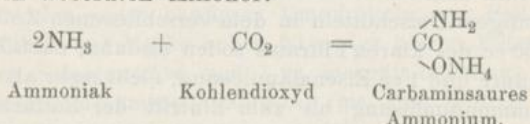
Die Rechnung ergibt, dass unter diesen Bedingungen 100 qcm Senfpapier 0,0119 gr Senföl entwickeln sollen.

## T. Amidderivate der Kohlensäure.

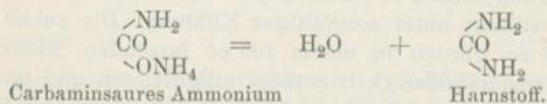
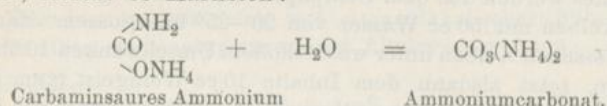
Von der hypothetischen Kohlensäure,  $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \text{CO} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ , lassen sich zwei Amide ableiten, das Halbamid ist die Carbaminsäure,  $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CO} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ , das Diamid der Harnstoff,  $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CO} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

Carbaminsäure, Amidoameisensäure,  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ , ist im freien

Zustande nicht bekannt. Ihr Calciumsalz findet sich im Pferdeharn, ihr Ammoniumsalz im käuflichen Ammoniumcarbonat, weil es durch direkte Vereinigung von Ammoniak und Kohlensäure entsteht. Man stellt es dar durch Einleiten von Ammoniak und Kohlensäure in absoluten Alkohol:

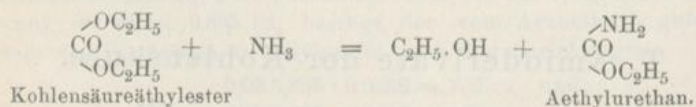
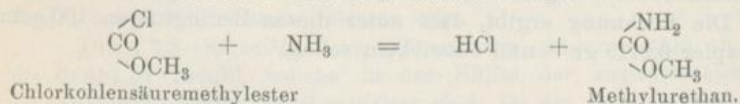


Ammoniumcarbaminat ist eine weisse, krystallinische Masse, die bei 50—60° in ihre Komponenten dissoziiert, die sich in der Kälte wieder vereinigen. Mit Wasser geht es in kohlensaures Ammon über, im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140° erhitzt, liefert es Harnstoff:

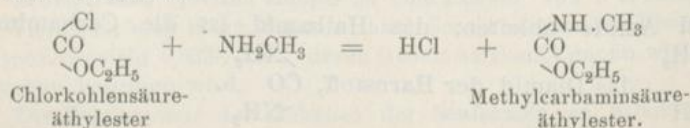


Die Ester der Carbaminsäure,  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$ , heissen *Urethane*,

Die Urethane entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlensäureester oder Kohlensäureester:

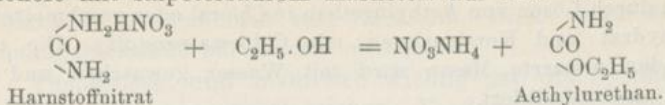


Durch Einwirkung von Aminen statt Ammoniak entstehen alkylierte Urethane:

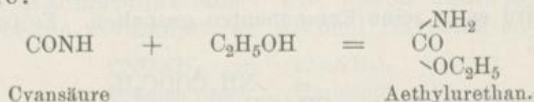




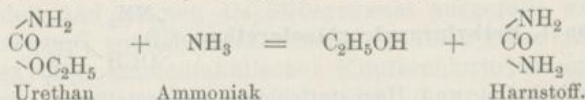
Urethane entstehen ferner durch Erhitzen einatomiger Alkohole mit salpetersaurem Harnstoff auf 120—130°:



Sie entstehen endlich durch direkte Anlagerung von Alkohol an Cyansäure:



Die Urethane sind krystallinische, flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether mit neutraler Reaktion leicht lösliche Stoffe. Starke Basen spalten sie in Carbonat, Ammoniak und Alkohol. Mit Ammoniak erhitzt, bilden sie Harnstoff:



**Methylurethan, Carbaminsäuremethylester,**  $\begin{array}{c} \text{>NH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{<OCH}_3 \end{array}$ , schmilzt bei 52° und siedet bei 177°.

**Urethan, Aethylurethan, Carbaminsäureäthylester,**  $\begin{array}{c} \text{>NH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{<OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , bildet farblose, säulenförmige Krystalle. Sie sind neutral, geruchlos, von kühlendem, salpeterartigem Geschmacke, sie lösen sich in 1 T. Wasser, 0,6 T. Weingeist, 1 T. Aether und in 1,5 T. Chloroform. Urethan schmilzt bei 50—51°, siedet bei 184° und sublimiert beinahe unzersetzt; entzündet, verbrennt es mit wenig leuchtender, bläulicher Flamme ohne Rückstand.

Urethan entwickelt beim Erhitzen mit Schwefelsäure, worin es sich ohne Trübung löst, Kohlendioxyd, das mit Kalkwasser nachgewiesen werden kann. Mit Natronlauge erwärmt gibt es Ammoniak, das mit rotem Lakmuspapier erkannt werden kann. Nach dem Erwärmen von 5 cc der wässrigen Lösung 1 = 10 mit 1 gr Natriumcarbonat und einigen Jodsplittern scheiden sich beim Erkalten kleine, gelbe Jodoformkrystalle aus (Identität). Die wässrige Lösung (1 = 10) soll sich mit Silbernitratlösung nicht verändern (Chlorid), und 2 cc sollen mit gleichviel Schwefelsäure gemischt und mit Ferrosulfatlösung übersättigt, keine Salpetersäurereaktion liefern. Die Lösung von 1 gr Urethan in 1 cc Wasser soll, mit 1 cc Salpetersäure gemischt, einen Niederschlag nicht geben (Harnstoff).

**Chloralurethan, Uralium, Uralin,**  $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{NH.CO.OCC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , wird erhalten durch Lösen von Aethylurethan in Chloral oder geschmolzenem Chloralhydrat und Kondensieren mit Chlorwasserstoff. Die nach 24 Stunden erstarrte Masse wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Es ist eine blätterige, in Wasser unlösliche, bei 103° schmelzende Masse, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Beim Kochen mit Wasser wird es in seine Komponenten gespalten. Es ist wie Urethan zu prüfen.

**Aethylidenurethan,**  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH.COOC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH.COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , entsteht aus Acetaldehyd und Urethan durch Kondensation mit Salzsäure. Es bildet atlasglänzende, bei 126° schmelzende Blättchen, die schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind.

**Hedonal, Methylpropylcarbinolurethan,**  $\text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{OCH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \end{array}$ , aus tertiärem Amylalkohol und Harnstoffchlorid dargestellt, ist ein weisses Krystallpulver, von schwach aromatischem, eigenartigem Geruch, pfefferminzähnlichem Geschmack und neutraler Reaktion. Es schmilzt bei 78–79° und siedet bei 215°. In kaltem Wasser schwer löslich, löst es sich bei 37° zu 0,8%, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

**Harnstoff, Carbamid,**  $\text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$

Geschichtliches. Harnstoff wurde 1733 von *Rouelle* im Harn entdeckt, 1799 stellten ihn *Fourcroy* und *Vauquelin* in reinem Zustande dar. Seine Zusammensetzung ermittelten *Liebig* und *Wöhler*. Die Umwandlung des Ammoniumcyanates in Harnstoff fand 1828 *Wöhler*, eine folgenschwere Entdeckung, welche bewies, das organische Stoffe auch ausserhalb des lebenden Organismus auf synthetischem Wege erhalten werden können.

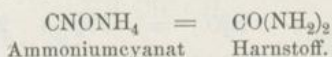
Harnstoff findet sich im Harn der Säugetiere und in vielen anderen tierischen Flüssigkeiten und Geweben, z. B. in der Glasflüssigkeit der Augen, im Blut, in der Milch u. s. w. Ein erwachsener Mensch scheidet unter normalen Verhältnissen etwa 30 gr Harnstoff täglich aus. Der Harnstoff entsteht im menschlichen Organismus durch Zersetzung von Eiweissstoffen.

Um Harnstoff aus Harn zu gewinnen, dampft man denselben zur Syrupskonsistenz ein, kühlt von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab und trägt unter sorgfältiger Abkühlung in das zwei- bis dreifache Volumen starker Salpetersäure ein. Das auskrystallisierte Harnstoff-



nitrat wird abgesogen, in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumpermanganat entfärbt und nun mit Baryumcarbonat versetzt. Es entstehen Baryumnitrat und Harnstoff. Dieser wird dem Verdampfungsrückstand mit Alkohol entzogen.

Theoretisch und historisch wichtig ist die Synthese des Harnstoffs aus cyansaurem Ammon. Verdampft man eine Lösung äquivalenter Mengen Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat, so krystallisiert Kaliumsulfat aus. Die davon abfiltrierte Lauge gibt, zur Trockne verdampft, an Alkohol Harnstoff ab:

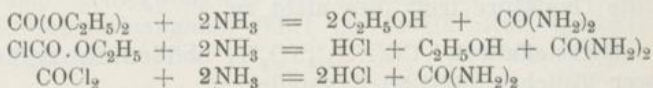


Die Reaktion führt zu einem Gleichgewichtszustand zwischen wenig Ammoniumcyanat und viel Harnstoff, sie ist daher umkehrbar. Erhitzt man  $\frac{1}{10}$  Norm. Harnstofflösung längere Zeit auf  $100^\circ$ , so werden  $4-5\frac{0}{10}$  Harnstoff in Ammoniumcyanat zurückverwandelt und können als Silbercyanat ausgefällt werden.

Harnstoff entsteht ferner beim Erhitzen einer Lösung von Kohlenoxyd in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung:

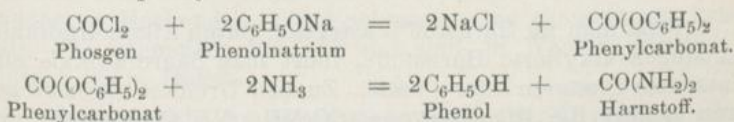


Harnstoff wird gebildet durch Einwirkung von Ammoniak auf Urethane (S. 326), auf Kohlensäure- und Chlorkohlensäureester und auf Phosgen:



Er entsteht beim Erhitzen von carbaminsaurem Ammon auf  $130-140^\circ$  (S. 326).

Technisch gewinnt man ihn, indem man aus Phenolnatrium und Phosgen Phenylcarbonat darstellt und auf den geschmolzenen Kohlensäurephenylester Ammoniak einwirken lässt:

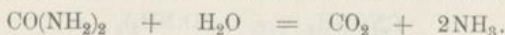


**Harnstoff, Urea pura, Carbamid**, bildet farblose, luftbeständige, salpeterartig schmeckende, lange rhombische Prismen, die im gleichen Teil Wasser, in 5 T. heissem Weingeist löslich, in Aether fast unlöslich sind. Die wässrige Lösung (1=5) gibt, mit Salpetersäure versetzt, einen krystallinischen Niederschlag von Harnstoffnitrat.

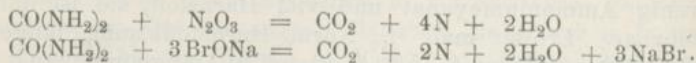
Erhitzt man eine Spur Harnstoff im Porzellanschälchen bis zur beginnenden Trübung der geschmolzenen Masse, lässt erkalten, fügt

etwas Wasser und einige Tropfen Natronlauge, dann einen Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu, so tritt eine rote bis violette Färbung ein (Biuretreaktion). Harnstoff schmilzt bei  $132,5^{\circ}$  und ist bei weiterem Erhitzen völlig flüchtig. Dabei entstehen Ammoniak, *Ammelid*,  $C_3N_3(NH_2)(OH)_2$ , *Biuret*,  $NH_2.CO.NH.CONH_2 + H_2O$ , und *Cyanursäure* (S. 315).

Beim Faulen des Harns, beim Erhitzen von Harnstoff mit Wasser über  $100^{\circ}$  und beim Kochen desselben mit Basen und Säuren zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak:



Durch salpetrige Säure und durch Natriumhypobromit wird aller Stickstoff als solcher abgespalten:



Diese Reaktionen wurden früher zur Bestimmung des Harnstoffs viel benutzt, um dadurch ein Mass für den Stickstoffumsatz zu erhalten, jetzt bestimmt man meist den Gesamtstickstoff des Harnes nach *Kjeldahl*.

Der Harnstoff vermag mit Säuren, Basen ( $HgO$ ,  $Ag_2O$ ), und Salzen ( $NaCl$ ,  $NO_3Ag$ ) krystallinische Verbindungen einzugehen. Bei der Salzbildung vermag er nur ein Aequivalent einer einbasischen Säure zu binden, obwohl er zwei Amidgruppen besitzt, für die Oxalsäure trifft dies nicht zu.

**Harnstoffnitrat**,  $CO(NH_2)_2NO_3H$ , bildet in Salpetersäure schwer lösliche, blättrige Krystalle.

**Harnstoffoxalat**,  $CO(NH_2)_2(COOH)_2 + 2H_2O$ , fällt aus nicht zu verdünnter Harnstofflösung mit Oxalsäurelösung in dünnen, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen.

**Urisolvin** ist ein Gemenge von Harnstoff und saurem Lithiumcitrat.

Ersetzt man im Harnstoff Wasserstoff durch Alkoholradikale, so entstehen alkylierte Harnstoffe, führt man Säureradikale ein, so entstehen *Ursäuren* oder *Ureide*. Zu den Ureiden einbasischer Säuren gehört die *Allophansäure*,  $CO(NH_2).NH.COOH$ , die nur in Gestalt ihrer Ester und ihres Amids, des Biurets, bekannt

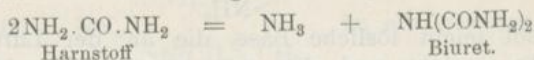
ist, sowie die *Hydantöinsäure*, *Glycolursäure*,  $CO \begin{array}{l} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH.CH_2.COOH \end{array}$ ,

und das *Hydantoin*, *Glycolylharnstoff*,  $CO \begin{array}{l} \nearrow NH.CO \\ \searrow NH.CH_2 \end{array}$ .



**Biuret, Allophansäureamid**,  $\begin{matrix} \diagup \text{CO-NH}_2 \\ \text{NH} \\ \diagdown \text{CO-NH}_2 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ , entsteht beim

Erhitzen von Harnstoff auf  $160^\circ$  und liefert die S. 330 erwähnte Biuretreaktion mit Natronlauge und Kupfersulfat:



Die Ureide zweibasischer Säuren werden bei der Harnsäuregruppe betrachtet.

**Carbothialdin**,  $\begin{matrix} \diagup \text{NH}.\text{CH}.\text{CH}_3 \\ \text{SC} \\ \diagdown \text{S-NH}:\text{CH}.\text{CH}_3 \end{matrix}$ , aus Schwefelkohlenstoff

und Aldehydammoniak, ist ein Abkömmling der Dithiocarbaminsäure,  $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CS} \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix}$ , deren Ammoniumsalz aus Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Ammoniak entsteht.

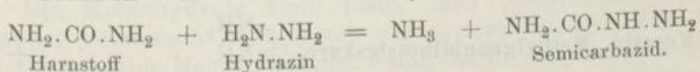
**Thioharnstoff, Sulfoharnstoff, Thiocarbamid**,  $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CS} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ , entsteht

aus Rhodanammonium bei  $130^\circ$  durch eine ähnliche Umlagerung, wie Harnstoff aus Ammoniumcyanat, jedoch in geringerer Ausbeute. Es bildet sechsseitige rhombische Prismen, oder in unreiner Form, lange seideglänzende Nadeln, die bei  $172^\circ$  schmelzen. Kaltes Kaliumpermanganat führt ihn in Harnstoff, Quecksilberoxyd in Cyanamid über.

**Thiosinamin, Allylthioharnstoff**,  $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CS} \\ \diagdown \text{NH}.\text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix}$ , entsteht neben

Spuren von Rhodanammonium, wenn Allylsenföhl mit starkem Ammoniak unter Zusatz von etwas Alkohol erwärmt wird und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in farblosen, schwach lauchartig riechenden, bitter schmeckenden rhombischen Prismen aus. Sie schmelzen bei  $74^\circ$  und sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

**Semicarbazid, Amidoharnstoff**,  $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{NH}_2$ , entsteht durch Erhitzen von Harnstoff mit Hydrazinhydrat auf  $100^\circ$ :

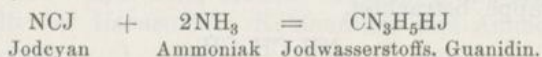


Es entsteht ferner aus Hydrazinsulfat und Kaliumcyanat, schmilzt bei  $96^\circ$  und bildet mit Aldehyden und Ketonen die meist gut krystallisierenden Semicarbazone (S. 100).

## Amidine der Kohlensäure.

**Guanidin, Imidoharnstoff**,  $\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}_2 \end{matrix}$ , eine sehr starke, in Wasser

und Alkohol leicht lösliche Base, die an der Luft zerfließt, Kohlensäure anzieht und das gut krystallisierende Carbonat  $(\text{CH}_5\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{CO}_3$ , bildet, entsteht aus Jodecyan und Ammoniak:

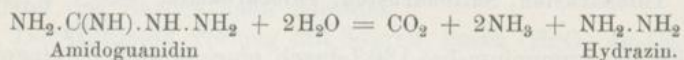


Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf

Guanidinnitrat entsteht *Nitroguanidin*,  $\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}\cdot\text{NO}_2 \end{matrix}$ , welches durch

Reduktion *Amidoguanidin*,  $\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}\cdot\text{NH}_2 \end{matrix}$ , liefert. Dieses zerfällt

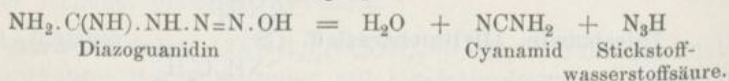
beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Hydrazin, Ammoniak und Kohlensäure:



Mit salpetriger Säure liefert Amidoguanidin *Diazoguanidin*,

$\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{OH} \end{matrix}$ , welches durch Alkali in Wasser, Cyanamid

und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten wird.



**Guanidinessigsäure, Glycocyamin**,  $\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{matrix}$ , entsteht

aus Cyanamid und Glycocoll und geht durch Wasserabspaltung

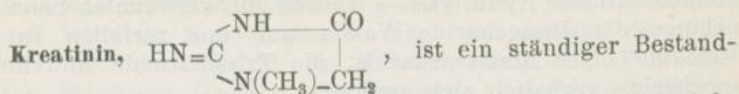
in *Glyocyaminid*,  $\begin{matrix} \text{—NH}\cdot\text{CO} \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}\cdot\text{CH}_2 \end{matrix}$  über. Analog entstehen aus Cyanamid und Sarkosin (Methylglycocoll) das Kreatin und Kreatinin.

**Kreatin, Methylguanidinessigsäure**,  $\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ ,

kommt im Fleischsaft vor und ist daher im Fleischextrakt enthalten. Es bildet bitter schmeckende, glänzende, neutrale Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich



sind. Beim Erwärmen mit Säuren verliert es Wasser und geht in sein Anhydrid, das Kreatinin über.



teil des Harns und bildet ein charakteristisches Chlorzinkdoppelsalz.

Versetzt man eine verdünnte Kreatininlösung (oder Harn) mit einigen Tropfen frisch bereiteter, sehr verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und einigen Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit rubinrot. Säuert man dann die allmählich strohgelb gewordene Flüssigkeit mit Essigsäure an, so nimmt dieselbe, namentlich beim Erwärmen, zunächst eine grüne, dann eine blaue Färbung an (*Weyl-Salkowsky*).

Fügt man zu einer Kreatininlösung (oder zu Harn) etwas wässrige Pikrinsäurelösung und einige Tropfen Natronlauge, so tritt sofort eine längere Zeit anhaltende Rotfärbung auf, welche durch Essigsäure oder Salzsäure in Gelb übergeführt wird. Aceton gibt eine ähnliche, jedoch mehr rötlich gelbe Reaktion. Deshalb prüft man auf Aceton im Destillat.

Arginin, 1-Amido-4-guaneidovaleriansäure,  $\text{HN}:\overset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{C}}}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ , aus Cyanamid und Ornithin, findet sich unter den Spaltungsprodukten vieler Eiweisskörper.

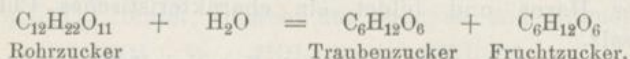
## U. Kohlehydrate, $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$ .

Als Kohlehydrate bezeichnet man neutrale Stoffe, welche nach der Formel  $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$  zusammengesetzt sind und demnach Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnis enthalten, wie das Wasser, d. h. auf 2H entfällt 1O. Die Kohlehydrate finden sich hauptsächlich im Pflanzenreich, einige auch im Tierreich, viele sind künstlich erhalten worden.

Die Kohlehydrate sind feste, teils krystallisierte, teils amorphe, teils auch histologisch organisierte Stoffe. Zum Teil sind sie wichtige Nahrungsstoffe. Man kann sie einteilen in die Zuckerarten, die Cellulosegruppe, die Stärkearten und Gummiarten. Die drei letzteren fasst man als *Polysaccharide* zusammen.

Die Zuckerarten sind teils Monosaccharide, teils Disaccharide und Trisaccharide, welche letzteren beide als *Anhydridzucker*

bezeichnet werden, weil sie aus zwei bezüglich drei Molekülen Monosaccharid durch Wasserabspaltung entstanden gedacht werden können. Durch Hydrolyse — Kochen mit verdünnten Säuren — nehmen die Disaccharide Wasser auf und zerfallen in zwei Moleküle eines Monosaccharids, die Trisaccharide und Polysaccharide verhalten sich analog:



## Uebersicht über die Kohlehydrate.

### A. Zuckerarten.

#### I. Monosaccharide.

##### 1. Triosen, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ .

Glycerinaldehyd.  
Dioxaceton.  
Glycerose.

##### 2. Tetrosen, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ .

Erythrose, Tetrose.

##### 3. Pentosen,



Arabinose, d, l, (d+l).

Xylose, d, l.

Lyxose.

Ribose.

Apiose.

Rhamnose.

Isorhamnose.

Chinovose.

Rhodeose.

Fukose.

##### 4. Hexosen, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

#### a) Aldohexosen.

Mannose, d, l, (d+l).

d-Glukose, l (d+l).

Gulose, d, l, (d+l).

Idose, d, l.

Galaktose, d, l, (d+l).

Talose, d.

Rhamnohexose.

#### b) Ketohexosen.

l-Fruktose, d (d+l).

Tagatose, d.

Sorbose, d, l, (d+l).

#### 5. Heptosen, Ok- tosen, Nonosen.

Mannoheptose, d, l.

$\alpha$ - u.  $\beta$ -Glukoheptose.

$\alpha$ - u.  $\beta$ -Galaheptose.

Mannoktose, d.

$\alpha$ -Glukoktose.

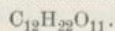
$\alpha$ -Galaktose.

Mannononose, d.

Glukononose.

### II. Anhydridzucker.

#### I. Disaccharide,



d-Rohrzucker.

d-Milchzucker.

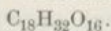
d-Maltose.

d-Mykose (Trehalose).

Agavose.

Lupeose.

#### II. Trisaccharide,

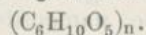


d-Melitose.

d-Melecitose.

d-Stachyose.

### B. Polysaccharide.



Cellulose.

d-Stärke.

d-Dextrin.

Paramylon.

Lichenin.

l-Inulin.

Cacubin.

Glucogen.

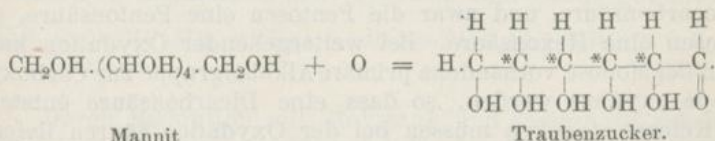
Gummi.

Bassorin.

Früher nahm man an, dass die Kohlehydrate sechs Kohlenstoffatome oder ein Multiplum davon im Molekül enthielten.



Diese Annahme lässt sich nicht mehr aufrecht erhalten, weil man Monosaccharide mit weniger als sechs und mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen darstellen gelernt hat. Man bezeichnet demnach jetzt die Monosaccharide nach der Anzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome als Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen, Oktosen oder Nonosen. Die Monosaccharide sind aufzufassen als Oxydationsprodukte mehrwertiger Alkohole. Die Hexosen z. B. lassen sich von den Hexiten, den sechsatomigen Alkoholen, ableiten, indem man in ihnen eine primäre oder eine sekundäre Alkoholgruppe oxydiert. Dadurch entsteht entweder ein Aldehydalkohol, eine *Aldose*, Aldohexose, oder ein Ketonalkohol, eine *Ketose*, Ketohehexose. So geht z. B. der Mannit durch vorsichtige Oxydation in den fünfwertigen Aldehydalkohol, Traubenzucker oder Glukose über:



Die Formel des Traubenzuckers enthält vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Daher finden wir in der Zuckergruppe eine grosse Anzahl stereochemischer Isomeren.

Erhitzt man ein Kohlehydrat in einem Reagensglase bis zur eintretenden Verkohlung, so findet sich unter den Zersetzungsprodukten *Furfurol*:  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ . Senkt man daher in das Reagensglas ein Papier, welches mit einer mit etwas Alkohol versetzten Lösung aus Xylidin in Eisessig (1:1) imprägniert ist, so färbt sich letzteres intensiv rot — *Furfurolreaktion* — (*Schiff*).

Beim Kochen der Kohlehydrate mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird *Lävulinsäure* gebildet; in dem Destillat ist *Furfurol*:  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ , enthalten. Zum Nachweis des letzteren schüttelt man das Destillat wiederholt mit Chloroform aus, lässt dieses freiwillig bis auf ein kleines Volum verdunsten, nimmt den Rückstand mit etwas starkem Alkohol auf, fügt einige Tropfen farblosen Anilins und endlich drei Tropfen Salzsäure zu: eintretende Rotfärbung (*Förster*) —. Die *Pentosen* liefern unter den gleichen Bedingungen zwar *Furfurol*, jedoch *keine* Lävulinsäure.

Uebergiesst man eine sehr geringe Menge eines Kohlehydrats (z. B. 0,01 Filtrierpapier) mit 1 cc Wasser, fügt zwei Tropfen einer alkoholischen  $\alpha$ -Naphthollösung von 15 bis 20% und hierauf ein gleiches Volum konzentrierter Schwefelsäure zu, so tritt eine Violettfärbung ein (*Molisch*). Die *Pentosen* (siehe S. 339) liefern dieselbe Reaktion.

## A. Die Zuckerarten.

Die Zuckerarten sind süß schmeckende, krystallisierbare oder syrupförmige, in Wasser lösliche Stoffe, welche als Aldehyd- oder Ketonalkohole oder deren Anhydride durch das Vorhandensein der Gruppe  $-\text{CHOH}-\text{CO}-$  charakterisiert sind.

### I. Monosaccharide, Monosen.

Die Monosaccharide oder Monosen sind entweder Aldosen oder Ketosen. Die Aldosen liefern bei gemässiger Oxydation, indem die Aldehydgruppe in eine Carboxylgruppe übergeht, eine Monocarbonsäure, und zwar die Pentosen eine Pentonsäure, die Hexosen eine Hexonsäure. Bei weitergehender Oxydation kann die in der Monose vorhandene primäre Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert werden, so dass eine Dicarbonsäure entsteht. Die Ketosen dagegen müssen bei der Oxydation Säuren liefern, welche weniger Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, als die Ketose.

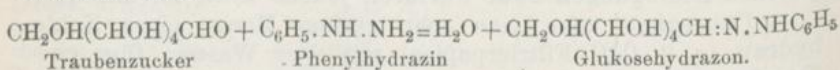
Die Aldosen und Ketosen lassen sich zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren, die Pentosen liefern dabei Pentite, die Hexosen Hexite.

Alle Monosen liefern beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen *Silberspiegel*. Beim Erwärmen mit Alkalien liefern sie eine *gelbe bis braune Färbung* und verharzen. Sie *reduzieren alkalische Kupferlösung* beim Erwärmen.

Sie liefern mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt ein *Osazon*.

1 T. Zucker, 20 T. Wasser, 2 T. salzsaures Phenylhydrazin und 3 T. Natriumacetat werden auf dem Wasserbade erhitzt. Es entsteht ein gelber, fein krystallinischer Niederschlag des in Wasser wenig löslichen Osazons, der durch Umkrystallisieren aus verdünntem Pyridin rein erhalten werden kann.

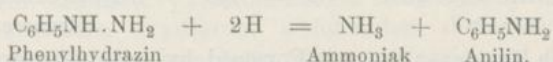
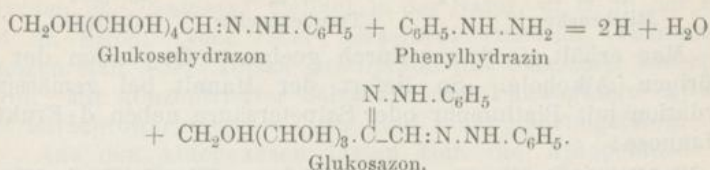
Die Reaktion verläuft in zwei Phasen. Zunächst reagiert 1 Molekül Monose mit *einem* Molekül Phenylhydrazin unter Bildung eines *Hydrazons*, wobei das Carbonyl der Monose in Reaktion tritt:



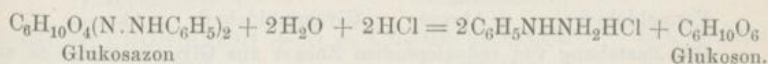
Dann aber wird die dem mit Phenylhydrazin besetzten Kohlenstoffatom benachbarte  $\text{CHOH}$ -Gruppe zu  $\text{CO}$  oxydiert, welches nun weiter mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin



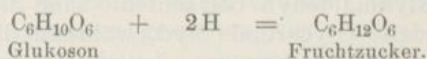
reagiert unter Bildung des *Osazons*, während der aus der CHOH-Gruppe austretende Wasserstoff ein drittes Molekül Phenylhydrazin zu Ammoniak und Anilin reduziert:



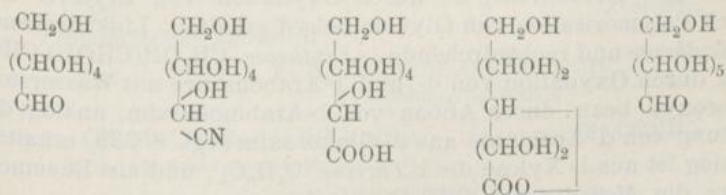
Die Osazone werden durch kurzes Erhitzen mit rauchender Salzsäure in salzsaures Phenylhydrazin und Osone gespalten:



Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure gehen die Osone in Zucker von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  über, welche aber mit dem Ausgangszucker nicht identisch zu sein brauchen. So liefert das Glukoson aus Traubenzucker bei der Reduktion Fruchtzucker:



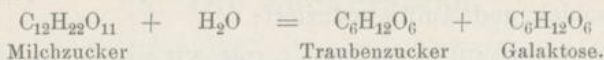
Eine für den Aufbau kohlenstoffreicherer Monosen wichtige Reaktion besteht darin, dass die Monosaccharide Blausäure zu addieren vermögen. Dabei liefern sie Cyanhydrine, die bei der Verseifung einbasische siebenatomige Säuren bilden, welche durch wiederholtes Eindampfen ihrer wässrigen Lösung in Anhydride (Laktone) übergehen. Diese Laktone werden durch Reduktion mit Natriumamalgam in die um ein Kohlenstoffatom reicheren Zucker übergeführt:



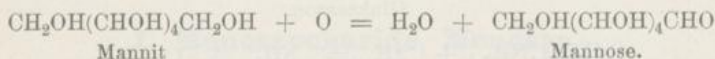
Traubenzucker   Cyanhydrin   Glykosecarbonsäure   Laktone   Glukoheptose.

Ueber den Abbau von Monosen zu kohlenstoffärmeren Monosacchariden vgl. S. 339.

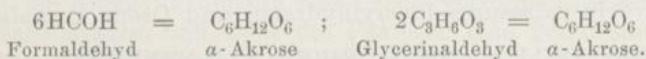
Monosaccharide entstehen durch Hydrolyse von Di- oder Polyosen:



Man erhält sie ferner durch geeignete Oxydation der zugehörigen Alkohole. So liefert der Mannit bei gemässiger Oxydation mit Platinmohr oder Salpetersäure neben d-Fruktose d-Mannose:



Durch Kondensation von Formaldehyd oder Glycerinaldehyd sind synthetisch Hexosen dargestellt worden, die optisch inaktiv sind:



Die Entstehung von reduzierendem Zucker aus Glycerin lässt sich auf folgendem Wege nachweisen: Mischt man 10 gr Glycerin mit einer Lösung von 35 gr krystallisierter Soda in 60 gr Wasser und trägt bei Zimmertemperatur 15 gr Brom ein, so entsteht Glykose, Dioxyaceton  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{OH}$ . Wird eine Probe nach zwei Minuten mit schwefliger Säure entfärbt, mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit *Fehlingscher* Lösung erwärmt, so tritt Reduktion ein.

Als einfachste Monose, Aldodiose, kann man den S. 118 besprochenen Glykolaldehyd betrachten. Eine *Aldotriose* ist der S. 119 abgehandelte Glycerinaldehyd, während die aus Glycerin durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Natriumcarbonat und Brom erhaltliche *Glycerose* oder *Dioxyaceton*,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{OH}$ , eine *Ketotriose* ist. Sie liefert ein in gelben Blättchen krystallisierendes und bei  $131^\circ$  schmelzendes Osazon und liefert mittels

der Cyanhydrinreaktion Trioxyisobuttersäure,  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ .

**Erythrose, Tetrose**,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ , wahrscheinlich ein Gemisch aus Aldo- und Ketotetrose, ist durch Oxydation von Erythrit und durch Polymerisation von Glykolaldehyd erhalten. Linksdrehende d-Erythrose und rechtsdrehende l-Erythrose,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CHO}$ , sind durch Oxydation von d- und l-Arabinose mit Wasserstoff-superoxyd bzw. durch Abbau von l-Arabinoseoxim, analog der Bildung von d-Arabinose aus d-Glukosoxim (vgl. S. 339) erhalten. Analog ist aus l-Xylose die l-Threose,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ , und aus Rhamnon-säure die *Methyltetrose*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ , gewonnen.

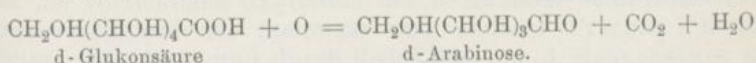
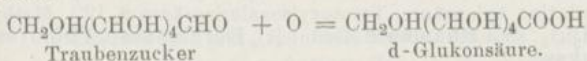
**Digitoxose**,  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CHO}$ , das Spaltungsprodukt des Digitoxins, liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxyglutarsäure.



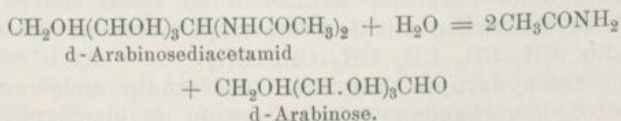
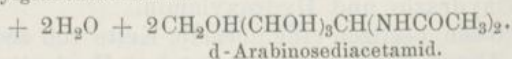
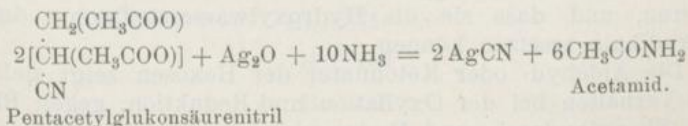
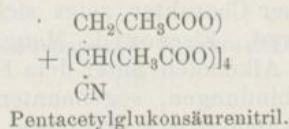
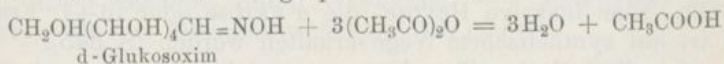
## Pentosen.

Pentosen, Aldopentosen finden sich vielfach in Form ihrer Polyosen, der *Pentosane*, vielfach in der Natur, z. B. in der Kleie und im Stroh. Auch Ester derselben, *Pentoside*, kommen im Pflanzenreich vor. Durch Destillation mit Salzsäure liefern sie Furol. Mit konzentrierter Salzsäure und Phloroglucin erwärmt, tritt Kirschrotfärbung ein. Sie sind nicht gährungsfähig.

Aus den Aldohexosen lassen sich die Aldopentosen auf zwei Wegen erhalten. Traubenzucker lässt sich mit Chlorwasser zu d-Glukonsäure oxydieren, welche bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Ferriacetat d-Arabinose liefert:



Glukose liefert mit Hydroxylamin ein Oxim, das, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, Pentaacetylglukonsäurenitril bildet. Mit alkoholisch-ammoniakalischer Silberoxydlösung behandelt, liefert das Nitril Blausäure und d-Arabinosediacetamid, aus welchem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure die d-Arabinose abgespalten wird:



**l-Arabinose**,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CHO}$ , entsteht durch Kochen von arabischem Gummi, Kirschgummi, Maiskolben und Hollundermark mit

verdünnter Schwefelsäure. Sie schmilzt bei  $160^{\circ}$  und ist rechtsdrehend. Bei der Reduktion liefert sie l-Arabit, bei der Oxydation l-Arabinosäure.

**d-Arabinose** entsteht, wie oben erörtert, durch Oxydation von d-Glukonsäure mit Wasserstoffsperoxyd und durch Abbau des d-Glukosoxims. Inaktive Arabinose findet sich bei *Pentosurie* im menschlichen Harn.

**Xylose, Holzzucker**,  $C_4H_5(OH)_4CHO$ , entsteht aus Holzgummi Stroh, Jute durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und liefert bei der Reduktion Xylit, bei der Oxydation Xylonsäure.

**Lyxose** entsteht aus der S. 190 erwähnten Lyxonsäure durch Reduktion, **Ribose** aus der Ribonsäure. Der zugehörige Alkohol ist der Adonit. **Apiose**,  $(CH_2OH)_2C(OH).CHOH.CHO$ , entsteht durch Hydrolyse des Apiins und liefert bei der Oxydation Apionsäure, Tetraoxyisovaleriansäure S. 190. Methylpentosen,  $C_5H_9(CH_3)O_5$ , sind **Rhamnose** (Isodulcit), **Isorhamnose**, **Chinovose**, **Rhodeose** und **Fukose**.

### Hexosen.

Hexosen finden sich als solche und in Form von Estern, *Glucosiden*, weit verbreitet im Pflanzenreich vor. Namentlich in reifen Früchten kommen vielfach Hexosen vor. Die naturell vorkommenden pflegen optisch aktiv zu sein. Ihre optischen Antipoden und die inaktiven Formen sind vielfach künstlich hergestellt. Eine inaktive Hexose, die  $\alpha$ -Akröse oder (d+1) Fruktose ist auf synthetischem Wege erhalten worden (S. 345).

Ihr alkoholischer Charakter zeigt sich darin, dass sie mit Kalk, Baryt, Bleioxyd, Eisenoxyd, Manganoxydul *Saccharate* bilden, dass sie mit Alkoholen unter dem Einfluss von Salzsäure zu ätherartigen Verbindungen, sogenannten *Glucosiden* kondensieren, dass sie mit Aldehyden, z. B. Chloral, unter Wasseraustritt reagieren, und dass sie die Hydroxylwasserstoffatome durch Säureradikale ersetzen können.

Die Aldehyd- oder Ketonnatur der Hexosen zeigt sich in ihrem Verhalten bei der Oxydation und Reduktion, gegen Blausäure, Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

Die Hexosen besitzen eine normale Kette von sechs Kohlenstoffatomen, denn nach der Reduktion zu Hexit liefert dieser bei weiterer Reduktion mit Jodwasserstoff normales sekundäres Hexyljodid,  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$ .

Die Aldehydgruppe kann nur endständig stehen, und da fünf Hydroxyle vorhanden sind, die einzeln an je einem Kohlenstoffatom stehen, so ergibt sich die Formel der Aldo-hexosen zu  $CH_2OH.(CHOH)_4.CHO$ . Die Formel der Keto-hexosen muss



$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  sein. Die Stellung der CO-Gruppe ergibt sich durch Oxydation.

Beim Erhitzen mit Alkalien liefern die Hexosen Milchsäure.

Ueber die alkoholische Gärung der Hexosen siehe S. 65 ff. Meist sind die d-Modifikationen vergährbar, die l-Modifikationen nicht, aus den inaktiven vergährt nur der im freien Zustande vergährbare Anteil, wodurch man ein Mittel hat, die optischen Antipoden darzustellen.

Ueber Milchsäuregärung s. S. 179, über Citronensäuregärung S. 216.

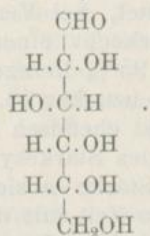
#### a) Aldohexosen.

**d-Mannose**,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , **Seminose**, entsteht neben d-Fruktose bei der vorsichtigen Oxydation des d-Mannits, beim Kochen der Reservecellulose der Steinnuss und anderer Früchte mit verdünnter Salzsäure und durch Reduktion der d-Mannonsäure mit Natriumamalgam. Sie schmilzt bei  $136^\circ$  und besitzt  $[\alpha]_D = +14,36^\circ$ . Ihr Hydrazon schmilzt bei  $195^\circ$ . Ihr Osazon ist mit dem des Traubenzuckers identisch.

**l-Mannose** entsteht durch Reduktion von l-Mannonsäurelaktol und ist linksdrehend.

**d+l-Mannose**, durch Oxydation von inaktivem Mannit oder inaktivem Mannonsäurelaktol, ist inaktiv.

#### **d-Glukose, Traubenzucker, Stärke-zucker, Dextrose,**



Traubenzucker findet sich, neben Fruchtzucker im Saft der meisten süßen Früchte. Wichtig ist sein Vorkommen im diabetischen Harn.

Die Synthese des Traubenzuckers hat *E. Fischer* folgendermassen durchgeführt. Glycerin liefert  $\alpha$ -Akrose oder d+l-Fruktose, welche von Natriumamalgam zu d+l-Mannit reduziert wird, der zu d+l-Mannose und weiterhin zu d+l-Mannonsäure

oxydiert werden kann. Diese Säure lässt sich mit Hilfe des Strychninsalzes in die optisch-aktiven Modifikationen spalten. d-Mannonsäure lagert sich beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser teilweise in d-Glukonsäure um, welche mit Natriumamalgam zu Traubenzucker reduziert wird.

Traubenzucker entsteht durch Hydrolyse des Rohrzuckers (neben Fruchtzucker), des Milchzuckers (neben Galaktose), der Maltose, der Stärke, Cellulose u. s. w.

Technisch wird Traubenzucker aus Stärke hergestellt und kommt in drei Formen in den Handel, als Kistenzucker, als technisch reiner krystallisierter Traubenzucker und als Stärkesyrup.

Zur Darstellung des Kistenzuckers, eines festen aber dextrinhaltigen Stärkezuckers, werden 100 T. Stärke mit 200 bis 300 T. einer etwa  $1\frac{1}{2}\%$ igen verdünnten Schwefelsäure in offenen verbleiten Holzbottichen mittels Dampf zum Sieden erhitzt und zwar derart, dass die Säure mit einem Teil des Wassers zum Sieden erhitzt und nun die Stärke mit dem Rest des Wassers so eingetragen wird, dass die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kommt. Nach etwa fünfständigem Kochen ist die Umwandlung beendet. Man neutralisiert mit Kalk, zieht die Lösung von dem ausgeschiedenen Gyps ab und dampft sie im Vacuum so weit ein, dass sie beim Eingiessen in Kisten erstarrt. Der Kistenzucker enthält neben 20% Wasser etwa 68% Stärkezucker und etwa 12% dextrinartiger Stoffe.

Der technische krystallisierte Stärkezucker wird hergestellt, indem die Stärke mit etwa  $\frac{1}{2}\%$ iger Schwefelsäure im Autoklaven auf 120° erhitzt wird. Dabei erhält man, wenn man weiter wie oben verarbeitet, bei Verwendung reiner Stärke einen Syrup, welcher verkocht einen körnig krystallinischen Traubenzucker mit etwa 95% Reingehalt liefert. Dieser wird ähnlich wie der rohe Rübenzucker (S. 342) raffiniert und liefert, auf Korn gekocht, ein fast chemisch reines Produkt.

Behufs Darstellung des Stärkesyrups oder Kapillärsyrups wird die Inversion der Stärke absichtlich nicht zu Ende geführt, indem man kürzere Zeit mit der Säure kocht. Man erhält so eine stark dextrinhaltige Lösung, welche deshalb beim Erkalten nicht fest wird, sondern syrupförmig bleibt. Sie wird durch Filtration durch Tierkohle entfärbt.

Traubenzucker und Stärkesyrup dienen auch zur Herstellung der *Zuckercoleur*, indem man dieselben, oft unter Zusatz von etwas Soda, in eisernen Kesseln auf 220° erhitzt.

Traubenzucker krystallisiert aus Wasser oder aus Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Molekül Krystallwasser in



weichen, warzenartigen Massen, die bei  $86^{\circ}$  schmelzen und bei  $110^{\circ}$  wasserfrei werden, bei  $30-35^{\circ}$  krystallisiert er aus Wasser, Alkohol oder aus Methylalkohol in wasserfreien rhombischen Prismen, die bei  $146^{\circ}$  schmelzen. Traubenzucker schmeckt weniger süß als Rohrzucker. Wasser löst bei Zimmertemperatur sein gleiches Gewicht, Alkohol von  $85\%$  nur  $2\%$ , bei Siedetemperatur  $21,7\%$  Traubenzucker. Die wässrige Lösung des Traubenzuckers ist rechtsdrehend (Dextrose) und zeigt, frisch und kalt hergestellt, die Erscheinung der *Birotaion*. Eine solche Lösung besitzt anfänglich  $[\alpha]_D = +90$  bis  $96^{\circ}$  für das Hydrat,  $+140^{\circ}$  für wasserfreien Traubenzucker berechnet. Beim Stehen, schneller beim Kochen, nimmt das Drehungsvermögen ab, bis es schliesslich einen konstanten Wert erreicht, der bei  $17,5^{\circ}$  für etwa  $18\%$ ige Lösung beim wasserhaltigen Traubenzucker  $[\alpha]_D = 48,27^{\circ}$ , für wasserfreien  $[\alpha]_D = 52,85^{\circ}$  beträgt.

Qualitativ weist man Traubenzucker mit Fehlingscher Lösung, Nylanderscher Wismutlösung, ammoniakalischer Silberlösung oder durch die Gährprobe nach. Die quantitative Bestimmung kann mass- oder gewichtsanalytisch mit Fehlingscher Lösung oder auf polarimetrischem Wege erfolgen.

Mit Natrium-, Calcium- und Baryumoxyd verbindet sich die Glukose zu in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Saccharaten, wie  $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$ ,  $C_6H_{12}O_6 \cdot 2BaO$ . Ein ähnliches Saccharat ist enthalten in dem

**Liquor Mangani glycosati, flüssiges Manganglykosat**, 87 T. Kaliumpermanganat werden in 5000 T. heissem Wasser gelöst und der auf  $60^{\circ}$  erkalteten Lösung 50 T. Stärkezucker zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird der erhaltene Niederschlag durch Dekantieren wiederholt ausgewaschen, auf einem leinenen Tuche gesammelt, gelinde ausgepresst und nach Zusatz von 600 T Stärkezucker und 225 T. Natronlauge so lange im Wasserbade erwärmt, bis sich die Masse in Wasser klar löst. Dieselbe wird mit  $5\%$  Alkohol enthaltendem Wasser auf ein Gesamtgewicht von 1500 T. verdünnt. Das Präparat soll mindestens  $2\%$  Mangan enthalten.

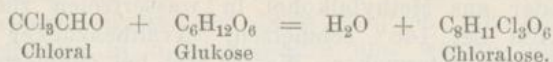
Bei der Reduktion liefert der Traubenzucker d-Sorbit, bei der Oxydation d-Glukonsäure und weiterhin Zuckersäure. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf methylalkoholische Traubenzuckerlösung entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglykosid,  $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$ , die stereoisomer sind.

$\alpha$ -Methylglykosid schmilzt bei  $165^{\circ}$  und ist rechtsdrehend.

$\beta$ -Methylglykosid schmilzt bei  $107^{\circ}$  und ist linksdrehend.

Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink bildet die Glukose bei  $112^{\circ}$  schmelzende  $\alpha$ -Pentaacetylglukose,  $C_6H_7O(OCOCH_3)_5$ , während bei Anwendung von Natriumacetat als Kondensationsmittel die isomere, bei  $131^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Pentaacetylglukose entsteht.

**Chloralose,  $\alpha$ -Chloralose, Anhydroglycochloral**,  $C_8H_{11}Cl_3O_6$ , ist ein Kondensationsprodukt aus Chloral und Glukose.



Gleiche Teile Chloral und wasserfreie Glukose werden zwei Stunden im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit wenig Wasser, dann mit siedendem Aether behandelt, der Aether abdestilliert und vom Rückstand noch anhaftendes Chloral durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Die in einer Ausbeute von nur 3% entstehende Chloralose ist in kaltem Wasser wenig, in warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Sie bildet feine, bei  $189^\circ$  schmelzende, unzerstört flüchtige Nadeln. Daneben entsteht die isomere *Parachloralose*, die in perlmutterartigen Blättern krystallisiert und bei  $227^\circ$  schmilzt.

**d-Glukosoxim**,  $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH$ , schmilzt bei  $137^\circ$ . Ueber seine Ueberführung in Pentaacetyl-d-glukonsäurenitril und d-Arabinose s. S. 339.

**Glukosamin, Chitosamin**,  $CH_2OH(CHOH)_3CH(NH_2) \cdot CHO$ , schmilzt bei  $110^\circ$  unter Zersetzung und ist aus dem Chitin der Hummerschalen, sowie aus Pilzcellulose durch Erwärmen mit Salzsäure erhalten.

**l-Glukose**, durch Reduktion von l-Glukonsäurelaktone erhalten, schmilzt bei  $143^\circ$  und ist linksdrehend.

**d+l-Glukose**, entsteht durch Vereinigung gleicher Mengen d- und l-Glukose und durch Reduktion von d+l-Glukonsäurelaktone.

**Gulose**,  $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ , ist ebenfalls als d-, l- und d+l-Gulose bekannt, die durch Reduktion der Gulonsäurelaktone erhalten werden. Gulose ist der zweite Aldehyd des Sorbits.

d- und l-**Idose** entstehen durch Reduktion der Idonsäuren.

**d-Galaktose**,  $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ , entsteht neben Traubenzucker durch Hydrolyse des Milchzuckers. Sie schmilzt bei  $166^\circ$ , ist rechtsdrehend, liefert bei der Reduktion Dulcitol, bei der Oxydation Galaktonsäure und weiterhin Schleimsäure. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird sie in d-Tagatose und l-Sorbose ( $\psi$ -Tagatose) (S. 345) übergeführt.

**l-Galaktose** schmilzt bei 162 bis  $163^\circ$ , **d+l-Galaktose** bei 140 bis  $142^\circ$ .

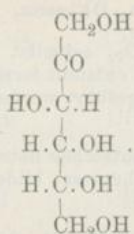
**d-Talose**,  $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ , entsteht durch Reduktion von d-Talonsäurelaktone.

**Rhamnohexose, Methylhexose**,  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot (CHOH)_4 \cdot CHO$ , entsteht durch Reduktion von Rhamnosecarbonsäure und schmilzt bei  $181^\circ$ .



## b) Ketohexosen.

## d-Fruktose, Fruchtzucker, Laevulose,



Fruchtzucker entsteht neben Traubenzucker durch Hydrolyse des Rohrzuckers beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten. Beim Reifen der Früchte pflegt der zunächst gebildete Rohrzucker invertiert zu werden, daher finden sich dann Fruchtzucker und Traubenzucker nebeneinander in denselben.

Technische Laevulose, *Diabetin*, wird gewonnen, indem man Melasse durch Kochen mit verdünnter Salzsäure invertiert, die Lösung mit Eis auf 0° abkühlt und nun mit Kalk sättigt. Laevulosekalk fällt aus, wird gesammelt, mit Eiswasser gewaschen und mit Kohlensäure zerlegt. Man erhält sofort ein reines Präparat, da die Farbstoffe und Fremdkörper mit dem Dextrosekalk in Lösung bleiben.

Fruchtzucker krystallisiert aus Alkohol in harten, wasserfreien, rhombischen Krystallen, welche bei 95° schmelzen. Er ist schwerer löslich als Traubenzucker, schmeckt süßer und dreht nach links, aber stärker als Traubenzucker rechts dreht. Aus Alkohol krystallisierter wasserfreier Traubenzucker besitzt  $[\alpha]_D = -71,43^\circ$  bei 20° und in etwa 20%iger Lösung. Obwohl der Fruchtzucker links dreht, bezeichnet man ihn als d-Fruktose, weil er (S. 337) aus dem d-Glukosazon erhalten werden kann.

1-Fruktose ist aus dem inaktiven Fruchtzucker durch Hefegärung erhalten und dreht rechts.

d + 1-Fruktose,  $\alpha$ -Akrose entsteht synthetisch aus Glycerinaldehyd oder aus Formaldehyd, bequemer aus Acroleinbromid durch Einwirkung von Barythydrat.

d-Tagatose,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , entsteht aus Galaktose durch Einwirkung von Kalilauge. Sie schmilzt bei 124°.

1-Sorbose ( $\psi$ -Tagatose) entsteht neben d-Tagatose bei der Einwirkung von Kalilauge auf Galaktose.

**d-Sorbose, Sorbinose**, ist aus d-Sorbit durch Einwirkung des *Bacterium xylinum* erhalten. d- und l-Sorbose vermögen sich zu d+l-Sorbose zu vereinigen.

### Heptosen, Oktosen, Nonosen.

**d-Mannoheptose**,  $C_7H_{14}O_7$ , schmilzt bei  $135^{\circ}$  und ist aus d-Mannoheptonsäurelaktol erhalten. Sie entsteht ferner durch Oxydation des Perseïts, in den sie durch Reduktion übergeführt werden kann. Auch l-Mannoheptose ist dargestellt.

$\alpha$ - und  $\beta$ -**Glukoheptose** entstehen nebeneinander bei dem synthetischen Aufbau aus Glukose.  $\alpha$ -Glukoheptose bildet bei etwa  $190^{\circ}$  schmelzende, schwach linksdrehende Krystalle.

$\alpha$ - und  $\beta$ -**Galaheptose** sind aus  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Galaheptonsäurelaktol erhalten worden.

**d-Mannooktose**,  $C_8H_{16}O_8$ , ein schwach linksdrehender, rein süß schmeckender Syrup, ist aus d-Mannooktonsäurelaktol erhalten.

$\alpha$ -**Glukooktose** krystallisiert in feinen Nadeln. Auch  $\alpha$ -**Galaoktose** ist bekannt.

Die Heptosen und Oktosen werden durch Hefe nicht vergohren; bei der Reduktion liefern sie Heptite und Oktite.

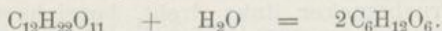
**d-Mannononose**,  $C_9O_{18}O_9$ , bildet warzenförmige Krystallmassen. Sie ist rechtsdrehend und vergäht mit Bierhefe.

**Glukononose** ist ein schwach rechtsdrehender Syrup.

## II. Anhydridzucker.

Disaccharide,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

Disaccharide, Biosen sind nur von Hexosen bekannt, bei der Hydrolyse, die durch verdünnte Säuren oder durch Fermente (S. 65) eintritt, werden sie unter Wasseraufnahme in zwei Moleküle Hexose gespalten:

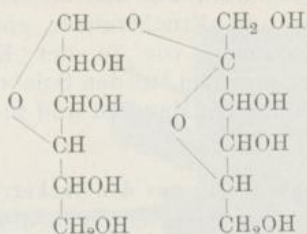


Die Disaccharide sind ätherartige Anhydride der Hexosen. Die Bindung der beiden Hexosemoleküle kann durch die Alkohol- oder die Aldehyd- oder Ketogruppe vermittelt werden. Milchezucker und Malzzucker reduzieren beim Kochen Fehlingsche Lösung, liefern mit Phenylhydrazin Osazone und geben bei der Oxydation mit Bromwasser einbasische Säuren  $C_{12}H_{22}O_{12}$ , die Lakto- und Maltobionsäure. Man nimmt deshalb an, dass in ihnen die Aldosegruppe  $-CHOH.CHO$  noch intakt ist. Im Rohrzucker dagegen, der nicht reduziert und kein Osazon bildet, nimmt man an, dass beiderseits die reduzierenden Gruppen des Trauben- und Fruchtzuckers gebunden sind.



## Rohrzucker, Saccharose, Saccharbiose,

Molekulargewicht = 342,22.



Geschichtliches. Die Zuckerkultur in China, Persien und Ostindien ist sehr alt. Von dort wurde der Rohrzucker den Griechen und Römern bekannt. Etwa seit dem 7. Jahrhundert nach Christus wird fester Zucker gewonnen. Durch die Kriegszüge der Araber, die Kreuzzüge, die Kolonisation Amerikas und der ostindischen Inseln durch die Portugiesen, Spanier und Holländer wurde die Zuckerkultur in den Tropen weit verbreitet. Der im Ursprungslande erzeugte Rohrzucker wurde in Europa raffiniert. Hier ist er seit Mitte des 19. Jahrhunderts durch den Rübenzucker mehr und mehr verdrängt. 1747 fand *Margraf* in Berlin den Rohrzucker in der Zuckerrübe auf, 1801 errichtete sein Schüler *Achard* in Cunern in Schlesien die erste Rübenzuckerfabrik. Die von Napoléon 1806 verhängte Kontinentalsperre förderte den Aufschwung der jungen Industrie, die indes nach Napoléons Sturz in Deutschland wieder einging und erst in den dreissiger Jahren des vorigen Jahrhunderts von neuem aufgenommen wurde. Jetzt deckt Deutschland etwa ein Fünftel des Weltbedarfs an Zucker. Dieser Erfolg wurde ermöglicht durch die Aufhebung der Sklaverei in Amerika, die Verbesserung der Rüben und der Fabrikation, sowie durch die Entdeckung der zu Düngezwecken verwendbaren Kalilager in Mitteldeutschland.

Statistisches. Die Weltproduktion an Zucker betrug 1901/02 10710000 Tonnen; hiervon waren:

6860000 T. Rübenzucker,  
3850000 T. Rohrzucker.

Deutschland produzierte davon 2073000 Tonnen Rübenzucker aus 13254000 T. Rüben, die auf 447706 Hektar geerntet wurden und in etwa 400 Rohrzuckerfabriken verarbeitet wurden.

*Margraf* fand in den Rüben etwas über 6% Zucker. Durch passende Auswahl der für die Samenzucht verwendeten Rüben und durch geeignete Düngung ist der Zuckergehalt der Rüben im Durchschnitt auf 14–16%, in einzelnen Fällen auf über 20% heraufgedrückt worden. Während 1836 zur Herstellung von 100 kgr Zucker 1800 kgr Rüben erforderlich waren, konnte man 1900 dasselbe Quantum Zucker aus 750 kgr Rüben fabrizieren.

Der Zuckerkonsum ist in Deutschland von 7,8 kgr auf den Kopf der Bevölkerung gegen Ende der achtziger Jahre auf 12,29 kgr in 1900/01 gestiegen, bleibt aber gegen den der Vereinigten Staaten (24,5 kgr) und Englands (32,6 kgr) noch weit zurück.

Von fabrikatorischer Bedeutung ist das Vorkommen des Rohrzuckers nur im Zuckerrohr, das 15–20% Zucker enthält,

und in der Zuckerrübe. Die Gewinnung von Zucker aus der Zuckerhirse, Zuckerahorn, Dattelpalme und Birke hat lediglich lokale Bedeutung. Rohrzucker findet sich ferner in der Ananas, Erdbeere und Aprikose, während die meisten andern süßen Pflanzensäfte Trauben- und Fruchtzucker enthalten. Kleinere Mengen Rohrzucker kommen vor in der Krapp-, Scopolia-, Ipecacuanha- und Angelicawurzel, in den Sojabohnen, den Kaffeebohnen, Hanfsamen, Walnüssen, Mandeln und in unseren Getreidearten.

**Gewinnung des Rohrzuckers aus den Zuckerrüben.** 1. *Die Saftgewinnung.* Die im Herbst geerntete, von den grünen Blättern befreiten Zuckerrüben enthalten 4—5% Mark, welche nach dem Auslaugen des Zuckers als *Schnitzel* erhalten werden, 12—18% Zucker, 2—3% wasserlösliche anorganische und organische Bestandteile und rund 80% Wasser. Früher wurden die Rüben gerieben und gepresst; der Saft enthielt neben dem Zucker alle löslichen Zellbestandteile. Diese Nebenbestandteile sind zu einem Viertel anorganischer Natur (Kali- und in geringem Masse Natron-, Kalk-, Magnesia- und Eisensalze der Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Kieselsäure) und zu drei Vierteln organischer Natur (Eiweiss, Asparagin, Betaïn, Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Gerbsäure, Farbstoffe und Kohlehydrate, die nicht Rohrzucker sind, darunter durch zu langes Lagern der Rüben entstandener Invertzucker). Da diese Nebenbestandteile die Abscheidung des Zuckers sehr erschweren, werden jetzt die gewaschenen Rüben in Schnitzelmaschinen *geschnitzelt* und die Schnitzel in den *Diffuseuren*, die meist zu zehn zu einer Diffusionsbatterie (Fig. 18) vereinigt sind, mit Wasser extrahiert.

Man erhält so erheblich weniger verunreinigende Stoffe in die Lösung, weil bei der Diffusion nur die Krystalloide durch die Zellmembran der beim Schnitzeln nicht verletzten Zellen gehen, die Kolloide aber in den Schnitzeln verbleiben. Die Extraktion des Zuckers findet in den Diffusionsbatterien nach dem Prinzip des Gegenstroms statt. Die Diffuseure werden mit Schnitzeln beschickt, dann lässt man Wasser in den Diffuseur I einfließen. Die sich hier bildende Zuckerlösung fließt durch den Ueberlauf a in den Diffuseur II, wird auf dem Wege dahin in den Kalorisator b erwärmt, reichert sich in II an Zucker an, gelangt dort nach III u. s. w. Auf diese Weise wird schliesslich in dem letzten Diffuseur eine konzentrierte Zuckerlösung erhalten, welche zur Saftreinigung abgeleitet wird. Da andererseits die Schnitzel zuerst mit schon angereicherter, dann mit verdünnter



Zuckerlösung, zuletzt noch mit reinem Wasser ausgelaugt werden, geben sie ihren Zuckergehalt fast quantitativ ab. Die extrahierten Schnitzel werden durch ein unten befindliches Mannloch aus dem Diffuseur entfernt und dieses mit frischen Schnitzeln besetzt.

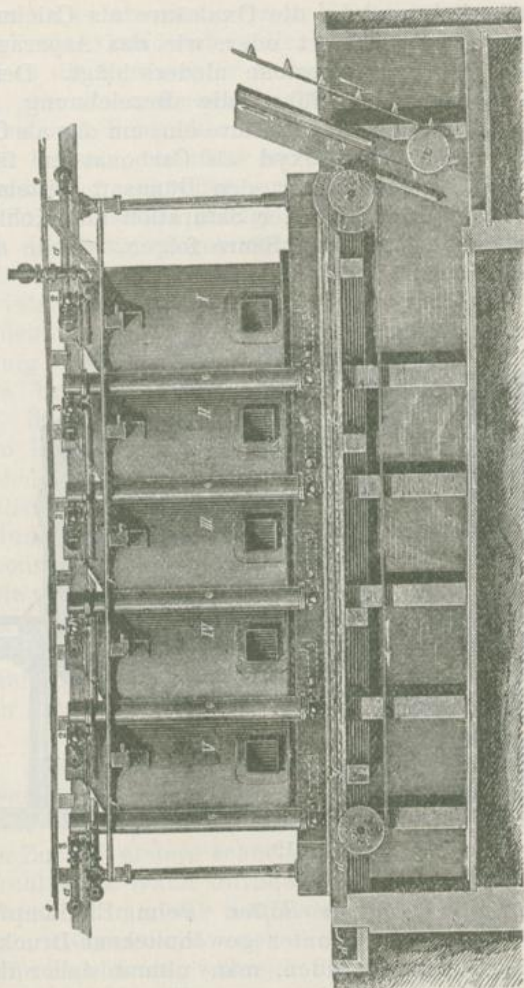


Fig. 18.

Die Schnitzel dienen noch feucht als Viehfutter. Da sie sich in feuchtem Zustande nicht lange halten und beim Einsäuern in Mieten bedeutend an Wert verlieren, wird jetzt die Hauptmenge getrocknet: *Trockenschnitzel*. Nach dem Verfahren von *Kellner* wird den Rübenschnitzeln nur ein Teil des Zuckers entzogen und als Trockenrückstand die als Viehfutter besser verwertbaren *Zuckerschnitzel* gewonnen, welche gegen 30% Zucker enthalten.

2. *Die Reinigung des Saftes.* Die Saftreinigung bezweckt, die oben erwähnten organischen Stoffe, welche die Krystallisation des Zuckers beeinträchtigen, soweit als möglich zu entfernen. Man behandelt den Saft zu diesem Zweck bei mässiger Wärme mit Kalkmilch, welche die Oxalsäure als Calciumoxalat fällt, andere Säuren neutralisiert oder, wie das Asparagin, zersetzt, auch einen Teil der Farbstoffe niederschlägt. Der dabei ausgeschiedene Niederschlag führt die Bezeichnung *Scheideschlamm*. Man leitet alsdann Kohlensäure ein, um das als Calciumsaccharat gelöste Calciumhydroxyd als Carbonat zu fällen — *Saturationsschlamm* — und filtiert den Dünnsaft mittels Filterpressen ab. Vielfach lässt man der Saturation mit Kohlensäure noch eine solche mit schwefliger Säure folgen, welche den Saft besser entfärbt und Pilzkeime abtötet.

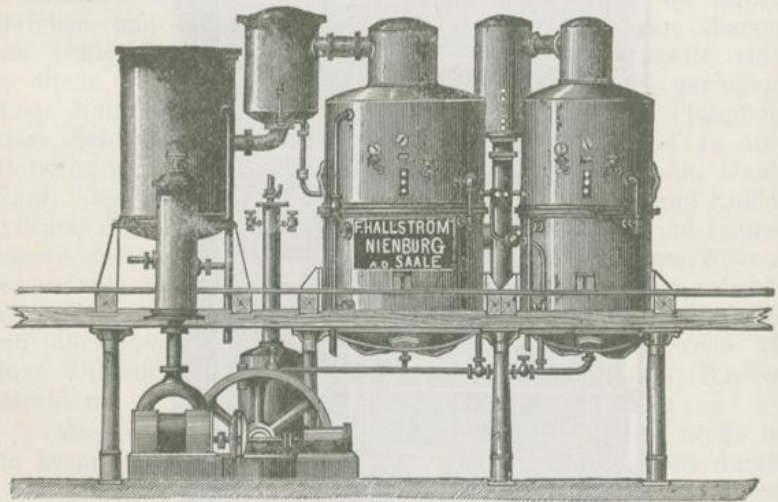


Fig. 19.

3. *Die Konzentration des Saftes.* Beim Eindampfen von Zuckerlösungen an der Luft unter gewöhnlichem Druck würde der Zucker Zersetzungen erleiden, man nimmt daher die Konzentration des Saftes in Verdampfern (Fig. 19) im luftleeren Raum vor. Der erste Kessel enthält schon stark konzentrierte Zuckerlösung und wird mit direktem Dampf geheizt, der aus der Zuckerlösung in dem ersten Kessel entwickelte Dampf beheizt den zweiten Kessel. Häufig ist das System noch mit einem dritten Kessel verbunden, der mit dem Dampf des zweiten



Kessels beheizt wird und in den die aus der Saftreinigung kommende Zuckerlösung eintritt, um von hier in die beiden ersten Kessel zu treten. Die Temperatur ist natürlich in dem dritten Kessel niedriger als im zweiten, in diesem niedriger als im ersten. Der aus dem letzten Kessel entwickelte Dampf wird in einer Vorlage kondensiert, die mittels einer Luftpumpe evakuiert wird. Das die Verdampfer verlassende Produkt ist der *Dicksaft*.

4. Die *Rohzuckerarbeit*, das heisst die Verarbeitung des Dicksaftes auf Rohzucker, erfolgt so, dass der Dicksaft in besonderen Kesseln, ebenfalls im Vacuum, noch weiter eingekocht wird, und zwar entweder so, dass beim Einkochen im Kessel bereits Krystallisation erfolgt — Einkochen auf Korn —, oder so, dass die fertig eingekochte Lösung beim nachfolgenden Erkalten in Krystallisiergefässen langsam zur Krystallisation gelangt. Der Krystallkuchen wird dann zerkleinert und in Centrifugen abgeschleudert. Die in der Trommel der Centrifuge verbleibende, mit wenig Wasser gedeckte Masse ist der *Rohzucker*, die ablaufende braune Flüssigkeit, die *Melasse*, enthält etwa 20% Wasser, 30% Nichtzucker und etwa 50% Zucker. Bei nochmaligem Einkochen der Melasse krystallisiert nur ein Teil des vorhandenen Zuckers, der Rest wird durch den Nichtzucker am Krystallisieren verhindert. Die Melasse dient als Viehfutter, zur Herstellung von Melassebranntwein und wird teilweise auch der Melasseentzuckerung unterworfen.

Die Gewinnung des Rohzuckers findet während der sog. Kampagne, nach der Rübenernte in den Herbst- und ersten Wintermonaten in den *Zuckerfabriken* statt, wogegen die Melasseentzuckerung und die Raffination des Rohzuckers meist in getrennten Fabrikanlagen, den *Raffinerien*, und zwar kontinuierlich, erfolgt.

5. Die *Melasseentzuckerung* wird jetzt meist nach den sog. *Saccharatverfahren* ausgeführt, da das *Osmoseverfahren* unökonomisch ist. Es beruht darauf, dass die Krystalloide die Salze und der Zucker, erstere schneller, letzterer langsamer, durch eine halbdurchlässige Wand diffundieren, die Colloide dagegen nicht.

Behandelt man die mit Wasser verdünnte Melasse mit Kalk, Strontian, Baryumoxyd oder Bleioxyd, so entstehen in Wasser unlösliche Saccharate, während die anorganischen Salze und die organischen Verunreinigungen der Melasse in Lösung bleiben, durch Filterpressen entfernt werden können und zur Wiederverwendung finden können. In den Rübenzuckerfabriken wird meist das Kalkverfahren der Melasseentzuckerung angewendet, die Raffinerien arbeiten meist nach dem Strontianverfahren, vereinzelt mit Baryt.



Das **Kalksaccharatverfahren** beruht auf der Bildung von *Tricalciumsaccharat*,  $C_{12}H_{22}O_{11} + 3CaO$ . Die Melasse wird mit so viel Wasser verdünnt, dass sie 7% Zucker enthält, dann wird die zur Bildung des Tricalciumsaccharats nötige Menge staubförmigen Aetzkalks eingerührt. Das Tricalciumsaccharat wird in Filterpressen gesammelt und ohne weitere Reinigung in den Rohrzuckerfabriken an Stelle von Aetzkalk zur Saftgewinnung verwendet. Das Saccharat wird dabei unter Abscheidung seines Zuckergehaltes zerlegt und der Kalk reinigt den Zuckersaft in der oben beschriebenen Weise.

Bei dem **Strontianverfahren** wird die Melasse mit so viel heisser Strontiumhydroxydlösung versetzt, dass auf 1 Mol. Zucker etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol. Strontiumhydroxyd kommen. Nach dem Erkalten sind etwa  $\frac{1}{5}$  des Zuckers als Monostromiumsaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} + SrO$ , ausgeschieden; sie werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Rest des Zuckers wird aus der Mutterlauge durch überschüssiges Strontiumhydroxyd als in Wasser fast unlösliches Bistromiumsaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2SrO$ , gefällt. Aus der zuckerfreien Mutterlauge wird das überschüssige Strontiumhydroxyd mit Kohlensäure als Carbonat gefällt, dann dient sie zur Berieselung von Wiesen, oder sie wird eingedampft, calciniert oder auf Pottasche verarbeitet.

Das **Distromiumsaccharat** wird mit Melasse in Monostromiumsaccharat verwandelt, welches in Wasser suspendiert und mit Kohlensäure behandelt wird. Dabei entsteht Strontiumcarbonat und wässrige Zuckerlösung, die im Vacuum eingekocht, direkt reinen Konsumzucker liefert. Das Strontiumcarbonat wird zu Ziegeln geformt und zu Strontiumoxyd gebrannt, kehrt also vollständig in den Betrieb zurück.

6. Der **Zuckerraffineriebetrieb** bezweckt die Gewinnung von reinem Konsumzucker aus dem Rohrzucker. Meist wird der centrifugierte Rohrzucker durch Decken mit warmer Zuckerlösung vorgereinigt, dann löst man ihn in Wasser, filtriert ihn durch Knochenkohle oder klärt ihn mit der Soxhletschen Holzschliff-Kieselgubmischung und kocht nun die so gereinigte Zuckerlösung in Vacuumapparaten auf Korn. Behufs Herstellung von Hut- oder Brotzucker, Melis, wird die Zuckermasse heiss in die Formen gegossen; nach dem langsamen Erkalten lässt man die Mutterlauge abfließen, deckt mit reiner Zuckerlösung, saugt oder schleudert letztere ab und trocknet die Brote bei  $50-55^{\circ}$ . In ähnlicher Weise wird auch Würfelzucker hergestellt. Krystallzucker ist der in den Vacuumkochern beim Kochen krystallinisch ausgeschiedene Zucker. Kandis wird durch langsames Krystallisierenlassen von Zuckerlösung an in die Lösung gehängten

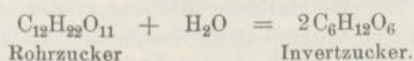


Fäden oder Stäbchen gewonnen. Die beim Raffineriebetrieb abfallende *Raffineriemelasse* wird meist nach dem Strontianverfahren verarbeitet. Sie ist reich an Raffinose (S. 360).

Die *Fabrikation des Zuckers aus Zuckerrohr* erfolgt aus dem ausgepressten Saft des zerquetschten Zuckerrohres oder aus der durch Diffusion daraus erhaltenen Zuckerlösung in ähnlicher Weise, wie aus der Zuckerrübe. Die dabei abfallende Melasse ist weniger unrein, als die Rübenzuckermelasse. Sie dient als *Kolonialsyrup* zu Speisezwecken und wird zum Teil schon an Ort und Stelle auf *Rum* verarbeitet.

Rohrzucker krystallisiert in wasserhellen, monoklinen Prismen, welche rein süß schmecken. 100 T. Wasser lösen bei 15° 195 T., bei 100° 471 T. Rohrzucker, kalter Alkohol von 90%, sowie siedender absoluter Alkohol lösen je etwa 1% Rohrzucker. Die wässrige Lösung dreht das polarisierte Licht nach rechts, das spez. Drehungsvermögen ist  $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$ . Bei 100° erleidet der Rohrzucker keine Veränderung, bei 160° schmilzt er und erstarrt nach dem Erkalten zu einer glasartigen Masse (Gerstenzucker), die allmählich wieder krystallinisch wird. Bei 190—200° verwandelt sich der Zucker in *Karamel*, dem Hauptbestandteil der Zuckercouleur (S. 342).

Konzentrierte Schwefelsäure färbt den Rohrzucker, zum Unterschied von Trauben- und Milchzucker, schon in der Kälte braun. Verdünnte Säuren invertieren den Rohrzucker, langsam in der Kälte, schnell beim Kochen, d. h. sie verwandeln ihn durch hydrolytische Spaltung in ein Gemisch aus gleichen Molekülen Trauben- und Fruchtzucker — *Invertzucker* —, der links dreht, weil  $[\alpha]_D$  für Fruchtzucker grösser ist, als für Traubenzucker:



Die Inversion wird auch durch anhaltendes Kochen der wässrigen Lösung, sowie durch das Invertin der Hefe bewirkt. Anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure erzeugt unter Abscheidung brauner Humin- oder Ulminsubstanzen Ameisensäure und Laevulinsäure (S. 194). Erhitzen mit Essigsäureanhydrid führt den Rohrzucker in Saccharoseoktacetat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}(\text{COCH}_3)_8\text{O}_{11}$ , über. Fehlingsche Lösung wird von Rohrzucker in der Kälte oder bei einmaligem Aufkochen nicht reduziert. Kalilauge bräunt Rohrzucker in der Kälte nicht.

Mit Basen bildet der Rohrzucker *Saccharate*. Monocalciumsaccharat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO} + 2\text{H}_2\text{O}$  ist durch Alkohol aus der wässrigen Lösung fällbar; Dicalciumsaccharat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{CaO}$ , krystallisiert aus der heissgesättigten Lösung beim Abkühlen.



Tricalciumsaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$  ist in Wasser sehr schwer löslich. Ueber Strontiumsaccharate vgl. S. 352. Baryumsaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$ , entsteht beim Aufkochen einer Lösung von Baryumhydroxyd in Zuckerlösung. Bleisaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot PbO$ , entsteht beim Abkühlen einer mit Bleioxyd gekochten oder mit Bleiessig und Ammoniak versetzten Zuckerlösung. Ueber Eisensaccharat siehe unten.

Die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers kann polarimetrisch oder nach vorangegangener Inversion mittels Fehling'scher Lösung erfolgen.

**Saccharum, Zucker**, bildet weisse krystallinische Stücke oder ein weisses, krystallinisches Pulver. 1 T. Zucker soll mit 0,5 T. Wasser, ohne Rückstand zu hinterlassen, einen farb- und geruchlosen, rein süß schmeckenden Syrup geben, welcher sich in allen Verhältnissen klar mit Weingeist mischt. Wässrige und weingeistige Zuckerlösungen sollen Lakmuspapier nicht verändern.

Die wässrige Lösung (1 = 20) ist mit Schwefelwasserstoffwasser, Ammoniumoxalat-, Silbernitrat- und Baryumnitratlösung auf Metalle, Kalksalze, Chloride und Sulfate zu prüfen.

0,5 gr Zucker sollen nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

**Syrupus simplex, weisser Syrup**, wird aus 3 T. Zucker und 2 T. Wasser hergestellt. Wird eine Mischung aus 0,5 gr weissem Syrup, 5 cc Wasser und 5 cc Fehling'scher Lösung bis zum Aufkochen erhitzt, so soll in ihr nicht sofort eine gelbe oder rötliche Ausscheidung erfolgen (Invertzucker).

**Calcaria saccharata, Zuckerkalk**, ist Dicalciumsaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$ . Es sind farblose Blättchen oder ein weisses Pulver von süßem, zugleich laugenhaftem Geschmack, unlöslich in Weingeist, in kaltem Wasser langsam zu einer klaren, alkalisch reagierenden Flüssigkeit löslich, die sich beim Kochen unter Abscheidung eines flockigen Niederschlags stark trübt. Die wässrige Lösung (1 = 10) gibt mit  $\frac{1}{10}$  Raumteil Eisenchloridlösung gemischt, eine klare, braune Flüssigkeit; durch Ammoniumoxalatlösung wird sie weissgefällt; beim Erhitzen verkohlt Zuckerkalk unter Verbreitung von Karamelgeruch (Identität).

Die Lösung (1 = 10) ist mit Schwefelwasserstoff, mit verdünnter Schwefelsäure und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Baryumnitrat- und Silbernitratlösung auf Metalle, Baryumsaccharat, Sulfate und Chloride zu prüfen.

1 gr Zuckerkalk soll zur Sättigung mindestens 3 cc Normal-Salzsäure verbrauchen.

**Ferrum oxydatum saccharatum, Eisenzucker**. 30 T. Eisenchloridlösung werden mit 150 T. Wasser verdünnt. Dann wird noch nach



und nach unter Umrühren eine Lösung von 26 T. Natriumcarbonat in 150 T. Wasser mit der Vorsicht zugesetzt, dass bis gegen Ende der Fällung vor jedem neuen Zusatze die Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages abgewartet wird. Nachdem die Fällung vollendet ist, wird der Niederschlag bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen, auf einem angefeuchteten Tuche gesammelt, ausgedrückt und hierauf in einer Porzellanschale mit 50 T. Zucker und 5 T. Natronlauge gemischt. Die Mischung wird im Wasserbade bis zur völligen Klärung erwärmt, darauf unter Umrühren zur Trockne verdampft, zu mittelfeinem Pulver zerrieben und mit so viel gepulvertem Zucker versetzt, dass das Gesamtgewicht 100 T. beträgt.

Eisenzucker ist ein rotbraunes, süßes Pulver von schwachem Eisengeschmack, welches mindestens 2,8% Eisen enthält. 1 T. Eisenzucker gibt mit 20 T. heissem Wasser eine völlig klare, rotbraune, kaum alkalisch reagierende Lösung, welche durch Kaliumferrocyanidlösung allein nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig grün, dann rein blau gefärbt wird.

Die mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure erhitzte, dann wieder erkaltete wässrige Lösung 1 = 20 darf durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden.

Zwecks *Eisenbestimmung* wird 1 gr Eisenzucker in 10 cc verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, diese Lösung nach dem vollständigen Verschwinden der rotbraunen Farbe mit Kaliumpermanganatlösung (5 : 1000) bis zur schwachen vorübergehend bleibenden Rötung und nach eingetretener Entfärbung mit 2 gr Kaliumjodid versetzt. Die Mischung lässt man 1 Stunde lang, bei gewöhnlicher Temperatur, im geschlossenen Gefässe stehen und titriert sie darauf mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Natriumthiosulfatlösung. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen 5–5,3 cc der  $\frac{1}{10}$  Norm. Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein, entsprechend 2,8–2,97% Eisen.

Der nach der Vorschrift des D. A. B. erhaltene Eisenzucker ist sehr alkalihaltig.

Ein *alkaliarmes* und *zuckerarmes Eisensaccharat* erhält man, wenn man in 16 T. Ferrisulfatlösung 8 T. grob gepulvertes krystallisiertes Natriumcarbonat einträgt und, sobald die entwickelte Kohlensäure ausgetrieben ist, 6 T. Zuckerpulver zusetzt. Der so erhaltenen dicken, rotbraunen Masse setzt man so viel konzentrierte Natronlauge zu, bis sie wieder flüssige Beschaffenheit angenommen hat und erwärmt gelinde im Wasserbade, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und durch kaltes destilliertes Wasser keine Trübung mehr erleidet. Nötigenfalls erreicht man dies durch weiteren Zusatz kleiner Mengen Natronlauge. Dann lässt man das entstandene Natriumsulfat an einem kühlen Orte auskrystallisieren und giesst die von den Glaubersalzkrystallen getrennte Ferrisaccharatlösung unter Umrühren in dünnem Strahle

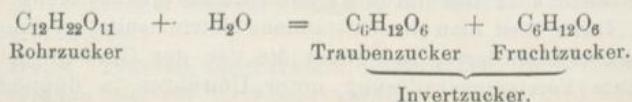
derartig in die 25fache Menge kochenden Wassers, dass letzteres nicht aus dem Kochen kommt. Der entstandene, fast körnige Niederschlag wird auf einem Kolatorium gesammelt, nach dem Abtropfen nochmals in kochendes Wasser eingetragen, nach abermaligem Absetzen auf demselben Kolatorium gesammelt und schliesslich mit heissem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser nur noch schwach alkalisch reagiert und eine bräunliche Färbung anzunehmen beginnt. Das so erhaltene alkaliarme und zuckerarme Eisensaccharat, das 92–95 T. Eisenhydroxyd und 5–8 T. Zucker enthält, vermag sich in feuchtem Zustande mit 6 T. Zuckerpulver beim Eindampfen zu einem *zuckerreichen, wasserlöslichen, schwach natronhaltigen Eisenzucker* zu verbinden, der durch Vermischen mit Zucker auf den gewünschten Eisengehalt eingestellt werden kann.

Zur Darstellung von *alkalifreiem Eisensaccharat* verdünnt man 100 T. Eisenchlorid mit 400 T. Wasser und 100 T. Salmiakgeist mit ebenfalls 400 T. Wasser und lässt beide Lösungen, möglichst kalt, in dünnem Strahl gleichzeitig unter Umrühren in ein Gefäss fliessen, welches 2000 T. Wasser enthält. Das ausgeschiedene Eisenhydroxyd wird gut ausgewaschen, bis zum Gewicht von 80 T. abgepresst, mit 316 T. Zuckerpulver in ein verschliessbares Gefäss gebracht und 10 Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit erscheint die Mischung in Wasser klar löslich. Die Lösung ist auch in der Verdünnung haltbar, eingetrocknet, verliert sie die Löslichkeit in Wasser binnen 8–14 Tagen. Durch Zusatz von etwas Natronlauge vor dem Eintrocknen wird ein dauernd lösliches Präparat erzielt.

**Liquor Ferri saccharati cum Mangano, Eisenmanganessenz**, ist eine klare, rötlichbraune Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man 200 gr Eisenzucker in 644 gr Wasser löst und der Lösung 50 gr flüssiges Manganglykosat, 100 gr Weingeist, 3 gr Pomeranzentinktur und je 1,5 gr aromatische und Vanilletinktur, sowie 5 Tropfen Essigäther in der angegebenen Reihenfolge zusetzt. Das Präparat enthält mindestens 0,6% Eisen und 0,1% Mangan.

### Invertzucker.

Wenn Rohrzucker durch die Einwirkung von verdünnten Säuren oder Fermenten hydrolytisch gespalten wird, so zerfällt er unter Wasseraufnahme in je ein Molekül Traubenzucker und Fruchtzucker:





Der Vorgang wird *Inversion*, das Produkt *Invertzucker* genannt, weil dabei aus der rechtsdrehenden Rohrzuckerlösung eine linksdrehende gebildet wird. Die Linksdrehung des Invertzuckers rührt daher, dass der Fruchtzucker  $[\alpha]_D = -71,4^\circ$ , der Traubenzucker  $[\alpha]_D = +52,6^\circ$  besitzt, die Linksdrehung jenes also überwiegt.

Technisch führt man die Inversion so aus, dass Rohrzuckerlösung in einem Autoklaven zum Sieden erhitzt und dann durch einen Injektor, welcher mit Kohlensäure von mindestens vier Atmosphären Druck betrieben wird, in ein zweites geschlossenes Gefäß gespritzt wird, welches Kohlensäure von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre Druck enthält. Die als Nebel zersprühte Zuckerlösung wird dabei invertiert. Beim Einkochen dieser Lösung wird der Invertzucker als nicht krystallisierender Syrup erhalten, der süßer als Rohrzucker und direkt gährungsfähig ist. Bei langer Aufbewahrung scheidet sich aus konzentrierten Invertzuckerlösungen Traubenzucker in krystallinischem Zustande aus.

Der als flüssiger Raffinadezucker in den Handel kommende Invertzucker dient zum Petiotisieren des Weins, bei der Herstellung von Champagner, Likören, Fruchtkonserven und Kunsthonig.

**Mel, Honig**, ist der von den Honigbienen aus den Nectarien der Blüten aufgesogene Zuckersaft, der von ihnen nach der Verarbeitung in einer kropfartigen Erweiterung der Speiseröhre durch den Mund in die Wabenzellen entleert und zur Ernährung der jungen Brut aufgespeichert wird. Zur Gewinnung lässt man den Honig aus den geöffneten Waben unter schwachem Erwärmen ausfließen oder schleudert ihn mittels Centrifugen ab.

Honig bildet im frischen Zustande eine hell- bis tiefbraungelbe, syrupähnliche, durchscheinende Masse von angenehmem Geruche und charakteristischem, süßem Geschmacke, welche allmählich mehr oder weniger fest und krystallinisch wird. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 1,410—1,445. Er reagiert schwach sauer und besteht wesentlich aus Invertzucker neben etwas Rohrzucker, geringen Mengen Farbstoffen, Wachs, Eiweissstoffen und freier Ameisensäure. Unter dem Mikroskop erkennt man Zuckerkrystalle und Pollenkörner. Honiglösungen drehen das polarisierte Licht meist links, es gibt aber auch echte Bienenhonige, die rechtsdrehend sind, z. B. die sogenannten Koniferenhonige.

Eine Mischung aus 1 T. Honig und 2 T. Wasser soll ein spez. Gewicht von mindestens 1,111 haben. Diese Mischung soll durch Silbernitrat- und Baryumnitratlösung nur schwach getrübt (Prüfung auf Chloride und Sulfatgehalt) und durch Zusatz eines gleichen Raunteiles Ammoniakflüssigkeit (fremde Farbstoffe) nicht verändert werden.

1 cc derselben Mischung soll, nach Zusatz der fünffachen Menge Weingeist, nur schwach getrübt werden; stärkere Trübungen würden bei reichlichem *Dextringehalt* des Honigs sich zeigen.

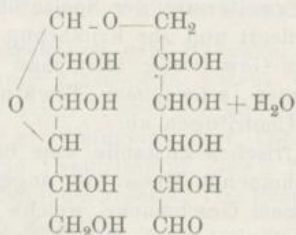
Zum Neutralisieren von 10 gr Honig sollen, nach dem Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser, nicht mehr als 0,5 cc Norm. Kalilauge erforderlich sein. Die freie Säure des Honigs ist im wesentlichen *Ameisensäure*. Durch die vorstehende Titration werden 0,23% freie Ameisensäure angezeigt.

Gährender Honig enthält mehr Säure (Essigsäure). 10 gr Honig sollen beim Verbrennen nicht mehr als 0,04 gr Asche hinterlassen.

**Mel depuratum, gereinigter Honig**, wird hergestellt, indem 2 T. Honig im Wasserbade mit 3 T. Wasser eine Stunde lang erwärmt, nach dem Abkühlen auf etwa 50° durch dichten Flanell geseiht und durch möglichst beschleunigtes Einengen im Wasserbade bis zum spezifischen Gewicht 1,33 gebracht wird. Er ist im durchfallenden Licht klar, von angenehmem Honiggeruch und, in 20 mm dicker Schicht betrachtet, von gelber, allenfalls etwas bräunlicher Farbe. Er wird ähnlich wie Honig geprüft, soll aber nur höchstens 0,18% Ameisensäure enthalten.

### Milchzucker, Laktose, Laktobiose,

Molekulargewicht = 360,24.



Milchzucker kommt in der Milch der Säugetiere, bisweilen in pathologischen Harnen vor und ist 1615 von Fabricio Bartoletti entdeckt. Kuhmilch enthält etwa 4% Milchzucker.

Die durch Zentrifugieren von Milch gewonnene Magermilch liefert bei der Behandlung mit Lab behufs Abscheidung des Kaseins süsse Molken, die das Rohmaterial für die Milchzucker-gewinnung sind. Die süssen Molken werden im Vacuum eingedampft, der in der Kälte allmählich auskrystallisierte rohe Milchzucker in der doppelten Menge kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Alaun geklärt, durch Tierkohle entfärbt und abermals im Vacuum zur Krystallisation eingedampft.



Die Molken können auch in genau derselben Weise auf Milchzucker verarbeitet werden, wie der Diffusionsaft der Rübenzuckerfabriken (S. 348).

Deutschland produziert mehr Milchzucker, als der eigene Bedarf beträgt. 1903 führte es etwas über 3000 Doppelzentner ein und 4912 Doppelzentner aus. Milchzucker dient als Zusatz zur Kindermilch, als Arzneimittel und als Reduktionsmittel bei der Fabrikation der Silberspiegel.

Milchzucker krystallisiert in rhombischen Prismen, wird bei 140° wasserfrei und schmilzt bei 205° unter Zersetzung. Er löst sich in 6 T. kaltem Wasser, im gleichen Gewicht siedenden Wasser, spurenweise in Alkohol. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süß, dreht das polarisierte Licht rechts und zeigt Birotation.  $[\alpha]_D^{20} = 52,53^\circ$ . Milchzucker reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Wärme. Er erleidet leicht die Milchsäuregärung, wird zu Galaktose und Traubenzucker invertiert und kann dann auch mit Hefe vergären.

Von Bromwasser wird Milchzucker zu Laktobionsäure, von Salpetersäure zu Schleimsäure und d-Zuckersäure oxydiert. Laktosazon,  $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$ , schmilzt bei 200°. Es bildet, wie der Rohrzucker, ein Oktacetylderivat.

**Saccharum Lactis, Milchzucker**, bildet weissliche, krystallisierte Massen in Trauben oder Platten oder ein weisses, geruchloses Pulver mit den oben angeführten Löslichkeitsverhältnissen.

Werden 15 gr Milchzucker mit 50 cc verdünntem Weingeist eine halbe Stunde unter zeitweiligem Umschütteln in Berührung gelassen und dann filtriert, so wird ein Filtrat erhalten, von welchem 10 cc weder beim Vermischen mit 1 Raumteil absolutem Alkohol sich trüben, noch beim Verdunsten auf dem Wasserbade mehr als 0,04 gr Rückstand hinterlassen sollen. Würde eine Trübung durch absoluten Alkohol erfolgen, so enthält der Milchzucker *Dextrin*; bleibt beim Verdampfen des Filtrates auf dem Wasserbade ein grösserer Rückstand als angegeben, so könnte ausser *Dextrin* auch *Rohrzucker* vorhanden sein. Milchzucker ist in verdünntem Weingeist schwer löslich.

0,2 gr Milchzucker sollen nach dem Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

**Kefyr**, ist eine Peptone und Alkohol enthaltende Flüssigkeit, zu deren Bereitung Milch durch den Kefyripilz in eine besondere Gärung versetzt wird.

**Maltose, Malzzucker, Maltobiose**,  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ , entsteht bei der Einwirkung von *Diastase* auf Stärke, tritt als Zwischenprodukt auf bei der Verzuckerung der Stärke mit verdünnten Säuren und bildet sich bei der Einwirkung von *Diastase*, Speichel und Pankreas auf Glukogen. Maltose ist direkt gährungsfähig. Sie bildet harte, weisse Krystalle und besitzt  $[\alpha]_D^{20} = +137^\circ$ . Bei

der Hydrolyse liefert sie zwei Moleküle Traubenzucker. Durch Chlorwasser wird sie zu Maltobionsäure, durch Salpetersäure zu d-Zuckersäure oxydiert. Maltosozon,  $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$ , schmilzt bei 206°.

**Isomaltose**,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Traubenzucker und beim Maischprozess. Ihr Osazon schmilzt bei 150–153°. Durch Diastase wird sie in Maltose übergeführt.

**Mykose, Trehalose**,  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ , findet sich im Steinpilz, im Mutterkorn und der Trehalamanna.

**Melibiose**,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , ist ein primäres Spaltungsprodukt der Raffinose und wird zu Traubenzucker und d-Galaktose hydrolysiert.

**Turanose**,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , ist das analoge Spaltungsstück der Melecitose.

**Agavose**,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , und **Lupeose**,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , kommen in den Stengeln der *Agave americana* bezüglich in den Lupinensamen vor.

Trisaccharide, Saccharotriosen,  $C_{18}H_{32}O_{16}$ .

**Raffinose, Melitose, Gossypose, Melitriose, Pluszucker**,  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ , findet sich in der australischen Manna, in den Baumwollsamern, in der Runkelrübe und geht daraus in die Melassen und Nachprodukte über. Sie bildet eigentümlich zugespitzte Krystalle, besitzt  $[\alpha]_D = +104^\circ$  und liefert bei der Hydrolyse d-Fruktose und Melibiose, die weiter zu Traubenzucker und d-Galaktose hydrolysiert wird.

**Melecitose**,  $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$ , findet sich im Saft von *Pinus larix* und in der Manna von Briançon. Sie schmilzt wasserfrei bei 148° und zerfällt bei der Hydrolyse in Traubenzucker und Turanose.

**Stachyose**,  $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ , findet sich in den Wurzelknollen von *Stachys tubrifera*.

## B. Polysaccharide, $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

### Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

**Cellulose, Holzfaserstoff, Lignose**, ist der wesentliche Bestandteil der pflanzlichen Zellwandungen. Es ist im reinen Zustande ein weisser, amorpher Stoff mit organisierter Struktur. Das spez. Gewicht der Cellulose beträgt 1,4. Sie ist unlöslich in den bekannten Lösungsmitteln und löst sich in Kupferoxydammoniaklösung; aus dieser Lösung wird sie durch Wasserzusatz oder durch Salzlösungen in amorphen Flocken gefällt. Durch konzentrierte kalte Schwefelsäure wird die Cellulose in *Hydrocellulose*, *Amyloid*, übergeführt, welches durch Jod blau gefärbt wird. Auf der Bildung von Amyloid beruht die Herstellung des Pergamentpapiers.



Zur Cellulosefabrikation dient besonders Stroh, Espartogras und Holz. Man benutzt zur Entfernung der inkrustierenden Substanzen das Natronverfahren oder das Sulfitverfahren.

Beim Natronverfahren werden die genannten Materialien, das Holz von Tannen, Fichten, Espen und Linden, seltener von Birken und Buchen, nachdem es von Rinde und Aesten befreit und zu Holzschliff zerkleinert ist, mit verdünnter Natronlauge in Druckkesseln aus Eisenblech bei 6—8 Atmosphären (160—170°) einige Stunden gekocht. Mehrere Kessel sind zu einem System verbunden, so dass die Lauge vom ersten in den zweiten Kessel tritt, von da in den dritten gelangt, u. s. f. Umgekehrt wird der Zellstoff erst mit der schmutzigen, vom vorhergehenden Kessel kommenden Lauge, allmählich mit reinerer und zuletzt mit frischer Lauge behandelt. Die Cellulose wird dann durch Waschen mit Wasser von anhaftender Lauge befreit und, weil sie weich und wenig widerstandsfähig ist, meist mit Papiermasse aus Lumpen gemischt zu Papier verarbeitet.

Das Sulfitverfahren liefert ein härteres, wertvolleres Material. Dabei wird das Rohmaterial mit einer Lösung von Calcium oder Magnesiumbisulfit gekocht. Die Sulfitlauge stellt man her, indem man in mit Bleiblech ausgeschlagene Türme, die Kalkstein enthalten, unten Schwefeldioxyd einleitet und von oben den Kalkstein mit Wasser berieselt; der Betrieb wird so geleitet, dass eine Lösung resultiert, die etwa 30 gr  $\text{SO}_2$  im Liter enthält und direkt gebrauchsfertig ist. Das Kochen wird in innen verbleiten, mit feuerfesten Steinen ausgekleideten Kochern bei drei Atmosphären (120°) Druck vorgenommen. Je nach der Grösse der Kocher, die bis 100 cbm Holz fassen, dauert eine Charge bis zu fünf Tagen. Dann wird das überschüssige Schwefeldioxyd in die Kalksteintürme entlassen, die Lauge abfiltriert und die in einer Ausbeute von 40 und mehr Prozent des angewendeten Holzes gewonnene Cellulose aus dem Kocher entleert, mit Wasser gründlich gewaschen und in Filterpressen gesammelt. Einen grossen Uebelstand bildet die noch ungelöste Frage der Verwertung der Abfallaugen bei dem Sulfitcelluloseprozess.

**Gossypium depuratum, gereinigte Baumwolle,** bildet die weissen entfetteten Haare der Samen von *Gossypiumarten*. Gereinigte Baumwolle soll von harten Flocken und braunen Samentheilen frei oder fast frei sein. Mit Wasser durchfeuchtet, soll sie Lakmuspapier nicht verändern. Der mit siedendem Wasser bereitete Auszug (1 = 10) darf durch Silbernitrat, Baryumnitrat oder Ammoniumoxalatlösung höchstens opalisierend getrübt werden — aus den Bleichmitteln herrührende Reste von Chloriden, Sulfaten und Kalkverbindungen. Die in 10 T. des Aus-



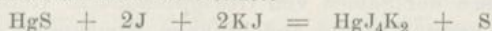
zuges nach Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure und drei Tropfen Kaliumpermanganatlösung entstehende Rotfärbung soll innerhalb einiger Minuten nicht verschwinden (Sulfit). Wird gereinigte Baumwolle auf Wasser geworfen, so soll sie sich benetzen und sofort untersinken. Beim Verbrennen soll sie nicht mehr als 0,3% Asche hinterlassen.

**Tela depurata, gereinigter Mull**, ist ein aus Baumwolle hergestelltes Gewebe, welches hinsichtlich seiner Reinheit den an gereinigter Baumwolle gestellten Anforderungen genügen soll. Wenn nicht etwas anderes vorgeschrieben ist, soll der Verbandmull 100 cm breit sein, ein Quadratmeter soll wenigstens 30 gr wiegen und in einem Quadratcentimeter sollen mindestens 24 Fäden enthalten sein.

Verbandstoffe werden mit Arzneimitteln imprägniert teils mit, teils ohne Zusatz von Bindemitteln. Die Bestimmung des Gehaltes der wichtigsten derselben geschieht folgendermassen:

**Gossypium carbolisatum, Karbolwatte, und Tela carbolisata, Karbolmull.** Zur Bestimmung der Karbolsäure werden 10 gr 5%iges Verbandmaterial in einem, mit eingeschliffenem Glasstopfen verschliessbaren, 500 cc Cylinder durch häufiges Umschütteln mit etwa 400 gr heissem Wasser ausgezogen. Die Mischung wird nach dem Erkalten auf 500 cc aufgefüllt. Von der Lösung bringt man 25 cc in ein, mit Glasstopfen verschliessbares Gefäss, fügt je 50 cc Kaliumbromidlösung (5,95 KBr im Liter) und Kaliumbromatlösung (1,67 KBrO<sub>3</sub> im Liter), sowie 25 cc verdünnte Schwefelsäure zu und lässt die Mischung nach dem Umschwenken 15 Minuten verschlossen stehen. Hierauf setzt man 10 cc Kaliumjodidlösung (1=10) zu, und titriert das ausgeschiedene Jod mittels Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator. Ueber die Theorie der Bestimmung siehe S. 425.

**Gossypium Hydrargyri bichlorati, Sublimatwatte, und Tela Hydrargyri bichlorati, Sublimatmull.** Zur Bestimmung des Quecksilberchlorids werden 20 gr 0,3%iges Verbandmaterial in einem Cylinder oder Bechergläse mit 500 cc Wasser und 1–2 gr Kochsalz etwa zwei Stunden hindurch, während welcher Zeit man den Verbandstoff öfters mit einem Glasstab durcharbeitet, ausgezogen. Alsdann wird die Watte ausgepresst und die Flüssigkeit filtriert. 250 cc Filtrat werden mit 2 cc Salzsäure und überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und bis zum Kochen erhitzt. Das ausgeschiedene Schwefelquecksilber wird von der klaren Flüssigkeit abfiltriert, gewaschen und mit dem Filter, sowie mit etwa 20 cc Wasser in einen Glasstößelcylinder gebracht. Der Flüssigkeit werden 1–2 gr Jodkalium, 3 cc Schwefelkohlenstoff und 10 cc Zehntel-Normal-Jodlösung zugesetzt. Unter wiederholtem, kräftigem Umschütteln titriert man den Ueberschuss an Jodlösung mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zurück. Als Indikator wird, wenn fast alles Jod gebunden ist, Stärkelösung zugesetzt. 1 cc  $\frac{1}{10}$  Norm.-Jodlösung zeigt 0,01356 gr Sublimat an nach der Formel:

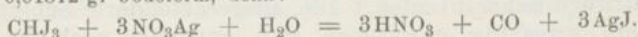


Der Schwefelkohlenstoff verhindert, dass der entstehende Schwefel noch unzersetztes Schwefelquecksilber umhüllt, und so der Einwirkung der  $\frac{1}{10}$  Norm.-Jodlösung entzieht.

**Tela jodoformiata, Jodoformmull.** Zur Bestimmung des Jodoformgehaltes werden 2 gr 10%iger Jodoformmull bezüglich Gaze mit etwa 20 cc Alkohol, 10 cc Salpetersäure und 25 cc  $\frac{1}{10}$  Norm.-Silberlösung eine Viertel-



stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann titriert man unter Anwendung von Eisenaun als Indikator den Silberüberschuss mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Rhodan ammoniumlösung zurück. Jedes verbrauchte cc  $\frac{1}{10}$  Norm.-Silberlösung entspricht 0,01312 gr Jodoform, denn:



**Gossypium salicylatum, Salicylwatte, und Tela salicylata, Salicylmull.** Zur Bestimmung des Salicylsäuregehaltes werden 5 gr 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Salicylverbandstoff in einem Glasstöpselglase mit 100 cc Weingeist durch kräftiges Schütteln ausgezogen. 50 cc der filtrierten Lösung werden mit 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit Zehntel-Normal-Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. 1 cc  $\frac{1}{10}$  Norm.-Kalilauge entspricht 0,0138 gr Salicylsäure:



### Cellulosenitrate, sog. Nitrocellulosen.

Geschichtliches. Im Jahre 1845 beobachtete *Schönlein* die Bildung von Nitrocellulose beim Eintauchen von Baumwolle in Salpeterschwefelsäure. Für die Sprengtechnik wurde indess die Schiessbaumwolle erst wertvoll, als 1878 Nobel sie durch Vermischen mit Nitroglycerin in die *Sprenggelatine* überzuführen gelehrt hatte. Die Löslichkeit des Colloxylin in Aetheralkohol beobachtete 1846 *Ménard* und *Floris Domonte*, die dabei gewonnene Lösung, das *Collodium*, wurde von *Maynard* und *Bigelow* in den Arzneischatz eingeführt. 1886 gab *Turpin* die als Melinit bezeichnete, zur Füllung von Granaten benutzte Mischung von Pikrinsäure mit Collodiumwolle an, bald darauf erfand *Vielle* das erste, ähnlich zusammengesetzte rauchlose Pulver. 1885 nahm *Chardonnet* das erste Patent auf die Herstellung von Kunstseide.

Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Cellulose,  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , lassen sich auf 12 Kohlenstoffatome 2—6 Hydroxylwasserstoffatome durch Salpetersäurereste ersetzen. Man kennt:

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8(\text{ONO}_2)_2$ ,	Dinitrocellulose,
$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_7(\text{ONO}_2)_3$ ,	Trinitrocellulose,
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6(\text{ONO}_2)_4$ ,	Tetranitrocellulose,
$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5(\text{ONO}_2)_5$ ,	Pentanitrocellulose,
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{ONO}_2)_6$ ,	Hexanitrocellulose.

Die tatsächlichen Formeln sind Multipla der vorstehenden. Penta- und Hexanitrocellulose bilden die eigentliche, als Sprengstoff verwertete *Schiessbaumwolle*, Di-, Tri- und Tetranitrocellulose brennen zwar leichter und lebhafter als Baumwolle, sind aber noch keine Sprengstoffe; sie werden als *Collodiumwolle* verwendet. Gelatiniert lassen sich diese schwach nitrierten Cellulosen mit Kampfer oder anderen Stoffen zu *Celluloïd* verarbeiten, das zur Herstellung von Kämmen, Bällen und anderen Gebrauchsgegenständen dient, aber äusserst feuergefährlich ist.

Zur Darstellung der Schiessbaumwolle wird die Nitriercentrifuge bei geschlossenem Säureablaufhahn mit Nitriersäure, einem Gemisch aus 1 T. konz. Salpetersäure und 3 T. konz. Schwefelsäure,

beschickt; dann lässt man die Centrifuge langsam laufen und trägt allmählich 8 kg Baumwolle ein. Nach einer halben Stunde ist die Nitrierung beendet, man öffnet den Ablasshahn und lässt die Centrifuge schnell laufen. Die ausgeschleuderte Schiesswolle wird nun sorgfältig gewaschen und entweder noch feucht zu Sprengpatronen und Torpedofüllungen gepresst, oder bei 40 bis 50° getrocknet, mit Aetheralkohol, Aceton oder Essigäther gelatiniert, zu Platten gewalzt, welche, in Blättchen geschnitten, als Gewehr- und Geschützpulver dienen.

Statt Nitrocellulose findet auch *Nitrostärke* als Sprengstoff Anwendung. Zu ihrer Herstellung löst man bei 100° getrocknete Stärke in konzentrierter Salpetersäure und spritzt diese Lösung in Salpeterschwefelsäure, z. B. die Abfallsäure von der Nitroglyceringewinnung. Die Nitrostärke fällt pulverförmig aus, wird abfiltriert und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Da man die letzten Reste Säure schwer entfernen kann, wird die noch feuchte Nitrostärke mit etwas Anilin versetzt, um sie haltbarer zu machen.

### Collodium.

Zur Darstellung der *Collodiumwolle*, des *Colloxyllins*, das nach obigem aus Cellulose-di-, tri- und -tetranitrat besteht, werden 400 T. rohe Salpetersäure vorsichtig mit 1000 T. roher Schwefelsäure gemischt; nachdem die Mischung auf 20° abgekühlt ist, drückt man in dieselbe 55 T. gereinigte Baumwolle ein und lässt das Gemisch 24 Stunden lang bei 15–20° stehen. Hierauf bringt man die Collodiumwolle in einen Trichter und lässt sie 24 Stunden lang zum Abtropfen des überschüssigen Säuregemisches stehen. Die zurückbleibende Collodiumwolle wäscht man sodann mit Wasser so lange aus, bis die Säure vollständig entfernt ist, drückt sie aus und trocknet sie bei 25°.

Collodiumwolle sieht äusserlich wie Baumwolle aus. Sie ist weniger explosiv, wie Schiessbaumwolle, brennt langsamer ab, als diese, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wohl aber löslich in Aetheralkohol. Als Cellulosenitrat ist sie mit Natronlauge verseifbar, sie ist also chemisch keine „Nitrocellulose“.

Zur Herstellung von **Collodium** werden 2 T. Collodiumwolle in einer Flasche mit 6 T. Weingeist durchfeuchtet und mit 42 T. Aether versetzt. Die Mischung wird wiederholt geschüttelt, und die gewonnene Lösung nach dem Absetzen klar abgegossen.

Collodium ist eine farblose oder nur schwach gelblich gefärbte, neutrale, syrupdicke Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten des Aetherweingeistes in dünner Schicht ein farbloses, fest zusammenhängendes Häutchen, *Collodiumhäutchen*, hinterlässt.



**Collodium elasticum, elastisches Collodium,** wird aus 1 T. Ricinusöl, 5 T. Terpentin und 94 T. Collodium gemischt.

**Collodium cantharidatum, Spanischfliegen-Collodium,** wird aus einem Aetherextrakt aus spanischen Fliegen und Collodium gemischt.

### Mercerisierte Baumwolle und Kunstseide.

Wenn man Baumwolle oder baumwollene Gewebe mit konzentrierter Natronlauge tränkt, so schrumpfen sie erheblich. Hindert man aber derartige Baumwolle am Schrumpfen, indem man sie vor dem Tränken mit der Natronlauge ausspannt, so nimmt die gespannte Baumwollfaser einen seidenartigen Glanz an. Das Verfahren wird nach seinem Entdecker, dem Engländer *Mercer*, Mercerisieren der Baumwolle genannt. Meist geht die Mercerisation dem Aufdrucken der Farbstoffe voraus, man erzeugt also auf dem ganzen Gewebe einheitlich den Glanzeffekt. Man druckt aber auch Lauge nur an bestimmten Stellen auf das Baumwollgewebe, verfolgt dabei aber nicht den Zweck, Seidenglanz hervorzurufen, sondern eine Schrumpfung der bedruckten, und daher eine Kräuselung der nicht von der Lauge benetzten dazwischen liegenden Stellen, den sogenannten Krümpel- oder Cretonne-Effekt zu erzielen.

Die älteste Methode der Kunstseidefabrikation rührt von *Chardonnet* (1885) her. Er presste eine Auflösung von Collodiumwolle in Aetheralkohol unter einem Druck von 40–50 Atmosphären durch gläserne Spinddüsen, sogenannte künstliche Seidenwürmer, zu  $\frac{8}{100}$  mm dicken Fäden in Wasser. Das Wasser entzieht der Oberfläche Alkohol und Aether und bildet ein dünnes Collodiumhäutchen auf der Oberfläche des Fadens, der dann an die Luft tritt und völlig trocknet. Durch Anwendung von wasserhaltiger Nitrocellulose, in Alkohol-Aether gelöst, gelang es, die Vorbehandlung mit Wasser zu umgehen. Die Collodiumfäden sind natürlich äusserst feuergefährlich. Sie müssen daher mit Schwefelnatrium oder Schwefelammoniumlösung denitriert werden. Auf diese Weise wird Cellulose oder ein Hydrat derselben zurückgebildet und die entstandene Kunstseide kann dann wie Baumwolle gefärbt werden. Jetzt wendet man zur Fabrikation der Chardonnetseide Düsen an, welche nach dem Vorschlage von *Strehlenert* mehrere Oeffnungen besitzen. Indem man beim Spinnen diese Düse sich langsam drehen lässt, erhält man unmittelbar einen gezwirnten Faden, die Grège.

Ein zweites Verfahren der Kunstseidegewinnung besteht darin, dass man Cellulose, die zuvor mit Natronlauge behandelt



wurde, in Kupferoxydammoniak löst. Man erhält so dickflüssige Lösungen, dass man sie direkt verspinnen kann. Die aus der Düse tretenden Fäden laufen durch verdünnte Schwefelsäure, die den Faden gerinnen lässt und Kupfer und Ammoniak aufnimmt.

Das dritte Verfahren der Kunstseidefabrikation ist das Viskoseverfahren. Behandelt man Cellulose mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff, so addieren sich beide Stoffe an das Cellulosemolekül und es entsteht das Natriumsalz der Cellulosexanthogensäure als ein schleimig-klebriger Syrup, der deshalb Viskose genannt wird. Beim Verspinnen erhält man, indem man die Fäden in warme Ammoniumsulfatlösung eintreten lässt, zunächst noch aus Cellulosexanthogenat bestehende Fäden, die aber beim Trocknen und dem nachfolgenden Behandeln mit Chemikalien und Bleichmitteln Schwefelkohlenstoff und Alkali abspalten und Cellulose regenerieren.

Wird Cellulose mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure ganz gelinde erwärmt, so liefert sie Celluloseacetate. Acetylcellulose ist ein amorpher glasartig durchsichtiger Stoff, der beste bekannte elektrische Isolator. Mit Phenol zusammengeschmolzen, liefert sie eine celluloidartige Masse. Acetylcellulose kann auch versponnen und dann gefärbt werden und liefert Kunstseide, welche ausserordentlich fest und gegen Feuchtigkeit unempfindlich ist.

### Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

Stärke ist in allen assimilierenden Pflanzen enthalten, sie entsteht in den Chlorophyllkörnern aus der von den Pflanzen aufgenommenen Kohlensäure. Von ihrer Bildungsstätte, den Blättern, kann die Stärke in Reservebehälter wandern und wir finden sie dann z. B. in Wurzeln und Knollen (Wurzelstöcke von *Maranta arundinacea*, Knollen von *Jatropha Manihot*, Kartoffeln), in den Samen und Früchten (Cerealien, Kastanien) oder im Innern des Stammes (Palmenmark). Je nach der Pflanzenart zeigen die Körner, aus denen die Stärke besteht, verschiedene Grösse und Gestalt.

Stärke ist in kaltem Wasser fast unlöslich, mit heissem Wasser bildet sie Kleister, dessen schleimige, filtrierbare Lösung das polarisierte Licht rechts ablenkt. Der dabei gelöste Teil, der mit Alkohol wieder gefällt werden kann, heisst *Granulose*, das unlösliche Stärkcellulose. Durch längeres Kochen mit Wasser, durch halbstündiges Erhitzen mit Glycerin auf  $190^{\circ}$  oder durch Behandeln mit Wasserstoffsperoxyd wird die Stärke in lösliche Stärke, *Amylogen*, übergeführt.



Jod führt die Stärke in blaue *Jodstärke* über; durch Erwärmen wird Jodstärke entfärbt. Brom färbt trockene Stärke gelb. Durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in der Kälte wird die Stärke in *Amylodextrin*,  $6C_6H_{10}O_5 + 2H_2O$ , verwandelt, dessen wässrige Lösung von Jod nur rotviolett gefärbt wird. Diastase führt die Stärke über die Zwischenprodukte *Erythrodextrin* und *Achroodextrin* in Maltose (und etwas Isomaltose) über. Verdünnte Säuren hydrolysieren beim Kochen die Stärke zu Dextrin und Traubenzucker. Ptyalin und Trypsin führen die Stärke ebenfalls in lösliche Kohlehydrate über. Durch trockenes Erhitzen auf  $160-200^\circ$  wird die Stärke dextriniert.

Behufs Darstellung der *Kartoffelstärke* werden die gewaschenen Kartoffeln auf Reibmaschinen in Brei verwandelt und dieser auf Siebapparaten mit Wasser geschlämmt. Auf den Sieben bleibt die *Pülpe* zurück, die als Viehfutter dient; die hindurchgegangene Stärkemilch, welche die Bestandteile des Fruchtwassers gelöst und Stärke und Faserteilchen suspendiert enthält, lässt man absetzen. Die abgetrennte Flüssigkeit dient zur Wiesenberieselung, die Stärke wird nochmals mit Wasser aufgerührt, absetzen gelassen, centrifugiert und bei  $25^\circ$  getrocknet. Die lufttrockene Kartoffelstärke enthält  $16-18\%$  Feuchtigkeit.

Die Gewinnung der *Weizenstärke* wird dadurch erschwert, dass ein Teil der Eiweissstoffe des Weizenkorns, der *Kleber*, in Wasser unlöslich ist. Früher beseitigte man den Kleber durch einen Gährungsprozess, worauf die Stärke ähnlich der Kartoffelstärke gewonnen wurde. Jetzt wird das Weizenmehl in Centrifugen mit Wasser gewaschen, welches die Stärke, wenn auch nicht quantitativ, herauspült. Der zurückbleibende Kleber wird dann entweder enthülst und zu Nudeln verarbeitet, oder er wird gewalzt und unter dem Namen *Lucin* als Ersatz für Albumin in der Zeugdruckerei verwendet.

Zur Fabrikation der *Reisstärke*, die im Reiskorn ebenfalls durch Eiweissstoffe stark verkittet ist, werden die enthülsten Reiskörner mit  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}\%$  iger Natronlauge eingequellt. Der in Lösung gehende Kleber wird aus der abfiltrierten Lösung mit Säuren wieder ausgefällt und als Futtermittel oder zu Appreturzwecken verwendet. Die gequellten Reiskörner werden mit verdünnter Natronlauge vermahlen und wie bei der Kartoffelstärkegewinnung weiter verarbeitet.

**Amylum Triticum, Weizenstärke**, ist ein sehr feines, weisses, geruchloses und geschmackloses Pulver. Es besteht der Hauptsache nach aus undeutlich konzentrisch geschichteten,  $0,015-0,045$  mm breiten, unregelmässig linsenförmigen Körnern und aus kleineren, meist rund-



lichen, selten etwas eckigen oder spindelförmigen, einen Durchmesser von 0,002–0,008 mm besitzenden Körnchen. Viel seltener sind Körnchen zu beobachten, welche nach Form und Grösse Uebergänge zwischen beiden Arten bilden. 1 T. Weizenstärke soll, mit 50 T. Wasser gekocht, nach dem Erkalten einen dünnflüssigen, trüben Schleim geben, welcher Lakmuspapier nicht verändert. Beim Verbrennen soll sie nicht mehr als 1% Rückstand hinterlassen.

**Stärkelösung, Solutio Amyli**, ist bei Bedarf durch Schütteln eines Stückes weisser Oblate mit heissem Wasser und Filtrieren zu bereiten.

**Jodzinkstärkelösung, Liqueur Amyli cum Zinco Jodato**, eine farblose, nur wenig opalisierende Flüssigkeit, erhält man, wenn man 4 T. Weizenstärke mit 20 T. Chlorzink und 100 T. Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers kocht, bis die Stärke fast vollständig gelöst ist. Dann wird der erkalteten Lösung die farblose, filtrierte Jodzinklösung aus 1 T. Zinkfeile, 2 T. Jod und 10 T. Wasser zugefügt, das Ganze auf 1000 T. verdünnt und filtriert.

**Amylum Marantae, Marantastärke**, das aus den Wurzelstöcken von *Maranta arundinacea* und *Maranta indica* gewonnene Stärkemehl, ist ein sehr weisses und feines, glanzloses, zwischen den Fingern knirschendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Mit 100 T. kochendem Wasser gibt es einen durchsichtigen, geruch- und geschmacklosen Schleim, der durch Jodlösung violettblau gefärbt wird. Die Körner der Marantastärke sind in der Grösse wenig verschieden, länglich rund, gegen das breitere Ende zu mit einer rundlichen Kernhöhle und einer einfachen, zuweilen mehrstrahligen Querspalte versehen und deutlich exzentrisch geschichtet. Beim Verbrennen darf sie nicht mehr als 1% Asche liefern. Wird Marantastärke mit der zehnfachen Menge einer Mischung aus 2 T. Salzsäure und 1 T. Wasser 10 Minuten lang geschüttelt, so muss sie sich grösstenteils unverändert wieder abscheiden, ohne eine Gallerte zu bilden und ohne einen krautartigen, an frische, unreife Bohnen erinnernden Geruch zu entwickeln.

**Amylum Oryzae, Reisstärke**, bildet sehr weisse, unregelmässig kantige, stenglige Stücke, oder ein sehr weisses und feines, glanzloses Pulver, welches geruch- und geschmacklos ist und mit 100 T. kochendem Wasser einen etwas trüben Schleim liefert, der durch Jodlösung violettblau gefärbt wird.

Reisstärke bildet kleine, fast regelmässig vieleckige Körner, die ungefähr gleichgross und häufig mit einer Kernhöhle versehen sind. Daneben finden sich grössere, länglich runde, zusammengesetzte Körner, die in Bruchkörner von der Grösse und Gestalt der kleineren zerfallen.

Reisstärke darf beim Verbrennen nicht mehr als 1% Asche hinterlassen.



**Amylum Solani, Kartoffelstärke**, ist ein glänzend weisses, beim Reiben zwischen den Fingern fühlbares, geruch- und geschmackloses Pulver, welches beim Druck knirscht und mit 100 T. kochendem Wasser einen etwas trüben Schleim liefert, der durch Jodlösung violettblau gefärbt wird. Mit der zehnfachen Menge einer Mischung aus 2 T. Salzsäure und 1 T. Wasser zehn Minuten geschüttelt, bildet Kartoffelstärke eine dicke Gallerte, welche wie frische unreife Bohnen riecht.

Die Körner der Kartoffelstärke sind verschieden gross, ei- oder muschelförmig, mit einem gegen das spitze Ende zu gelegenen Kerne und deutlicher, exzentrischer Schichtung.

Kartoffelstärke darf beim Verbrennen nicht mehr als 1% Asche hinterlassen.

**Farina Triticci, Weizenmehl**, ein feines, weisses, trockenes Pulver von angenehmem Geruche und mildem Geschmack, das unter dem Mikroskop die dem Weizenkorn eigentümliche Stärke und Gewebselemente erkennen lässt, darf beim Verbrennen höchstens 1,5% Asche hinterlassen.

**Farina Hordei praeparata, präpariertes Gerstenmehl**. Gerstenmehl wird in ein hohes, walzenförmiges Zinngefäss fest eingedrückt, bis dieses zu zwei Dritteln gefüllt ist; dann wird dasselbe verschlossen und 30 Stunden lang der Hitze des vollen Dampfbades ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird die oberste mehlartige Schicht entfernt, die übrige rötlich-gelbe Masse zu Pulver zerrieben und trocken aufbewahrt.

### Dextrin.

Dextrine sind amorphe, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche, rechtsdrehende Stoffe, welche als Zwischenprodukt bei der Umwandlung der Stärke in Traubenzucker oder Malzzucker entstehen. Das käufliche Dextrin wird durch Rösten von Stärke, durch Behandeln derselben mit verdünnten Säuren oder mit Diastase hergestellt. Rein erhält man es durch Ausziehen mit Alkohol, Lösen des Rückstandes in Wasser und Fällen mit Alkohol.

**Dextrinum, Dextrin**, ist eine gelbliche, geruchlose, dem arabischen Gummi ähnliche Masse oder ein meist gelbliches, an der Luft nicht feucht werdendes Pulver. Dextrin löst sich im gleichen Gewicht Wasser zu einer schleimigen, Lakmuspapier nicht verändernden Flüssigkeit, welche auf Zusatz der doppelten Menge Weingeist einen reichlichen Niederschlag gibt. An kochenden Alkohol soll Dextrin nicht mehr als 5% abgeben, beim Trocknen soll es höchstens 10% verlieren und beim Verbrennen soll es nicht mehr als 0,5% Asche hinterlassen.

Die wässrige Lösung (1=10) werde nach Sättigung mit Jodlösung durch einen kleinen Ueberschuss derselben nicht gebläut. Dieselbe Lösung ist mit Chlorcalcium, Ammoniumoxalat und Schwefelwasserstoff, auch in ammoniakalischer Lösung, auf Oxalsäure, Calciumverbindungen und Schwermetalle zu prüfen.

**Paramylon**,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , findet sich in *Euglena viridis*. Es wird durch Jod nicht gefärbt und löst sich in Kalilauge.

**Lichenin, Moosstärke**,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , ist in vielen Flechten, z. B. *Cetraria islandica* enthalten. Es wird durch Jod schmutziggelb gefärbt und wird von Säuren zu Traubenzucker hydrolysiert.

*Helminin*, **Inulin, (Heelin)**, findet sich gelöst in dem Saft der unterirdischen Teile vieler Kompositen, *Dahlia*, *Inula* u. a. Beim Trocknen derselben scheidet es sich in Sphärokrystallen aus. Es bildet mit Wasser keinen Kleister. Jod färbt es gelb. Beim Kochen mit Wasser liefert es d-Fruktose.

**Carubin**,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , ein Bestandteil des Johannisbrotens, *Ceratonia siliqua*, wird von verdünnten Mineralsäuren zu d-Mannose hydrolysiert.

**Glycogen, Glucogen, Leberstärke**,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , findet sich in der *Leber und im Blut der Säugetiere*. Es ist ein farbloses Pulver, das durch Jod weinrot gefärbt wird. Nach dem Tode verwandelt es sich in Traubenzucker. Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert es Traubenzucker, Fermente führen es in Maltose über.

### Gummiarten, $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

Die Gummiarten sind amorphe, in Alkohol unlösliche Stoffe, die sich in Wasser zu filtrierbaren, klebrigen und daher als Klebmittel dienenden Flüssigkeiten lösen. Einzelne Gummisorten quellen in Wasser nur auf.

**Gummi arabicum, Arabisches Gummi**, das aus den Stämmen und Zweigen ausgeflossene an der Luft erhärtete Gummi von *Acacia Senegal* und einigen anderen Akazia-Arten stellt mehr oder weniger rundliche, weissliche oder allenfalls gelbe Stücke von verschiedener Grösse dar, welche aussen matt und rissig sind und leicht in kleinschellig eckige, glasglänzende, zuweilen leicht irisierende Stücke zerbrechen.

Arabisches Gummi löst sich langsam, aber vollständig in dem doppelten Gewicht Wasser zu einem klebenden, hellgelblichen, geruchlosen Schleime von fadem Geschmacke und schwach saurer Reaktion auf. Es besteht aus dem Kalium- und Calciumsalz der *Arabinsäure* oder *Gummisäure*,  $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$ . Versetzt man den Gummischleim mit etwas Salzsäure und dann mit Alkohol, so fällt die Arabinsäure



als weisse, amorphe Masse aus, die durch Trocknen bei 100° glasartig wird. Bei der Hydrolyse liefert das arabische Gummi wesentlich Galaktose, bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure.

Gummischleim ist mit Bleiacetatlösung ohne Trübung mischbar, wird aber von Bleiessig gefällt, selbst wenn er mit Wasser soweit verdünnt ist, dass in 50000 T. nur noch 1 T. Gummi enthalten ist. Durch Weingeist und durch Eisenchlorid wird Gummischleim zu einer steifen Gallerte verdickt. Beim Verbrennen soll arabisches Gummi nicht mehr als 5% Asche hinterlassen.

**Kirschgummi** liefert bei der Hydrolyse 1-Arabinose und wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert, **Holzgummi**, durch Ausziehen von Buchenholz oder von Häcksel mit Alkali und Fällen mit Säuren erhaltlich, gibt bei der Hydrolyse Xylose; beide gehören also zu der Gruppe der Pentosane (S. 339).

**Tragacantha, Traganth**, ist der in Blättern oder bandartigen oder sichelförmigen Streifen erhärtete Schleim der Stämme zahlreicher *Astragalus*-Arten. Auszuwählen sind die aus weissen, durchscheinenden, nur ungefähr 1–3 mm dicken und mindestens 0,5 cm breiten, gestreiften

### Stücken bestehenden Sorten.

Traganth quillt beim Uebergiessen mit Wasser auf. Gepulverter Traganth gibt mit dem 50fachen Gewicht Wasser einen neutralen, nicht klebenden, trüben, schlüpfrigen, faden Schleim, der beim Erwärmen mit Natronlauge gelb gefärbt wird. Verdünnt man den Schleim mit Wasser und filtriert ihn, so wird der Rückstand im Filter, wenn er mit Jodwasser betröpfelt wird, schwarzblau, das Filtrat hingegen darf durch Jodwasser nicht verändert werden, da sonst eine Verfälschung des Pulvers mit Stärke vorliegen würde. Wird eine Mischung von 1 gr Traganthpulver mit 50 gr Wasser und 2 gr Guajak-tinktur nach 3 Stunden blau, so liegt eine Verfälschung mit Gummi arabicum vor.

Traganth besteht aus wechselnden Mengen *Bassorin*, welches sich in Wasser nicht löst, sondern nur aufquillt, und wasserlöslichem Gummi. Im gepulverten Zustande gibt er mit Wasser einen feinen, trüben Schleim, dessen durch Filtration getrennte, feste Anteile sich mit Jod bläuen, während die klare Flüssigkeit durch Jod nicht verändert wird.

**Tubera Salep, Salepknollen**, sind die während oder unmittelbar nach der Blütezeit gegrabenen jungen Wurzelknollen verschiedener einheimischer Orchideen, und zwar *Orchis mascula* L., *O. militaris* L., *O. morio* L., *O. ustulata* L., *Anacamptis pyramidalis* Richard und *Platanthera bifolia* Richard.

Salep stammt teils aus dem Orient, teils aus Deutschland. Die Knollen werden vor dem Trocknen gebrüht.

Gepulverter Salep gibt mit seinem 50fachen Gewicht Wasser gekocht einen nach dem Erkalten ziemlich steifen Schleim von fade-m Geschmack. — Setzt man bei gleichzeitiger, mikroskopischer Betrachtung dem weisslichen Saleppulver eine hellbräunliche, wässrige Jodlösung zu, so färben sich die grossen *Schleimzellen* braunrot, ehe sie verquellen, während die Massen der völlig verquollenen *Stärkekörner* sich blau färben.

Den Pflanzenschleimen stehen die *Pektinstoffe* nahe, welche sich in Fruchtsäften, z. B. der Aepfel, Kirschen, Johannisbeeren u. s. w. finden und unter Umständen das Gelatinieren derselben veranlassen. Sie sind Oxy-pflanzenschleime.