



Die
Strukturformeln
der organischen Chemie

Von

Dr. Max Biechele.

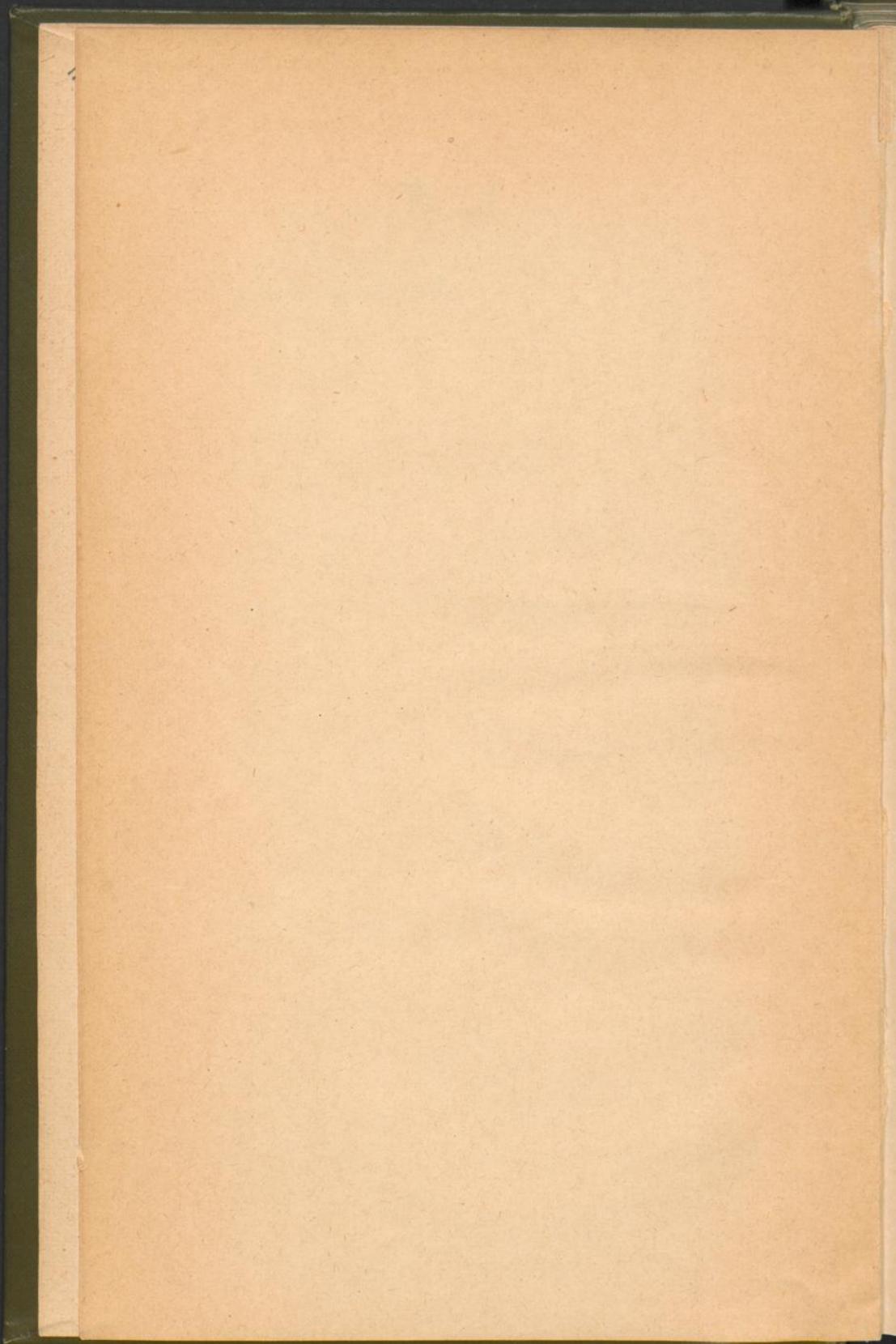


3.80

Dv 4401

Weijl *F. B.*!, stnt. pharuu.

Sillenbergh. (Hessen " Nassau)



Die
Strukturformeln
der organischen Chemie

mit

Berücksichtigung der officinellen organisch-chemischen
Präparate

für Studierende der Pharmazie und der Medizin

von

Dr. Max Biechele

Apotheker.



Halle a. S.

Druck und Verlag von C. A. Kaemmerer & Co.
1906.

Die
Strukturformeln
der organischen Chemie

mit
Beispielen der wichtigsten organisch-chemischen
Präparate
für Studierende der Pharmazie und der Medizin

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
- Med.-Naturwiss. Abt. -
DÜSSELDORF
V 4391

Vorwort.

Die Strukturformeln verleihen uns einen tieferen Einblick in die Bildung, Zusammensetzung und Zersetzung organischer Verbindungen, besonders, wenn dieselben in der Weise zum Ausdruck gebracht werden, dass aus denselben die Bindung der einzelnen Elementaratome unter Zugrundelegung ihrer Wertigkeiten zu ersehen ist. Derartig auseinander gezogene Formeln sind viel instruktiver, als wenn die einzelnen Symbole der Elemente in Form einer Konstitutionsformel nebeneinander geschrieben werden. Es werden dabei die Kohlenstoffkerne und die an dieselben gelagerten Elemente und Atomgruppen vielmehr sichtbar, es lassen sich die Ableitungen der Verbindungen von einander leichter erklären, und die Ursache der Isomerie tritt viel besser zu Tage.

Verfasser hat daher im vorliegenden Buche die Strukturformeln in dieser Weise zur Anschauung gebracht, dass er dieselben bis zu den einzelnen Elementaratomen zergliederte, und hat dabei besonders auf die im Arzneibuche aufgenommenen chemischen Präparate Rücksicht genommen. Die einzelnen Gruppen der Verbindungen und deren Repräsentanten treten dem Lernenden bildlich vor Augen, und erleichtern ihm wesentlich das Studium der Zusammensetzung der organischen Verbindungen.

Möge das Buch den Beifall der beteiligten Kreise erwerben!

Regensburg, im Januar 1906.

Der Verfasser.

Vorwort

Die Sprachwissenschaft versteht sich als eine allgemeine Wissenschaft, die sich mit der Erforschung der Sprache als einem sozialen Phänomen beschäftigt. In der deutschen Sprachwissenschaft hat sich in den letzten Jahrzehnten eine besondere Entwicklung vollzogen, die sich in der zunehmenden Beachtung der historischen Sprachwissenschaft äußert. Diese Entwicklung ist nicht nur eine Folge der allgemeinen historischen Forschung, sondern auch eine Folge der besonderen Entwicklung der germanistischen Sprachwissenschaft. Die germanistische Sprachwissenschaft hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer eigenständigen Disziplin entwickelt, die sich mit der Erforschung der germanischen Sprachen als einem sozialen Phänomen beschäftigt. In der germanistischen Sprachwissenschaft hat sich in den letzten Jahrzehnten eine besondere Entwicklung vollzogen, die sich in der zunehmenden Beachtung der historischen Sprachwissenschaft äußert. Diese Entwicklung ist nicht nur eine Folge der allgemeinen historischen Forschung, sondern auch eine Folge der besonderen Entwicklung der germanistischen Sprachwissenschaft. Die germanistische Sprachwissenschaft hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer eigenständigen Disziplin entwickelt, die sich mit der Erforschung der germanischen Sprachen als einem sozialen Phänomen beschäftigt.

Die germanistische Sprachwissenschaft hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer eigenständigen Disziplin entwickelt, die sich mit der Erforschung der germanischen Sprachen als einem sozialen Phänomen beschäftigt. In der germanistischen Sprachwissenschaft hat sich in den letzten Jahrzehnten eine besondere Entwicklung vollzogen, die sich in der zunehmenden Beachtung der historischen Sprachwissenschaft äußert. Diese Entwicklung ist nicht nur eine Folge der allgemeinen historischen Forschung, sondern auch eine Folge der besonderen Entwicklung der germanistischen Sprachwissenschaft. Die germanistische Sprachwissenschaft hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer eigenständigen Disziplin entwickelt, die sich mit der Erforschung der germanischen Sprachen als einem sozialen Phänomen beschäftigt.

Die germanistische Sprachwissenschaft hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer eigenständigen Disziplin entwickelt, die sich mit der Erforschung der germanischen Sprachen als einem sozialen Phänomen beschäftigt.

Herausgegeben von

Dr. Versteeg

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Empirische Molekularformeln	1
Rationelle Formeln	1
Struktur- oder Konstitutionsformeln	1
Atomistische Theorie	2
Wertigkeit oder Valenz	2
Atomverkettungen	4
Kohlenstoffkerne	4
Seitenketten	5
Isoverbindungen	5
Substitutionsprodukte	6
Organische Radikale	9
Alkohol- und Säureradikale	9
Ungesättigte Verbindungen	10
Geschlossene Kohlenstoffkerne	11
Isomerie	12
Metamerie	14
Homologe Reihen	15
Einteilung der organischen Verbindungen nach der Bindung der Kohlenstoffatome	16
I. Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette	17
1. Kohlenwasserstoffe	17
a) Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe	18
b) Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe	20
c) Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe	22
d) Naphtene	22
e) Aromatische Kohlenwasserstoffe	22
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe	23
Halogen-Substitutionsprodukte des Methans, CH_4	23
Halogen-Substitutionsprodukte des Aethans, C_2H_6	23
2. Alkohole	24
a) Einatomige Alkohole	24

	Seite
α) Primäre Alkohole	25
β) Sekundäre Alkohole	27
γ) Tertiäre Alkohole	29
Isomere der einatomigen Alkohole	30
b) Zweiatomige Alkohole (Glycole)	33
c) Dreiatomige Alkohole	34
3. Mercaptane (Thioalkohole)	35
4. Aether	38
5. Aldehyde	40
6. Ketone (Acetone)	46
7. Organische Säuren	47
a) Einbasische Säuren (Reihe der Fettsäuren)	48
Chlor- und Ammoniakderivate der Essigsäure	51
b) Zweibasische Säuren (Oxalsäurereihe)	52
8. Alkoholsäuren	56
Einbasische und zweiatomige Säuren	57
Zweibasische und dreiatomige Säuren	60
Zweibasische und vieratomige Säure	62
Dreibasische und vieratomige Säure	63
9. Halogenverbindungen der Säureradikale und Säureamide	67
10. Säureanhydride	69
11. Aethersäuren und zusammengesetzte Aether (Ester)	70
12. Acrylverbindungen	75
13. Aminbasen	77
14. Cyanverbindungen	80
15. Derivate der Kohlensäure	86
16. Harnsäure und deren Abkömmlinge	91
17. Zuckerarten	93
II. Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette	97
A. Benzolderivate mit einem Benzolkern	97
Naphtene	97
Aromatische Verbindungen	97
a) Kohlenwasserstoffe	99
Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen	103
Nitroderivate des Benzols und seiner Homologen	105
Amidoderivate des Benzols und seiner Homologen	106
Diazoverbindungen	108
Hydrazine	110
Azoverbindungen	111
Sulfosäuren	113
b) Phenole	114
1. Einatomige Phenole	115
2. Zweiatomige Phenole	125

Inhalt.	VII
	Seite
3. Dreiatomige Phenole	129
c) Aromatische Alkohole	131
d) Aromatische Aldehyde	133
e) Aromatische Säuren	136
1. Einbasische Säuren (Monocarbonsäuren)	136
2. Zweibasische Säuren (Dicarbonsäuren)	141
f) Aromatische Oxysäuren	145
1. Einbasische und zweiatomige Säuren	145
2. Einbasische und dreiatomige Säure	154
3. Einbasische und vieratomige Säuren	155
g) Styrolverbindungen	157
B. Benzolderivate mit mehreren Benzolkernen	162
III. Aetherische Oele	166
Offizinelle ätherische Oele	167
IV. Pyridinbasen	179
V. Chinolinbasen	189
Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der graphisch dargestellten Strukturformeln	193



Einleitung.

Die organische Chemie ist die Lehre von den Verbindungen des Kohlenstoffs. Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff. Neben diesem sind Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und zuweilen Schwefel und Phosphor Bestandteile der organischen Körper. Es können aber auch alle übrigen Elemente in denselben vorkommen.

Aus den Resultaten der Analyse der organischen Verbindungen werden ihre chemischen Formeln abgeleitet. Man unterscheidet empirische und rationale Formeln, sowie Konstitutions- oder Strukturformeln. Die empirische Molekularformel drückt aus, welche Elemente und in welcher Atomzahl ein jedes in einem Molekül der betreffenden Verbindung enthalten ist. Die rationale Formel drückt die Beziehung aus, in welcher die organische Verbindung zu einer anderen Verbindung steht und bezeichnet die Umsetzung, welche die Verbindung bei Einwirkung chemischer Agentien erleidet. Man ersieht aus diesen Formeln, welche Atome leicht gegen andere Atome oder Atomgruppen ausgetauscht, substituiert werden können, und welche Atomgruppen bei den Umsetzungen unverändert bleiben und von einer Verbindung in die andere übertragen werden können. Letztere Atomgruppen heißen organische Radikale.

Die Struktur- oder Konstitutionsformeln drücken die Lagerung und Bindung der Atome innerhalb eines Moleküls aus und werden auf Grund der Reaktionen und der

Synthese der betreffenden Verbindungen aufgestellt. Es konnten bis jetzt nur für einen Teil der organischen Verbindungen Konstitutionsformeln aufgestellt werden.

Die Strukturtheorie oder die Theorie der Atomverkettungen stützt sich auf die atomistische Hypothese und die Wertigkeit der Elemente, indem sie die Art der Bindung der Atome im Moleküle berücksichtigt, wobei die Wertigkeit eines Atoms durch die Wertigkeit eines anderen Atoms gebunden wird.

Die atomistische Theorie nimmt an, dass alle Körper aus kleinsten, nicht mehr weiter auf physikalischem Wege teilbaren Teilchen bestehen, welche Moleküle heißen. Die Moleküle lassen sich aber auf chemischem Wege noch weiter zerlegen in Atome, worunter man die kleinsten Teilchen eines Elementes versteht, welche weder auf physikalischem noch auf chemischem Wege weiter geteilt werden können. Ein Atom ist die kleinste Menge eines Elementes, welche in ein Molekül einzutreten, in freiem Zustande aber nicht zu existieren vermag, während man unter Molekül die kleinste Menge eines Elementes oder eines zusammengesetzten Körpers versteht, welche in freiem Zustande zu existieren vermag. Das Molekül eines Elementes ist aus gleichartigen, das eines zusammengesetzten Körpers aus ungleichartigen Atomen zusammengesetzt.

Unter Wertigkeit oder Valenz eines Elementaratoms versteht man das Vermögen desselben, sich mit einer bestimmten Anzahl anderer Atome zu verbinden. Zur Feststellung der Wertigkeit dient der Wasserstoff als Einheit und in den Fällen, in welchen sich das Element mit Wasserstoff nicht verbindet, Chlor oder ein anderes seiner Wertigkeit gegenüber Wasserstoff genau bekanntes Element. Je nach der Anzahl Wasserstoff- oder Chloratome, welche ein Atom eines Elementes zu binden vermag, unterscheidet man 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 wertige oder atomige Elemente.

Einwertig erscheinen:

Chlor, Brom, Jod, Fluor, Kalium, Natrium, Lithium,
Silber etc.;

zweiwertig:

Sauerstoff, Schwefel, Selen, Baryum, Magnesium,
Kupfer, Quecksilber etc.;

dreiwertig:

Stickstoff, Phosphor, Arsen, Bor, Wismut etc.;

vierwertig:

Kohlenstoff, Silicium, Eisen etc.;

sechswertig:

Wolfram, Uran etc.

Die Wertigkeit eines Elementes ist aber nicht unveränderlich. So erscheinen drei- und fünfwertig:

Stickstoff, Phosphor und Arsen;

zwei-, vier- und sechswertig:

Schwefel und Selen.

Die Verbindungen der Elemente und die Zersetzungen der Verbindungen erfolgen nach Massgabe der Wertigkeit ihrer Atome. Ein einwertiges Atom vermag nur ein Atom eines anderen einwertigen Elementes zu binden, ein zweiwertiges Atom nur ein Atom eines zweiwertigen oder 2 Atome eines einwertigen Elementes, ein dreiwertiges Atom nur ein Atom eines dreiwertigen oder ein Atom eines zweiwertigen und ein Atom eines einwertigen oder 3 Atome eines einwertigen Elementes zu binden. Die 4, 5 und 6 Wertigkeiten eines Elementes werden durch eine entsprechende Anzahl Wertigkeiten eines anderen Elementes auf analoge Weise ausgeglichen.

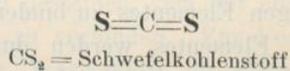
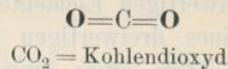
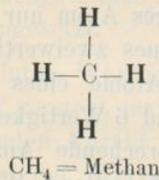
Die Bindekräfte werden in den Strukturformeln durch Bindestriche zwischen den Atomen angezeigt. Durch die Strukturformeln soll nicht ausgedrückt werden, dass die Atome eines Moleküls in einer Ebene liegen, sondern es sollen nur die Wertigkeiten der Atome und ihre gegenseitige Bindung zum Ausdruck kommen.

Nach der Strukturtheorie können sich die Atome sowohl mit gleichartigen wie mit ungleichartigen Atomen verbinden. So verbindet sich 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Wasserstoff zu 1 Molekül Wasserstoff, $H-H$.

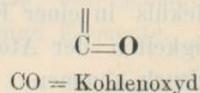
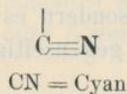
Verbinden sich 2 Atome eines mehrwertigen Elementes mit einander, so kann dieses in der Weise geschehen, dass entweder alle Wertigkeiten zur gegenseitigen Bindung benutzt werden, z. B. $O=O$, oder es wird nur ein Teil der Wertigkeiten zur gegenseitigen Bindung benutzt, sodass noch freie Wertigkeiten übrig bleiben, welche zur Bindung anderer Atome benutzt werden, z. B. $H-O-O-H$.

Durch gegenseitige Bindung von Atomen mehrwertiger Elemente entstehen Atomverkettungen. Namentlich der vierwertige Kohlenstoff besitzt die Eigenschaft, sich mit gleichartigen Atomen unter teilweiser Bindung ihrer Wertigkeiten zu verbinden, so dass eine bestimmte Anzahl freier Wertigkeiten zur Bindung anderer Atome übrig bleibt. So verbundene Kohlenstoffatome werden Kohlenstoffkerne genannt. Diese existieren nur in Verbindung mit anderen Elementen.

Werden die vier Wertigkeiten eines Atoms Kohlenstoff durch die Wertigkeit anderer Atome vollständig gebunden, so erhält man eine gesättigte Verbindung, z. B.

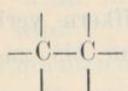


Wird nur ein Teil der Wertigkeiten eines Kohlenstoffatoms durch die Wertigkeiten anderer Atome gesättigt, so ist diese Verbindung eine ungesättigte, und sie vermag noch andere Atome aufzunehmen, z. B.

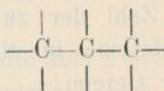


Treten 2 oder mehrere Kohlenstoffatome zu einem Kohlenstoffkern zusammen, so kann dieses in der Weise geschehen, dass alle Kohlenstoffatome mit je einer Wertigkeit unter sich verbunden sind oder es binden sich nur 2 Kohlenstoffatome mit je 2 oder 3 Wertigkeiten oder es sind 2 Kohlenstoffatome mit je 2 oder 3 Wertigkeiten, die übrigen mit nur je einer Wertigkeit verbunden.

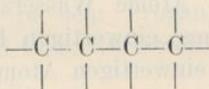
1. Sind die Kohlenstoffatome mit nur je einer Wertigkeit unter sich verbunden, so erhält man einen Kohlenstoffkern, dessen Wertigkeit gleich ist der doppelten Anzahl der Kohlenstoffatome plus 2.



sechswertig

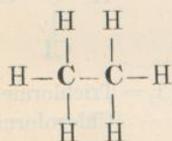
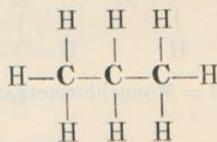


achtwertig

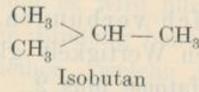
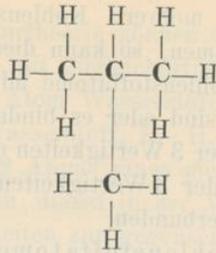


zehnwertig

Sind in den Kohlenstoffkernen die Kohlenstoffatome fortlaufend aneinander gereiht, so entsteht eine einfache Kette. Werden die freien Wertigkeiten der Kohlenstoffkerne durch Wasserstoffatome gesättigt, so entstehen gesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B.

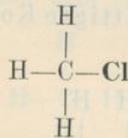
 $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{Aethan}$  $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{Propan}$

Ist ein Kohlenstoffatom, welches in der Kette mit noch 2 anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, noch mit einem 3. oder 4. Kohlenstoffatom verbunden, so entsteht eine Seitenkette. Eine solche Verbindung heisst Isoverbindung, z. B.

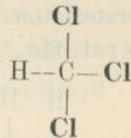


Die Zahl der zu einem Kohlenstoffkern verbundenen Kohlenstoffatome in einem Moleküle kann bis zu 30 und noch mehr steigen.

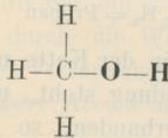
In den gesättigten Kohlenwasserstoffen lassen sich 1, 2, 3 und mehrere Atome Wasserstoff durch eine entsprechende Anzahl eines einwertigen Elementes wie Chlor, Brom, Jod oder einer einwertigen Atomgruppe wie Hydroxyl, OH, Nitril NO_2 , Amid NH_2 und Carboxyl COOH ersetzen und es entstehen auf diese Weise Substitutionsprodukte. So leiten sich z. B. von dem Kohlenwasserstoffe CH_4 , Methan, ab:



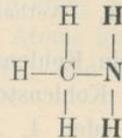
CH_3Cl = Monochlormethan



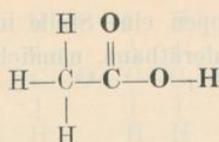
CHCl_3 = Trichlormethan
(Chloroform)



$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ = Methylhydroxyd
(Methylalkohol)



$\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ = Methylamin

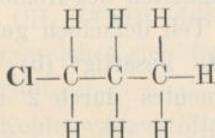


$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} = \text{Essigsäure}$

Werden in dem Kohlenwasserstoffe Methan CH_4 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch einwertige Elemente oder einwertige Atomgruppen substituiert, so ist es gleich, welche Wasserstoffatome substituiert werden.

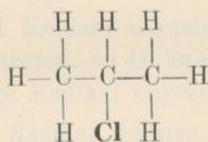
Dasselbe ist der Fall bei dem Kohlenwasserstoffe Aethan, $\text{C}_2 \text{H}_6$, wenn in demselben nur ein Wasserstoffatom vertreten wird.

Enthalten die Kohlenwasserstoffe aber 3 oder mehr Atome Kohlenstoff, so entstehen verschiedene Körper, je nachdem ein Wasserstoffatom in der CH_3 oder CH_2 gruppe vertreten wird. Wird z. B. in dem Propan, $\text{C}_3 \text{H}_8$, ein Wasserstoffatom durch 1 Atom Chlor vertreten, so kann dieses in folgender Weise geschehen:



$\text{CH}_2 \text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

oder

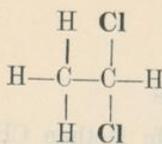


$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$

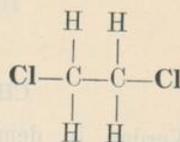
Beide Verbindungen stellen verschiedene Körper dar, da das Chlor in beiden eine verschiedene Stellung im Moleküle einnimmt.

Werden 2 Atome Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen substituiert, so entstehen schon vom Aethan, $\text{C}_2 \text{H}_6$, an verschiedene Körper, je nachdem die substituierenden Ele-

mente oder Atomgruppen eine Stelle im Molekül einnehmen. So kennt man 2 Dichloräthane, nämlich:



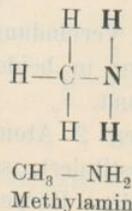
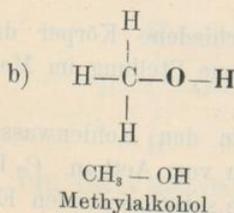
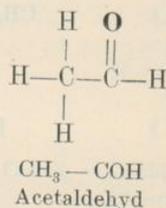
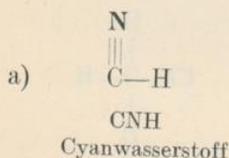
$\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$
Aethyldichlorid

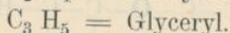


$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$
Aethylendichlorid

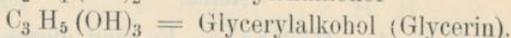
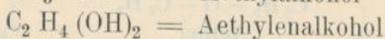
Je mehr Kohlenstoffatome in den Kohlenwasserstoffen enthalten sind, und je mehr Wasserstoffatome in denselben vertreten werden, eine desto grössere Anzahl von Substitutionsprodukten ist denkbar. Auch wird letztere vermehrt, wenn die substituierenden Elemente oder Atomgruppen nicht gleich, sondern verschieden sind.

Werden freie Wertigkeiten eines Kohlenstoffatoms oder eines Kohlenstoffkernes durch mehrwertige Elemente gesättigt, so werden entweder alle Wertigkeiten des Elementes durch die freien Wertigkeiten des Kohlenstoffes gesättigt (a), oder es wird nur ein Teil derselben gebunden und der Rest durch andere Elemente gesättigt (b) oder es werden die Wertigkeiten des Elementes durch 2 oder mehrere Kohlenstoffkerne gesättigt (c).



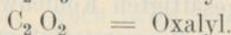
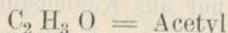


Die entsprechenden Alkohole sind:

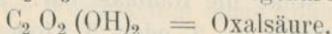


Die Säureradikale bestehen aus Kohlenstoff und Sauerstoff oder Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff und ihre Hydroxyverbindungen sind Säuren.

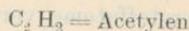
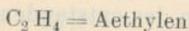
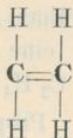
Säureradikale sind z. B.



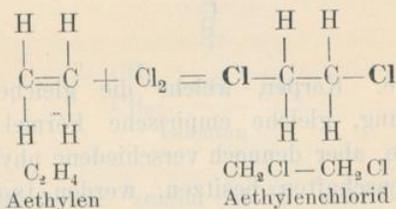
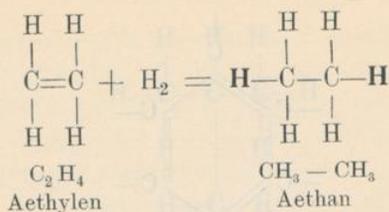
Die entsprechenden Säuren sind:



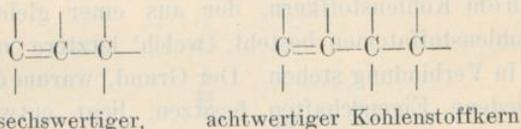
2. Verbinden sich 2 Kohlenstoffatome mit 2 oder 3 Wertigkeiten unter sich, so entstehen Kohlenstoffkerne mit vier, beziehungsweise zwei freien Wertigkeiten. Werden diese freien Wertigkeiten durch Wasserstoffatome gesättigt, so erhält man die Verbindungen:



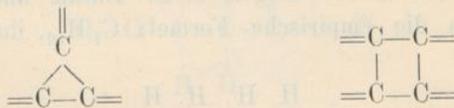
Solche Verbindungen mit mehrfacher Kohlenstoffverbindung heissen ungesättigte Verbindungen. Während bei den gesättigten Verbindungen (mit einfacher Kohlenstoffbindung) die Bindung von Halogenatomen durch Vertretung von Wasserstoffatomen (Substitution) unter Bildung von Halogenwasserstoffen stattfindet, verbinden sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoff und mit den Halogenen durch Anlagerung (Addition), indem die mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome in eine einfache übergeht.



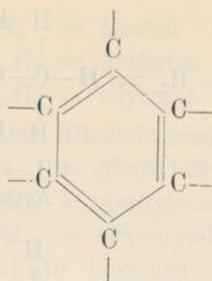
3. Andere organische Verbindungen besitzen einen Kohlenstoffkern, in welchem sich 2 Kohlenstoffatome mit je 2 Wertigkeiten, die übrigen mit je einer Wertigkeit sich gegenseitig binden. Die Wertigkeit dieser Kohlenstoffkerne ist gleich der doppelten Anzahl der Kohlenstoffatome, z. B.



Sind die Endkohlenstoffe nicht mit einander verbunden, so bildet der Kohlenstoffkern eine offene Kette. Sind die Endkohlenstoffe mit einander verbunden, so entstehen geschlossene Kohlenstoffkerne oder Kohlenstoffringe, z. B.



Bei den aromatischen Verbindungen sind 6 Kohlenstoffatome in der Weise zu einem Kohlenstoffring vereinigt, dass die Kohlenstoffatome abwechselnd mit je 1 und 2 Wertigkeiten unter sich verbunden sind, so dass noch 6 freie Wertigkeiten vorhanden sind.

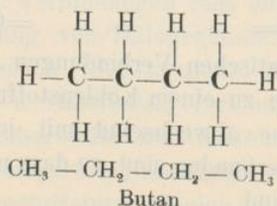


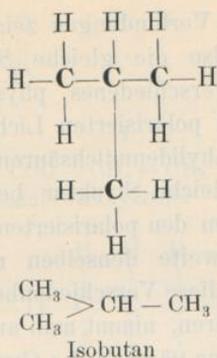
Isomerie. Körper, welche die gleiche prozentische Zusammensetzung, gleiche empirische Formel und gleiche Molekulargröße, aber dennoch verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, werden isomere Körper genannt. Die Ursache dieser Erklärung ist in der verschiedenen Lagerung der Atome im Moleküle zu suchen, welche durch die Strukturformel zum Ausdruck kommt.

Man unterscheidet Isomerie im engeren Sinne oder Strukturisomerie und Isomerie im weiteren Sinne oder Metamerie.

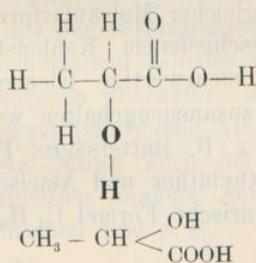
Isomer im engeren Sinne sind die Verbindungen mit einem Kohlenstoffkern, der aus einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen besteht, welche letztere mit einander direkt in Verbindung stehen. Der Grund, warum diese Körper verschiedene Eigenschaften besitzen, liegt entweder in der Verschiedenheit der Gruppierung der Kohlenstoffatome in den Kohlenstoffkernen (Kettenisomerie) oder in der verschiedenen Verteilung der mit ein und demselben Kohlenstoffkern verbundenen Elemente oder Atomgruppen (Stellungsisomerie).

Kettenisomerie zeigen z. B. Butan und Isobutan. Sie besitzen die empirische Formel: C_4H_{10} , ihre Strukturformel ist:

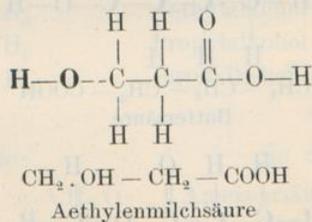




Stellungsisomerie zeigen z. B. Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid (siehe vorne Seite 8); ferner Gährungsmilchsäure und Aethylenmilchsäure; beide besitzen die empirische Formel: $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_3$, ihre Strukturformel ist:



Gährungsmilchsäure (Aethylidenmilchsäure)



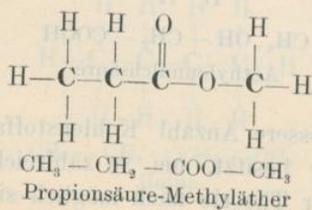
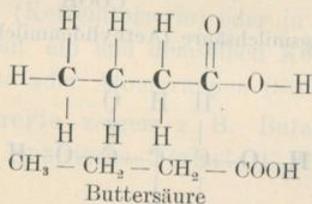
Eine je grössere Anzahl Kohlenstoffatome eine organische Verbindung besitzt, um so zahlreicher sind die Isomeren, welche der Theorie nach möglich sind.

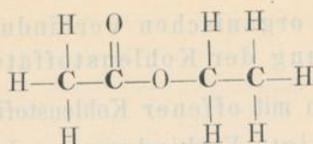
Manche isomere Verbindungen zeigen keine verschiedene Struktur, besitzen also die gleiche Strukturformel, zeigen aber dennoch ein verschiedenes physikalisches Verhalten, namentlich gegen den polarisierten Lichtstrahl.

So gibt es 3 Aethylidenmilchsäuren (Strukturformel siehe oben), welche die gleiche Struktur besitzen. Während die eine dieser Milchsäuren den polarisierten Lichtstrahl gar nicht ablenkt, lenkt die zweite denselben nach links, die dritte nach rechts ab. Um diese Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften zu erklären, nimmt man an, dass die Elementaratome eine verschiedene räumliche Gruppierung im Moleküle besitzen. Solche Strukturformeln heissen räumliche oder geometrische oder stereochemische und eine solche Isomerie heisst eine physikalische oder geometrische, auch Stereoisomerie.

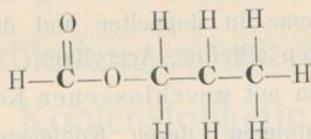
Isomer im weiteren Sinne oder Metamer sind die Verbindungen von gleicher Molekularformel, welche Kohlenstoffkerne von verschiedenem Kohlenstoffgehalt besitzen, welche meist durch mehrwertige Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff zusammengehalten werden.

Metamer sind z. B. Buttersäure, Propionsäure-Methyläther, Essigsäure-Aethyläther und Ameisensäure-Propyläther. Sie besitzen die empirische Formel $C_4H_8O_2$; ihre Strukturformel ist:





CH₃ - COO - CH₂ - CH₃
Essigsäure-Aethyläther

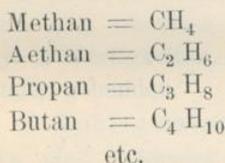


H - COO - CH₂ - CH₂ - CH₃
Ameisensäure-Propyläther

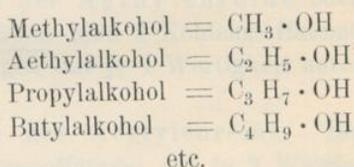
Homologe Reihen. Bringt man organische Verbindungen von gleichem chemischen Charakter in Reihen, so dass vom Anfangsgliede ausgehend jedes darauffolgende Glied um CH₂ mehr enthält, als das vorausgehende, so erhält man homologe Reihen. Die einzelnen Glieder derartiger Reihen besitzen gleichen chemischen Charakter, d. h. sie sind entweder sämtliche Kohlenwasserstoffe oder Alkohole oder Säuren oder Aldehyde etc. Sie liefern auch bei der Einwirkung gleicher chemischer Agentien analoge Zersetzungsprodukte.

Solche homologe Reihen sind z. B.

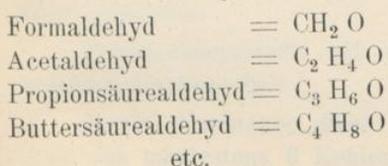
die Kohlenwasserstoffe:



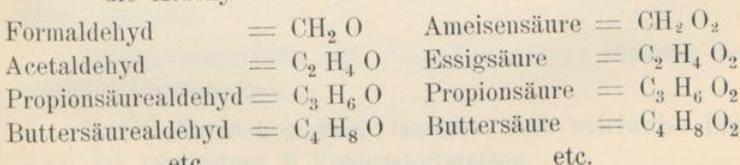
die Alkohole:



die Aldehyde:



die Säuren:



Einteilung der organischen Verbindungen nach der Bindung der Kohlenstoffatome.

I. Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette.

- a) Gesättigte Verbindungen, deren Kohlenstoffatome in einfacher Bindung stehen (Fettkörper).
- b) Ungesättigte Verbindungen, welche Kohlenstoffatome in doppelter und dreifacher Bindung enthalten (Olefine, Acetyline).

II. Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

- a) Verbindungen, deren Kohlenstoffatome in einfacher Bindung stehen (Naphtene).
- b) Verbindungen, deren Kohlenstoffatome abwechselnd mit je 1 und 2 Wertigkeiten unter sich gebunden sind (aromatische Verbindungen).

III. Verbindungen mit geschlossenem Ring, der aus Kohlenstoffatomen und noch anderen Elementen besteht (Pyridin- und Chinolinbasen).

IV. Verbindungen, deren Konstitutionsformeln noch nicht festgestellt sind (Bitterstoffe, Harze, Gerbstoffe, viele Alkaloide, Eiweissstoffe).

I. Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette.

1. Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff. Je nach der Bindung der Kohlenstoffatome im Moleküle unterscheidet man:

1. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe oder Reihe der Ethane oder Paraffine. Bei diesen sind alle Kohlenstoffatome durch je 1 Wertigkeit aneinander gebunden. Sie heissen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe, weil bei diesen alle freie Wertigkeiten des Kohlenstoffkernes durch Wasserstoffatome gesättigt sind.

2. Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe oder Reihe der Olefine. Bei diesen sind 2 Kohlenstoffatome mit je 2 Wertigkeiten, die übrigen mit je 1 Wertigkeit unter einander gebunden.

3. Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe. Bei diesen sind entweder 2 Kohlenstoffatome mit je 3 Wertigkeiten oder zweimal zwei durch je 2 Wertigkeiten unter einander gebunden.

Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome sind:

1. Die Naphtene; diese besitzen eine einfache Bindung von mindestens 6 Kohlenstoffatomen.

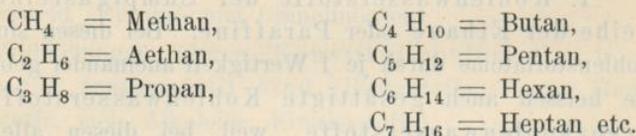
2. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe; diese besitzen in Minimum 6 Kohlenstoffatome; diese sind aber abwechselnd mit je 1 und 2 Wertigkeiten unter sich gebunden.

a) Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe.

(Ethane, Paraffine.)

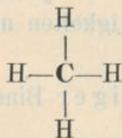
Sie sind Produkte der Fäulnis und der Verwesung kohlenstoffreicher, organischer Verbindungen und entstehen bei der trockenen Destillation dieser Stoffe, sind Bestandteile des amerikanischen Petroleums und des Ozokerits oder Erdwachses.

Alle Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffe dieser Reihe sind durch je 1 Wertigkeit aneinander gekettet, und die übrig bleibenden Wertigkeiten sind durch Wasserstoffatome gesättigt. Sie besitzen die allgemeine Formel: $C_n H_{2n+2}$ (n gleich 1 bis 35). Hierher gehören:

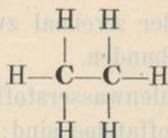


Die Glieder dieser homologen Reihe unterscheiden sich dadurch, dass jedes nachfolgende Glied um CH_2 mehr besitzt, als das vorhergehende. Sie leiten sich von einander ab durch Ersatz eines Wasserstoffatoms des vorhergehenden Gliedes durch die Methylgruppe CH_3 .

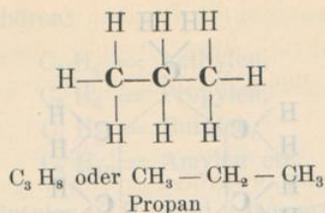
Von den Kohlenwasserstoffen CH_4 , $C_2 H_6$ und $C_3 H_8$ existiert nur je eine Verbindung. Die Strukturformeln sind:



CH_4
Methan



$C_2 H_6$ oder $CH_3 - CH_3$
Aethan



Von C₄ H₁₀, Butan, sind 2 Isomere, nämlich Butan und Isobutan bekannt. Von Pentan C₅ H₁₂ existieren 3 Isomere, von Hexan C₆ H₁₄ 5 Isomere etc.

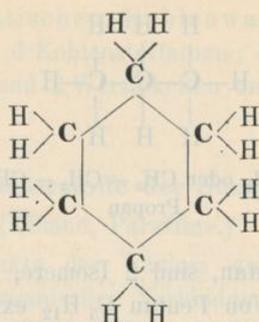
Die Anzahl der Isomeren wächst mit der Anzahl der Kohlenstoffatome in den Kohlenstoffkernen.

Die Strukturformeln der 2 Isomeren des Butans siehe vorne bei Kettenisomerie Seite 12.

Das Petroleumbenzin besteht im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen C₆ H₁₄ und C₇ H₁₆.

Das aus amerikanischem Petroleum gewonnene Paraffinum liquidum enthält hauptsächlich die flüssigen Kohlenwasserstoffe von C₂₀ H₄₂ bis C₂₇ H₅₆.

Das aus russischem Petroleum gewonnene flüssige Paraffin besteht im Wesentlichen aus hydrierten Kohlenwasserstoffen, sogenannten Naphtenen, von der empirischen Zusammensetzung Cⁿ H²ⁿ. Diese sind mit den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe (siehe Kohlenwasserstoffe b) isomer, besitzen aber die Kohlenstoffatome, in Minimum 6, in einfacher, ringförmiger Bindung. Sie lassen sich als hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe auffassen, in welchen durch Zutritt von Wasserstoff die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome im Benzolkern aufgehoben erscheint (siehe aromatische Kohlenwasserstoffe bei den Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette). So besitzt das erste Glied dieser Reihe, das Hexanaphten (Hexahydrobenzol), C₆ H₁₂, die Strukturformel:



Das offiz. Paraffinum solidum besteht im Wesentlichen aus den höher siedenden festen Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe von $C_{29}H_{60}$ bis $C_{35}H_{72}$.

b) Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe.

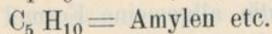
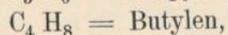
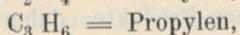
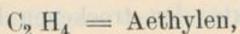
(Olefine, Alkylene.)

Sie sind Produkte der trockenen Destillation kohlenstoffreicher, organischer Verbindungen, wie des Holzes, der Steinkohlen, der Fette und Harze, und sind daher auch Bestandteile des Leuchtgases.

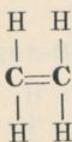
Sie besitzen die allgemeine Formel C^nH^{2n} (n gleich 1 bis 30). Bei diesen sind 2 der vorhandenen Kohlenstoffatome durch doppelte Bindung zusammengehalten, die übrigen Kohlenstoffatome besitzen einfache Bindung. Charakteristisch für diese Kohlenwasserstoffe ist, dass sie sich mit Wasserstoff, Chlor und Brom direkt durch Anlagerung (Addition) verbinden, wodurch die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome in die einfache übergeht (siehe bei den ungesättigten Verbindungen Seite 11).

Die Halogenadditionsprodukte der Aethylene und die Disubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe sind teils identisch, teils isomer (siehe bei dem Halogensubstitutionsprodukte des Aethans, Seite 24).

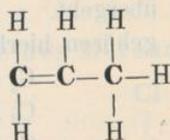
Hierher gehören:



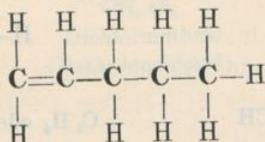
Von den Butylen $C_4 H_8$ sind 3 Isomere, von den Amylen $C_5 H_{10}$ 5 Isomere bekannt. Zu letzteren gehört das Trimethyläthylen, welches unter dem Namen Pental arzneilich verwendet wird sowie auch zur Darstellung von Amylenumhydratum verwendet wird (siehe Seite 32).



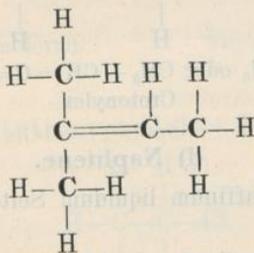
$C_2 H_4$ oder $CH_2 = CH_2$
Aethylen



$C_3 H_6$ oder $CH_2 = CH - CH_3$
Propylen



$C_5 H_{10}$ oder $CH_3 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$
Normales Amylen isomer mit



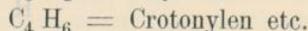
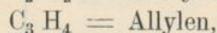
$C_5 H_{10}$ oder $\begin{array}{l} CH_3 \\ > \\ CH_3 \end{array} C = CH - CH_3$
Trimethyläthylen

c) Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.

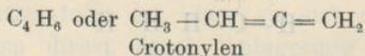
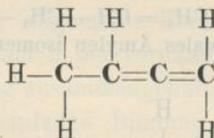
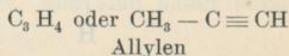
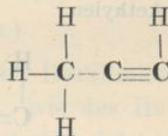
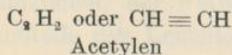
Sie sind Produkte der trockenen Destillation kohlenstoffreicher, organischer Produkte, daher auch Bestandteile des Leuchtgases.

Sie besitzen die allgemeine Formel $C^n H^{2n-2}$. Sie besitzen entweder 2 Kohlenstoffatome mit dreifacher Bindung zusammengehalten oder zweimal 2 Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung, während die übrigen durch einfache Bindung aneinander gereiht sind. Sie vereinigen sich mit den Halogenen direkt durch Anlagerung (Addition), wobei die mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome in eine einfache Bindung übergeht.

Es gehören hierher:



Die Strukturformeln sind:

**d) Naphtene.**

Siehe bei Paraffinum liquidum Seite 19.

e) Aromatische Kohlenwasserstoffe.

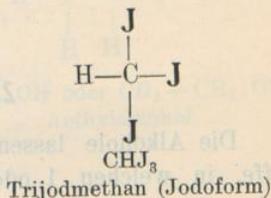
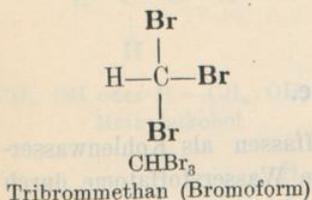
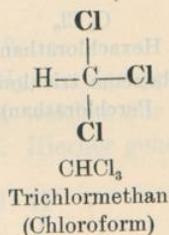
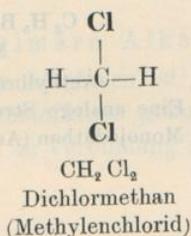
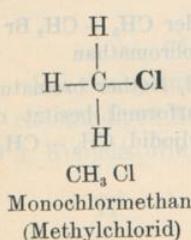
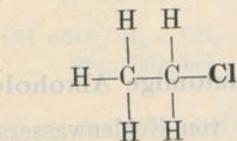
Siehe bei den Kohlenstoffverbindungen mit geschlossenem Kohlenstoffkerne.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

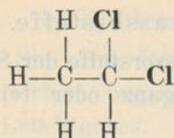
Die Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe lassen sich durch Halogene ganz oder teilweise substituieren.

Treten die Kohlenwasserstoffe der Aethylen- und Acetylenreihe mit den Halogenen in Verbindung, so findet direkte Anlagerung, Addition, statt, unter Aufhebung der mehrfachen Bindung der Kohlenstoffatome.

Die Dihalogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffatome der Sumpfgasreihe sind mit den Halogenadditionsprodukten der Alkyene teils identisch, teils isomer.

Halogen-Substitutionsprodukte des Methans, CH_4 .Halogen-Substitutionsprodukte des Aethans, C_2H_6 .

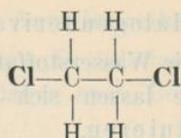
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ oder $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$
Monochloräthan (Chloräthyl)



$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$
Aethylidenchlorid

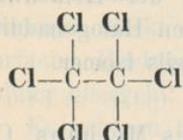
(Chlorsubstitutionsprodukt
des Kohlenwasserstoffes C_2H_6)

Dichloräthane
isomer mit



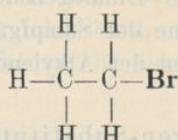
$\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$
Aethylenchlorid

(Additionsprodukt des
Aethylens $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ mit Chlor)



C_2Cl_6
Hexachloräthan

(Carboneum trichloratum,
Perchloräthan)



$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ oder $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Br}$
Monobromäthan

(Aethylbromid, Aether bromatus)
Eine analoge Strukturformel besitzt das
Monojodäthan (Aethyljodid) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{J}$.

2. Alkohole.

Die Alkohole lassen sich auffassen als Kohlenwasserstoffe, in welchen 1 oder mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen OH ersetzt sind. Je nach der Anzahl der Hydroxylgruppen unterscheidet man 1, 2, 3, 4, 5 und 6 atomige oder -säurige Alkohole.

a) Einatomige Alkohole.

Sie leiten sich ab von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, indem ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt ist. So leiten sich ab

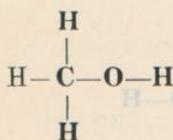
von Methan CH_4 der Methylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$,
 von Aethan $\text{C}_2 \text{H}_6$ der Aethylalkohol $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{OH}$,
 von Propan $\text{C}_3 \text{H}_8$ der Propylalkohol $\text{C}_3 \text{H}_7 \cdot \text{OH}$,
 von Butan $\text{C}_4 \text{H}_{10}$ der Butylalkohol $\text{C}_4 \text{H}_9 \cdot \text{OH}$,
 von Pentan $\text{C}_5 \text{H}_{12}$ der Amylalkohol $\text{C}_5 \text{H}_{11} \cdot \text{OH}$ etc.

Die Kohlenwasserstoffreste in den einatomigen Alkoholen CH_3 , $\text{C}_2 \text{H}_5$, $\text{C}_3 \text{H}_7$, $\text{C}_4 \text{H}_9$, $\text{C}_5 \text{H}_{11}$ etc. heissen einwertige Alkoholradikale oder Alkyle. Die allgemeine Formel der einatomigen Alkohole ist $\text{C}^n \text{C}^{2n+1} \cdot \text{OH}$, wobei n die Zahl von 1 bis 30 ausdrückt.

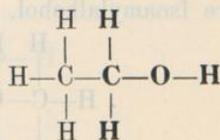
Je nach der Stellung der Hydroxylgruppe zu den Kohlenstoffatomen unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre einatomige Alkohole.

a) Primäre Alkohole.

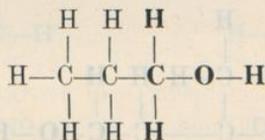
Bei den primären Alkoholen ist die Hydroxylgruppe an ein endständiges Kohlenstoffatom gebunden, welches nur noch mit 1 Kohlenstoffatom in Verbindung steht. Hierher gehören:



$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ oder $\text{H}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Methylalkohol

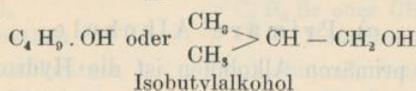
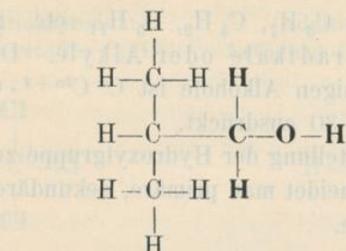
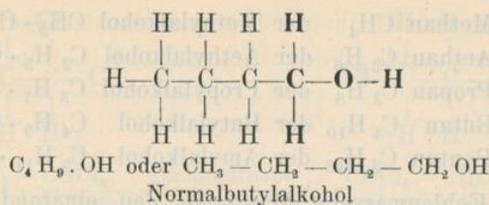


$\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{OH}$ oder $\text{CH}_3-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Aethylalkohol

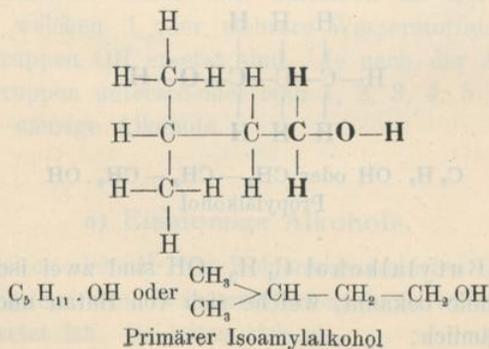
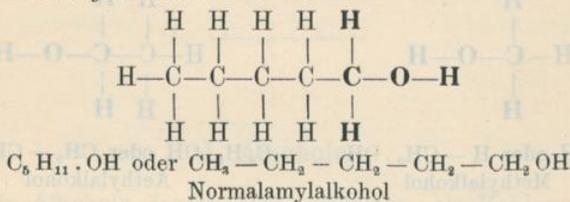


$\text{C}_3 \text{H}_7 \cdot \text{OH}$ oder $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Propylalkohol

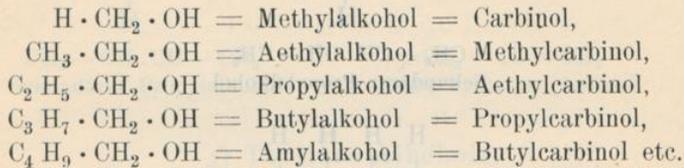
Vom Butylalkohol $\text{C}_4 \text{H}_9 \cdot \text{OH}$ sind zwei isomere primäre Alkohole bekannt, welche sich von Butan und Isobutan ableiten, nämlich:



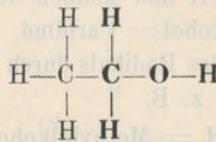
Vom Amylalkohol $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$ sind 4 primäre isomere Alkohole bekannt, worunter der Normalamylalkohol und der primäre Isoamylalkohol.



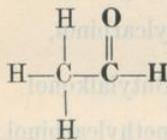
Sie enthalten alle die einwertige Atomgruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ und können auch als Methylalkohol = Carbinol $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ aufgefasst werden, in welchem 1 Atom Wasserstoff des Radikals durch ein einwertiges Alkoholradikal ersetzt ist; z. B.



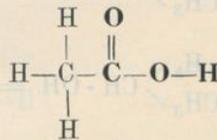
Bei der Oxydation der primären Alkohole entstehen zuerst Aldehyde, indem die $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ gruppe durch Austritt von 2 Atomen Wasserstoff in die Aldehydgruppe $-\text{CHO}$ übergeht. Bei weiterer Oxydation entstehen einbasische organische Säuren, indem sich an die Aldehydgruppe ein Atom Sauerstoff anlagert, und die Carboxylgruppe $-\text{CO} \cdot \text{OH}$ gebildet wird. So entstehen durch Oxydation des Aethylalkohols zuerst Acetaldehyd, dann Essigsäure.



$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Aethylalkohol



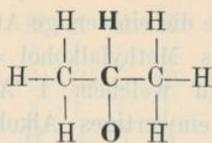
$\text{CH}_3 - \text{CHO}$
Acetaldehyd



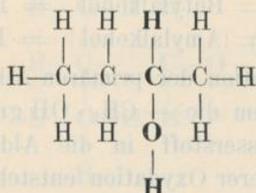
$\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{OH}$
Essigsäure

β) Sekundäre Alkohole.

Bei den sekundären Alkoholen ist die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches noch mit 2 anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht; z. B.

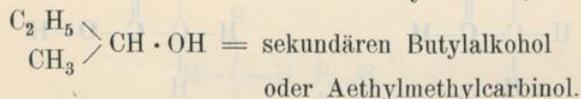
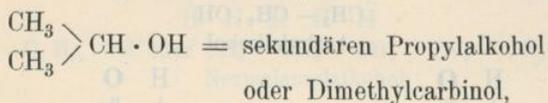
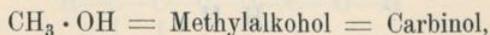


CH₃ — CH · OH — CH₃
Sekundärer Propylalkohol

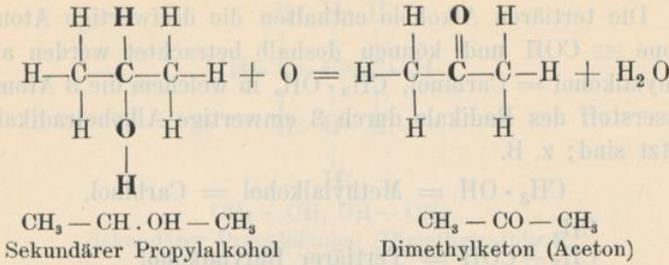


C₂H₅ — CH · OH — CH₃
Sekundärer Butylalkohol

Die sekundären Alkohole enthalten alle die zweiwertige Atomgruppe = CH · OH und können deshalb auch aufgefasst werden als Methylalkohol = Carbinol, CH₃ · OH, in welchem 2 Atome Wasserstoff des Radikals durch 2 einwertige Alkoholradikale ersetzt sind; z. B.

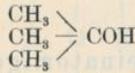
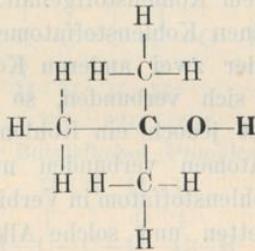


Bei der Oxydation gehen die sekundären Alkohole in Ketone über, indem die Gruppe CH · OH in die zweiwertige Carbonylgruppe — CO — übergeht. Bei weiterer Oxydation zerfallen die Ketone in Säuren von niedrigeren Kohlenstoffgehalt. So entsteht durch Oxydation von sekundärem Propylalkohol Dimethylketon (Aceton) und letzteres zerfällt bei weiterer Oxydation in Ameisensäure und Essigsäure.

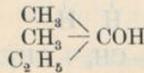
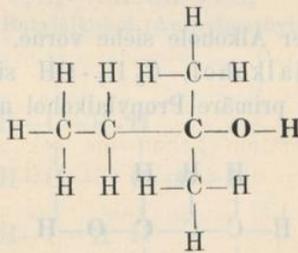


y) Tertiäre Alkohole.

Die tertiären Alkohole enthalten die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, das noch mit 3 anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht; z. B.

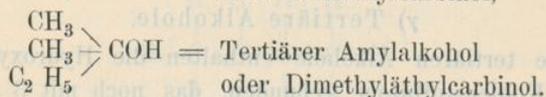
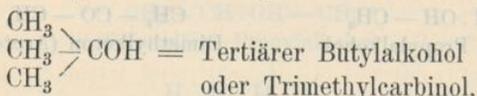
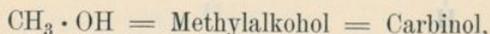


Tertiärer Butylalkohol



Tertiärer Amylalkohol

Die tertiären Alkohole enthalten die dreiwertige Atomgruppe $\equiv \text{COH}$ und können deshalb betrachtet werden als Methylalkohol = Carbinol, $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, in welchem die 3 Atome Wasserstoff des Radikals durch 3 einwertige Alkoholradikale ersetzt sind; z. B.



Bei der Oxydation der tertiären Alkohole entstehen Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt. --

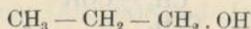
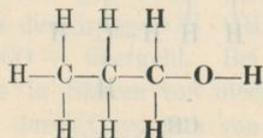
Sind die einzelnen Kohlenstoffatome eines einatomigen Alkohols mit ein oder zwei anderen Kohlenstoffatomen in offener Kette unter sich verbunden, so heissen diese normale Alkohole. Ist jedoch ein Kohlenstoffatom mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden und tritt noch ein drittes oder viertes Kohlenstoffatom in Verbindung, so entstehen Seiten- oder Nebenketten und solche Alkohole heissen Isoalkohole.

Isomere der einatomigen Alkohole.

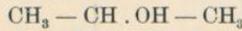
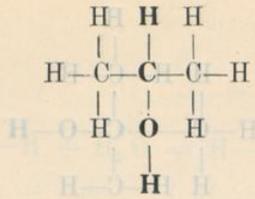
Von Methyl- und Aethylalkohol sind keine Isomere vorhanden.

Formeln dieser Alkohole siehe vorne.

Vom Propylalkohol, $\text{C}_3 \text{H}_7 \cdot \text{OH}$ sind 2 Isomere bekannt, nämlich der primäre Propylalkohol und der sekundäre Propylalkohol.



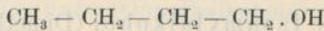
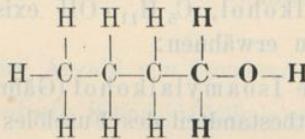
Primärer Propylalkohol (Aethylcarbinol)



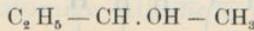
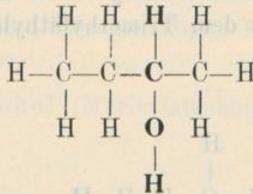
Sekundärer Propylalkohol (Dimethylcarbinol)

Von Butylalkohol, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$ sind 4 Isomere bekannt,
nämlich:

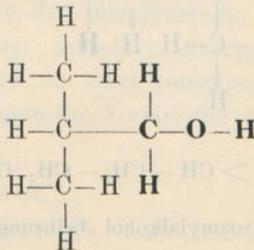
der normale Butylalkohol,
der sekundäre Butylalkohol,
der primäre Isobutylalkohol und
der tertiäre Isobutylalkohol.



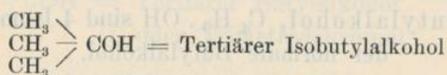
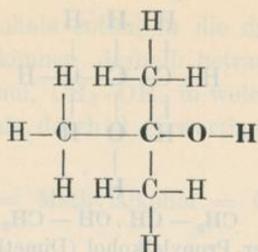
Normaler Butylalkohol (Propylcarbinol)



Sekundärer Butylalkohol (Aethylmethylcarbinol)



$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{OH} = \text{Primärer Isobutylalkohol}$
 (Isopropylcarbinol, Gärungsbutylalkohol)

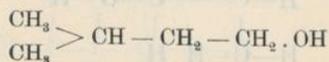
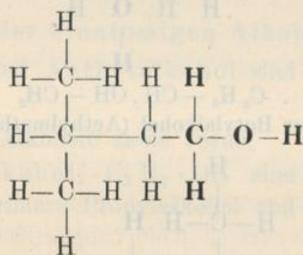


(Trimethylcarbinol)

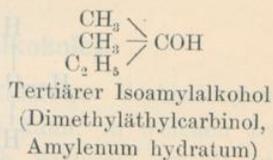
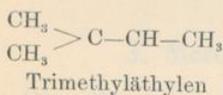
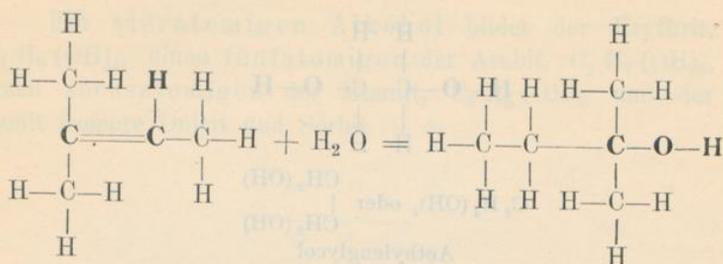
Vom Amylalkohol, $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$ existieren 8 Isomere. Von diesen sind zu erwähnen:

Der primäre Isoamylalkohol (Gährungsamylalkohol), welcher den Hauptbestandteil des Fuselöles ausmacht, und

der tertiäre Isoamylalkohol (Dimethyläthylcarbinol), welcher unter dem Namen Amylenum hydratum officinell ist. Er entsteht aus dem Trimethyläthylen (Seite 21) durch Eintritt von Wasser.



Primärer Isoamylalkohol (Gährungsamylalkohol)



Eine grössere Anzahl von Isomeren bilden

die Hexylalkohole (Caproylalkohole) $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{OH}$,

die Heptylalkohole (Önanthalkohole) $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$ und

die Oktylalkohole (Caprylalkohole) $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{OH}$.

Das letzte Glied der homologen Reihe der einatomigen Alkohole bildet der

Melissylalkohol (Myricylalkohol) $\text{C}_{30}\text{H}_{61} \cdot \text{OH}$.

b) Zweiatomige Alkohole (Glycole).

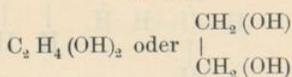
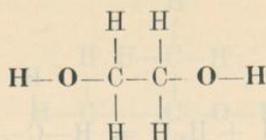
Die zweiatomigen Alkohole leiten sich ab von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Vertretung von 2 Wasserstoffatomen derselben durch 2 Hydroxylgruppen. Letztere sind stets an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Die allgemeine Formel der zweiatomigen Alkohole ist $\text{C}^n\text{H}^{2n} \cdot (\text{OH})_2$.

Hierher gehören:

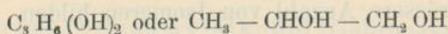
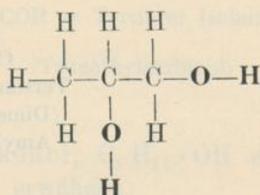
Aethylenglycol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ leitet sich ab von Aethan C_2H_6 ,

Propylenglycol $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ leitet sich ab von Propan C_3H_8

etc.



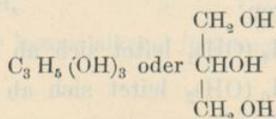
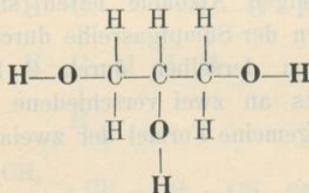
Aethylenglycol



Propylenglycol

c) Dreiatomige Alkohole.

Die dreiatomigen Alkohole leiten sich ab von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, indem 3 Wasserstoffatome durch 3 Hydroxylgruppen vertreten werden; letztere werden an 3 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Der allein näher untersuchte dreiatomige Alkohol ist das Glycerin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Es leitet sich ab von dem Kohlenwasserstoff Propan C_3H_8 .

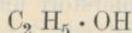


Glycerin

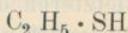
Ein vieratomigen Alkohol bildet der Erythrit, $C_4 H_6 (OH)_4$, einen fünfatomigen der Arabit, $C_5 H_7 (OH)_5$, einen sechsatomigen der Mannit, $C_6 H_5 (OH)_6$ und der damit isomere Dulcitol und Sorbit.

3. Mercaptane (Thioalkohole).

Die Mercaptane sind schwefelhaltige Verbindungen, welche man als Alkohole betrachten kann, in welchen der Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt ist, z. B.



Aethylalkohol

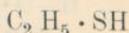


Aethylmercaptan

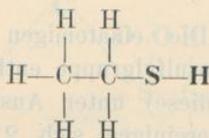
Oder man kann sie ableiten von Kohlenwasserstoffen, in welchen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch eine oder mehrere Hydrosulfylgruppen SH ersetzt sind; z. B.



Aethan

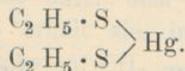


Aethylmercaptan



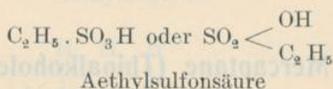
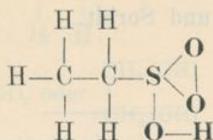
$C_2 H_5 \cdot SH =$ Aethylmercaptan

Der Wasserstoff der Hydrosulfylgruppe lässt sich leicht durch Metalle wie Kalium, Natrium, Quecksilber, Silber, Blei, Kupfer vertreten und diese Metallderivate der Mercaptane heissen Mercaptide, z. B. Quecksilbermercaptid,

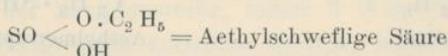
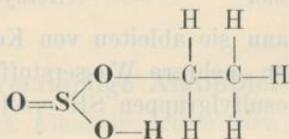


Bei der Oxydation der Mercaptane entstehen Sulfonsäuren, indem die Gruppe SH durch Aufnahme von 3 Sauer-

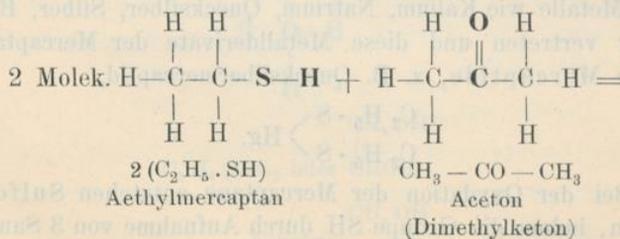
stoffatomen in die einwertige Atomgruppe $-\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ übergeht. So entsteht durch Oxydation von Aethylmercaptan Aethylsulfonsäure.

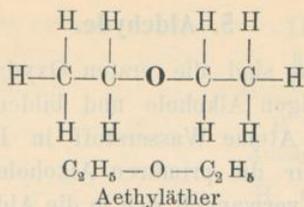


Die Sulfonsäuren sind isomer mit den Aetherschweifligsäuren (sauren schwefligsauren Aether). Während aber bei ersteren der Schwefel direkt an den Kohlenstoff gebunden ist, ist bei letzteren der Schwefel an Sauerstoff und letzterer erst an Kohlenstoff gebunden; z. B.

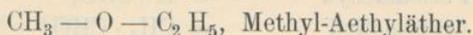


Sulfonalum. Die einatomigen Mercaptane (solche, welche nur eine Hydrosulfylgruppe enthalten) vereinigen sich mit Ketonen (siehe diese) unter Austritt von Wasser zu Mercaptolen. So vereinigen sich 2 Moleküle Aethylmercaptan mit 1 Molekül Aceton (Dimethylketon) zu 1 Molekül Mercaptol (Dithioäthyl dimethylmethan).



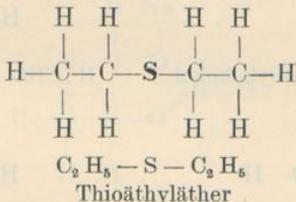


Man unterscheidet einfache Aether, wenn beide Alkoholradikale gleich sind, und gemischte Aether, wenn die beiden Alkoholradikale verschieden sind, z. B.

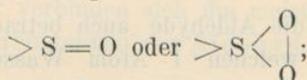


Die einfachen Aether besitzen die allgemeine Formel:
 $\text{C}^n \text{H}^{2n+1} - \text{O} - \text{C}^n \text{H}^{2n+1}.$

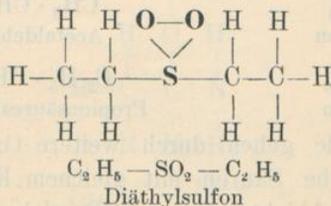
Wird das Sauerstoffatom der Aether durch ein Schwefelatom ersetzt, so erhält man einen Sulfäther oder Thioäther, z. B.



Bei Oxydation nehmen die Sulfäther ein oder zwei Atomen Sauerstoff auf, und der zweiwertige Schwefel verwandelt sich in vierwertigen Schwefel:



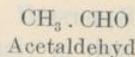
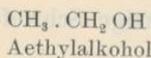
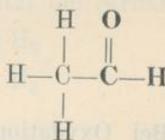
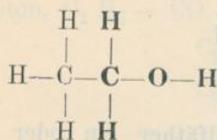
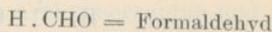
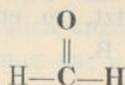
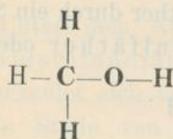
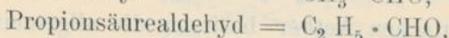
letztere Verbindungen heissen Sulfone; z. B.



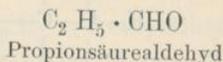
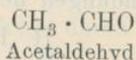
5. Aldehyde.

Die Aldehyde sind die ersten Oxydationsprodukte der primären einatomigen Alkohole und bilden sich, indem aus den Alkoholen 2 Atome Wasserstoff in Form von Wasser austreten. Die für die primären Alkohole charakteristische Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ verwandelt sich in die Aldehydgruppe CHO . Die allgemeine Formel der Aldehyde ist $\text{C}^n \text{H}^{2n+1} \cdot \text{CHO}$.

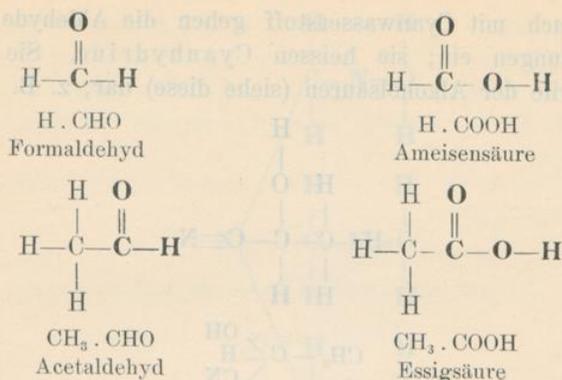
Hierher gehören:



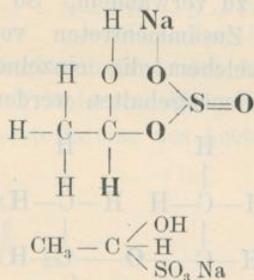
Man kann die Aldehyde auch betrachten als Kohlenwasserstoffe, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch die Aldehydgruppe CHO ersetzt ist, z. B.



Die Aldehyde gehen durch weitere Oxydation in einbasische organische Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt über, indem die Aldehydgruppe CHO sich in die Carboxylgruppe COOH verwandelt; z. B.

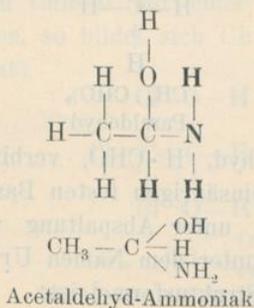


Mit sauren schwefligsauren Alkalien z. B. $\text{SO} \begin{cases} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{cases}$ vereinigen sich die Aldehyde zu krystallisierbaren Aldehydschwefligsauren Alkalien; z. B.

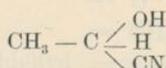
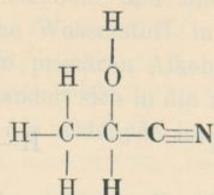


Acetaldehydschwefligsaures Natrium

Mit Ammoniak verbinden sich die meisten Aldehyde zu krystallisierbaren Verbindungen, den Aldehyd-Ammoniak; z. B.



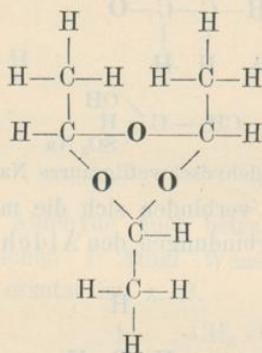
Auch mit Cyanwasserstoff gehen die Aldehyde leicht Verbindungen ein; sie heissen Cyanhydrine. Sie stellen die Nitrile der Alkoholsäuren (siehe diese) dar; z. B.



Acetaldehyd-Cyanwasserstoff

(Aethylidencyanhydrür, Milchsäurenitril)

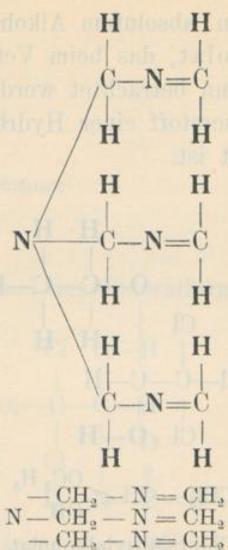
Die meisten Aldehyde besitzen Neigung, sich in polymere Modifikationen zu verwandeln. So verwandelt sich das Acetaldehyd durch Zusammentreten von 3 Molekülen in Paraldehyd, in welchem die einzelnen Moleküle durch Sauerstoffatome zusammengehalten werden.



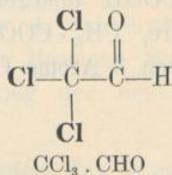
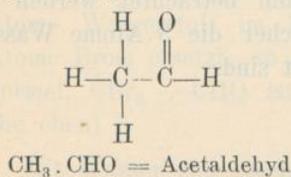
$(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$

Paraldehyd

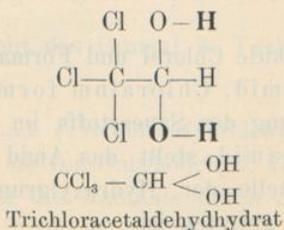
Das Formaldehyd, $\text{H} \cdot \text{CHO}$, verbindet sich mit dem Ammoniak zu der einsäurigen festen Base Hexamethylen-tetramin $(\text{CH}_2)_6 \text{N}_4$ unter Abspaltung von Wasser. Diese Verbindung findet unter dem Namen Urotropin arzneiliche Verwendung. Die Strukturformel ist:



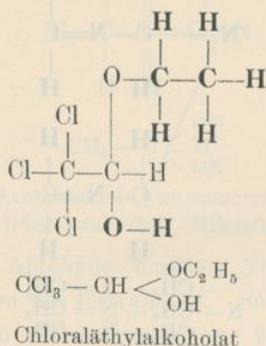
Ein Substitutionsderivat des Acetaldehyds, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ ist das Chloral (Trichloracetaldehyd) $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$. In diesem sind die 3 Wasserstoffatome des Acetaldehyds durch 3 Atome Chlor ersetzt.



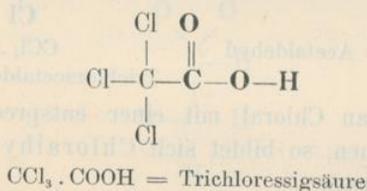
Bringt man Chloral mit einer entsprechenden Menge Wasser zusammen, so bildet sich Chloralhydrat (Trichloracetaldehydhydrat).



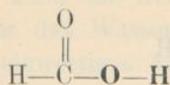
Wird Chloral in absolutem Alkohol gelöst, so entsteht Chloraläthylalkoholat, das beim Verdampfen der Lösung krystallisiert. Es kann betrachtet werden als Chloralhydrat, in welchem der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch das Radikal $C_2 H_5$ ersetzt ist.



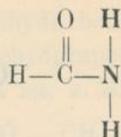
Durch Oxydation des Chlorals entsteht Trichloressigsäure, indem die Aldehydgruppe CHO in die Carboxylgruppe COOH übergeht. Sie kann betrachtet werden als Essigsäure, $CH_3 \cdot COOH$, in welcher die 3 Atome Wasserstoff durch 3 Atome Chlor ersetzt sind.



Gleiche Moleküle Chloral und Formamid verbinden sich zu Chloralformamid, Chloralum formamidatum, indem die doppelte Bindung des Sauerstoffs im Chloral aufgehoben wird. Das Formamid stellt das Amid der Ameisensäure dar, indem an Stelle der Hydroxylgruppe der Säure die Amidgruppe NH_2 getreten ist.

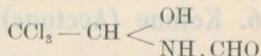
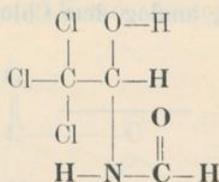


H. COOH = Ameisensäure

H. CO (NH₂)

Formamid

Die Strukturformel des Chloralformamid ist:



Chloralum formamidatum

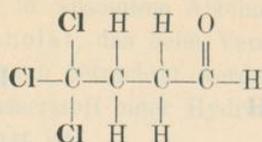
Bromalum (Tribromacetaldehyd). Werden die 3 Atome Wasserstoff im Radikal des Acetaldehyds durch 3 Atome Brom ersetzt, so erhält man Bromal. Die Strukturformel, CBr₃ — CHO ist ganz analog der des Chlorals (siehe oben).

Mit Wasser zusammengebracht liefert das Bromal ganz analog zum Chloral Bromalhydrat CBr₃ — CH $\begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$, mit ab-

solutem Alkohol Bromäthylalkoholat, CBr₃ — CH $\begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{cases}$.

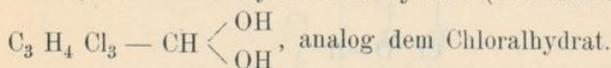
Durch Oxydation geht das Bromal in Tribromessigsäure, CBr₃ — COOH über.

Butylchloral (Trichlorbutylaldehyd, Crotonchloral). Dasselbe leitet sich ab von Butylaldehyd, C₃ H₇ · CHO, indem 3 Atome Wasserstoff des Radikals durch 3 Atome Chlor ersetzt werden. Die Strukturformel ist:



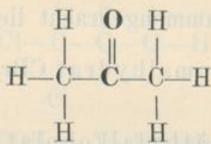
$\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$
Butylchloral (Trichlorbutylaldehyd)

Mit einer entsprechenden Menge Wasser zusammengebracht, entsteht Butylchloralhydrat (Crotonchloralhydrat),

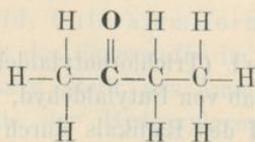


6. Ketone (Acetone).

Die Ketone sind die ersten Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole. Sie bestehen aus zwei einwertigen Alkoholradikalen, die durch die zweiwertige Carbonylgruppe $-\text{CO}-$ zusammengehalten werden. Sind die beiden Alkoholradikale gleich, so erhält man einfache Ketone, z. B. Dimethylketon (Aceton), $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, sind sie dagegen verschieden, gemischte Ketone, z. B. Methyl-Aethyl-Keton, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$.

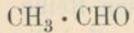


$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 = \text{Dimethylketon}$
(Aceton)

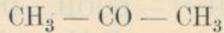


$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5 = \text{Methyl-Aethyl-Keton}$

Man kann die Ketone auch als Aldehyde betrachten, in welchem das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe CHO durch ein einwertiges Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.



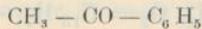
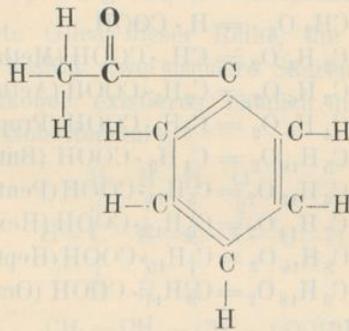
Acetaldehyd



Dimethylketon

Durch Oxydation entstehen aus den Ketonen mindestens zwei Säuren mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt.

Das unter dem Namen Hypnon arzneilich verwendete Präparat ist Methyl-Phenyl-Keton (Acetophenon).



Methyl-Phenyl-Keton

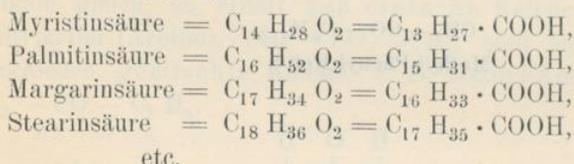
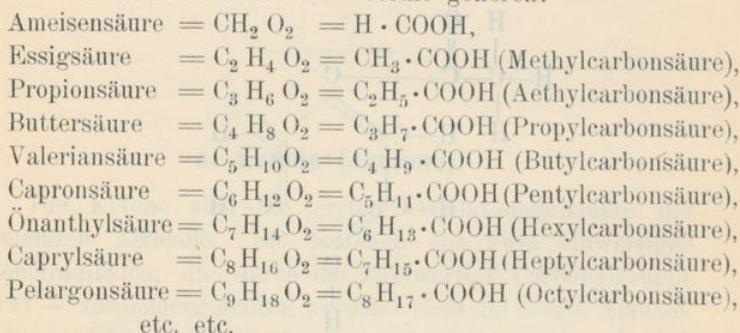
7. Organische Säuren.

Die organischen Säuren leiten sich von Kohlenwasserstoffen ab, in welchen 1 oder mehrere Atome Wasserstoff durch eine oder mehrere Carboxylgruppen COOH ersetzt sind. Je nachdem 1, 2, 3 oder mehrere Wasserstoffatome durch eine entsprechende Anzahl Carboxylgruppen ersetzt sind, unterscheidet man 1, 2, 3 oder mehrbasische Säuren.

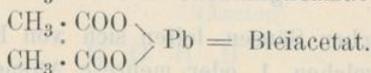
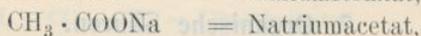
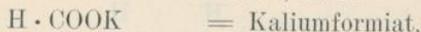
a) Einbasische Säuren (Reihe der Fettsäuren).

Sie sind die letzten Oxydationsprodukte der primären Alkohole. Sie besitzen die allgemeine Formel: $C^n H^{2n} O_2$ oder $C^n H^{n+1} - COOH$. Die Glieder dieser Reihe besitzen 1 bis 30 Atome Kohlenstoff. Das Anfangsglied dieser Reihe ist die Wasserstoffverbindung der Carboxylgruppe, die Ameisensäure. Die folgenden Glieder lassen sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ableiten, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch eine Carboxylgruppe vertreten wird. Man nennt sie deshalb auch Monocarbonsäuren.

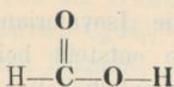
Zu den Gliedern dieser Reihe gehören:



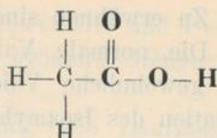
Durch Vertretung des Wasserstoffs der Carboxylgruppe durch ein Metall entstehen die Salze, z. B.



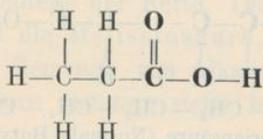
Die 3 ersten Glieder dieser Reihe, nämlich die Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure bilden nur je eine einbasische Säure, weil sie auch nur je einen primären einatomigen Alkohol besitzen.



H - COOH = Ameisensäure

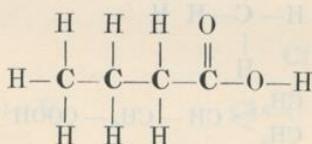


CH₃ - COOH = Essigsäure



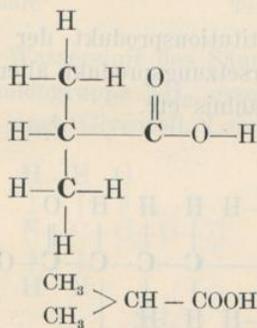
CH₃ - CH₂ - COOH = Propionsäure

Das vierte Glied dieser Reihe, die Buttersäure, C₃H₇·COOH besitzt zwei isomere Säuren, weil auch zwei primäre Butylalkohole existieren, nämlich die normale Buttersäure und die Isobuttersäure.



CH₃ - CH₂ - CH₂ - COOH

Normale Buttersäure (Normale Propylcarbonsäure)

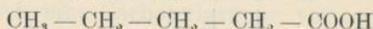
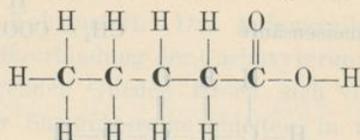


Isobuttersäure (Isopropylcarbonsäure)

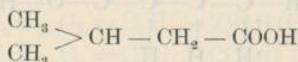
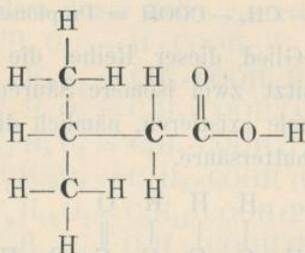
Das fünfte Glied der Fettsäurereihe, die Valeriansäure, C₄H₉·COOH, besitzt 4 isomere Säuren, da auch 4 isomere primäre Amylalkohole existieren.

Zu erwähnen sind:

Die normale Valeriansäure und die Isovaleriansäure oder gewöhnliche Valeriansäure; letztere entsteht bei der Oxydation des Isoamylalkohols (Gährungsamylalkohol).



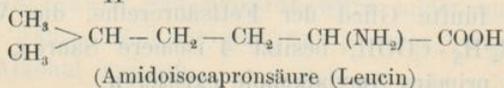
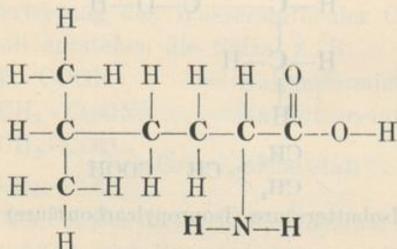
Normale Valeriansäure (Normale Butylcarbonsäure)



Isovaleriansäure (Isobutylcarbonsäure)

Von der Capronsäure, $\text{C}_5 \text{H}_{11} \cdot \text{COOH}$, sind theoretisch 8 Isomere möglich.

Das Amidosubstitutionsprodukt der Isocapronsäure ist das Leucin, ein Zersetzungsprodukt aller Eiweisskörper und des Leims bei der Fäulnis etc.



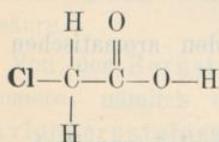
Von der Önanthylsäure, $C_6 H_{13} \cdot COOH$ und Pelar-gonsäure, $C_8 H_{17} \cdot COOH$ sind eine grössere Menge von Isomeren bekannt.

Die höheren Glieder dieser Reihe, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Margarinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure sind wichtige Bestandteile der Fette. Das letzte Glied dieser homologen Reihe ist die Melissinsäure, $C_{29} H_{59} \cdot COOH$.

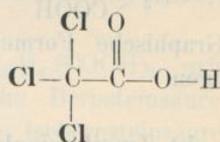
Seifen sind Gemenge von Alkalisalzen der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure (letztere siehe bei den Acrylverbindungen).

Chlor- und Ammoniakderivate der Essigsäure.

Die Wasserstoffatome des Säureradikals der Essigsäure $CH_3 \cdot CO$ lassen sich ganz oder teilweise durch Chlor vertreten, und man erhält die Mono-, Di- oder Trichlor-essigsäure.

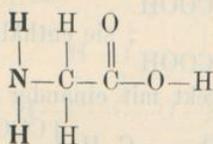


$CH_2 Cl - COOH$
Monochloressigsäure



$CCl_3 - COOH$
Trichloressigsäure

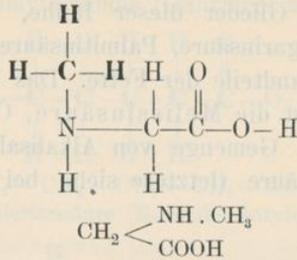
Wird 1 Atom Wasserstoff des Säureradikals der Essigsäure durch die Amidogruppe NH_2 ersetzt, so entsteht die Amidoessigsäure, auch Glycocoll, Leimsüss genannt.



$CH_2 \begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases}$
Amidoessigsäure

Wird 1 Atom Wasserstoff der Amidogruppe der Amido-essigsäure durch das Radikal Methyl CH_3 vertreten, so ent-

steht Methylamidoessigsäure (Methylglycocoll, Sarcosin), ein Spaltungsprodukt des Kreatins, Coffeins und Theobromins, wenn diese mit Barytwasser gekocht werden.



Methylamidoessigsäure (Sarcosin)

Wird 1 Atom Wasserstoff der Amidogruppe der Amidoessigsäure (Glycocoll) durch die Benzylgruppe $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}$ vertreten, so erhält man Benzoylglycocoll, d. i. Hippursäure, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$.

Graphische Formel siehe bei den aromatischen Verbindungen.

b) Zweibasische Säuren (Oxalsäurereihe).

Die zweibasischen Säuren leiten sich mit Ausnahme der Oxalsäure von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ab, indem 2 Wasserstoffatome durch zwei Carboxylgruppen ersetzt werden. Ihre allgemeine Formel ist $\text{C}^n \text{H}^{2n} (\text{COOH})_2$.

Wichtige Glieder dieser Reihe sind:

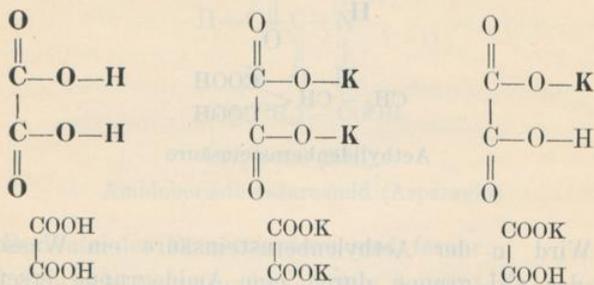
Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$; sie enthält die beiden Carboxylgruppen direkt mit einander verbunden;

Bernsteinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$; sie leitet sich ab von Aethan C_2H_6 ;

Brenzweinsäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$; sie leitet sich ab von Propan C_3H_8 .

etc.

Die Oxalsäure bildet wie alle zweibasischen Säuren zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale und saure; in ersteren sind beide Wasserstoffatome durch Metall vertreten, in letzteren nur ein Atom Wasserstoff.



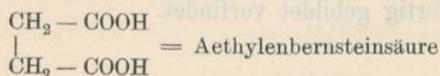
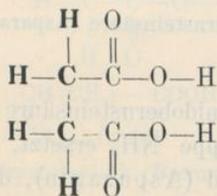
Oxalsäure Neutrales Kaliumoxalat Saures Kaliumoxalat

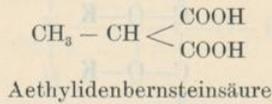
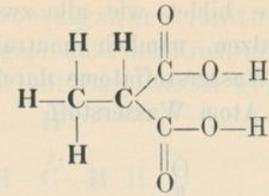
Mit Kalium und Ammonium bildet die Oxalsäure auch übersaure Salze, Verbindungen von sauren Salzen mit Oxalsäure.

Von der Bernsteinsäure, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$, existieren 2 Isomere, nämlich die gewöhnliche Bernsteinsäure oder Aethylenbernsteinsäure und die Isobernsteinsäure oder Aethylidenbernsteinsäure. Erstere enthält das zwei-

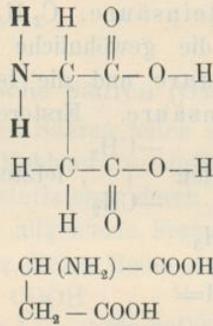
wertige Radikal Aethylen $\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ -\text{CH}_2 \end{array}$, letztere das damit isomere

Radikal Aethyliden $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}=\end{array}$.



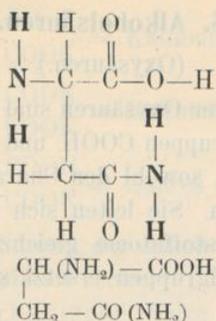


Wird in der Aethylenbernsteinsäure ein Wasserstoffatom der CH_2 gruppe durch eine Amidogruppe ersetzt, so entsteht Amidobernsteinsäure, auch Asparaginsäure genannt. Diese findet sich in der Zuckerrübenmelasse und ist ein Zersetzungsprodukt der Eiweissstoffe durch chemische Agentien.



Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure)

Wird in der Amidobernsteinsäure eine Hydroxylgruppe durch eine Amidogruppe NH_2 ersetzt, so entsteht Amidobernsteinsäureamid (Asparagin), das in vielen Pflanzensäften sich fertig gebildet vorfindet.



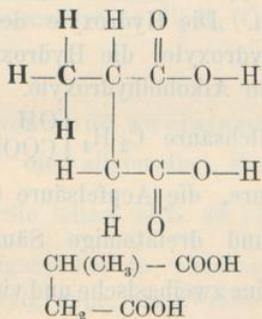
Amidobernsteinsäureamid (Asparagin)

Derivate der Bernsteinsäure sind ferner:

die Monoxybernsteinsäure oder Aepfelsäure und
die Dioxybernsteinsäure oder Weinsäure.

Diese Säuren siehe bei den Alkoholsäuren.

Von der Brenzweinsäure, $\text{C}_3 \text{H}_6 \begin{Bmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{Bmatrix}$, existieren
4 Isomere. Die gewöhnliche Brenzweinsäure, die sich bei
der trockenen Destillation der Weinsäure bildet, leitet sich
ab von der Aethylenbernsteinsäure, indem 1 Wasserstoffatom
der CH_2 gruppe durch das Radikal Methyl CH_3 vertreten
wird. Sie heisst deshalb auch Methylbernsteinsäure.

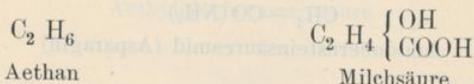


Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure)

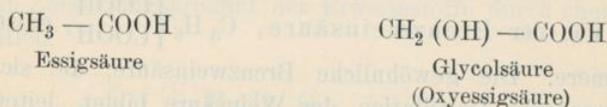
8. Alkoholsäuren.

(Oxysäuren.)

Alkoholsäuren oder Oxysäuren sind Verbindungen, welche gleichzeitig Carboxylgruppen COOH und Hydroxylgruppen OH enthalten und deshalb sowohl den Charakter von Säuren wie von Alkoholen besitzen. Sie leiten sich ab von Kohlenwasserstoffen, indem Wasserstoffatome gleichzeitig durch Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen ersetzt sind, z. B.



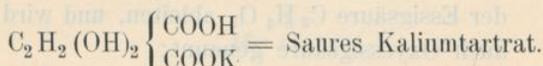
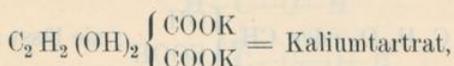
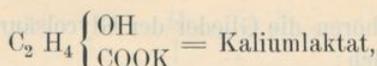
Man kann sie auch betrachten als organische Säuren, in welcher ein oder mehrere Wasserstoffatome des Säureradikals durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen vertreten sind.



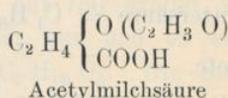
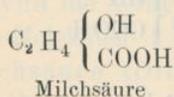
Bei den Alkoholsäuren unterscheidet man Basicität und Atomigkeit. Die Basicität bemisst sich nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen, die Atomigkeit nach der Anzahl der Hydroxylgruppen sowohl innerhalb als ausserhalb der Carboxylgruppen. Die Hydroxyle der Carboxylgruppen heissen auch Säurehydroxyle, die Hydroxyle ausserhalb der Carboxylgruppen auch Alkoholhydroxyle.

So ist die Milchsäure $\text{C}_2 \text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ eine einbasische und zweiatomige Säure, die Aepfelsäure $\text{C}_2 \text{H}_3 (\text{OH}) \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ eine zweibasische und dreiatomige Säure, die Weinsäure $\text{C}_2 \text{H}_2 (\text{OH})_2 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ eine zweibasische und vieratomige Säure etc.

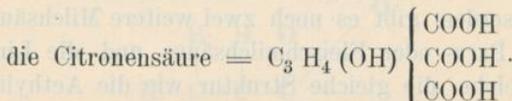
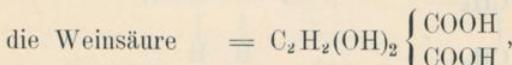
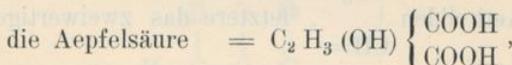
Werden die Alkoholsäuren durch Basen neutralisiert, so werden meist nur die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen (Säurehydroxyle) ganz oder teilweise durch Metall vertreten, z. B.



Die Wasserstoffatome der Alkoholhydroxyle lassen sich nur schwierig durch Metall vertreten; findet dieses doch statt, so erhält man überbasische Salze. Leicht lassen sich diese durch Alkohol- und Säureradikale vertreten, z. B.



Wichtigere Alkoholsäuren sind:



Einbasische und zweiatomige Säuren.

Sie besitzen die allgemeine Formel $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}_3$ oder $\text{C}^n\text{H}^{2n} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$. Sie leiten sich ab von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, in welchen ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe, ein zweites durch eine Carboxylgruppe vertreten wird. Da sie sich von den Fettsäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt nur durch einen Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheiden, so werden sie auch Oxyfettsäuren genannt.

Hierher gehören die Glieder der Glycolsäure- oder Milchsäurereihe, nämlich:

Glycolsäure = $C_2 H_4 O_3$ oder $CH_2 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$; sie lässt sich von der Essigsäure $C_2 H_4 O_2$ ableiten, und wird deshalb auch Oxyessigsäure genannt;

Milchsäure = $C_3 H_6 O_3$ oder $C_2 H_4 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$; sie leitet sich ab von der Propionsäure $C_3 H_6 O_2$ und heisst deshalb auch Oxypropionsäure;

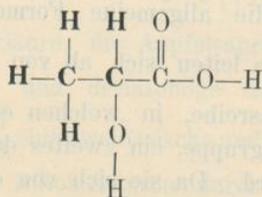
Oxybuttersäure = $C_4 H_8 O_3$ oder $C_3 H_6 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$
etc.

Von der Milchsäure existieren 2 Isomere, nämlich die Aethylidenmilchsäure oder gewöhnliche Gährungs-Milchsäure und die Aethylenmilchsäure. Erstere enthält das zweiwertige

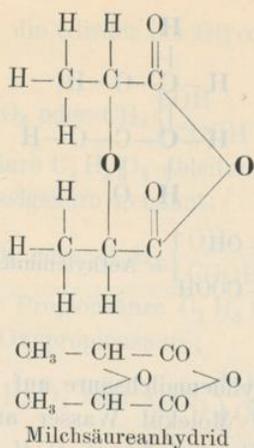
Radikal Aethyliden $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH= \end{array}$, letztere das zweiwertige Radikal

Aethylen $\begin{array}{c} CH_2- \\ | \\ CH_2- \end{array}$.

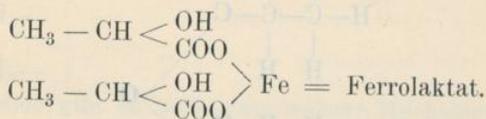
Ausserdem gibt es noch zwei weitere Milchsäuren, nämlich die Para- oder Fleischmilchsäure und die Links-Milchsäure, welche die gleiche Struktur wie die Aethylidenmilchsäure besitzen, aber sich von letzterer durch ihr optisches Verhalten unterscheiden (physikalische Isomerie).



$CH_3 - CH < \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$
Aethylidenmilchsäure

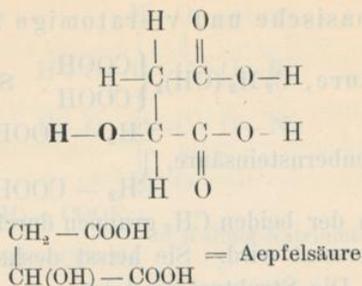


Bei der Neutralisation der Milchsäure durch Basen wird nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Metall vertreten, und es entstehen die milchsauren Salze oder Laktate, z. B.

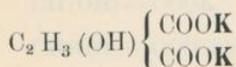


Zweibasische und dreiatomige Säuren sind die Aepfelsäure und die Agaracinsäure.

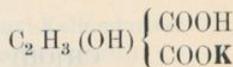
Die Aepfelsäure, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH}) \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$, leitet sich ab von der Aethylenbernsteinsäure, $\left| \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array} \right.$, indem 1 Wasserstoffatom einer CH_2 gruppe durch eine Hydroxylgruppe OH ersetzt wird. Sie heisst deshalb auch Monoxybernsteinsäure. Die Strukturformel ist:



Die Aepfelsäure bildet zwei Reihen von Salzen, Malate, nämlich neutrale und saure; bei ersteren sind die Wasserstoffatome der beiden Carboxylgruppen durch Metall vertreten, bei letzteren nur der Wasserstoff einer Carboxylgruppe, z. B.

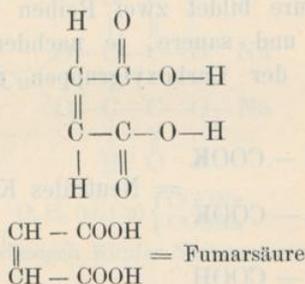


Neutrales Kaliummalat

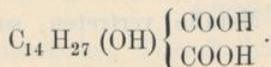


Saueres Kaliummalat

Beim Erhitzen der Aepfelsäure auf 150° geht sie unter Abspaltung von Wasser in die Fumarsäure, $\text{C}_2 \text{H}_2 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ über.



Die Agaricinsäure, das officinelle Agaricinum, besitzt die Strukturformel:

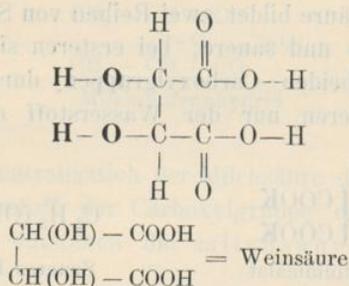


Zweibasische und vieratomige Säure

ist die Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$. Sie leitet sich ab

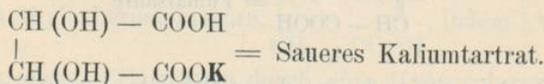
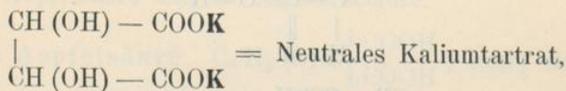
von der Aethylenbernsteinsäure, $\begin{matrix} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{matrix}$, indem je ein

Wasserstoffatom der beiden CH_2 gruppen durch je eine Hydroxylgruppe OH ersetzt wird. Sie heisst deshalb auch Dioxybernsteinsäure. Die Strukturformel ist:

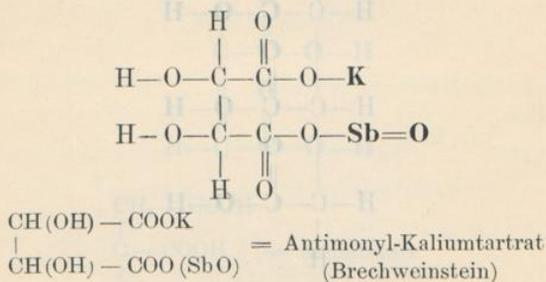
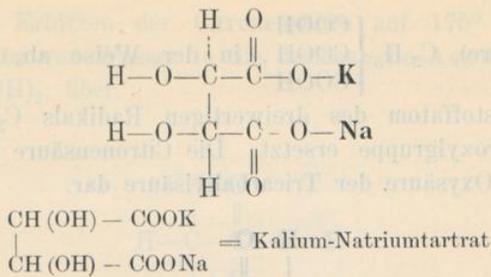


Es existieren 4 Modifikationen der Weinsäure, denen aber alle obige Strukturformel zukommt. Sie sind physikalisch isomer.

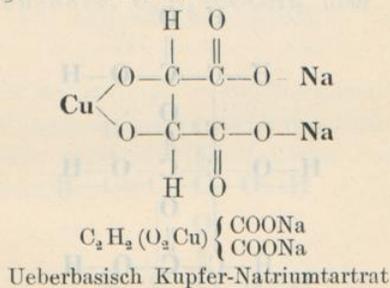
Die Weinsäure bildet zwei Reihen von Salzen, Tartrate, neutrale und saure, je nachdem ein oder zwei Wasserstoffatome der Carboxylgruppen durch Metalle ersetzt sind, z. B.



Sind die beiden Wasserstoffe der Carboxylgruppen durch verschiedene Metalle vertreten, so entstehen Doppelsalze, z. B.



Werden auch die beiden Wasserstoffatome der Alkoholhydroxyle durch Metall vertreten, so erhält man überbasische Tartrate, z. B. überbasisch Kupfer-Natriumtartrat, welche Verbindung den wirksamen Bestandteil der Fehling'schen Flüssigkeit ausmacht.

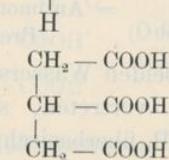
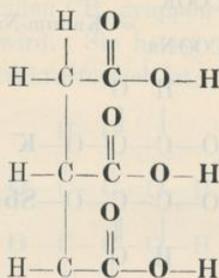


Dreibasische und vieratomige Säure

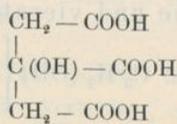
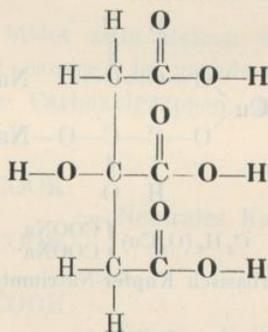
ist die Citronensäure: $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH}) \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$. Man leitet ihre Formel von der dreibasischen Tricarballysäure (Glyceryltri-

carbonsäure), $C_3 H_5$ $\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH \\ COOH \end{array} \right.$, in der Weise ab, dass man

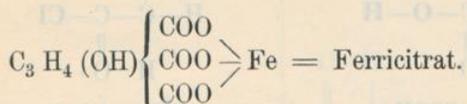
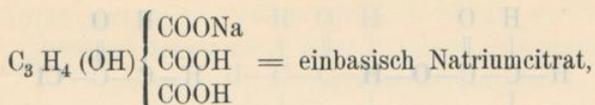
1 Wasserstoffatom des dreiwertigen Radikals $C_3 H_5$ durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. Die Citronensäure stellt demnach die Oxysäure der Tricarballysäure dar.



Tricarballysäure



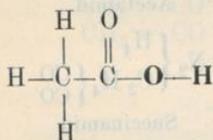
Citronensäure



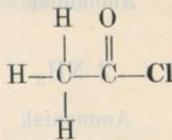
9. Halogenverbindungen

der Säureradikale und Säureamide.

Unter organische Säureradikale versteht man ungesättigte Atomkomplexe, meist aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend, welche mit 1 oder mehreren Hydroxylgruppen Säuren bilden. Je nachdem die Säureradikale sich mit 1, 2 oder mehreren Hydroxylgruppen zu Säuren vereinigen, unterscheidet man ein-, zwei- oder mehratomige oder -wertige Säureradikale. Die Säureradikale vermögen sich mit den Halogenen zu verbinden. Man kann diese Verbindungen von den entsprechenden Säuren ableiten, indem deren Hydroxylgruppen durch Halogene vertreten werden. So leitet sich das Acetylchlorid von der Essigsäure ab.

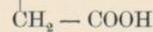
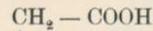
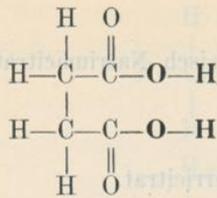


$\text{CH}_3-\text{COOH} = \text{Essigsäure}$

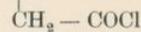
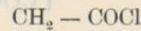
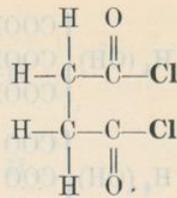


CH_3-COCl
Acetylchlorid

Durch Vertretung der beiden Hydroxylgruppen der Bernsteinsäure durch 2 Atome Chlor entsteht Succinylchlorid.

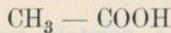


Bernsteinsäure

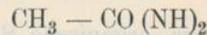


Succinylchlorid

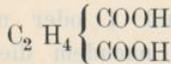
Die Säureamide oder Amide können sich ableiten von den entsprechenden Säuren, in welchen die Hydroxylgruppen durch einwertige Amidgruppen NH_2 ersetzt sind, z. B.



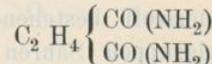
Essigsäure



Acetamid



Bernsteinsäure

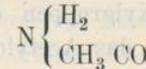


Succinamid

Oder man leitet sie ab von 1 oder 2 Atomen Ammoniak, in welchen 1 oder 2 Wasserstoffatome durch ein ein- oder zweiwertiges Säureradikal ersetzt sind, z. B.



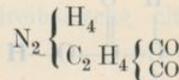
Ammoniak



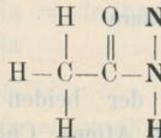
Acetamid



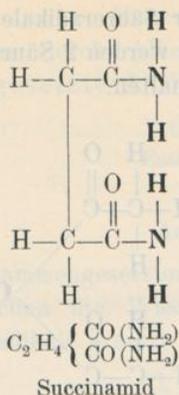
Ammoniak



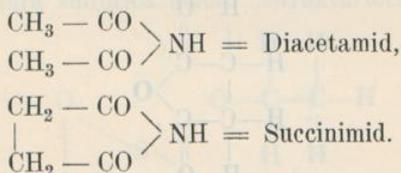
Succinamid



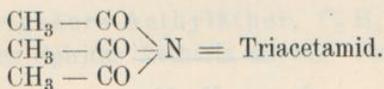
$$\text{CH}_3 - \text{CO}(\text{NH}_2) = \text{Acetamid}$$



Werden in 1 Molekül Ammoniak 2 Atome Wasserstoff durch zwei einwertige oder ein zweiwertiges Säureradikal vertreten, so erhält man Säureimide oder sekundäre Säureamide, z. B.



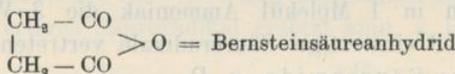
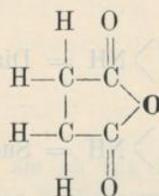
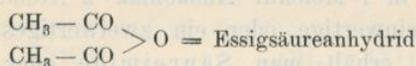
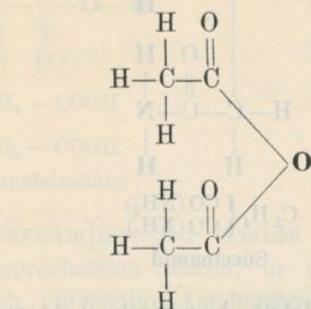
Werden in 1 Molekül Ammoniak die 3 Wasserstoffatome durch 3 einwertige Säureradikale vertreten, so erhält man tertiäre Säureamide, z. B.



10. Säureanhydride.

Die Säureanhydride entstehen in der Weise, dass alle durch Metall vertretbare Wasserstoffatome der betreffenden Säure in Form von Wasser austreten. Man kann sie be-

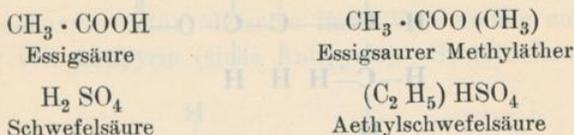
trachten als Oxyde der Säureradikale. Bei den Anhydriden der einbasischen Säuren werden 2 Säureradikale durch 1 Atom Sauerstoff zusammengehalten.



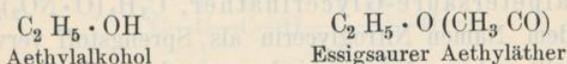
II. Aethersäuren und zusammengesetzte Aether (Ester).

Alkohole und Säuren verbinden sich mit einander in der Weise, dass die vertretbaren Wasserstoffatome der Säure ganz oder teilweise durch Alkoholradikale ersetzt werden unter Austritt von Wasser. Findet nur eine teilweise Vertretung der vertretbaren Wasserstoffe statt, so erhält man

Aethersäuren oder saure Ester. Werden alle vertretbaren Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt, so entstehen zusammengesetzte Aether oder Ester; z. B.

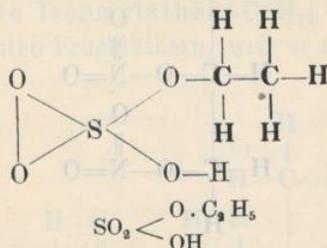


Man kann die zusammengesetzten Aether auch betrachten als Alkohole, in welchen die Wasserstoffe der Hydroxylgruppen durch Säureradikale ersetzt sind; z. B.

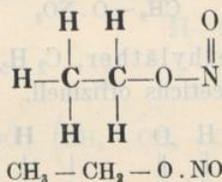


Wichtigere Aethersäuren und zusammengesetzte Aether sind:

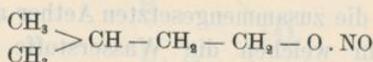
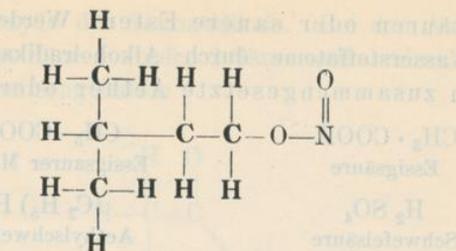
Aethylschwefelsäure, $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{HSO}_4$, ist ein Bestandteil von *Mixtura sulfurica acida*. Strukturformel:



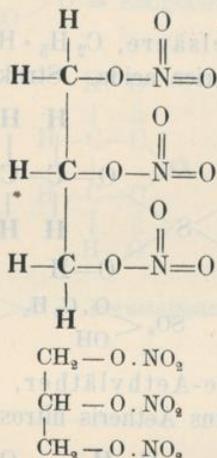
Salpetrigsäure-Aethyläther, $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O} \cdot \text{NO}$, ist ein Bestandteil des *Spiritus Aetheris nitrosi*. Strukturformel:



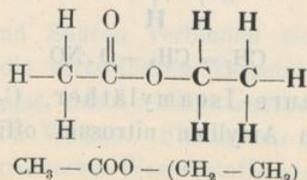
Salpetrigsäure-Isoamyläther, $\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{O} \cdot \text{NO}$, ist unter dem Namen *Amylium nitrosum* officinell. Strukturformel:



Salpetersäure-Glycerinäther, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{NO}_2)_3$, wird unter dem Namen Nitroglycerin als Sprengstoff verwendet. Doch stellt er keine Nitroverbindung, sondern einen zusammengesetzten Aether dar.

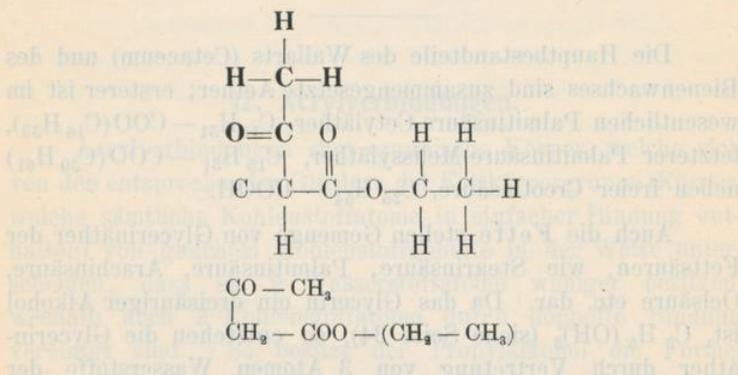


Essigsäure-Aethyläther, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, ist unter dem Namen Aether aceticus officinell. Strukturformel:

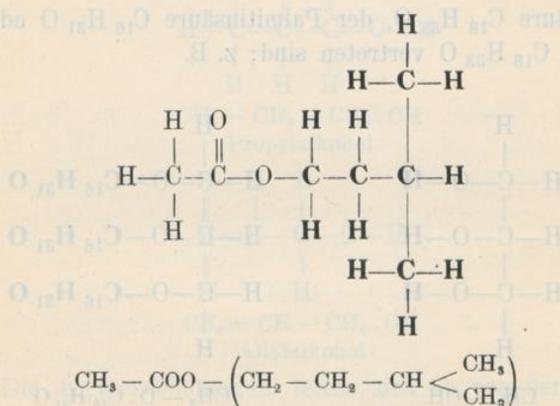


Wird in dem Essigsäure-Aethyläther 1 Wasserstoffatom der CH_3 gruppe der Essigsäure durch das Säureradikal Acetyl: CH_3CO vertreten, so erhält man

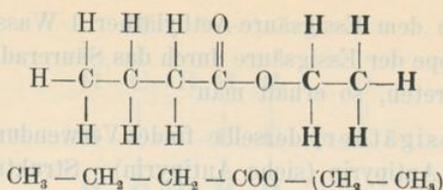
Acetessigäther; derselbe findet Verwendung zur Darstellung von Antipyrin (siehe Antipyrin). Strukturformel:



Essigsäure-Isoamyläther, $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, gehört zu den sogenannten Fruchtäthern, weil er nach Birnen riecht. Strukturformel:

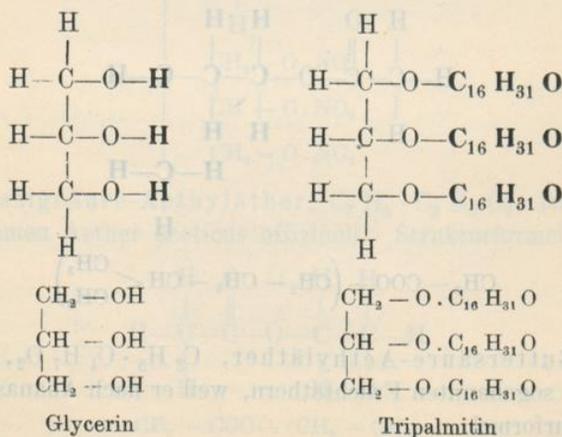


Buttersäure-Aethyläther, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$, gehört zu den sogenannten Fruchtäthern, weil er nach Ananas riecht. Strukturformel:



Die Hauptbestandteile des Wallarts (Cetaceum) und des Bienenwachses sind zusammengesetzte Aether; ersterer ist im wesentlichen Palmitinsäure-Cetyläther, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{COO}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$, letzterer Palmitinsäure-Melissyläther, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{COO}(\text{C}_{30}\text{H}_{61})$ neben freier Creotinsäure, $\text{C}_{25}\text{H}_{54}-\text{COOH}$.

Auch die Fette stellen Gemenge von Glycerinäther der Fettsäuren, wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Arachinsäure, Oelsäure etc. dar. Da das Glycerin ein dreisäuriger Alkohol ist, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (siehe Seite 34), so entstehen die Glycerinäther durch Vertretung von 3 Atomen Wasserstoffe der Hydroxylgruppen durch 3 Säureradikale. Die Glycerinäther heissen deshalb auch Tristearin, Tripalmitin, Triolein etc., je nachdem die Wasserstoffatome durch die Säureradikale der Stearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}$, der Palmitinsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}$ oder der Oelsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}$ vertreten sind; z. B.

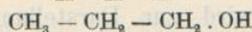
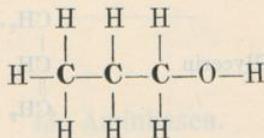


Werden die Fette mit ätzenden Alkalien gekocht, so verbinden sich die Fettsäuren mit den Alkalimetallen zu Seifen, und das Glycerin wird in Freiheit gesetzt.

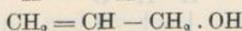
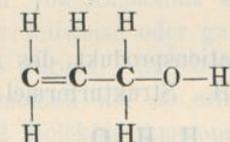
Pflaster stellen Gemenge von Bleisalzen der Fettsäuren dar.

12. Acrylverbindungen.

Acrylverbindungen sind organische Körper, welche sich von den entsprechenden Gliedern der Fettkörpergruppe (Körper, welche sämtliche Kohlenstoffatome in einfacher Bindung enthalten) von gleichem Kohlenstoffgehalte in der Weise unterscheiden, dass sie 2 Wasserstoffatome weniger besitzen, weshalb auch 2 Kohlenstoffatome durch doppelte Bindung vereinigt sind. So besitzt der Propylalkohol die Formel $C_3H_7 \cdot OH$, die demselben entsprechende Acrylverbindung, der Allylalkohol $C_3H_5 \cdot OH$.



Propylalkohol

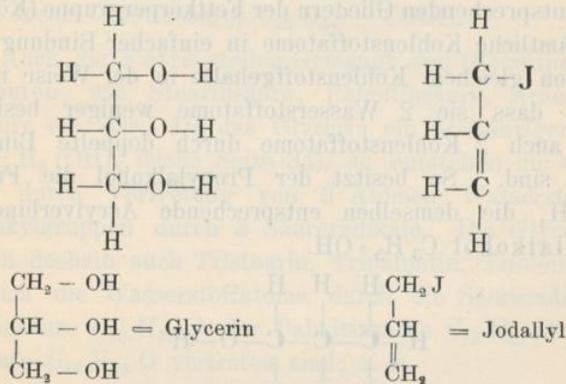


Allylalkohol

Die Acrylverbindungen leiten sich ab von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe durch Vertretung des Wasserstoffs durch OH, COH oder COOH. So leitet sich der Allylalkohol von Propylen $CH_2 = CH - CH_3$ ab, indem ein Wasserstoffatom der CH_3 gruppe durch OH vertreten wird.

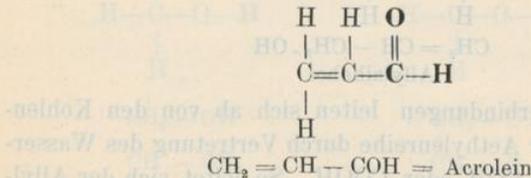
In dem Allylalkohol ist das Radikal Allyl C_3H_5 einwertig, weil 2 Kohlenstoffatome desselben durch doppelte Bindung aneinander gekettet sind. Das dem Allyl isomere Glyceryl, C_3H_5 , welches im Glycerin enthalten ist, ist dreiwertig, weil alle 3 Kohlenstoffatome durch je eine Wertigkeit aneinander gebunden sind.

Wird Glycerin mit Jodwasserstoff behandelt, so bildet sich Jodallyl, indem an Stelle der 3 Hydroxygruppen des Glycerins 1 Atom Jod in die Verbindung eintritt, und die einfache Bindung von 2 Kohlenstoffatomen in die doppelte übergeht.

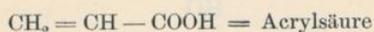
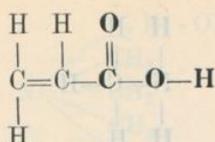


Das Jodallyl wird zur Darstellung von künstlichem Senföl, welches Thiocyanallyl ist, verwendet. Siehe bei den Cyanverbindungen.

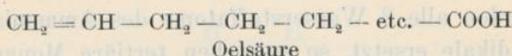
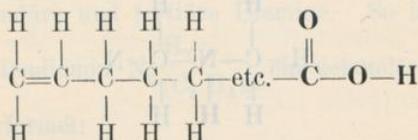
Das erste Oxydationsprodukt des Allylalkohols ist das Acrolein, $C_2H_3 \cdot \text{COH}$. Strukturformel:



Bei weiterer Oxydation bildet sich Acrylsäure, $C_2H_3 \cdot \text{COOH}$. Strukturformel:



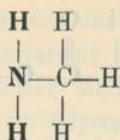
Die Acrylsäure ist das erste Glied der sogenannten Oelsäurereihe. Ein Glied dieser Reihe ist die Oelsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{COOH}$, welche als Glycerinäther, Triolein, fast in allen Fetten, besonders in den trocknenden fetten Oelen vorkommt.



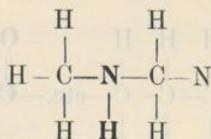
13. Aminbasen.

Die Aminbasen sind stickstoffhaltige basische Verbindungen, welche sich von Ammoniak ableiten lassen, indem die Wasserstoffatome teilweise oder ganz durch Alkoholradikale (Alkyle) ersetzt werden. Leiten sich die Verbindungen von 1 Molekül Ammoniak ab, so erhält man Monamine, leiten sie sich von 2 Moleküle Ammoniak ab, Diamine, die weniger bekannt sind, und werden alle 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt, Triamine.

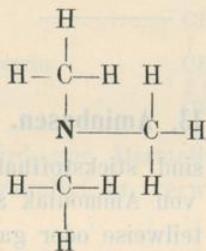
Die Monamine werden in primäre, sekundäre und tertiäre eingeteilt. Die primären Amine, auch Amidbasen genannt, besitzen die einwertige Atomgruppe $-\text{NH}_2$, indem ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, z. B. Methylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$.



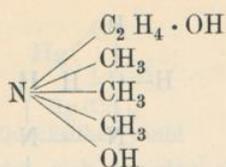
Werden 2 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch 2 Alkoholradikale ersetzt, so entstehen sekundäre Monamine oder Imidbasen, in welchen die zweiwertige Atomgruppe $=\text{NH}$ enthalten ist, z. B. Dimethylamin $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{>NH}$.



Werden alle 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkoholradikale ersetzt, so entstehen tertiäre Monamine oder Nitrilbasen, z. B. Trimethylamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.



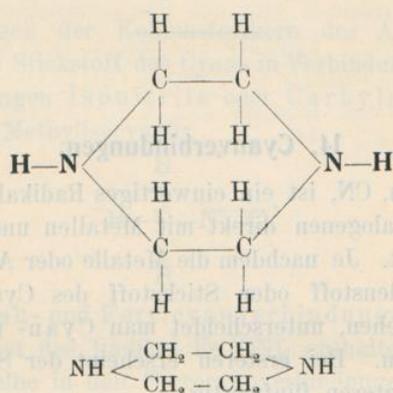
Die Ammoniumbasen leiten sich ab von Ammoniumhydroxyd $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$, in welchem die 4 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch einwertige Alkoholradikale ersetzt sind. Eine solche Ammoniumbase ist die in pflanzlichen und tierischen Stoffen vorkommende Base Cholin. Dieselbe leitet sich ab von Ammoniumhydroxyd, in welchem 1 Wasserstoffatom durch Oxyäthyl $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, die 3 anderen Wasserstoffatome durch 3 Methylgruppen ersetzt sind. Sie besitzt die Strukturformel:



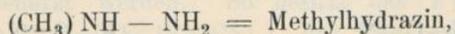
Trimethyl-Oxyäthyl-Ammoniumhydroxyd

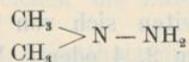
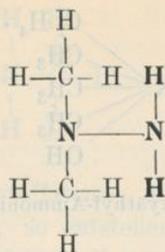
Die Diamine leiten sich von 2 Molekülen Ammoniak N_2H_6 ab. Je nachdem 2, 4 oder 6 Wasserstoffatome durch zweiwertige Alkoholradikale ersetzt sind, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Diamine. So ist das Piperacin Diäthylendiamin $\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ein sekundäres Diamin.

Strukturformel:



Unter Hydrazine versteht man basische Verbindungen, welche sich von Diamid (Hydrazin) $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ ableiten, in welchem ein oder zwei Wasserstoffatome durch einwertige Alkoholradikale ersetzt sind, z. B.



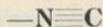
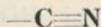


Dimethylhydrazin

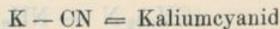
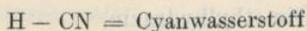
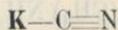
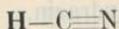
Ueber Phenylhydrazin (C_6H_5)NH — NH₂, welches zur Darstellung von Antipyrin benutzt wird, siehe bei den Benzolderivaten (Antipyrin).

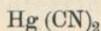
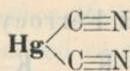
14. Cyanverbindungen.

Das Cyan, CN, ist ein einwertiges Radikal, welches sich ähnlich den Halogenen direkt mit Metallen und Alkoholradikalen vereinigt. Je nachdem die Metalle oder Alkoholradikale mit dem Kohlenstoff oder Stickstoff des Cyans direkt in Verbindung stehen, unterscheidet man Cyan- und Isocyanverbindungen. Bei ersteren erscheint der Stickstoff dreiwertig, bei letzteren fünfwertig.



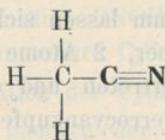
Mit Wasserstoff verbindet sich das Cyan zu Cyanwasserstoff, HCN. Derselbe stellt eine einbasische Säure dar, die sich gegen Metalloxyde wie eine Halloidsäure verhält, damit Cyanmetalle (Cyanide) bildend.



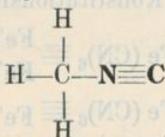


Quecksilbercyanid

Das Cyan verbindet sich mit den einwertigen Alkoholradikalen (Alkylen). Ist der Kohlenstoffkern des Radikals mit dem Kohlenstoff des Cyans in direkter Verbindung, so bezeichnet man diese Verbindungen als Nitrile, oder weil diese Verbindungen leicht in die entsprechenden Säuren verwandelt werden können, als Säurenitrile, z. B. $\text{CH}_3 - \text{CN} =$ Methylcyanür oder Acetonitril.

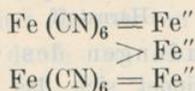


Ist dagegen der Kohlenstoffkern des Alkoholradikals direkt mit dem Stickstoff des Cyans in Verbindung, so heissen diese Verbindungen Isonitrile oder Carbylamine, z. B. $\text{CH}_3 - \text{NC} =$ Methylisoncyanür.



Ferrocyan- und Ferricyanverbindungen. In diesen Verbindungen ist das Radikal $\text{Fe}(\text{CN})_6$ enthalten, und zwar erscheint dasselbe in den Ferrocyanverbindungen vierwertig, weil das Eisen zweiwertig, und in den Ferricyanverbindungen dreiwertig, weil das Eisen dreiwertig angenommen ist. Nachdem das Eisen mit 2 dreiwertigen Atomgruppen C_3N_3 verbunden ist, so bleiben bei den Ferrocyanverbindungen 4 freie Wertigkeiten, bei den Ferricyanverbindungen 3 freie Wertigkeiten über, welche zur Bindung anderer Elemente benutzt werden. So besitzt das Ferrocyankalium die Formel $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, das Ferricyanalkalium: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

An Stelle von 3 Atomen Kalium können andere Metalle treten, wie Kupfer, Eisen und es entstehen Ferricyankupfer, Ferricyaneisen (Ferroferricyanid, Turnbells Blau). Letztere Verbindung entsteht, indem die in 2 Molekülen Ferricyankalium enthaltenen 6 Atome Kalium durch 3 zweiwertige Eisen vertreten werden. Die Strukturformel ist:



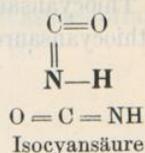
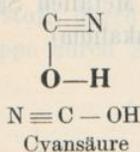
Sauerstoffverbindungen des Cyans. Mit Sauerstoff und Wasserstoff verbindet sich das Cyan zu

Cyansäure CNOH und

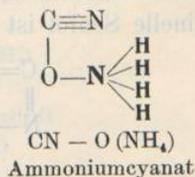
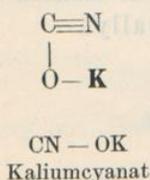
Cyanursäure $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$,

eine polymere Modifikation der Cyansäure.

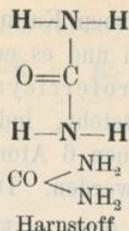
Es existieren 2 Isomere der Cyansäure, nämlich die Cyansäure, bei welchen die Hydroxylgruppe direkt an den Kohlenstoff des Cyans gebunden ist, und die Isocyansäure oder Carbimid, bei welchem das Wasserstoffatom mit dem Stickstoff des Cyans verbunden ist.



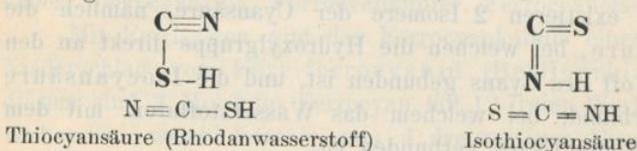
Mit Metallen bildet die Cyansäure cyansaure Salze (Cyanate), z. B.



Das Ammoniumcyanat verwandelt sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung durch Umlagerung der Atome in Harnstoff.



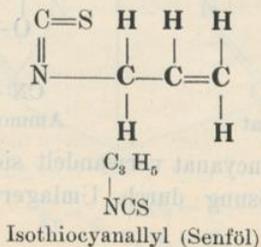
Schwefelverbindungen des Cyans. Mit Schwefel und Wasserstoff verbindet sich das Cyan zu Thiocyan- säure. Es sind 2 Isomere der Thiocyan- säure bekannt, näm- lich die Thiocyan- säure oder Rhodanwasserstoffsäure, welche die einwertige Atomgruppe $\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}$ enthält und die Isothiocyan- säure oder Sulfocarbimid, bei welchem der Wasserstoff direkt mit dem Stickstoff des Cyans in Ver- bindung steht.



Die Thiocyan- säure bildet mit den Metallen Salze, z. B. $\text{CN}\cdot\text{SK}$, thiocyan- saures Kalium (Rhodankalium).



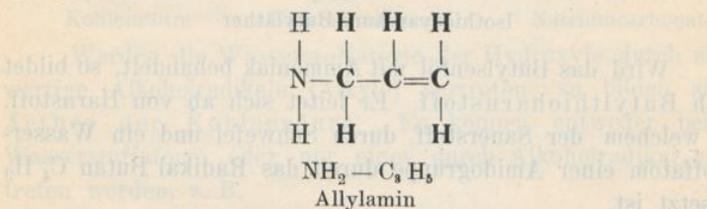
Die Isothiocyan- säure ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in Verbindung mit organischen Radi- kalen. Diese zusammengesetzten Aether heißen Senföle. Das officinelle Senföl ist Isothiocyanallyl.



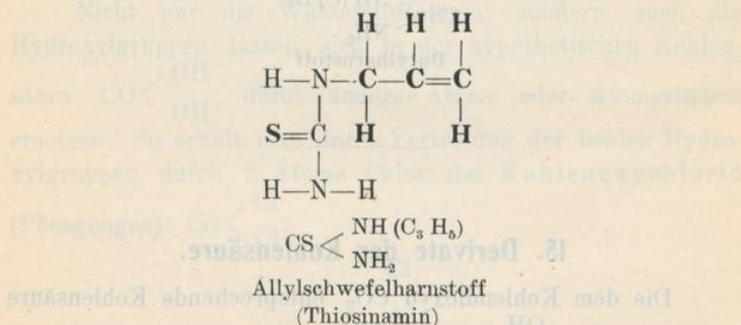
Künstlich wird das Isothiocyanallyl dargestellt durch Erwärmen von Jodallyl (siehe bei den Acrylverbindungen) mit thiocyan-saurem Kalium.

Wird Senföl unter Abkühlung mit konzentrierter Schwefelsäure zusammengeschüttelt, so entsteht schwefelsaures Allylamin unter Entwicklung von Kohlenoxysulfid.

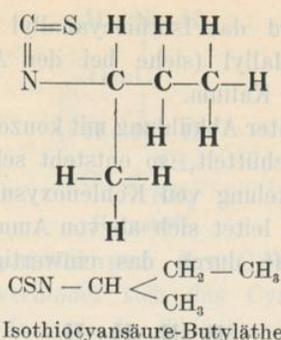
Das Allylamin leitet sich ab von Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einwertige Radikal Allyl, C_3H_5 , ersetzt ist.



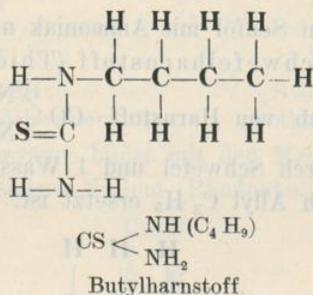
Erwärmt man Senföl mit Ammoniak und Weingeist, so bildet sich Allylschwefelharnstoff (Thiosinamin). Derselbe leitet sich ab von Harnstoff, $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel und 1 Wasserstoffatom einer Amidgruppe durch Allyl C_3H_5 ersetzt ist.



Im ätherischen Oele des Löffelkrautes und in dem daraus dargestellten Spiritus Cochleariae ist Butylsenföl enthalten. Es stellt den Isothiocyanäther des sekundären Butylalkohols dar.



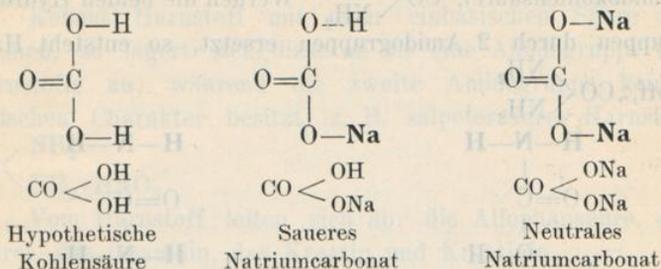
Wird das Butylsenföl mit Ammoniak behandelt, so bildet sich Butylthioharnstoff. Er leitet sich ab von Harnstoff, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel und ein Wasserstoffatom einer Amidogruppe durch das Radikal Butan C_4H_9 ersetzt ist.



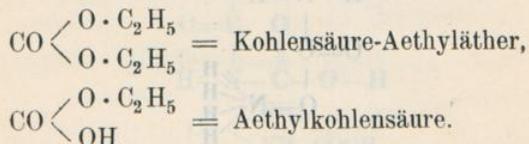
15. Derivate der Kohlensäure.

Die dem Kohlendioxyd CO_2 entsprechende Kohlensäure $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in ihren Salzen (Carbonate). Letztere entstehen durch Vertretung der Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Metalle. Wird nur 1 Wasserstoffatom durch Metall

vertreten, so entstehen saure Carbonate, werden beide Wasserstoffatome vertreten, so erhält man neutrale Carbonate.

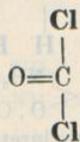


Werden die Wasserstoffatome der Hydroxyle durch einwertige Alkoholradikale (Alkyle) vertreten, so bilden sich Aether der Kohlensäure. Es können entweder beide Wasserstoffatome oder nur eines durch Alkoholradikal vertreten werden, z. B.



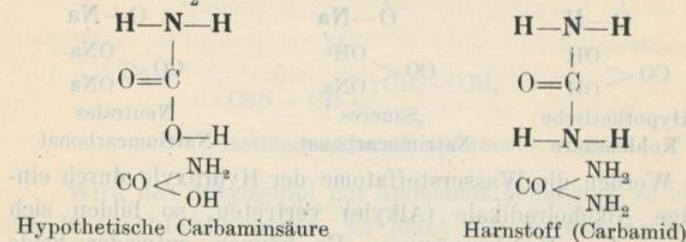
Letztere Verbindung ist in freiem Zustand nicht bekannt, sondern nur als Metallsalz.

Nicht nur die Wasserstoffatome, sondern auch die Hydroxylgruppen lassen sich in der hypothetischen Kohlensäure, $\text{CO} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$, durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzen. So erhält man durch Vertretung der beiden Hydroxylgruppen durch 2 Atome Chlor das Kohlenoxychlorid (Phosgengas): $\text{CO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{cases}$.

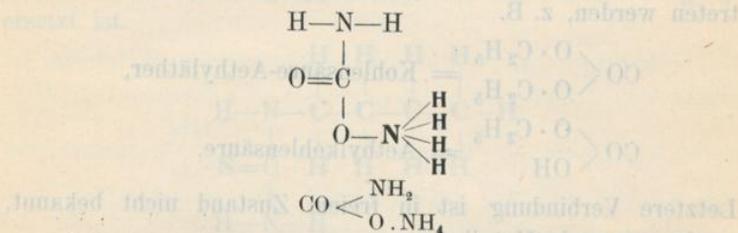


Wird eine Hydroxylgruppe der hypothetischen Kohlensäure durch eine Amidogruppe NH_2 ersetzt, so erhält man

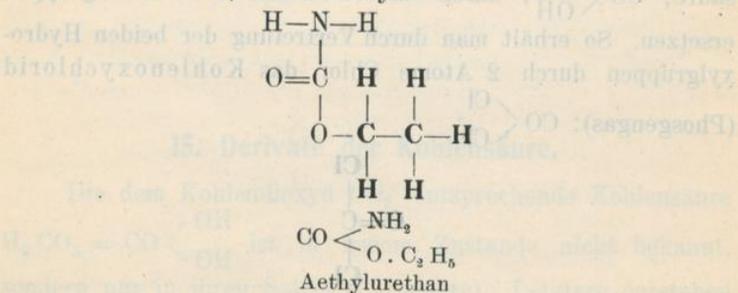
die im freien Zustande nicht bekannte Carbaminsäure (Amidokohlensäure), $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$. Werden die beiden Hydroxylgruppen durch 2 Amidogruppen ersetzt, so entsteht Harnstoff, $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$.



Das carbaminsaure Ammonium ist ein Bestandteil des käuflichen Ammoniumcarbonats.



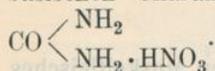
Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe der Carbaminsäure durch ein einwertiges Alkoholradikal vertreten, so entsteht ein Aether der Carbaminsäure. Diese Verbindungen heissen Urethane, z. B. Aethylurethan.



Der Harnstoff (Carbamid, Carbonyldiamid) ist isomer mit Ammoniumcyanat, welches beim Erhitzen der wässrigen

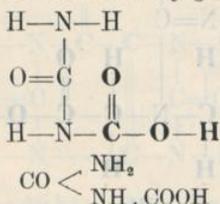
Lösung durch Umlagerung der Atome in Harnstoff übergeht. Siehe bei den Cyanaten Seite 83.

Kommt Harnstoff mit einer einbasischen Säure zusammen, so lagert sich diese an die eine Amidogruppe des Harnstoffs an, während die zweite Amidogruppe keinen basischen Charakter besitzt, z. B. salpetersaurer Harnstoff

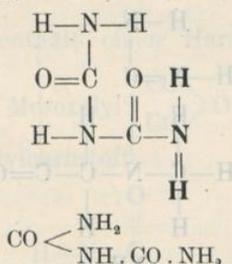


Vom Harnstoff leiten sich ab: die Allophansäure, das Biuret, das Guanidin, das Kreatin und Kreatinin.

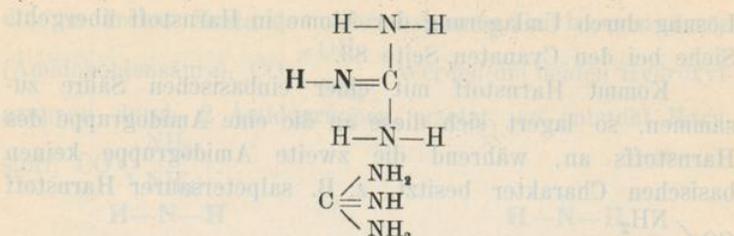
Die Allophansäure, welche in freiem Zustande nicht existiert, sondern nur in Form ihrer Aether und ihres Baryumsalzes, leitet sich vom Harnstoff ab, indem ein Wasserstoffatom einer Amidogruppe durch eine Carboxylgruppe COOH ersetzt ist.



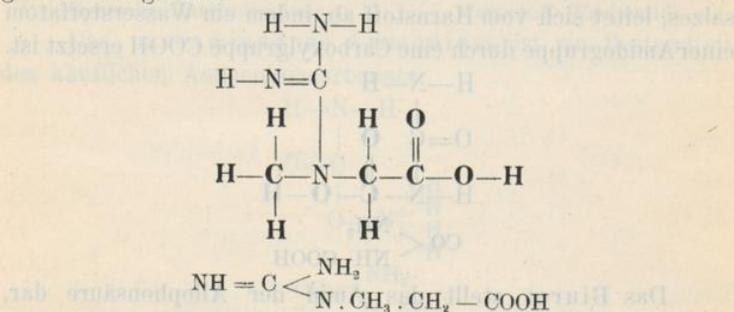
Das Biuret stellt das Amid der Allophansäure dar, indem an Stellè des Hydroxyls der Carboxylgruppe eine Amidogruppe eintritt. Es entsteht beim Erhitzen des Harnstoffs auf 150°, indem aus 2 Molekülen des letzteren 1 Molekül Ammoniak austritt.



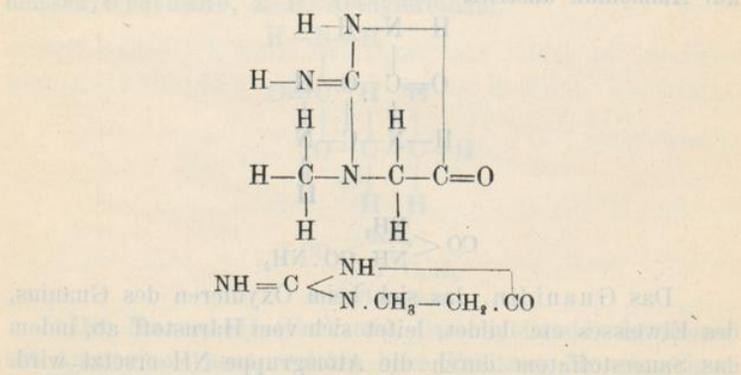
Das Guanidin, das sich beim Oxydieren des Guanins, des Eiweisses etc. bildet, leitet sich vom Harnstoff ab, indem das Sauerstoffatom durch die Atomgruppe NH ersetzt wird.



Das Kreatin ist ein Bestandteil des Muskelfleisches vieler Tiere. Es leitet sich ab von Guanidin, in welchem die 2 Wasserstoffatome einer Amidogruppe durch Methylessigsäure vertreten werden. Es besitzt daher den Namen Methylguanidinessigsäure.

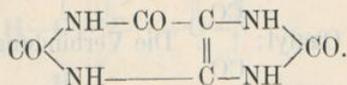


Das Kreatinin ist ein Bestandteil des menschlichen Harns. Es entsteht aus dem Kreatin durch Abspaltung von Wasser. Die Konstitutionsformel für Kreatinin ist:

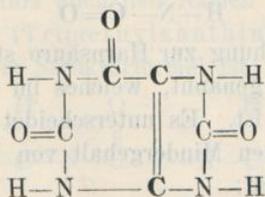


16. Harnsäure und deren Abkömmlinge.

Die Harnsäure, welche als harnsaurer Ammonium den Hauptbestandteil des Harnes der Vögel und Schlangen bildet und als harnsaure Salze in geringer Menge im Harn der Säugetiere vorkommt, besitzt die Strukturformel:

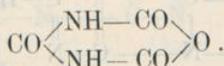


In dieser Formel sind 2 Harnstoffreste $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array}$ enthalten, welche durch den Tricarbonidkern $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}$ zusammengehalten werden.



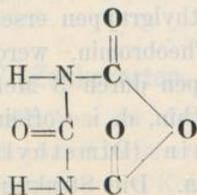
Oxydationsprodukte der Harnsäure sind unter anderen das Alloxan und die Parabansäure.

Das Alloxan besitzt die Strukturformel:

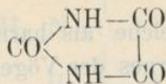


Diese Formel enthält einen Harnstoffrest: $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array}$

mit der Atomgruppe Mesoxalyl: $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$. Das Alloxan heisst deshalb auch Mesoxalylharnstoff.

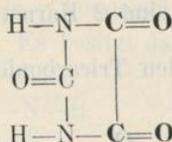


Die Parabansäure besitzt die Strukturformel:

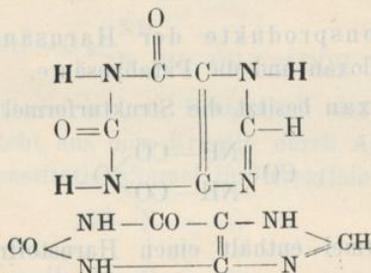


Die Formel enthält einen Harnstoffrest: $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$ mit

der Atomgruppe Oxalyl: $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$. Die Verbindung heisst deshalb auch Oxalylharnstoff.

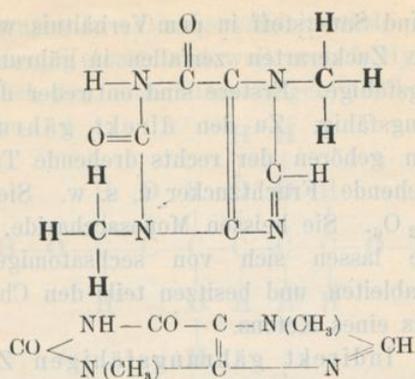


In naher Beziehung zur Harnsäure steht das Xanthin, auch harnige Säure genannt, welches im tierischen Organismus sehr verbreitet ist. Es unterscheidet sich von der Harnsäure nur durch einen Mindergehalt von 1 Atom Sauerstoff. Die Strukturformel ist:



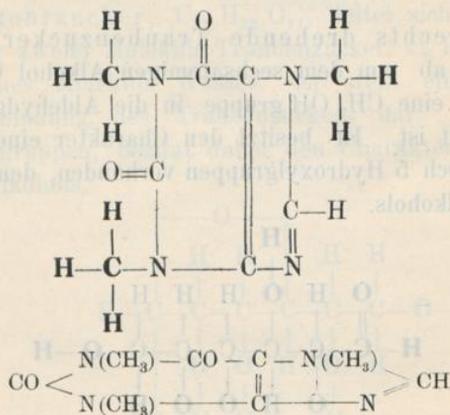
In dieser Strukturformel sind 3 NH gruppen enthalten, deren Wasserstoffatome durch Methylgruppen CH_3 ersetzt werden können. Werden die 2 Wasserstoffatome von 2 NH gruppen durch 2 Methylgruppen ersetzt, so erhält man Dimethylxanthin, d. i. Theobromin, werden die 3 Wasserstoffatome der 3 NH gruppen durch 3 Methylgruppen ersetzt, so entsteht Trimethylxanthin, d. i. Coffein.

Das Theobromin (Dimethylxanthin) ist in den Kakaobohnen enthalten. Die Strukturformel ist:



Ein Doppelsalz: Theobromin-Natrium-Natriumsalicylat ist officinell und führt auch den Namen Diuretin.

Das Coffein (Trimethylxanthin) findet sich im Thee und im Kaffee. Die Strukturformel ist:



17. Zuckerarten.

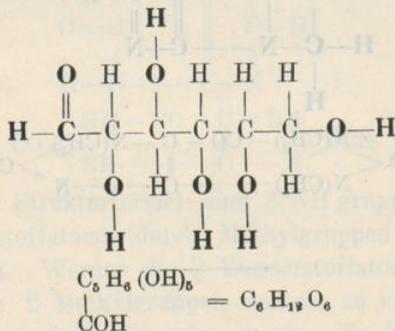
Die Zuckerarten gehören zu der Gruppe der Kohlenhydrate, welche dadurch charakterisiert ist, dass ihre Glieder 6 oder ein ganzes Vielfaches von 6 Kohlenstoffatome, sodann

Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis wie im Wasser besitzen. Die Zuckerarten zerfallen in gährungsfähige und nicht gährungsfähige. Erstere sind entweder direkt oder indirekt gährungsfähig. Zu den direkt gährungsfähigen Zuckerarten gehören der rechts drehende Traubenzucker, der links drehende Fruchtzucker u. s. w. Sie besitzen die Formel $C_6 H_{12} O_6$. Sie heissen Monosaccharide, Monose oder Hexose. Sie lassen sich von sechsatomigen Alkoholen $C_6 H_8 (OH)_6$ ableiten und besitzen teils den Charakter eines Aldehyds, teils eines Ketons.

Zu den indirekt gährungsfähigen Zuckerarten gehören die Rohrzucker, Milchzucker etc. Sie besitzen die Formel $C_{12} H_{22} O_{11}$. Sie heissen Disaccharide oder Biose.

Nicht gährungsfähige Zuckerarten sind Sorbin, links drehender Traubenzucker, rechts drehender Fruchtzucker etc.

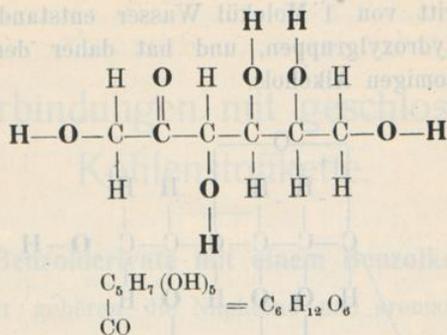
Der rechts drehende Traubenzucker, $C_6 H_{12} O_6$, leitet sich ab von dem sechsatomigen Alkohol $C_6 H_8 (OH)_6$, in welchem eine $CH_2 OH$ gruppe in die Aldehydgruppe COH umgewandelt ist. Er besitzt den Charakter eines Aldehyds, und weil noch 5 Hydroxylgruppen vorhanden, den eines fünfatomigen Alkohols.



Es existiert auch ein links drehender, nicht gährungsfähiger, isomerer Traubenzucker.

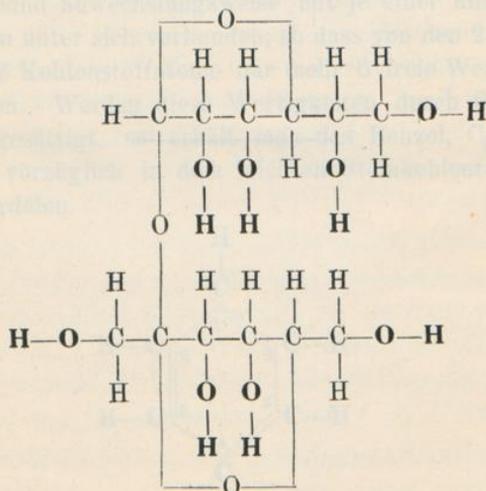
Der links drehende Fruchtzucker, $C_6 H_{12} O_6$, leitet sich von dem sechsatomigen Alkohol $C_6 H_8 (OH)_6$ ab, indem

eine CHOH Gruppe in CO umgewandelt wird. Er besitzt den Charakter eines Ketons, und weil noch 5 Hydroxylgruppen vorhanden, auch den eines fünfatomigen Alkohols.

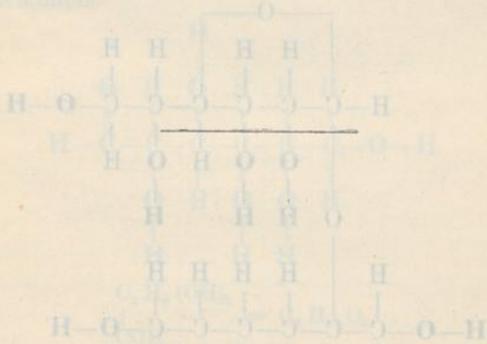
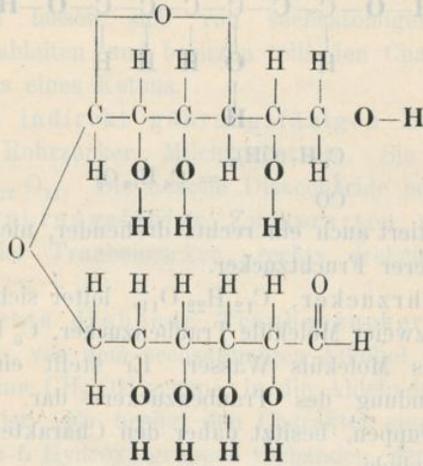


Es existiert auch ein rechts drehender, nicht gährungsfähiger, isomerer Fruchtzucker.

Der Rohrzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, leitet sich ab von der Vereinigung zweier Moleküle Traubenzucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, unter Austritt eines Moleküls Wasser. Er stellt eine anhydridartige Verbindung des Traubenzuckers dar. Er enthält 8 Hydroxylgruppen, besitzt daher den Charakter eines achtatomigen Alkohols.



Der Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, wird ebenfalls als eine anhydridartige Verbindung des Traubenzuckers betrachtet, welche durch Vereinigung von 2 Molekülen Traubenzucker unter Austritt von 1 Molekül Wasser entstanden ist. Er besitzt 8 Hydroxylgruppen, und hat daher den Charakter eines achtatomigen Alkohols.



II. Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

A. Benzolderivate mit einem Benzolkern.

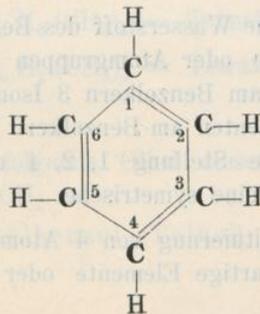
Hierher gehören die Naphtene und aromatischen Verbindungen.

Naphtene.

Siehe bei den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe Seite 19.

Aromatische Verbindungen.

Die aromatischen Verbindungen leiten sich vom Benzol, C_6H_6 , und seinen Homologen ab. Sie enthalten einen Benzolkern, dessen 6 Kohlenstoffatome einen geschlossenen Ring bilden; sie sind abwechslungsweise mit je einer und je zwei Wertigkeiten unter sich verbunden, so dass von den 24 Wertigkeiten der 6 Kohlenstoffatome nur mehr 6 freie Wertigkeiten übrig bleiben. Werden diese Wertigkeiten durch 6 Wasserstoffatome gesättigt, so erhält man das Benzol, C_6H_6 . Es findet sich vorzüglich in dem leichten Steinkohlenteeröl und in vielen Erdölen.



Die Wasserstoffatome des Benzols können ganz oder teilweise durch andere Elemente, wie Chlor, Brom, Jod oder Atomgruppen wie Hydroxyle OH, Nitrogruppen NO_2 , Amidogruppen NH_2 , Schwefelsäurereste HSO_3 oder Alkoholradikale wie Methyl, Aethyl, Propyl etc. ersetzt werden, und es werden auf diese Weise Derivate des Benzols gebildet. Letztere heissen auch aromatische Verbindungen, weil dieselben zuerst aus aromatisch riechenden Oelen und Harzen abgeschieden wurden.

Wird im Benzol nur ein Wasserstoffatom durch ein Element oder eine Atomgruppe ersetzt, so ist es ganz gleich, welches von den 6 Wasserstoffatomen substituiert wird. Es existieren von diesen Verbindungen keine Isomere.

Werden 2 Wasserstoffatome des Benzols substituiert, so sind 3 Isomere (Stellungsisomere) möglich, je nachdem die beiden substituierenden Elemente oder Atomgruppen eine Stellung zu einander besitzen. Um diese Stellung zu bezeichnen, numeriert man die Kohlenstoffatome des Benzolkernes, wie oben.

Findet die Substitution bei den Kohlenstoffatomen 1 und 2 oder 1 und 6 statt, so heissen diese Verbindungen Orthoverbindungen, findet dieses bei den Kohlenstoffatomen 1 und 3 oder 1 und 5 statt, so dass eine CH gruppe dazwischen liegt, so erhält man Metaverbindungen, und ist dieses bei den Kohlenstoffatomen 1 und 4 der Fall, so dass 2 CH gruppen dazwischen liegen, so heissen sie Paraverbindungen.

Werden 3 Atome Wasserstoff des Benzols durch andere gleichartige Elemente oder Atomgruppen ersetzt, so sind je nach ihrer Stellung am Benzolkern 3 Isomere möglich. Die Stellung der Substituenten am Benzolkern 1, 2, 3 nennt man eine benachbarte, die Stellung 1, 2, 4 eine unsymmetrische, die Stellung 1, 3, 5 eine symmetrische.

Auch bei Substituierung von 4 Atomen Wasserstoff des Benzols durch gleichartige Elemente oder Atomgruppen sind

3 Isomere möglich. Man nennt hier die Stellung 1, 2, 3, 4 eine benachbarte, die Stellung 1, 2, 3, 5 eine unsymmetrische, die Stellung 1, 2, 4, 5 eine symmetrische.

Werden 5 oder 6 Wasserstoffatome des Benzols durch gleiche Substituenten vertreten, so existieren von diesen Verbindungen keine Isomere.

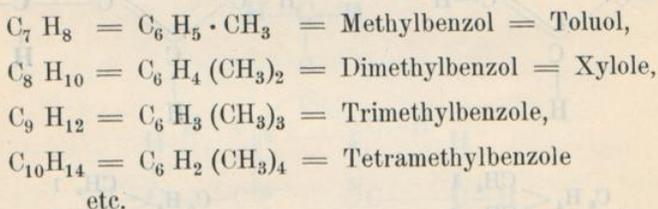
Sind die substituierenden Elemente oder Atomgruppen teilweise oder vollständig verschieden, so erhöht sich bei 4, 5 oder 6 facher Vertretung die Anzahl der Isomere.

Werden die Wasserstoffatome des Benzols durch Alkoholradikale ersetzt, so entstehen noch mehr Isomere, indem die Substituierung auch in den Alkoholradikalen stattfinden kann.

a) Kohlenwasserstoffe.

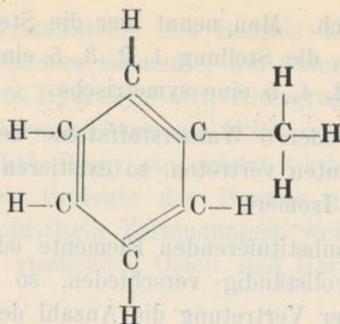
Werden ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols durch einwertige Alkoholradikale, wie Methyl CH_3 , Aethyl C_2H_5 , Propyl C_3H_7 etc. ersetzt, so entstehen Homologe des Benzols. Von diesen Homologen existieren zahlreiche Isomere, je nach der Stellung der substituierenden Alkoholradikale am Benzolkern und je nach der Isomerie der Substituenten, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)$.

Homologe des Benzols sind:

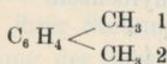
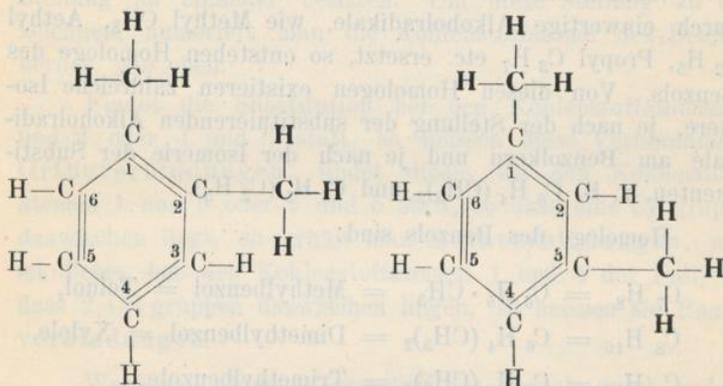


Jedes nachfolgende Glied dieser Reihe besitzt einen Mehrgehalt von CH_2 .

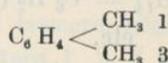
Vom Methylbenzol (Toluol), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$, existiert keine Isomerie.



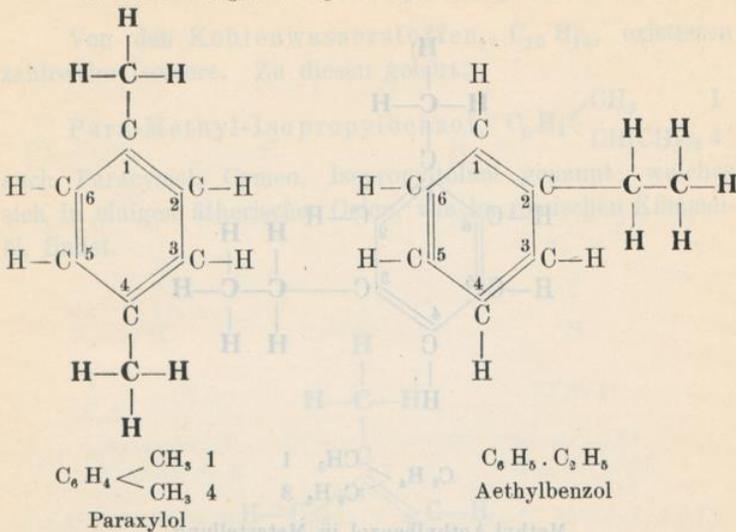
Von den Kohlenwasserstoffen, C_8H_{10} , existieren 4 Isomere, nämlich 3 Dimethylbenzole (Xylole), $C_6H_4(CH_3)_2$, je nachdem die beiden Methylgruppen Ortho-, Meta- oder Parastellung besitzen und ein Aethylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_2H_5$.



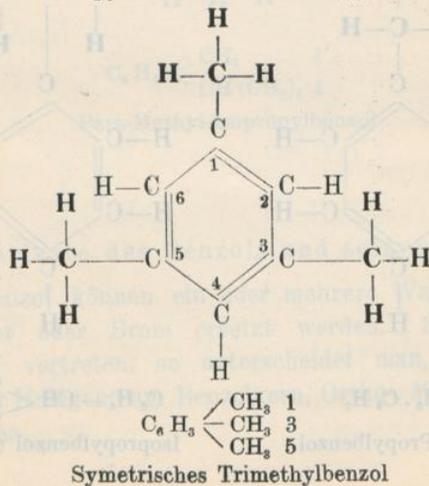
Orthoxylole

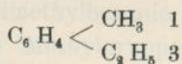
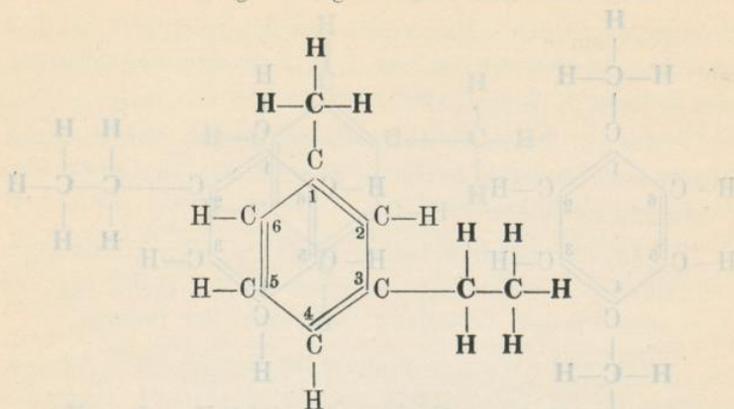


Metaxylole

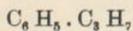
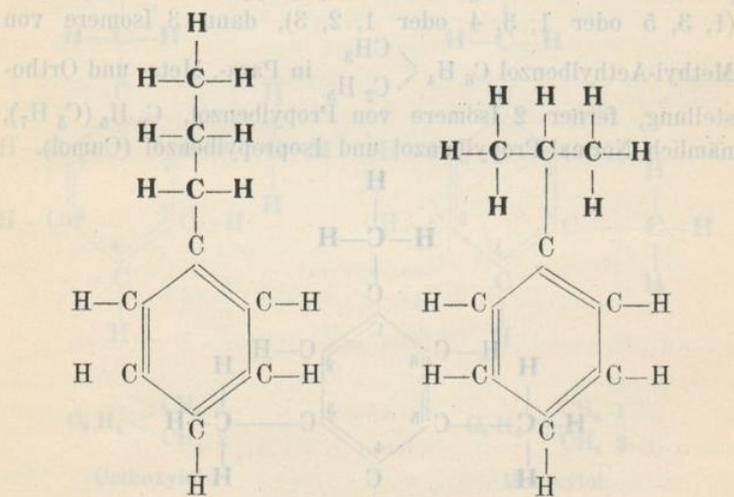


Von den Kohlenwasserstoffen, C_9H_{12} , existieren 8 Isomere, nämlich 3 isomere Trimethylbenzole, $C_6H_3(CH_3)_3$, je nach der Stellung der Methylgruppen am Benzolkern (1, 3, 5 oder 1, 3, 4 oder 1, 2, 3), dann 3 Isomere von Methyl-Aethylbenzol $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$ in Para-, Meta- und Orthostellung, ferner 2 Isomere von Propylbenzol, $C_6H_5(C_3H_7)$, nämlich Normal-Propylbenzol und Isopropylbenzol (Cumol).

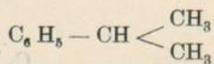




Methyl-Aethylbenzol in Metastellung



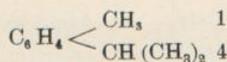
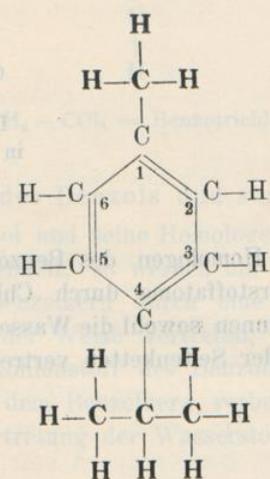
Normal-Propylbenzol



Isopropylbenzol (Cumol)

Von den Kohlenwasserstoffen, $C_{10}H_{14}$, existieren zahlreiche Isomere. Zu diesen gehört:

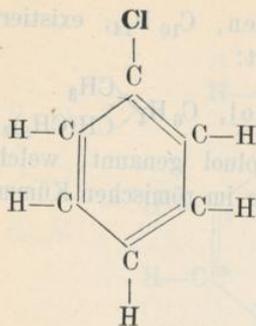
Para-Methyl-Isopropylbenzol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 & 1 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 & 4 \end{matrix}$,
 auch Paracymol, Cymen, Isopropyltoluol genannt, welches sich in einigen ätherischen Oelen, wie im römischen Kümmelöl, findet.



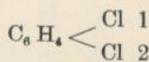
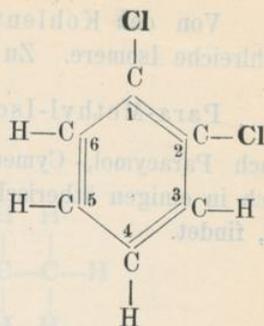
Para-Methyl-Isopropylbenzol

Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen.

Im Benzol können ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom ersetzt werden. Sind 2 Atome Wasserstoff vertreten, so unterscheidet man, je nach der Stellung der Halogene am Benzolkern, Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen.

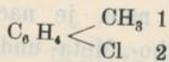
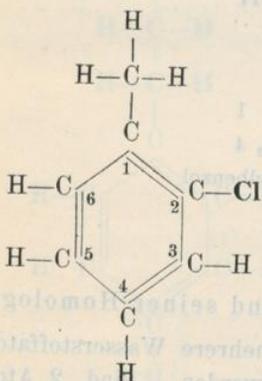


Chlorbenzol
(Phenylchlorür)

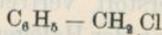
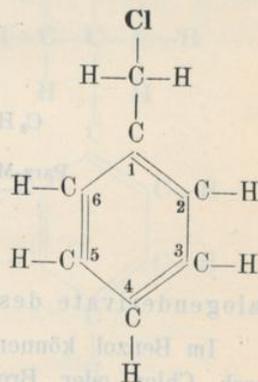


Dichlorbenzol
in Orthostellung

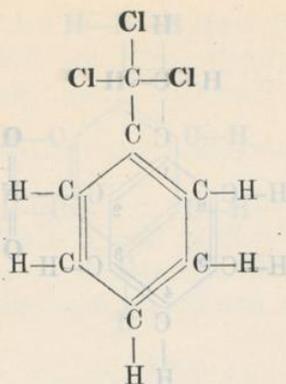
Auch in den Homologen des Benzols lassen sich ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom ersetzen, und zwar können sowohl die Wasserstoffe des Benzolkerns als auch die der Seitenketten vertreten werden, z. B.



Orthomonochlortoluol



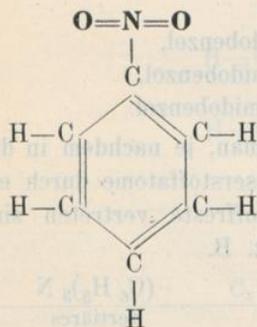
Benzylchlorid



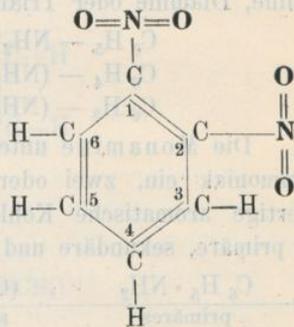
$C_6H_5 - CCl_3 =$ Benzotrichlorid

Nitroderivate des Benzols und seiner Homologen.

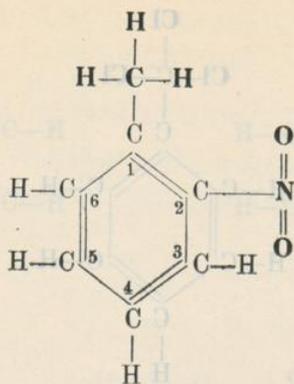
Werden Benzol und seine Homologen mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, so werden ein oder mehrere Atome Wasserstoff am Benzolkern durch eine oder mehrere Nitrogruppen NO_2 in der Weise vertreten, dass der Stickstoff direkt mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns in Verbindung tritt. In den mit dem Benzolkern verbundenen Seitenketten findet niemals Vertretung der Wasserstoffatome durch Nitrogruppen statt.



$C_6H_5 - NO_2$
Nitrobenzol



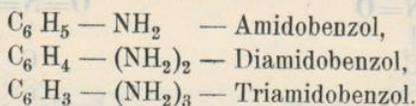
$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 & 1 \\ NO_2 & 2 \end{cases}$
Orthodinitrobenzol



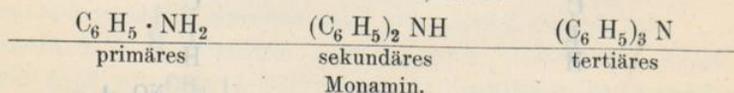
C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \text{ 1} \\ NO_2 \text{ 2} \end{array} \right.$
 Orthonitrotoluol

Amidoderivate des Benzols und seiner Homologen.
(Amine.)

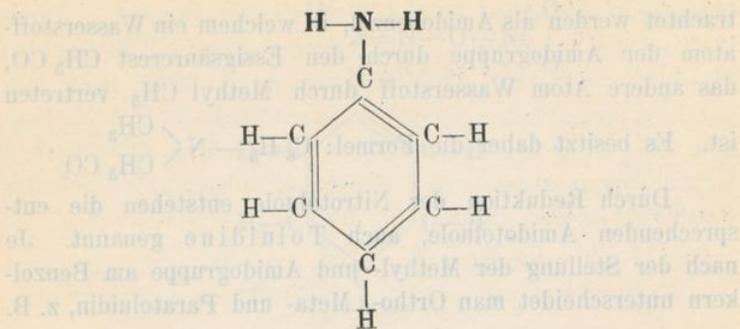
Durch Reduktion der Nitroverbindungen des Benzols und seiner Homologen entstehen die Amidverbindungen, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome am Benzolkern durch Amidgruppen NH_2 ersetzt werden. Je nach der Anzahl der vorhandenen Amidgruppen unterscheidet man Monamine, Diamine oder Triamine, z. B.



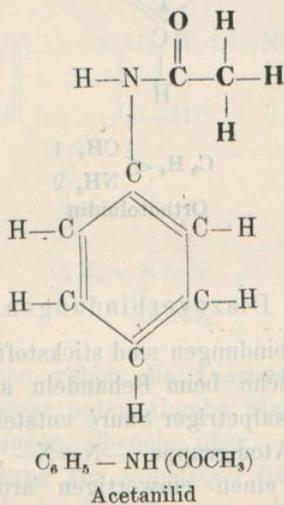
Die Monamine unterscheidet man, je nachdem in dem Ammoniak ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch einwertige aromatische Kohlenwasserstoffreste vertreten sind, in primäre, sekundäre und tertiäre, z. B.



Durch Reduktion des Nitrobenzols erhält man das Amidobenzol (Anilin), $C_6H_5 \cdot NH_2$.



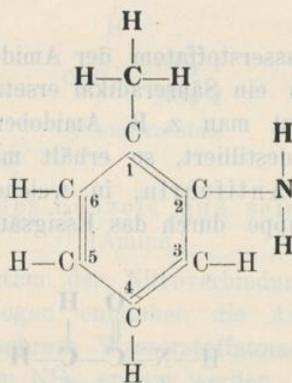
Wird ein Wasserstoffatom der Amidogruppe NH_2 des Amidobenzols durch ein Säureradikal ersetzt, so erhält man ein Anilid. Erhitzt man z. B. Amidobenzol längere Zeit mit Eisessig und destilliert, so erhält man das officinelle Acetanilid, d. i. Antifebrin, in welchem 1 Wasserstoffatom der Amidogruppe durch das Essigsäureradikal CH_3CO ersetzt ist.



Dem Acetanilid sehr nahe steht das Methylacetanilid (Methylantifebrin), auch Exalgin genannt. Es kann be-

trachtet werden als Amidobenzol, in welchem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Essigsäurerest CH_3CO , das andere Atom Wasserstoff durch Methyl CH_3 vertreten ist. Es besitzt daher die Formel: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{cases}$

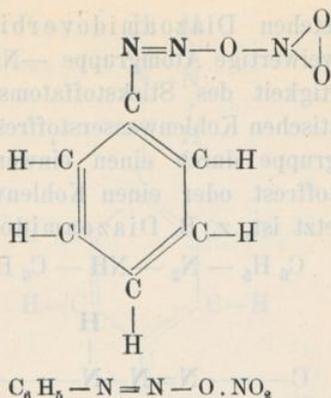
Durch Reduktion der Nitrotoluole entstehen die entsprechenden Amidotoluole, auch Toluidine genannt. Je nach der Stellung der Methyl- und Amidogruppe am Benzolkern unterscheidet man Ortho-, Meta- und Paratoluidin, z. B.



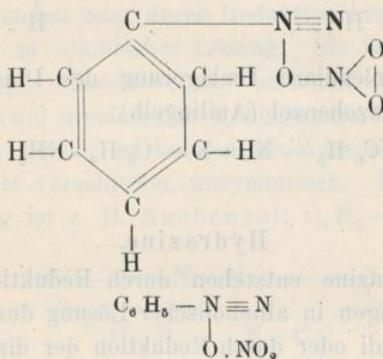
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_3 & 1 \\ \text{NH}_2 & 2 \end{cases}$
Orthotoluidin

Diazoverbindungen.

Die Diazoverbindungen sind stickstoffhaltige aromatische Verbindungen, welche beim Behandeln aromatischer Amidoverbindungen mit salpetriger Säure entstehen. Sie enthalten die zweiwertige Atomgruppe $-\text{N}=\text{N}-$, deren eine freie Wertigkeit durch einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, und deren andere durch eine einwertige elektronegative Gruppe ersetzt ist, z. B. Diazobenzolnitrat:



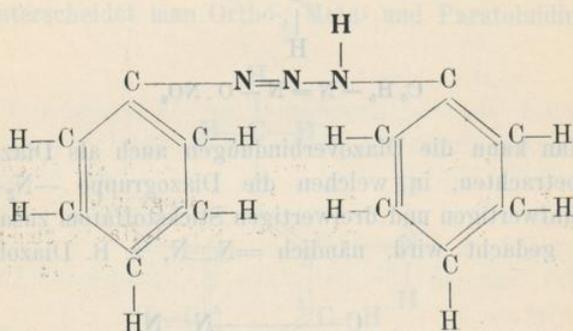
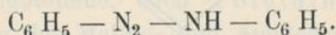
Man kann die Diazoverbindungen auch als Diazoniumsalze betrachten, in welchen die Diazogruppe $-N_2-$ aus einen fünfwertigen und dreiwertigen Stickstoffatom zusammengesetzt gedacht wird, nämlich $=N \equiv N$, z. B. Diazobenzolnitrat:



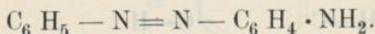
Beim Erwärmen gehen die Diazoverbindungen unter Mitwirkung von Wasser unter Abgabe sämtlichen Stickstoffs in Hydroxylverbindungen, Phenole, über.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische oder alkoholische Lösung eines primären oder sekundären Monamins (siehe vorne) oder durch Einwirkung der Salze der Diazoverbindungen auf primäre oder sekundäre

Monamine entstehen Diazoamidoverbindungen. Diese besitzen die zweiwertige Atomgruppe $-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-$, wobei die freie Wertigkeit des Stickstoffatoms durch einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, die freie Wertigkeit der NH Gruppe durch einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen Kohlenwasserstoffrest der Fettkörper ersetzt ist, z. B. Diazoamidobenzol:

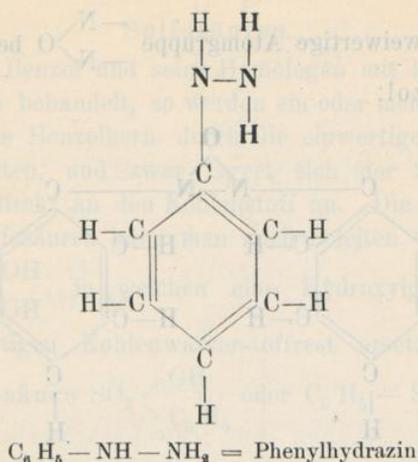


Durch molekulare Umlagerung des Diazoamidobenzols entsteht Amidoazobenzol (Anilingelb):



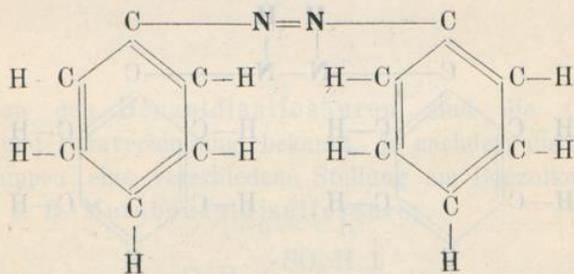
Hydrazine.

Die Hydrazine entstehen durch Reduktion der Diazoamidoverbindungen in alkoholischer Lösung durch Wasserstoff in statu nascendi oder durch Reduktion der diazobenzosulfonsauren Salzen durch Wasserstoff. Sie stellen stickstoffhaltige Basen dar, welche sich von Diamin $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$, welches in freiem Zustande nicht bekannt ist, dadurch ableiten, dass ein Wasserstoffatom durch einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest ersetzt wird, z. B. Phenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2$. Diese Verbindung bildet mit der Acetessigsäure das Ausgangsmaterial zur Darstellung von Antipyrin (siehe dieses).



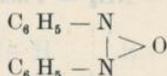
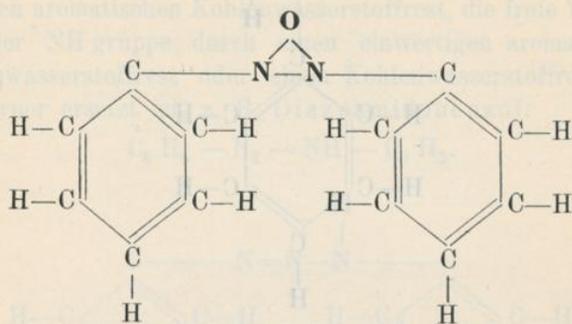
Azoverbindungen.

Sie entstehen durch Oxydation der primären aromatischen Amidverbindungen oder durch Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in alkalischer Lösung. Sie besitzen die zweiwertige Gruppe $-N=N-$; die beiden freien Wertigkeiten sind durch zwei aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt. Sind letztere gleich, so heissen die Azoverbindungen symmetrisch, sind sie verschieden, unsymmetrisch. Eine symmetrische Azoverbindung ist z. B. Azobenzol: $C_6H_5 - N=N - C_6H_5$.



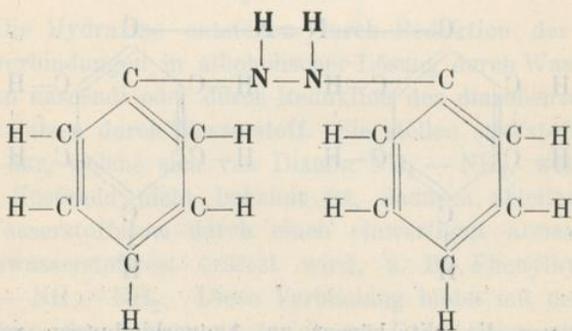
Bevor die Nitrokörper zu Azoverbindungen reduziert werden, entstehen als Zwischenglieder Azooxyverbindungen,

welche die zweiwertige Atomgruppe $\begin{array}{l} -N \\ \diagup \\ -N \end{array} \begin{array}{l} \\ \diagdown \\ O \end{array}$ besitzen; z. B. Azooxybenzol:



Bei weiterer Reduktion der Azoverbindungen entstehen Hydrazoverbindungen und zuletzt Amidverbindungen.

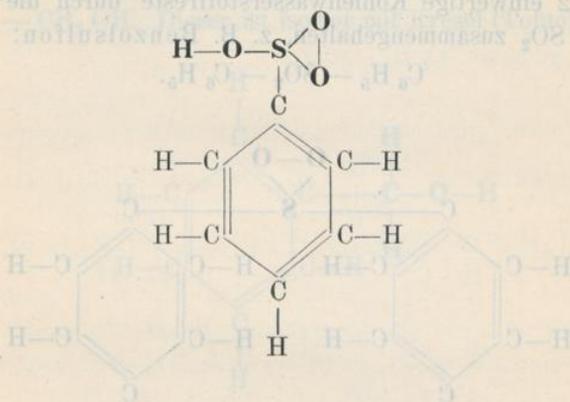
Die Hydrazoverbindungen entstehen, indem sich an die beiden Stickstoffatome der Azoverbindungen je 1 Atom Wasserstoff anlagert, so dass die doppelte Bindung der Stickstoffatome aufgehoben wird, z. B. Hydrozobenzol:



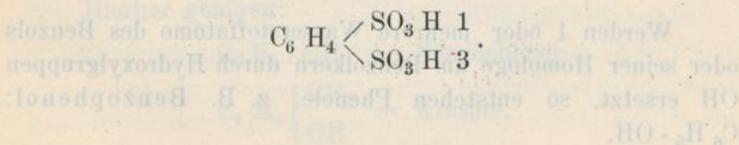
Sulfosäuren.

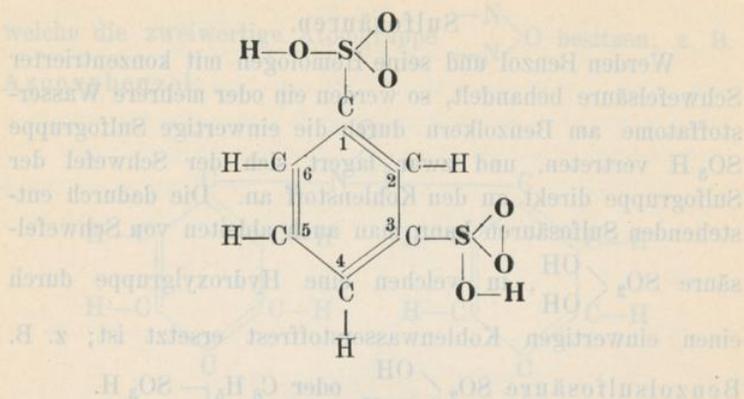
Werden Benzol und seine Homologen mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so werden ein oder mehrere Wasserstoffatome am Benzolkern durch die einwertige Sulfogruppe SO_3H vertreten, und zwar lagert sich der Schwefel der Sulfogruppe direkt an den Kohlenstoff an. Die dadurch entstehenden Sulfosäuren kann man auch ableiten von Schwefelsäure $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, in welchen eine Hydroxylgruppe durch einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest ersetzt ist; z. B.

Benzolsulfosäure $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_3\text{H}$.

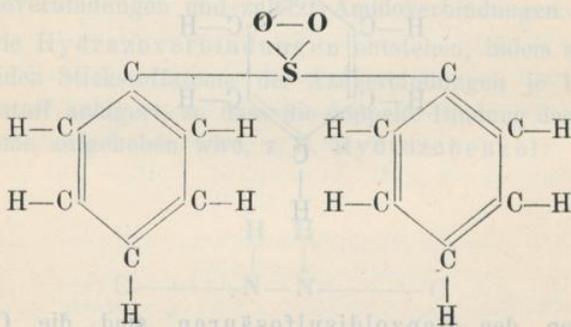
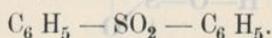


Von den Benzoldisulfosäuren sind die Ortho-, Meta- und Paraverbindung bekannt, je nachdem die beiden Sulfogruppen eine verschiedene Stellung am Benzolkern besitzen; z. B. Metabenzoldisulfosäure:



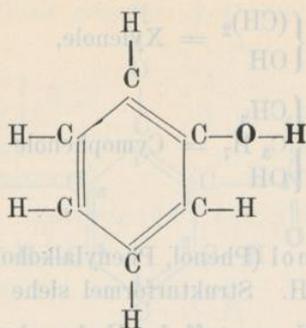


Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen Sulfone. Diese besitzen 2 einwertige Kohlenwasserstoffreste durch die Atomgruppe SO_2 zusammengehalten, z. B. Benzolsulfon:

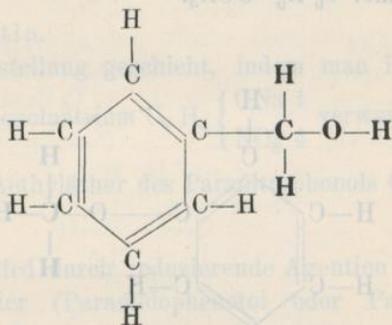


b) Phenole.

Werden 1 oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols oder seiner Homologe am Benzolkern durch Hydroxylgruppen OH ersetzt, so entstehen Phenole, z. B. Benzophenol: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.



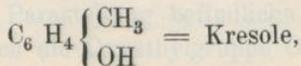
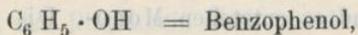
Tritt bei den Homologen des Benzols die Hydroxylgruppe in die Seitenkette ein, Wasserstoffatom substituierend, so erhält man Alkohole der aromatischen Reihe, welche mit den Phenolen isomer sind, z. B. Benzylalkohol: $C_6H_5 - CH_2OH$. Dieser ist isomer mit Kresol (Toluolphenol).

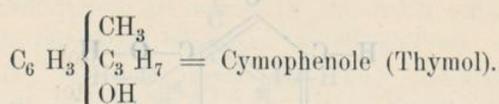
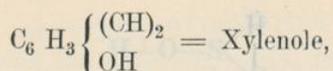


Je nach der Anzahl der am Benzolkern angelagerten Hydroxyle unterscheidet man ein-, zwei- und mehratomige Phenole.

1. Einatomige Phenole.

Hierher gehören:

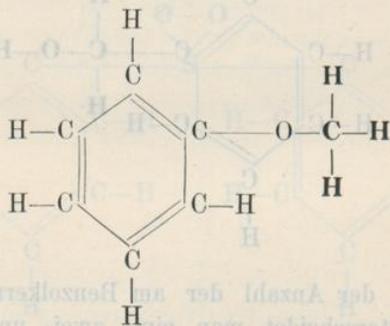




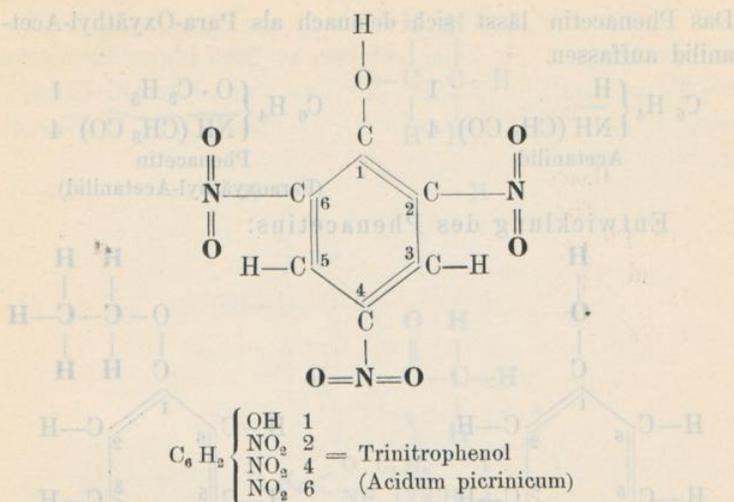
Benzophenol (Phenol, Phenylalkohol, Carbonsäure, Oxybenzol) $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{OH}$. Strukturformel siehe oben.

Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkali- oder alkalische Erdmetalle vertreten, so erhält man Phenylate, z. B. Natriumphenylat: $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{O Na}$.

Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch ein einwertiges Alkoholradikal vertreten, so erhält man einen Phenyläther (Alkylphenol), z. B. Methyl-Phenyl-Aether, auch Anisol genannt: $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$.



Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol werden 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch 1, 2 oder 3 Nitrogruppen NO_2 ersetzt, und es entstehen Mono-, Di- oder Trinitrophenol, z. B.



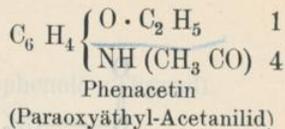
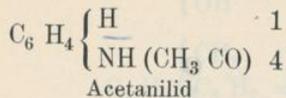
Ein Abkömmling des Paranitrophenols $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} & 1 \\ \text{NO}_2 & 4 \end{cases}$ ist das Phenacetin.

Die Darstellung geschieht, indem man Paranitrophenol in Paranitrophenolnatrium $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{cases} \text{ONa} & 1 \\ \text{NO}_2 & 4 \end{cases}$ verwandelt, und letzteres in den Aethyläther des Paranitrophenols $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2 \text{H}_5 & 1 \\ \text{NO}_2 & 4 \end{cases}$ überführt.

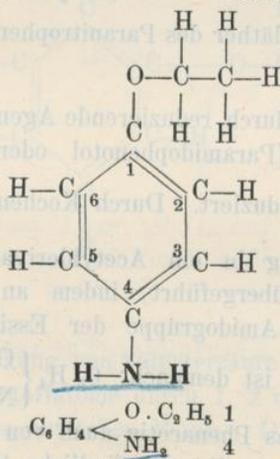
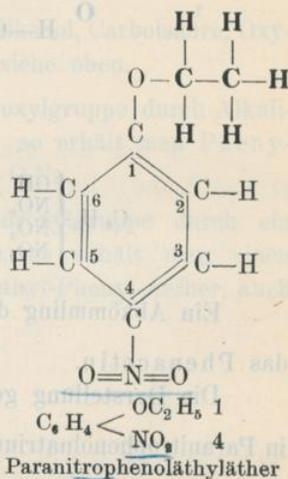
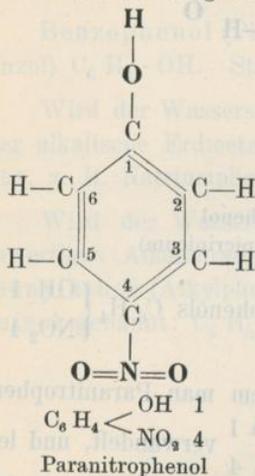
Dieses wird durch reduzierende Agentien zu Paraamidophenoläthyläther (Paramidophenotol oder Para-Phenetidin) $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2 \text{H}_5 & 1 \\ \text{NH}_2 & 4 \end{cases}$ reduziert. Durch Kochen mit Eisessig wird letztere Verbindung in ein Acetylderivat, Acetophenetidin, d. i. Phenacetin übergeführt, indem an Stelle des einen Wasserstoffs der Amidgruppe der Essigsäurerest $\text{CH}_3 \text{CO}$ tritt. Die Formel ist demnach: $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2 \text{H}_5 & 1 \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \text{CO} & 4 \end{cases}$.

Man kann das Phenacetin auch von Acetanilid ableiten, indem das in Parastellung befindliche Wasserstoffatom des Acetanilids durch die Oxyäthylgruppe $\text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$ ersetzt wird.

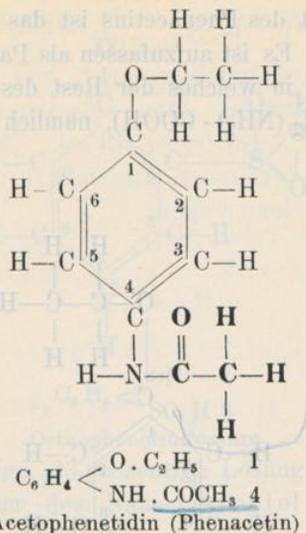
Das Phenacetin lässt sich demnach als Para-Oxyäthyl-Acetanilid auffassen.



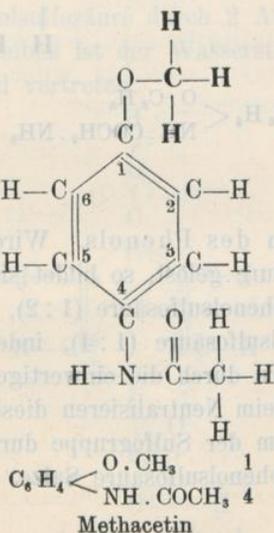
Entwicklung des Phenacetins:



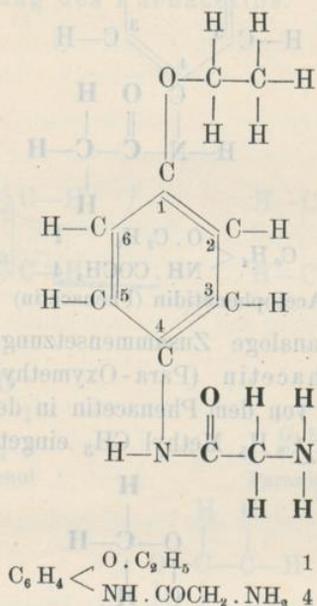
Paramidophenoläthyläther (Paramidophenetol)
(Para Phenetidin)



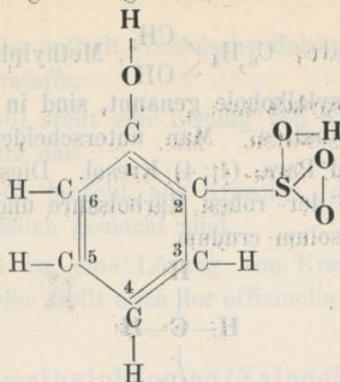
Eine ganz analoge Zusammensetzung wie Phenacetin besitzt das Methacetin (Para-Oxymethylacetanilid). Es unterscheidet sich von dem Phenacetin in der Weise, dass an Stelle des Aethyls C_2H_5 Methyl CH_3 eingetreten ist.



Ein Derivat des Phenacetins ist das Phenocoll (Amido-Acetphenetidin). Es ist aufzufassen als Para-Phenetidin (siehe bei Phenacetin), in welches der Rest des Glycocolls (Amido-essigsäure = $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$), nämlich $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CO}$ eingetreten ist.



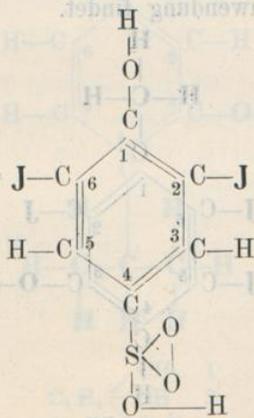
Sulfosäuren des Phenols. Wird Phenol in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur Orthophenolsulfosäure (1 : 2), bei Einwirkung von Wärme Paraphenolsulfosäure (1 : 4), indem ein Wasserstoffatom am Benzolkern durch die einwertige Sulfogruppe SO_3H vertreten wird. Beim Neutralisieren dieser Sulfosäuren wird das Wasserstoffatom der Sulfogruppe durch Metall vertreten und es entstehen phenolsulfosaure Salze.



C_6H_5 $\begin{matrix} \text{OH} & 1 \\ \text{SO}_3\text{H} & 2 \end{matrix}$
 Orthophenolsulfosäure

Eine wässrige, 33 prozentige Lösung der Orthophenolsulfosäure ist unter dem Namen Aseptol als Antiseptikum im Gebrauch.

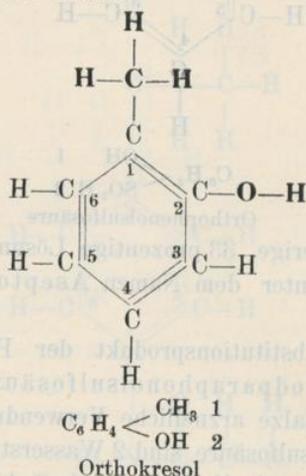
Ein Jodsubstitutionsprodukt der Paraphenolsulfosäure (1:4) ist die Dijodparaphenolsulfosäure oder Soziodolsäure, deren Salze arzneiliche Verwendung finden. In der Dijodparaphenolsulfosäure sind 2 Wasserstoffatome am Benzolkern der Paraphenolsulfosäure durch 2 Atome Jod vertreten. In den Salzen derselben ist der Wasserstoff der Sulfogruppe SO_3H durch Metall vertreten.



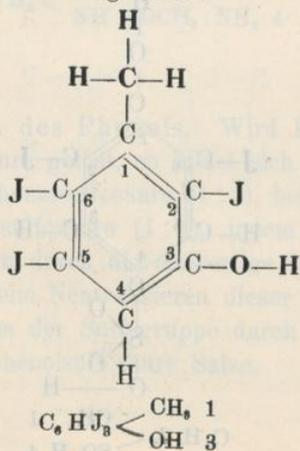
$C_6H_2J_2$ $\begin{matrix} \text{OH} & 1 \\ \text{SO}_3\text{H} & 4 \end{matrix}$

Dijodparaphenolsulfosäure (Soziodolsäure)

Die Kresole, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$, Methylphenole, auch Oxytoluole oder Kresylalkohole genannt, sind in schwerem Steinkohlenteeröle enthalten. Man unterscheidet Ortho- (1:2), Meta- (1:3) und Para- (1:4) Kresol. Dieselben bilden den Hauptbestandteil der rohen Karbolsäure und der officinellen Kresylsäure, Cresolum crudum.



Ein Jodsubstitutionsprodukt des Metakresols (1:3) ist das Trijodmetakresol, welches unter dem Namen Losophan arzneiliche Anwendung findet.



Das Creolin enthält Kresolschwefelsäure, Phenole und Teerkohlenwasserstoffe.

Das Solveol stellt eine Lösung von Kresolen in kresolinsaurem Natrium dar.

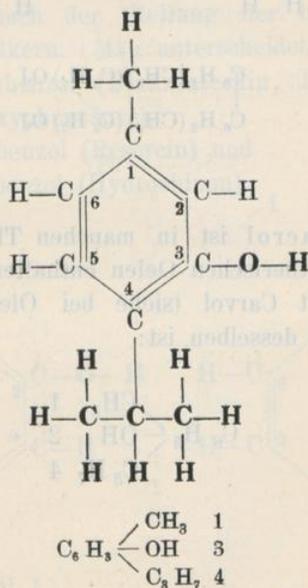
Das Solutol besteht aus Kresolen, die durch Kresolnatrium wasserlöslich gemacht sind.

Das Lysol ist eine Lösung von Kresolen in Leinölkaliseife. Dasselbe stellt auch der officinelle Liquor Cresoli saponatus dar.

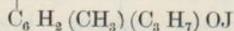
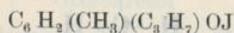
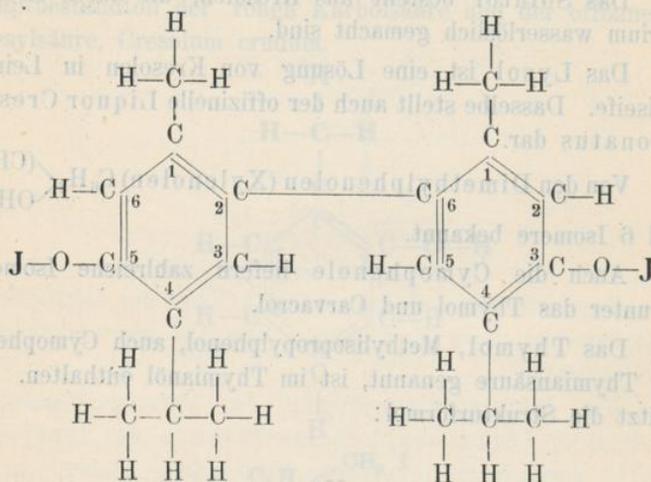
Von den Dimethylphenolen (Xylenolen) $C_6H_3 \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$ sind 6 Isomere bekannt.

Auch die Cymophenole liefern zahlreiche Isomere, worunter das Thymol und Carvacrol.

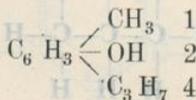
Das Thymol, Methylisopropylphenol, auch Cymophenol und Thymiansäure genannt, ist im Thymianöl enthalten. Es besitzt die Strukturformel:

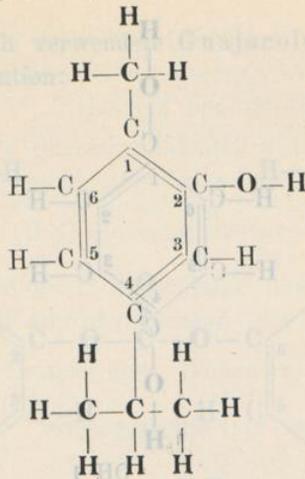


Ein Jodsubstitutionsprodukt des Thymols ist das Dithymoljodid, welches unter dem Namen Aristol arzneiliche Verwendung findet.



Das Carvacrol ist in manchen Thymianölen und in verschiedenen ätherischen Oelen enthalten. Es ist mit dem Thymol und mit Carvol (siehe bei Oleum Carvi) isomer. Die Konstitution desselben ist:



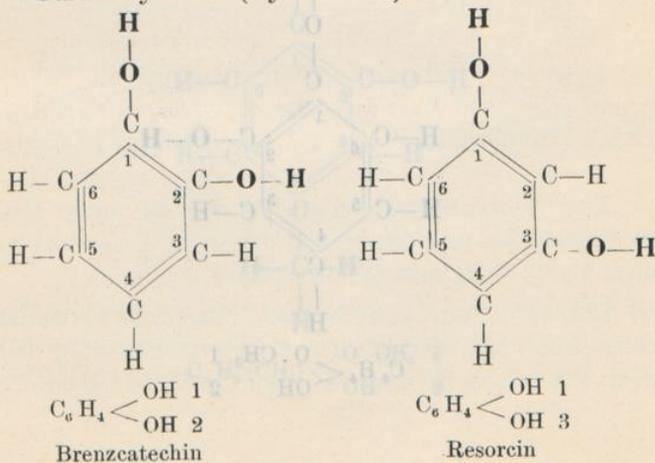


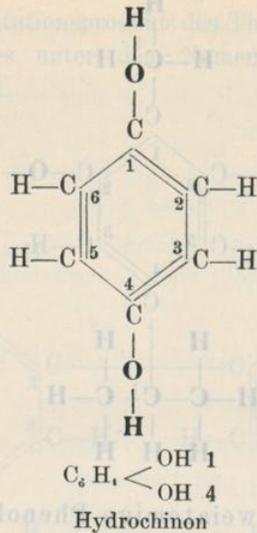
2. Zweiatomige Phenole.

Werden 2 Wasserstoffatome des Benzols am Benzolkern durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt, so entstehen die zweiatomigen Phenole, Dioxybenzole. Das Benzol bildet 3 isomere Dioxybenzole je nach der Stellung der beiden Hydroxylgruppen am Benzolkern. Man unterscheidet:

Orthodioxybenzol (Brenzcatechin, Pyrocatechusäure, Oxyphensäure),

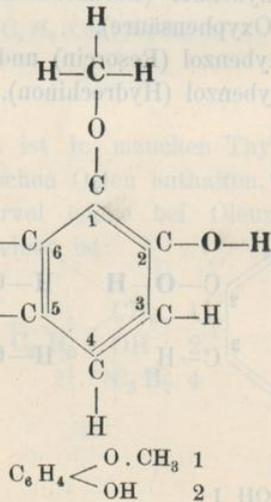
Metadioxybenzol (Resorcin) und
Paradioxybenzol (Hydrochinon).



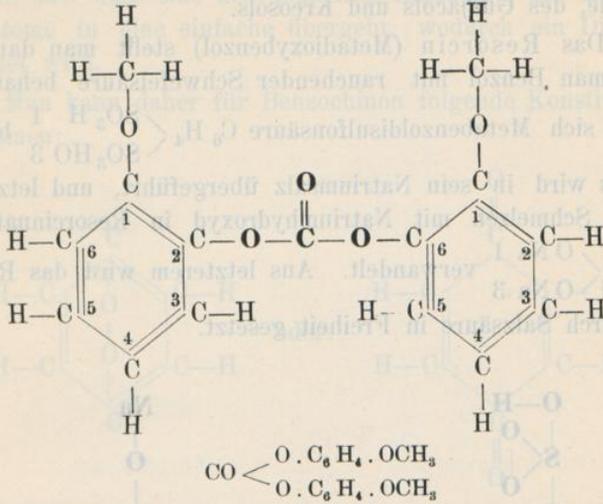


Das Buchenholzteercreosot enthält als Hauptbestandteil Guajacol und Kreosol. Ausserdem enthält es noch kleine Mengen von Kresolen und Xylenolen (siehe beide bei den einatomigen Phenolen) etc.

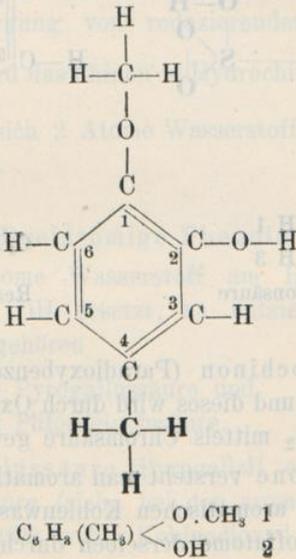
Das Guajacol ist der Methyläther des Brenzcatechins. Die Konstitution ist:



Das arzneilich verwendete Guajacolum carbonicum besitzt die Konstitution:



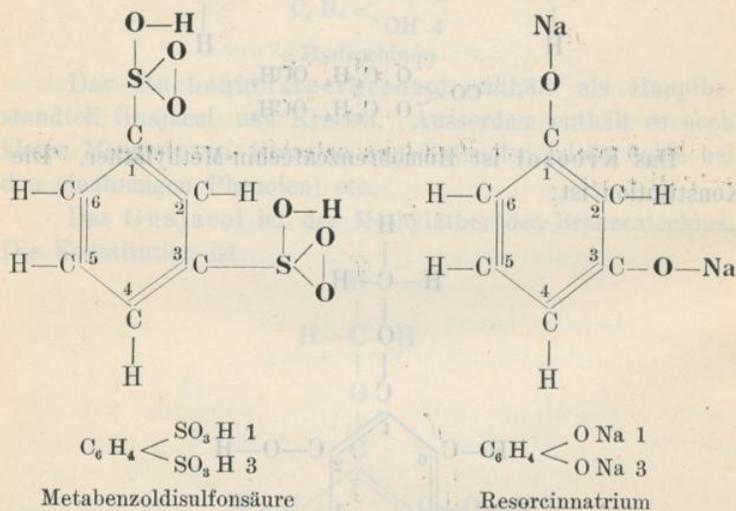
Das Kreosol ist Homobrenzcatechin-Methyläther. Die Konstitution ist:



Das Kreosotum carbonicum ist je nach der Zusammensetzung des Kreosots ein Gemenge der Carbonate der Kresole, des Guajacols und Kreosols.

Das Resorcin (Metadioxybenzol) stellt man dar, indem man Benzol mit rauchender Schwefelsäure behandelt, wobei sich Metabenzoldisulfonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{SO}_3H & 1 \\ \text{SO}_3HO & 3 \end{matrix}$ bildet.

Dieses wird in sein Natriumsalz übergeführt, und letzteres durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd in Resorcinnatrium $C_6H_4 \begin{matrix} ONa & 1 \\ ONa & 3 \end{matrix}$ verwandelt. Aus letzterem wird das Resorcin durch Salzsäure in Freiheit gesetzt.

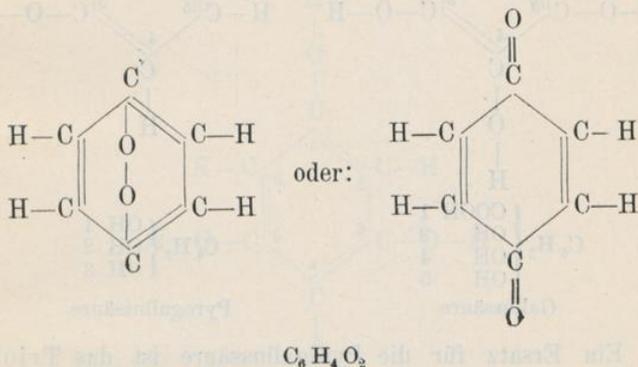


Das Hydrochinon (Paradioxybenzol) stellt man aus dem Chinon dar, und dieses wird durch Oxydation von Amidobenzol $C_6H_5 \cdot NH_2$ mittels Chromsäure gewonnen.

Unter Chinone versteht man aromatische Verbindungen, welche sich von aromatischen Kohlenwasserstoffen ableiten, indem 2 Wasserstoffatome derselben durch 2 Sauerstoffatome

ersetzt werden. Es geschieht dieses in der Weise, dass sich die beiden Sauerstoffatome mit je 1 Wertigkeit unter sich binden, oder dass eine der doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome in eine einfache übergeht, wodurch ein Diketon gebildet wird.

Man kann daher für Benzochinon folgende Konstitution annehmen:



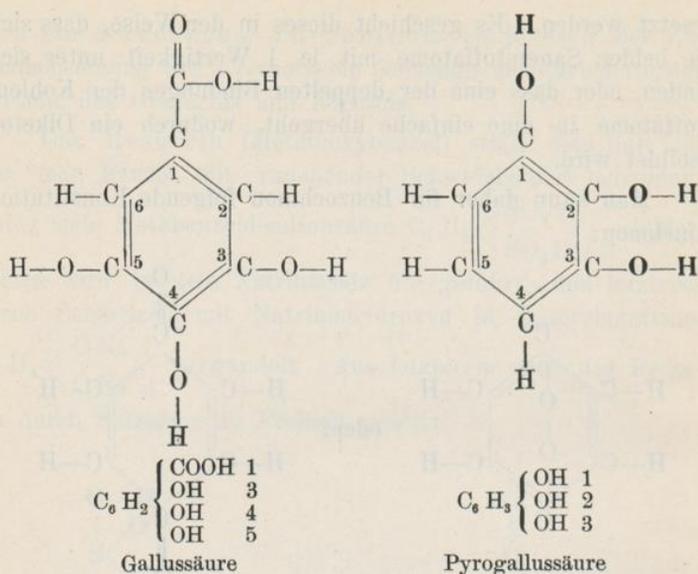
Durch Einwirkung von reduzierenden Agentien wie schweflige Säure wird das Chinon in Hydrochinon C_6H_4 $\begin{matrix} \text{OH } 1 \\ \text{OH } 4 \end{matrix}$ verwandelt, indem sich 2 Atome Wasserstoff an die 2 Sauerstoffatome anlagern.

3. Dreiatomige Phenole.

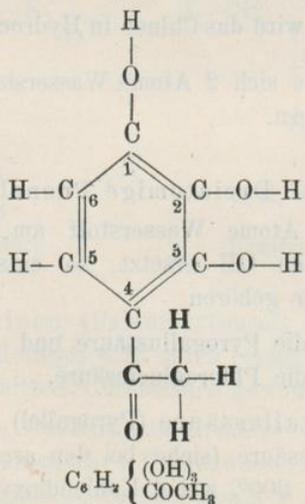
Werden 3 Atome Wasserstoff am Benzolkern durch 3 Hydroxylgruppen OH ersetzt, so entstehen dreiatomige Phenole. Hierher gehören

die Pyrogallussäure und
die Phloroglucinsäure.

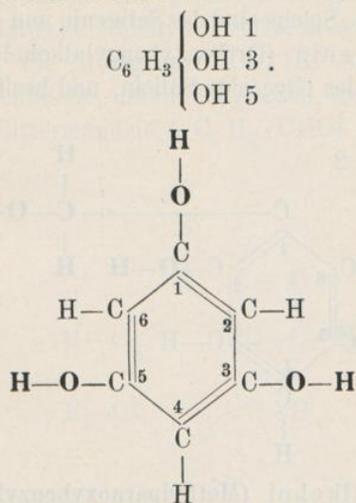
Die Pyrogallussäure (Pyrogallol) entsteht beim Erhitzen der Gallussäure (siehe bei den aromatischen Alkoholsäuren) auf etwa 200° , wobei Kohlendioxyd entweicht.



Ein Ersatz für die Pyrogallussäure ist das Trioxyacetophenon, auch Gallactophenon genannt. Es leitet sich von Pyrogallussäure ab, indem 1 Wasserstoffatom am Benzolkern durch den Essigsäurerest $CH_3 CO$ ersetzt wird.

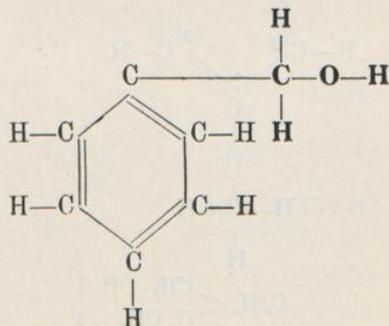


Das Phloroglucin, isomer mit der Pyrogallussäure, entsteht beim Schmelzen verschiedener Harze mit Aetzkalien etc. Die Strukturformel ist:



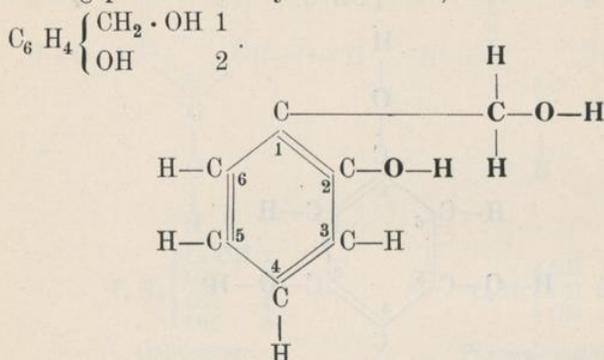
c) Aromatische Alkohole.

Die aromatischen Alkohole sind mit den Phenolen isomer; sie unterscheiden sie sich von letzteren, bei welchen die Hydroxylgruppen an dem Benzolkern gelagert sind, dadurch, dass die Hydroxylgruppen an eine Seitenkette gebunden sind, z. B. Benzylalkohol: $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH}_2 (\text{OH})$.

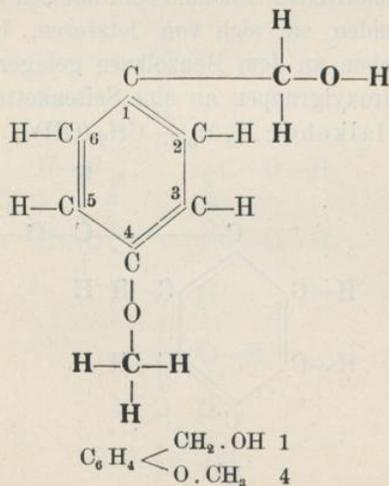


Lagert sich nicht nur an die Seitenkette, sondern auch am Benzolkern eine Hydroxylgruppe an, so erhält man Alkoholphenole, welche sowohl den Charakter der Phenole wie der Alkohole besitzen. Solche sind das Saligenin und der Anisalkohol.

Das Saligenin (Orthooxybenzylalkohol) ist ein Zeretzungsprodukt des Glycosids Salicin, und besitzt die Formel:

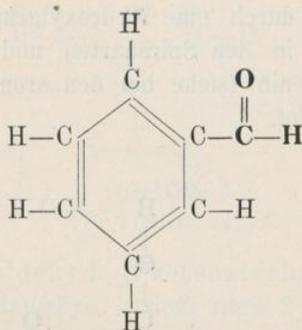


Der Anisalkohol (Methylparaoxybenzylalkohol) leitet sich vom Saligenin ab, indem der Wasserstoff der am Benzolkern gelagerten Hydroxylgruppe durch Methyl vertreten wird, und die beiden substituierenden Atomgruppen in Parastellung (1:4) treten. Die Konstitution ist:

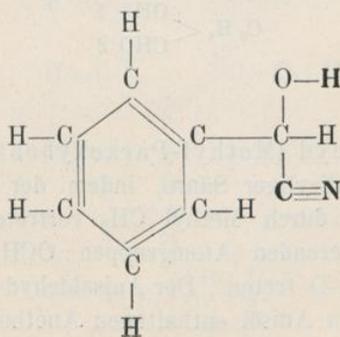


d) Aromatische Aldehyde.

Durch Oxydation der primären aromatischen Alkohole entstehen aromatische Aldehyde, indem 2 Atome Wasserstoff austreten, und die Atomgruppe CH_2OH sich in CHO verwandelt. So entsteht durch Oxydation von Benzylalkohol Benzaldehyd (Bittermandelöl), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$.

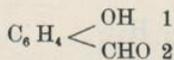
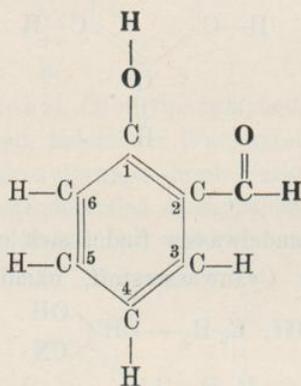


Im Bittermandelwasser findet sich eine Verbindung von Benzaldehyd mit Cyanwasserstoff, nämlich Benzaldehyd-Cyanwasserstoff, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix}$.

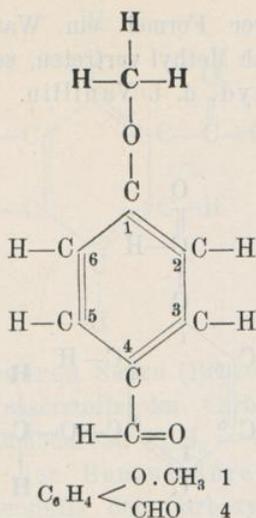


Oxyaldehyde oder Phenolaldehyde heissen die Verbindungen, welche ausser der Aldehydgruppe CHO auch noch 1 oder 2 Hydroxylgruppen OH am Benzolkern angehängt enthalten. Dieselben besitzen den Charakter von Aldehyden und Phenolen. Hierher gehören die salicylige Säure, Anisaldehyd, Dioxybenzaldehyd etc.

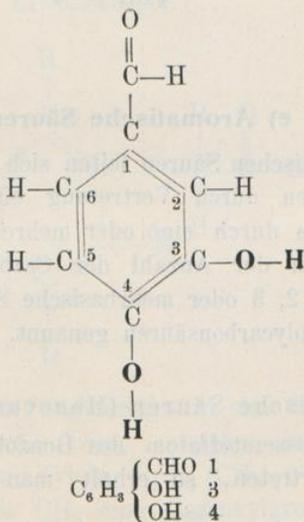
Die salicylige Säure, Orthooxybenzaldehyd, leitet sich vom Benzaldehyd ab, indem ein Wasserstoffatom am Benzolkern noch durch eine Hydroxylgruppe vertreten wird. Sie findet sich in den Spiräaarten und wird bei der Oxydation von Saligenin (siehe bei den aromatischen Alkoholen Seite 132) gebildet.



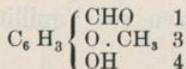
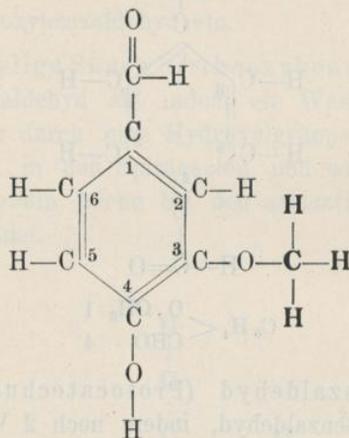
Anisaldehyd (Methyl-Paraoxybenzaldehyd) leitet sich ab von salicyliger Säure, indem der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Methyl CH_3 vertreten wird, und die beiden substituierenden Atomgruppen OCH_3 und CHO in Parastellung (1:4) treten. Der Anisaldehyd entsteht bei der Oxydation des im Anisöl enthaltenen Anethol.



Dioxybenzaldehyd (Protocatechualdehyd) leitet sich ab von Benzaldehyd, indem noch 2 Wasserstoffatome am Benzolkern durch 2 Hydroxylgruppen OH ersetzt sind. Es entsteht beim Erhitzen von Vanillin mit verdünnter Salzsäure.



Wird in obiger Formel ein Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe durch Methyl vertreten, so entsteht Methylprotocatechualdehyd, d. i. Vanillin.

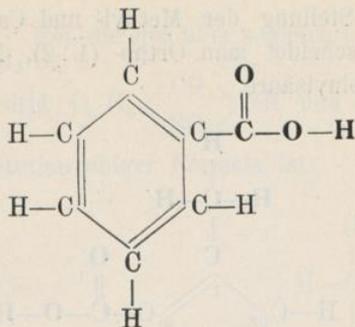


e) Aromatische Säuren.

Die aromatischen Säuren leiten sich ab von Benzol und seinen Homologen durch Vertretung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch eine oder mehrere Carboxylgruppen COOH . Je nach der Anzahl der Carboxylgruppen unterscheidet man 1, 2, 3 oder mehrbasische Säuren, auch Mono-, Di-, Tri- oder Polycarbonsäuren genannt.

1. Einbasische Säuren (Monocarbonsäuren).

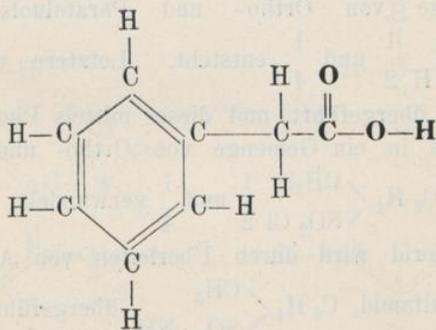
Wird 1 Wasserstoffatom des Benzols durch eine Carboxylgruppe vertreten, so erhält man die Benzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$.



Die benzoësauren Salze (Benzoate) entstehen durch Vertretung des Wasserstoffs der Carboxylgruppe durch ein Metall, z. B. Natriumbenzoat, $C_6H_5 - COONa$.

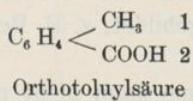
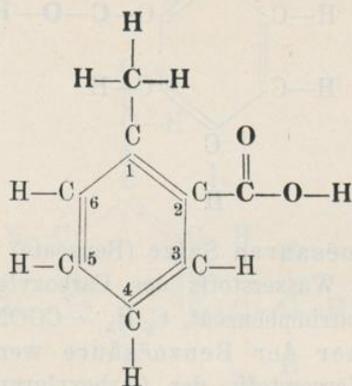
Die Aether der Benzoësäure werden durch Vertretung des Wasserstoffs der Carboxylgruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest gebildet, z. B. Benzoësäure-Benzyläther, $C_6H_5 - COO(C_7H_7)$.

Die Carboxylgruppe kann nicht nur am Benzolkern angelagert sein, sondern auch an eine Seitenkette des Benzolkerns, z. B. $C_6H_5 - CH_2 \cdot COOH$, Phenyllessigsäure, ein Fäulnisprodukt der Eiweisskörper.



Isomer mit der Phenyllessigsäure sind die Toluylsäuren (Methylbenzoësauren). Diese entstehen bei der Oxydation der entsprechenden Xylole, $C_6H_4(CH_3)_2$, indem an Stelle einer Methylgruppe CH_3 eine Carboxylgruppe $COOH$ tritt.

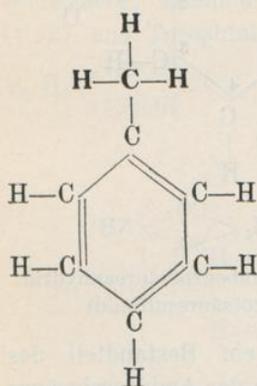
Je nach der Stellung der Methyl- und Carboxylgruppe zu einander unterscheidet man Ortho- (1 : 2), Meta- (1 : 3) und Para- (1 : 4) Toluylsäure.



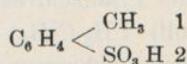
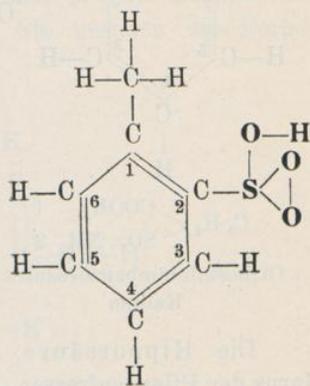
Anhydrosulfominbenzoësäure (Benzoësäuresulfimid, Saccharin). Man stellt diese Verbindung her, indem man Toluol $C_6 H_5 \cdot CH_3$ mit Schwefelsäure behandelt, wodurch ein Gemenge von Ortho- und Paratoluolschwefelsäure $C_6 H_4 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ SO_3 H & 2 \end{cases}$ und $\begin{matrix} 1 \\ 4 \end{matrix}$ entsteht. Letztere wird in das Natriumsalz übergeführt und dieses mittels Phosphorchlorür und Chlorgas in ein Gemenge von Ortho- und Paratoluolsulfochlorid $C_6 H_4 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ SO_2 Cl & 2 \end{cases}$ und $\begin{matrix} 1 \\ 4 \end{matrix}$ verwandelt. Das Orthotoluolsulfochlorid wird durch Überleiten von Ammoniak in Orthotoluolsulfamid, $C_6 H_4 \begin{cases} CH_3 \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{cases}$ übergeführt und dieses mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu orthosulfominbenzoësaurem Kalium $C_6 H_4 \begin{cases} COOK \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{cases}$ oxydiert. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Orthosulfominbenzoësäure

C_6H_4 $\left\langle \begin{array}{l} COOH \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{array} \right.$ frei, die sich aber sogleich in Orthosulfaminbenzoësäureanhydrid $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ SO_2 \end{array} \right\rangle NH$ und Wasser spaltet.

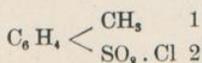
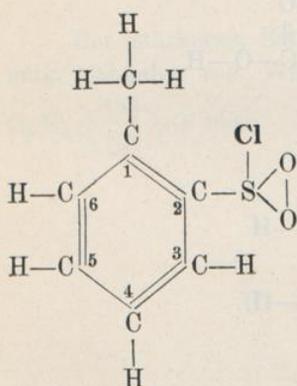
Die Konstitution obiger Formeln ist:



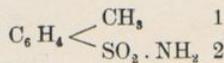
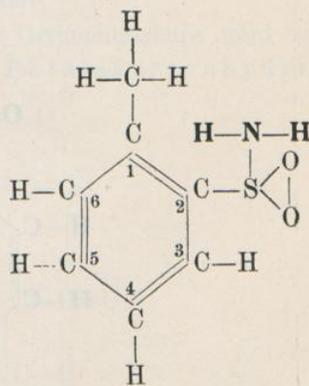
Toluol



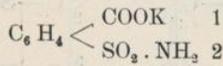
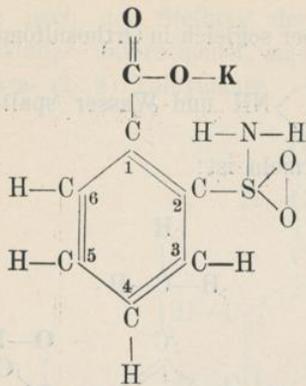
Orthotoluolsulfosäure



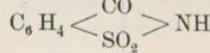
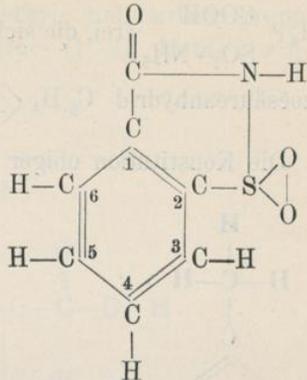
Orthotoluolsulfochlorid



Orthotoluolsulfamid

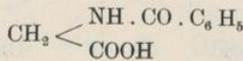
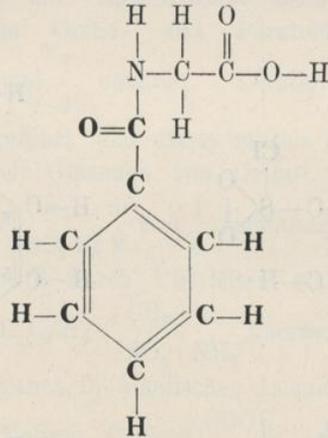


Orthosulfaminbenzoesäures
Kalium



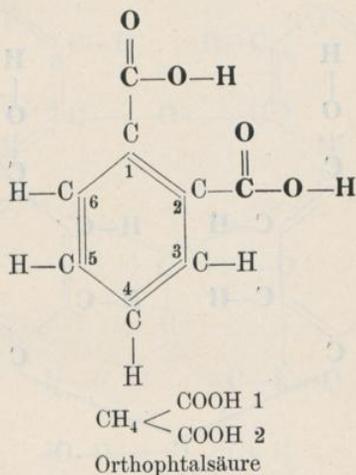
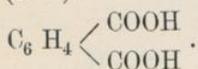
Orthosulfaminbenzoesäureanhydrid
(Benzoesäuresulfimid)

Die Hippursäure, $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$, ein Bestandteil des Harns der Pflanzenfresser, leitet sich von der Amidoessigsäure (Glycocoll) $\text{CH}_2(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ ab, indem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Benzylrest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$ ersetzt ist. Sie führt deshalb auch den Namen Benzoylglycocoll.

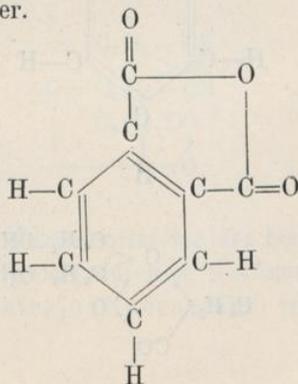
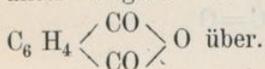


2. Zweibasische Säuren (Dicarbonsäuren).

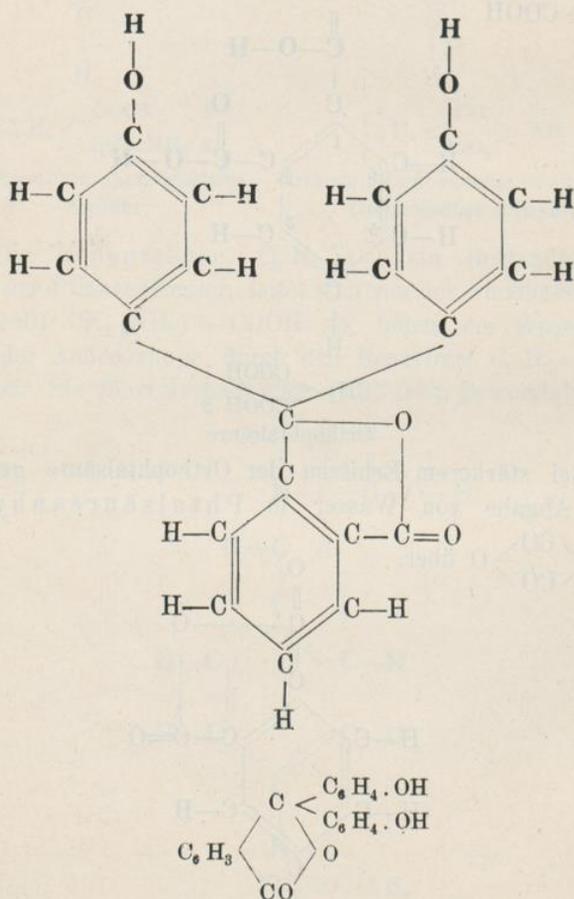
Werden am Benzol oder seinen Homologen 2 Atome Wasserstoff durch 2 Carboxylgruppen ersetzt, so entstehen zweibasische Säuren. Hierher gehören die Phtalsäuren, welche sich vom Benzol ableiten. Je nach der Stellung dieser beiden Carboxylgruppen am Benzolkern unterscheidet man 3 Isomere, nämlich Orthophtalsäure (1:2), Isophtalsäure (1:3) und Terephtalsäure (1:4). Sie besitzen die Formel



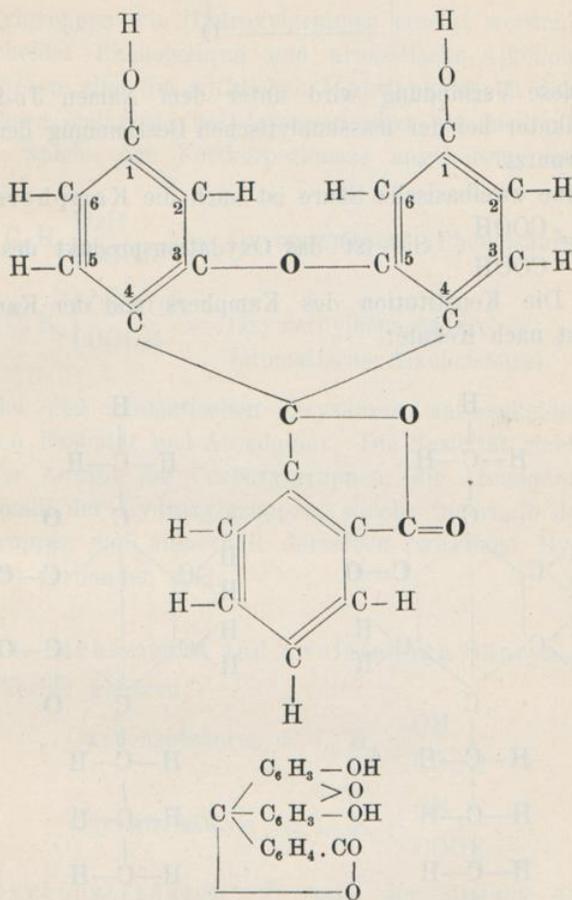
Bei stärkerem Erhitzen der Orthophtalsäure geht sie unter Abgabe von Wasser in Phtalsäureanhydrid



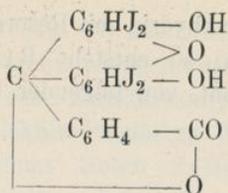
Erhitzt man 1 Molekül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molekülen Phenol und wasserentziehenden Stoffen, so verbindet sich 1 Atom Sauerstoff des Phtalsäureanhydrids mit je 1 Atom Wasserstoff der 2 Moleküle Phenol zu Wasser, und an die Stelle des Sauerstoffatoms treten 2 Moleküle Oxyphenyl, C_6H_4OH . Diese Verbindung heisst Phenolphtaleïn, und wird als Indikator in der Massanalyse benutzt. Die Konstitution ist:



Wird Phtalsäureanhydrid mit Resorcin (Metadioxybenzol) zusammenschmolzen, so entsteht Resorcinphtalein, Fluorescein genannt, von folgender Konstitution:

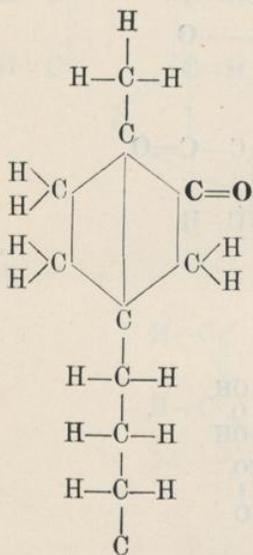


Werden je 2 Wasserstoffatome der beiden Resorcinreste CH_3 obiger Strukturformel durch je 2 Atome Jod substituiert, so erhält man Tetrajodfluorescein von der Strukturformel:

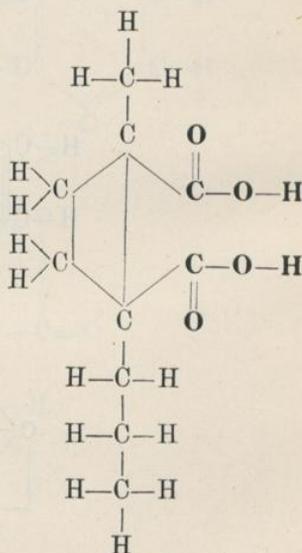


Diese Verbindung wird unter dem Namen Jodeosin als Indikator bei der massanalytischen Bestimmung der Alkaloide benutzt.

Eine zweibasische Säure ist auch die Kamphersäure, $\text{C}_8 \text{ H}_{14} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$. Sie ist das Oxydationsprodukt des Kamphers. Die Konstitution des Kamphers und der Kamphersäure ist nach Kekulé:



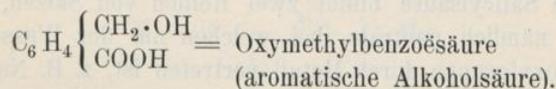
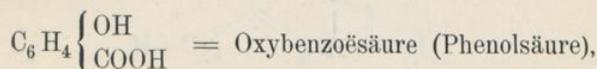
$\text{C}_6 \text{ H}_6 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{C}_3 \text{ H}_7 \end{cases}$
Kampher



$\text{C}_6 \text{ H}_4 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \\ \text{COOH} \\ \text{C}_3 \text{ H}_7 \end{cases}$
Kamphersäure

f) Aromatische Oxysäuren.

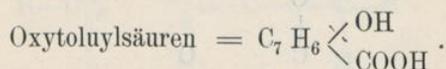
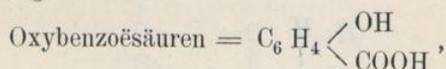
Die aromatischen Oxysäuren leiten sich von Benzol und seinen Homologen ab, indem Wasserstoffatome sowohl durch Carboxylgruppen wie Hydroxylgruppen ersetzt werden. Man unterscheidet Phenolsäuren und aromatische Alkoholsäuren. Bei ersteren sind die wirklichen Hydroxylgruppen direkt am Benzolkern gelagert, bei letzteren sind sie in den Seitenketten, welche der Fettkörperklasse angehören, enthalten, z. B.:



Bei den aromatischen Oxysäuren unterscheidet man zwischen Basicität und Atomigkeit. Die Basicität richtet sich nach der Anzahl der Carboxylgruppen, die Atomigkeit nach der Anzahl der Hydroxylgruppen, welche innerhalb der Carboxylgruppen und ausserhalb derselben (wirkliche Hydroxylgruppen) vorhanden sind.

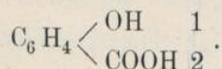
1. Einbasische und zweiatomige Säuren.

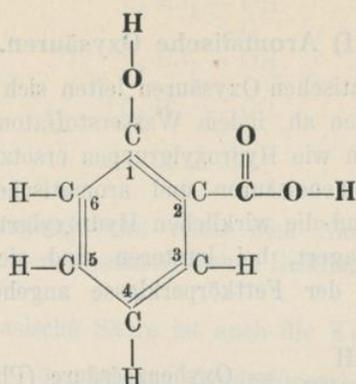
Hierher gehören:



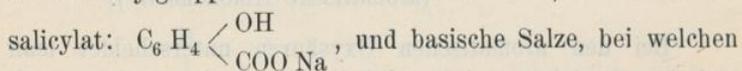
Oxybenzoësäuren. Je nach der Stellung der Carboxyl- und Hydroxylgruppe am Benzolkern unterscheidet man Ortho- (1:2), Meta- (1:3) und Para- (1:4) Oxybenzoësäure.

Die officinelle Salicylsäure ist Ortho-Oxybenzoësäure:

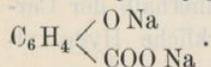




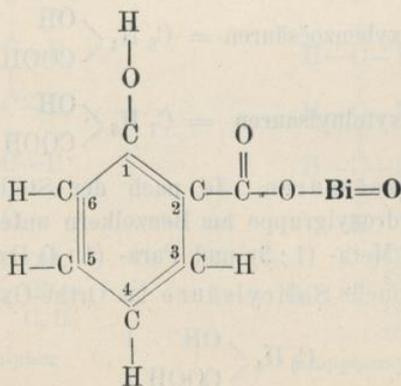
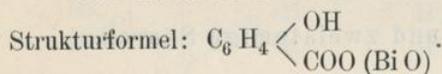
Die Salicylsäure bildet zwei Reihen von Salzen, Salicylate, nämlich neutrale, bei welchen nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Metall vertreten ist, z. B. Natriumsalicylat:



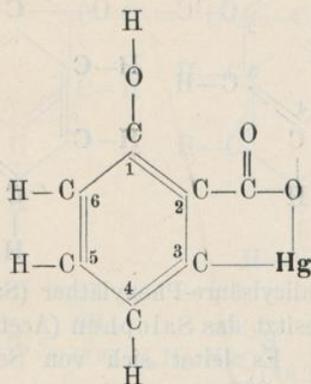
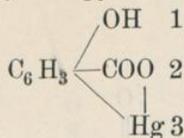
der Wasserstoff sowohl der Carboxylgruppe wie der wirklichen Hydroxylgruppe durch Metall vertreten ist, z. B.:



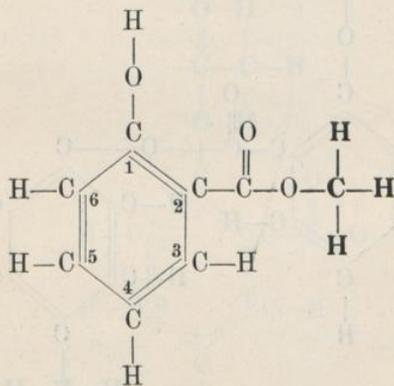
Das officinelle Bismutum subsalicylicum besitzt die



Das officinelle Hydrargyrum salicylatum besitzt die Strukturformel:

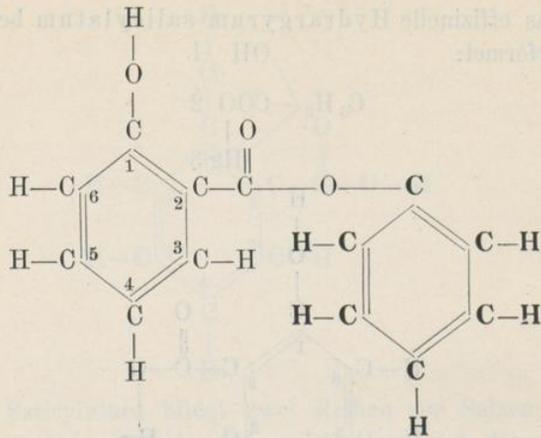


Der Salicylsäure-Methyläther ist der Hauptbestandteil des ätherischen Öles von *Gaultheria procumbens*. Die Konstitution ist: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} & 1 \\ \text{COO}(\text{CH}_3) & 2 \end{cases}$.

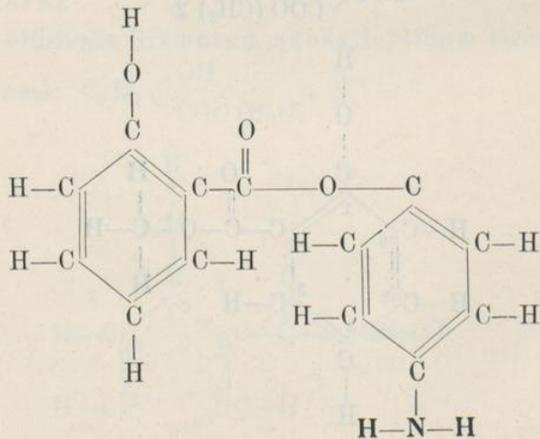


Das officinelle Phenylum salicylicum, auch Salol genannt, besitzt die Strukturformel: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COO}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{cases}$.

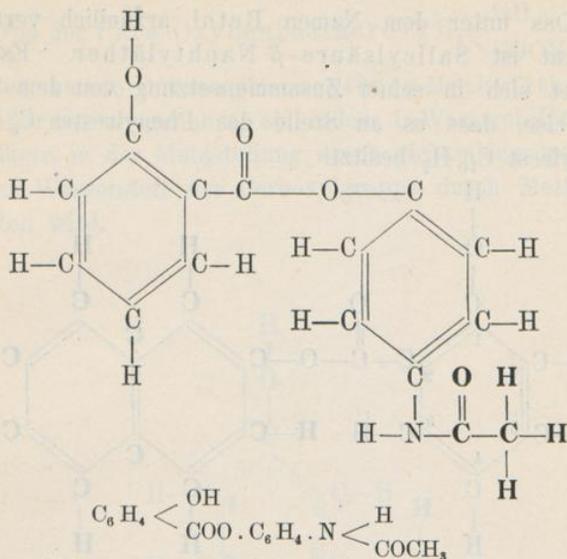
10*



Eine dem Salicylsäure-Phenyläther (Salol) ähnliche Zusammensetzung besitzt das Salophen (Acetylparamidophenylsalicylsäureester). Es leitet sich von Salicylsäure-Amidophenolester, $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{cases}$ ab, indem 1 Wasserstoffatom des Amids NH_2 durch den Essigsäurerest CH_3CO ersetzt ist.

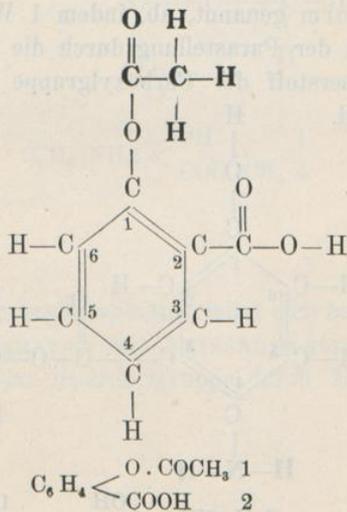


$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{cases}$
Salicylsäure-Amidophenolester

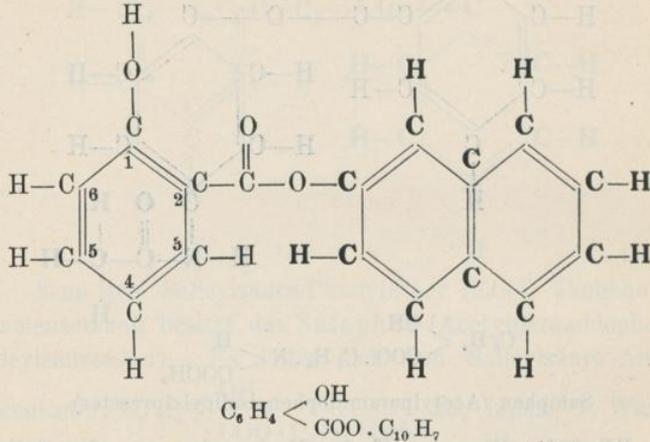


Salophen (Acetylparamidophenolsalicylsäureester)

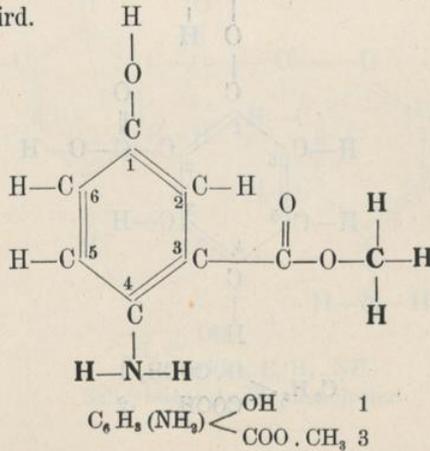
Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe der Salicylsäure durch den Essigsäurerest Acetyl CH_3CO vertreten, so erhält man Acetylsalicylsäure, auch Aspirin genannt.



Das unter dem Namen Betol arzneilich verwendete Präparat ist Salicylsäure- β Naphtyläther. Es unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem Salol in der Weise, dass es an Stelle des Phenylrestes C_6H_5 den Naphtylrest $C_{10}H_7$ besitzt.

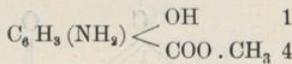
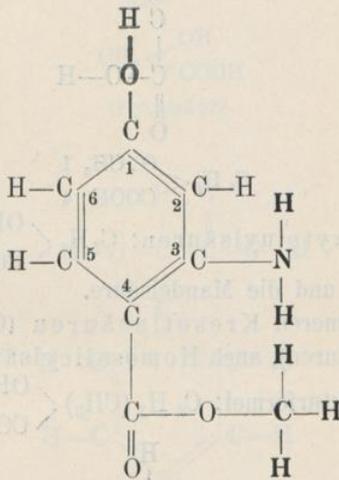


Von der Meta-Oxybenzoësäure $C_6H_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ 1 leitet sich der Paramido-Metaoxybenzoësäure-Methyläther, auch Orthoform genannt, ab, indem 1 Wasserstoffatom am Benzolkern in der Parastellung durch die Amidogruppe NH_2 , und der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Methyl CH_3 vertreten wird.

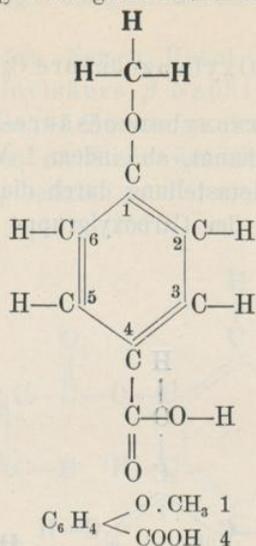


Von der Para-Oxybenzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} & 1 \\ \text{COOH} & 4 \end{matrix}$ leitet

sich Metaamido-Paraoxybenzoësäure-Methyläther, auch Orthoform-Neu genannt, ab, indem 1 Wasserstoffatom am Benzolkern in der Metastellung durch die Amidogruppe NH_2 , und der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Methyl CH_3 vertreten wird.

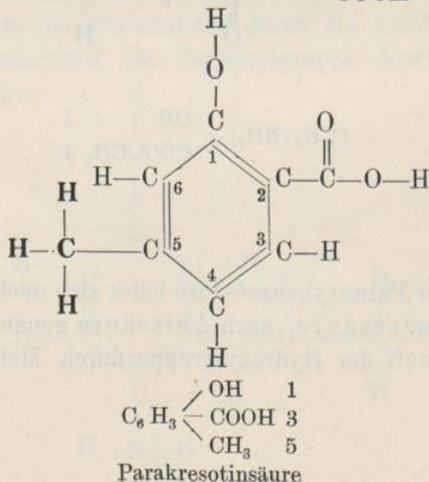


Von der Paraoxybenzoësäure leitet sich auch die Methylparaoxybenzoësäure, auch Anissäure genannt, ab, indem der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Methyl CH_3 vertreten wird.

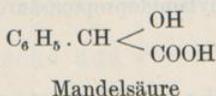
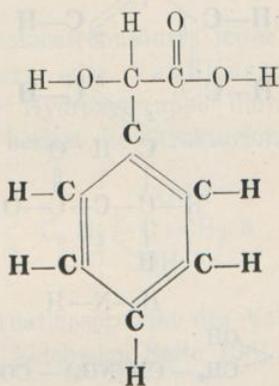
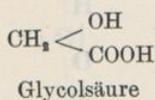
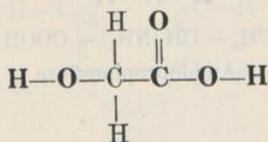


Zu den Oxytoluylsäuren: $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ gehören die Kresotinsäuren und die Mandelsäure.

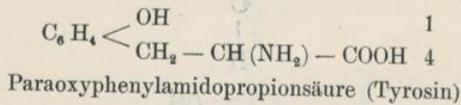
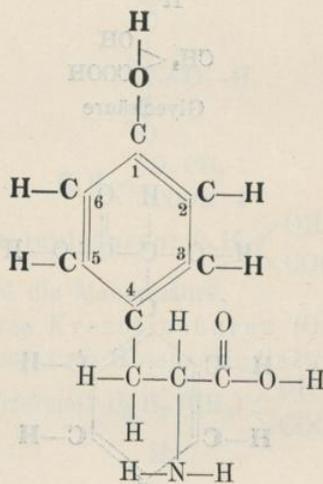
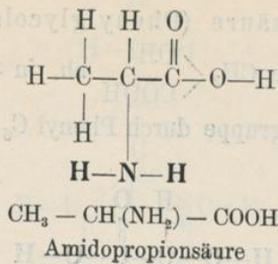
Die 3 isomeren Kresotinsäuren (Ortho-, Meta- und Para-Kresotinsäuren), auch Homosalicylsäuren genannt, besitzen die Strukturformel: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$.



Die Mandelsäure (Phenylglycolsäure) leitet sich von der Glycolsäure $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ ab, in welcher 1 Wasserstoffatom der CH_2 gruppe durch Phenyl C_6H_5 vertreten wird.

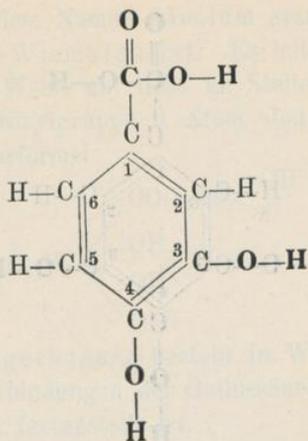


Das Tyrosin, identisch mit Para-Oxyphenylamido-propionsäure, ist ein Zersetzungsprodukt der Eiweisskörper. Diese Verbindung leitet sich von Amidopropionsäure (Alanin) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ ab, indem ein Wasserstoffatom der CH_3 gruppe durch Oxyphenyl $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ vertreten wird. Sie führt deshalb auch den Namen Oxyphenylanilin.

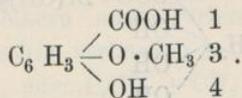


2. Einbasische und dreiatomige Säure.

Hierher gehören die Dioxybenzoësäuren: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} (\text{OH})_2 \\ \text{COOH} \end{cases}$,
 worunter die Protocatechusäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COOH} & 1 \\ \text{OH} & 3, \text{ welche} \\ \text{OH} & 4 \end{cases}$
 sich beim Schmelzen verschiedener Harze mit Kalihydrat bildet.



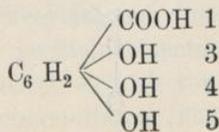
Von der Protocatechusäure leitet sich die Methylprotocatechusäure oder Vanillinsäure ab, indem der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch Methyl CH_3 vertreten wird. Sie besitzt die Strukturformel:

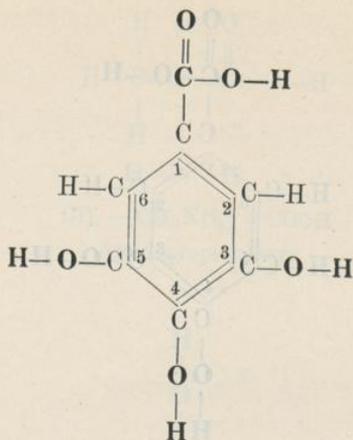


Sie stellt das Oxydationsprodukt des Vanillins dar (siehe bei den aromatischen Aldehyden Seite 136).

3. Einbasische und vieratomige Säuren.

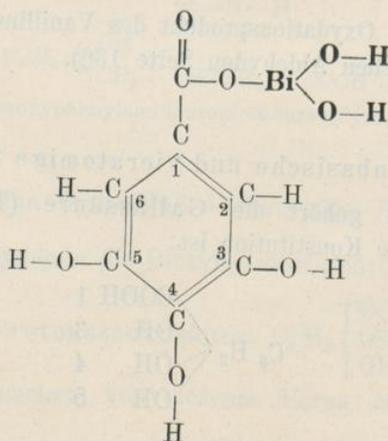
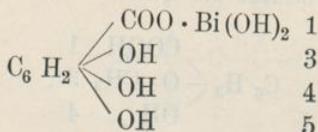
Hierher gehört die Gallussäure (Trioxybenzoësäure). Ihre Konstitution ist:



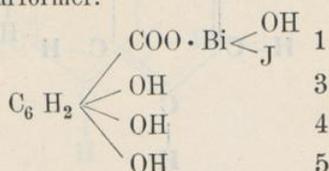


Beim Erhitzen zerfällt die Gallussäure in Kohlendioxyd und Pyrogallussäure (siehe bei den dreiatomigen Phenolen Seite 130).

Das officinelle Bismutum subgallicum, das auch den Namen Dermatol führt, besitzt die Strukturformel:



Das unter dem Namen Aiololum arzneilich verwendete Präparat ist Jod-Wismutgallat. Es leitet sich vom Wismutgallat in der Weise ab, dass an Stelle einer an Wismut gebundenen Hydroxylgruppe 1 Atom Jod tritt. Es besitzt daher die Strukturformel:



Die Gallusgerbsäure besteht im Wesentlichen aus anhydridartigen Verbindungen der Gallussäure, deren chemische Natur noch nicht festgestellt ist.

g) Styrolverbindungen.

Die Styrolverbindungen sind aromatische Verbindungen, welche stets 2 Atome Wasserstoff weniger besitzen, als die entsprechenden Benzolderivate mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Die Styrolverbindungen enthalten deshalb 2 Atome Kohlenstoff der am Benzolkern angelagerten Seitenkette mit je 2 Wertigkeit gegenseitig verbunden, z. B.:

Aethylbenzol: $\text{C}_8 \text{H}_{10}$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$;

die entsprechende Styrolverbindung ist:

Styrol: $\text{C}_8 \text{H}_8$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$.

Phenylpropionsäure: $\text{C}_9 \text{H}_{10} \text{O}_2$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$;

die entsprechende Styrolverbindung ist:

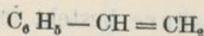
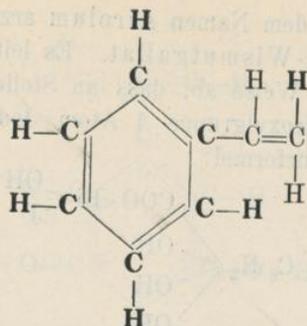
Zimmtsäure: $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_2$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$.

Styrolverbindungen sind ferner:

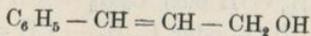
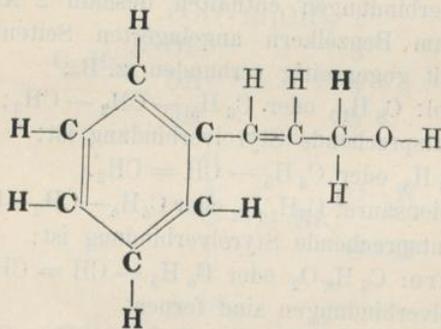
Zimmtalkohol: $\text{C}_9 \text{H}_9 \cdot \text{OH}$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{OH}$,

Zimmtaldehyd: $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_2$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$.

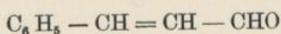
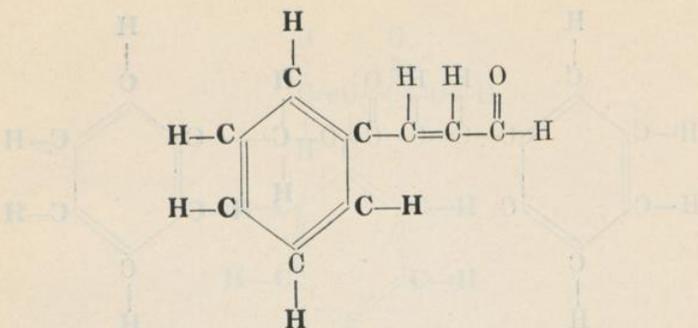
Das Styrol (Phenyläthylen, Cinnamol) ist ein Kohlenwasserstoff, der sich im Steinkohlenteer und im Storax findet. Die Strukturformel leitet sich ab von Aethylen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, in welchem ein Wasserstoffatom durch Phenyl $\text{C}_6 \text{H}_5$ vertreten ist.



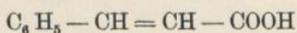
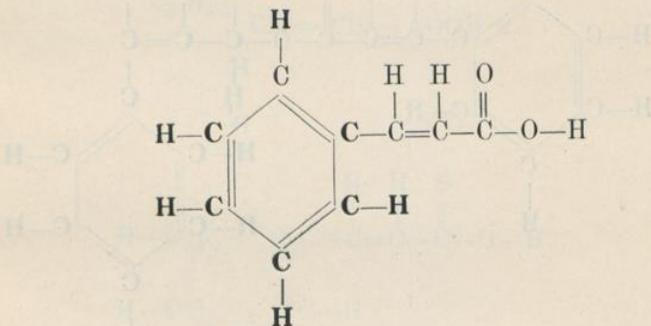
Der Zimmtalkohol (Styrylalkohol, Cinnamylalkohol, Phenylallylalkohol), $\text{C}_9\text{H}_9 \cdot \text{OH}$, findet sich an Zimmtsäure gebunden als Zimmtsäure-Zimmtäther in Storax und Perubalsam. Die Strukturformel leitet sich ab von Allylalkohol, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$, in welchem ein Wasserstoffatom der CH_2 gruppe durch Phenyl C_6H_5 vertreten ist.



Zimmtaldehyd (Phenylacrolein), $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$, ist der Hauptbestandteil des ätherischen Zimmtöles. Die Strukturformel leitet sich ab von Acrolein (Allylaldehyd), $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$, in welchem 1 Wasserstoffatom der CH_2 gruppe durch Phenyl C_6H_5 vertreten ist.

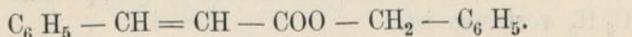


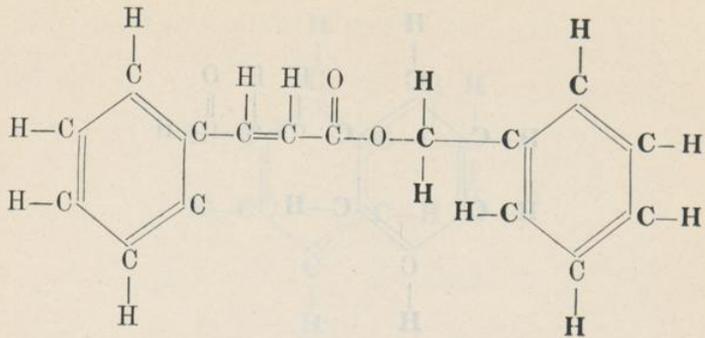
Zimmtsäure (Phenylacrylsäure), $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, findet sich teils frei, teils als zusammengesetzter Aether in Storax, Peru- und Tolubalsam, sowie in einigen Benzoëharzen. Die Strukturformel leitet sich ab von Acrylsäure, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$, in welchem 1 Wasserstoffatom der CH_2 gruppe durch Phenyl C_6H_5 vertreten ist.



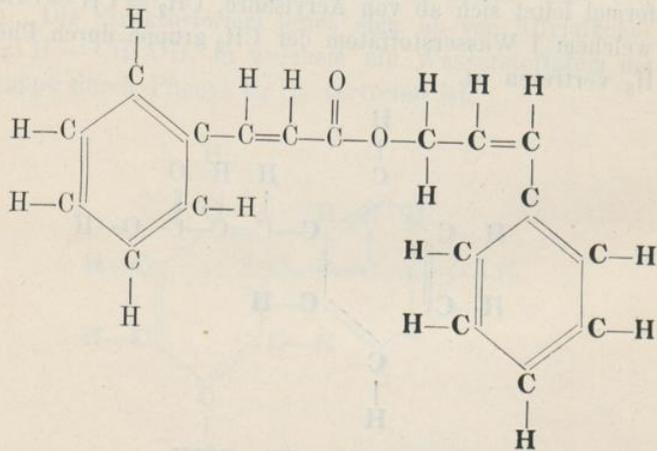
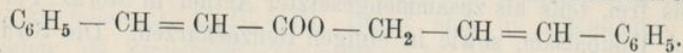
Zusammengesetzte Aether der Zimmtsäure sind: Zimmtsäure-Benzyläther und Zimmtsäure-Zimmtäther.

Der Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnamein), $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2 - \text{C}_7\text{H}_7$, ist im Storax, Peru- und Tolubalsam enthalten. Die Strukturformel ist:



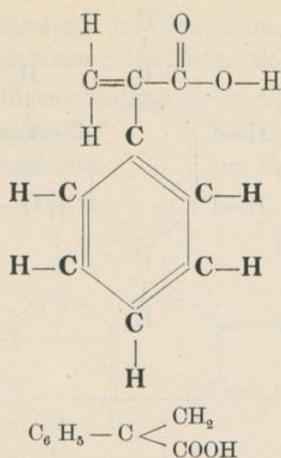


Der Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) $C_9H_7O_2 - C_9H_9$ findet sich im Storax und Perubalsam. Die Strukturformel ist:

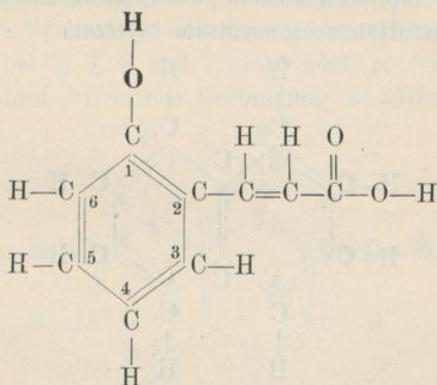
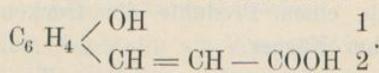


Isomer mit der Zimmtsäure ist die Atropasäure und Isoatropasäure, $C_9H_8O_2$.

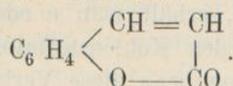
Die Atropasäure entsteht beim längeren Erhitzen von Atropin, Hyoscyamin oder Scopolamin mit Barytwasser. Die Strukturformel leitet sich von Acrylsäure, $CH_2 = CH - COOH$ ab, in welcher der Wasserstoff der CH gruppe durch Phenyl C_6H_5 vertreten ist.

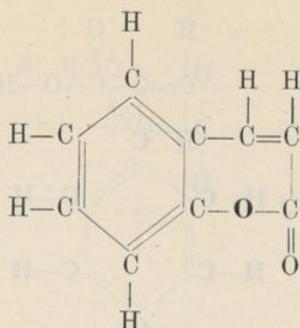


Die Cumarsäure, welche beim Kochen des Cumarins (Cumarsäureanhydrid) mit Kalilauge entsteht, ist Ortho-Oxyzimmitsäure und besitzt die Strukturformel:



Cumarin (Cumarsäureanhydrid), $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$, findet sich in der Tonkabohne, im Waldmeister, im Steinklee und vielen Früchten. Die Strukturformel ist:

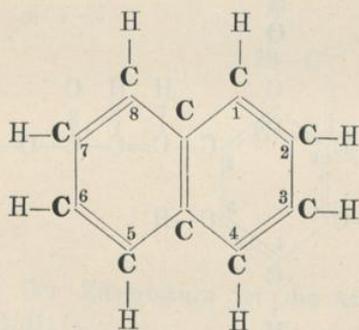




B. Benzolderivate mit mehreren Benzolkernen.

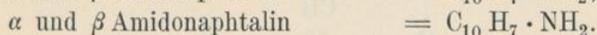
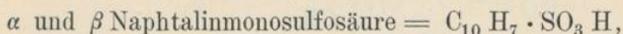
Die Verbindungen dieser Gruppe leiten sich von Naphthalin, $C_{10}H_8$ ab, einem Produkte der trockenen Destillation vieler organischer Körper.

In dem Naphthalin werden zwei Benzolkerne angenommen, die 2 Kohlenstoffatome gemeinsam besitzen.

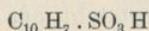
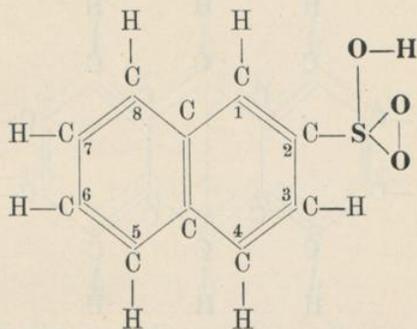


Im Naphthalin lassen sich wie im Benzol ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzen. Je nachdem eines der Wasserstoffatome des Naphthalins vertreten wird, erhält man α oder β Derivate. Wird der Wasserstoff bei den Kohlenstoffatomen 1, 4, 5 oder 8 vertreten, so bezeichnet man diese Verbindungen als α Derivate.

vate, findet die Vertretung bei den Kohlenstoffatomen 2, 3, 6 oder 7 statt, so entstehen β Derivate. So unterscheidet man

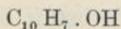
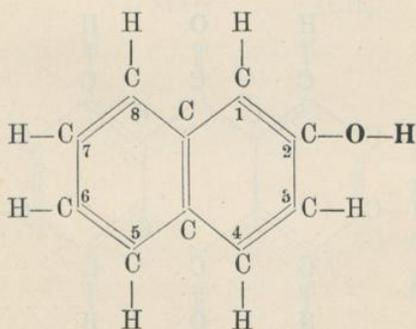


z. B.



β Naphtalinmonosulfosäure

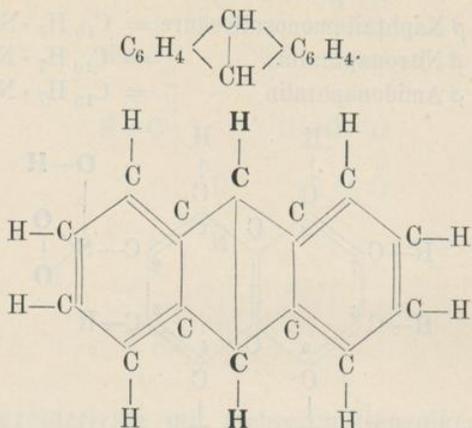
Wird in dem Naphtalin ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe OH vertreten, so entsteht ein Naphtol. Je nachdem die Vertretung bei den Kohlenstoffatomen 1, 4, 5 und 8 oder bei 2, 3, 6 und 7 stattfindet, unterscheidet man α und β Naphtol. Letztere Verbindung ist officinell.



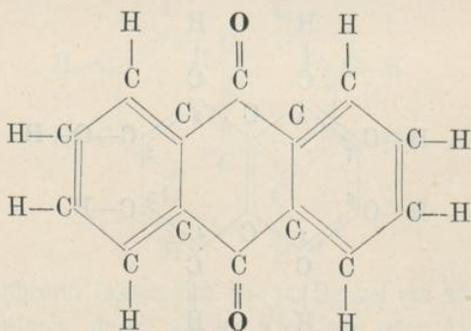
β Naphtol

Das Anthracen ist im schweren Steinkohlenteer enthalten. Es besitzt die Formel $C_{14}H_{10}$. In dieser Verbindung

werden 2 Benzolkerne durch die Gruppe $>CH - CH<$ zusammengehalten. Die Strukturformel ist:



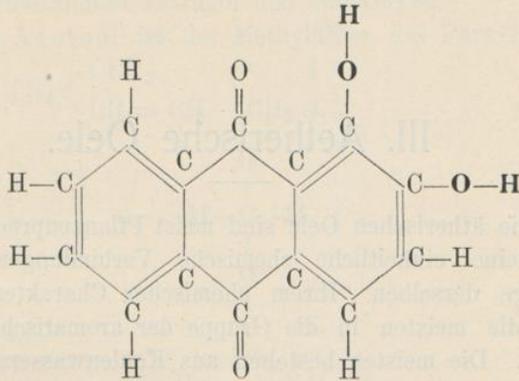
Durch Oxydation entsteht aus dem Anthracen Antrachinon (Diphenylenketon), $C_{14} H_8 O_2$, indem die beiden mittleren Wasserstoffatome durch 2 Sauerstoffatome ersetzt werden, und dadurch die gegenseitige Bindung der beiden mittleren Kohlenstoffatome aufgehoben wird. Die Strukturformel ist: $C_6 H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ | \\ CO \end{array} \right\rangle C_6 H_4.$



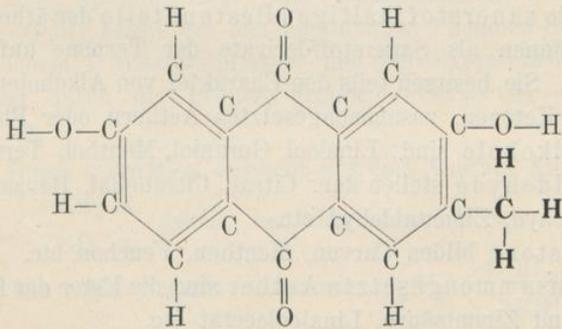
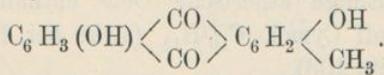
Das Alizarin, der Farbstoff der Krappwurzel wird aus dem Antrachinon künstlich dargestellt. Das Alizarin leitet sich vom Antrachinon ab, indem 2 Wasserstoffatome der einen $C_6 H_4$ gruppe durch 2 Hydroxylgruppen OH ersetzt werden.

Es kann daher als Orthodioxyantrachinon bezeichnet werden.

Die Strukturformel ist: $C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6 H_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$.



Wird ein Wasserstoffatom des Orthodioxyantrachinons (Alizarin) durch Methyl vertreten, so erhält man Methyl-dioxyantrachinon (Methylalizarin), d. i. Crysophansäure. Sie ist in der Rhabarberwurzel enthalten und wird durch Oxydation des Chrysoarabins, einen Bestandteil des Ararobapulvers, dargestellt. Die Strukturformel ist:



III. Aetherische Oele.

Die ätherischen Oele sind meist Pflanzenprodukte. Sie sind keine einheitliche chemische Verbindungen, sondern Gemenge derselben. Ihrem chemischen Charakter nach gehören die meisten in die Gruppe der aromatischen Verbindungen. Die meisten bestehen aus Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Die Kohlenwasserstoffe sind meist Terpene von der allgemeinen Formel $(C_5 H_8)^n$. Die eigentlichen Terpene besitzen die Formel $C_{10} H_{16}$, die Sesquiterpene $C_{15} H_{24}$. Die Terpene besitzen je nach ihrer Abstammung verschiedene Namen wie Limonen, Fenchon, Carven, Phellandren, Pinen, Terpen etc. Einige ätherische Oele enthalten auch den Kohlenwasserstoff Cymol, $C_{10} H_{14}$ (siehe bei den Homologen des Benzols Seite 103).

Die sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Oele können als Sauerstoffderivate der Terpene aufgefasst werden. Sie besitzen teils den Charakter von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, zusammengesetzten Aethern oder Phenolen.

Alkohole sind: Linalool, Geraniol, Menthol, Terpin etc.

Aldehyde stellen dar: Citral, Citranellal, Benzaldehyd, Anisaldehyd, Zimmtaldehyd etc.

Ketone bilden Carvon, Menthon, Fenchon etc.

Zusammengesetzte Aether sind die Ester der Benzoësäure und Zimmtsäure, Linaloolacetat etc.

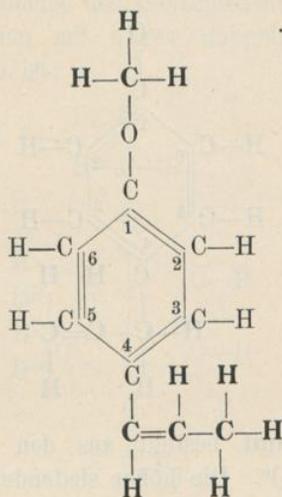
Phenole sind: Thymol, Carvocrol, Anethol, Estragol, Eugenol etc.

Schwefelhaltige Bestandteile finden sich im Senföl.

Offizinelle ätherische Oele.

Oleum Anisi enthält als Hauptbestandteil Anethol, als Nebenbestandteil Estragol und ein Terpen.

Das Anethol ist der Methyläther des Para-Propenylphenols C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \quad 1 \\ CH = CH - CH_3 \quad 4 \end{array} \right.$.

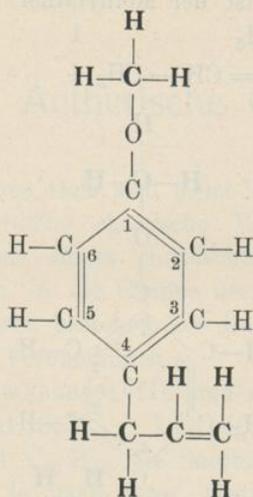
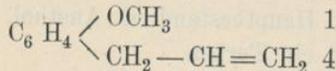


Das Anethol lässt sich auch ableiten von Anisol, $C_6H_5 \cdot OCH_3$ (siehe bei den einatomigen Phenolen Seite 116), in welchem 1 Wasserstoffatom am Benzolkern in der Parastellung durch die Propenylgruppe $-CH = CH - CH_3$ ersetzt ist.

Durch Oxydation entsteht aus dem Anethol Anisaldehyd C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \quad 1 \\ CHO \quad 4 \end{array} \right.$ (siehe bei den aromatischen Aldehyden Seite 134) und sodann Anissäure, C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \quad 1 \\ COOH \quad 4 \end{array} \right.$ (siehe bei den Paraoxybenzoësauren Seite 151).

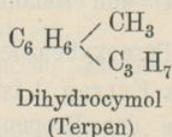
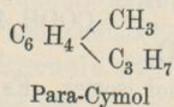
Das Estragol ist mit dem Anethol isomer. Es besitzt an Stelle der Propenylgruppe $CH = CH - CH_3$ die Allyl-

gruppe $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, und besitzt deshalb auch den Namen Paraallylphenolmethyläther. Die Strukturformel ist:



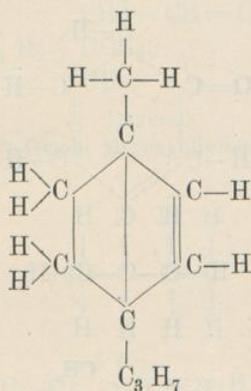
Oleum Calami besteht aus den Terpenen $\text{C}_{10} \text{H}_{16}$, $\text{C}_{15} \text{H}_{24}$ und $(\text{C}_5 \text{H}_8)^n$. Die höher siedenden Anteile enthalten ein Stearopten $\text{C}_{15} \text{H}_{26} \text{O}_2$.

Die Terpene, welche sich in fast allen ätherischen Oelen finden, führen verschiedene Namen je nach ihrem Ursprung (siehe oben). Sie bilden polymere Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $(\text{C}_5 \text{H}_8)^n$. Die Terpene von der Formel $\text{C}_{10} \text{H}_{16}$ stehen in naher Beziehung zum Para-Cymol $\text{C}_{10} \text{H}_{14}$ (siehe bei den Homologen des Benzols Seite 103) und unterscheiden sich von letzteren durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff. Sie lassen sich als Dihydrocymole auffassen.

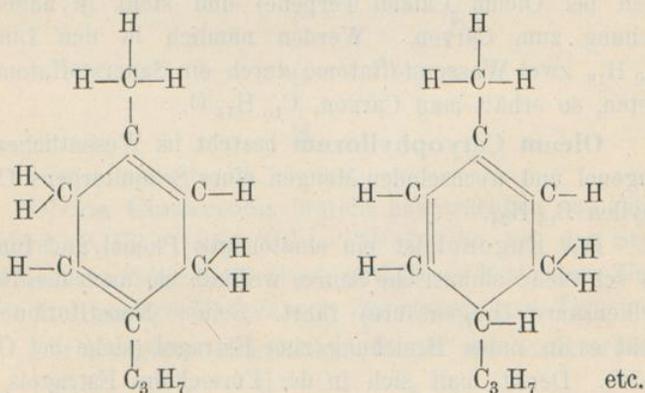


Für die Terpene lassen sich verschiedene Strukturformeln aufstellen. Während man bei einigen Terpenen wie Pinen, Fenchon nur eine doppelte Bindung von 2 Kohlenstoffatomen annimmt und ausserdem noch eine diagonale Parabindung, nimmt man bei anderen Terpenen wie bei Limonen zwei doppelte Bindungen von je 2 Kohlenstoffatomen an und je nach der Lage dieser zwei Doppelbindungen zu einander unterscheidet man verschiedene isomere Terpene.

Die Konstitution mit einer doppelten Bindung von 2 Kohlenstoffatomen ist:

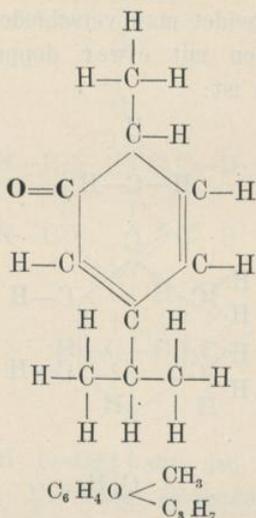


Konstitutionen für zwei doppelte Bindungen von je 2 Kohlenstoffatomen sind z. B.:



Oleum Carvi besteht aus Carvon (Carvol) $C_{10}H_{14}O$ und aus dem Kohlenwasserstoff Limonen (Carven) $C_{10}H_{16}$.

Das Carvon ist isomer mit Thymol (siehe bei den einatomigen Phenolen Seite 123). Während das Thymol aber den Charakter eines Phenols besitzt, hat Carvon den eines Ketons. Die Konstitution ist:

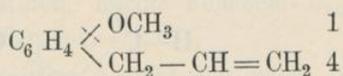


Das Limonen (Carven) ist ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (siehe oben bei Oleum Calami Terpene) und steht in naher Beziehung zum Carvon. Werden nämlich in den Limonen $C_{10}H_{16}$ zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom vertreten, so erhält man Carvon, $C_{10}H_{14}O$.

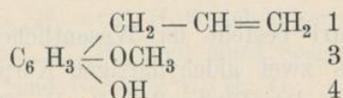
Oleum Caryophyllorum besteht im Wesentlichen aus Eugenol und wechselnden Mengen eines Sesquiterpens Caryophyllen $C_{15}H_{24}$.

Das Eugenol ist ein einatomiges Phenol und fungiert als schwache einbasische Säure, weshalb sie auch den Namen Nelkensäure (Eugensäure) führt. Seiner Konstitution nach steht es in naher Beziehung zum Estragol (siehe bei Oleum Anisi). Denkt man sich in der Formel des Estragols noch

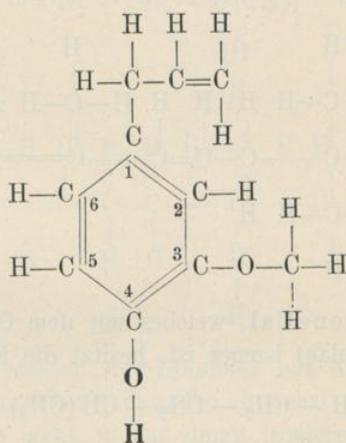
ein Wasserstoffatom am Benzolkern durch eine Hydroxylgruppe OH ersetzt, und die substituierenden Atomgruppen in anderer Stellung am Benzolkern, so erhält man die Strukturformel des Eugenols, nämlich:



Estragoll
(Paraallylphenolmethyläther)

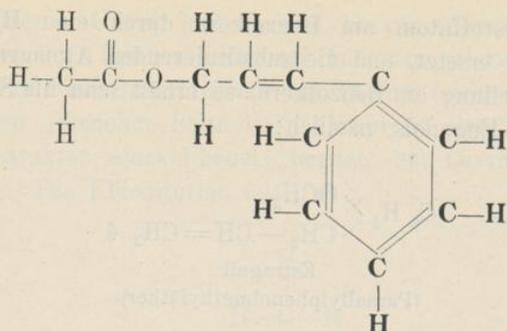


Eugenol
(p-Oxy-m Metoxyallylbenzol)



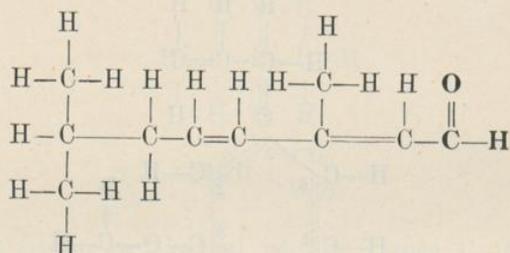
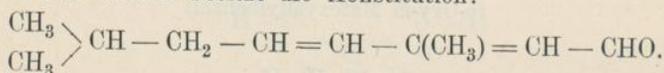
Oleum Cinnamomi besteht hauptsächlich aus Zimmtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ (siehe bei den Styrolverbindungen Seite 158). Auch enthält es Essigsäure-Zimmtäther und geringe Mengen von Zimmtsäure und Terpene.

Der Essigsäure-Zimmtäther besitzt die Strukturformel:
 $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$.

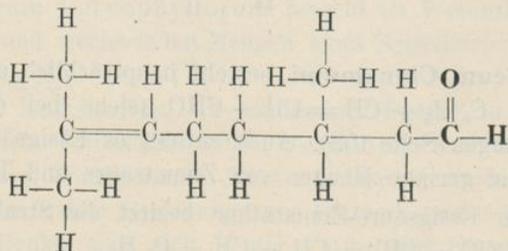
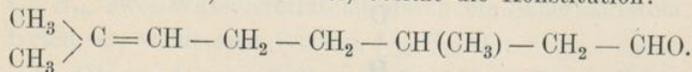


Oleum Citri besteht im Wesentlichen aus Limonen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ und aus zwei aldehydartigen Körpern, dem Citral $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ und aus dem Citronellal, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

Das Citral besitzt die Konstitution:



Das Citronellal, welches mit dem Geraniol (siehe bei Oleum Lavandulae) isomer ist, besitzt die Konstitution:

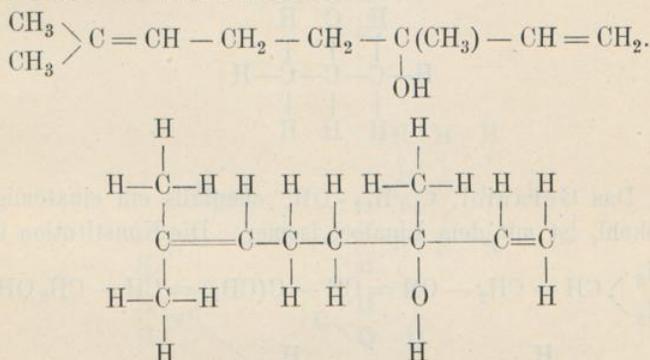


Oleum Foeniculi. Der Hauptbestandteil ist Anethol, $C_{10}H_{12}O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OCH_3 \\ CH = CH - CH_3 \end{array} \right.$ ¹ (Parapropenylphenylmethyläther), siehe bei Oleum Anisi. Ferner enthält es ein kampherartiges Keton, Rechts Fenchen, $C_{10}H_{16}O$ und eine geringe Menge Terpene, $C_{10}H_{16}$.

Oleum Juniperi besteht aus einem Gemisch von Terpenen wie Pinen, $C_{10}H_{16}$ und Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$.

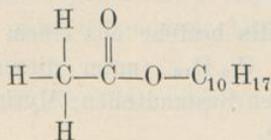
Oleum Lavandulae enthält Linalool, $C_{10}H_{18}O$ und Linaloolacetat, $C_{10}H_{17} \cdot OC_2H_3O$ neben geringer Menge eines Terpens (Limonen), $C_{10}H_{16}$ und eines Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$, Cineol $C_{10}H_{18}O$ und Geraniol $C_{10}H_{18}O$.

Das Linalool, $C_{10}H_{17} \cdot OH$ ist ein einatomiger Alkohol und besitzt die Strukturformel:

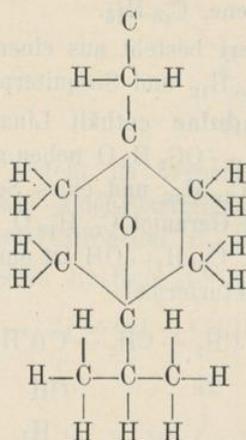
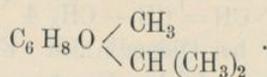


Bei der Oxydation des Linalools mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erleidet dasselbe zunächst eine molekulare Umwandlung und geht in das damit isomere Geraniol über und dieses wird dann zu Citral, $C_{10}H_{16}O$ oxydiert.

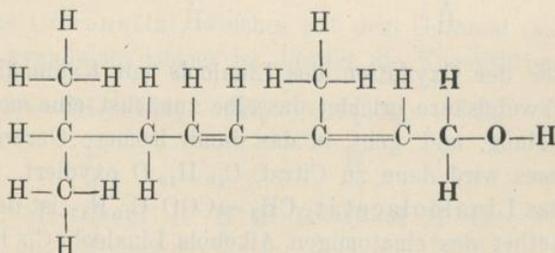
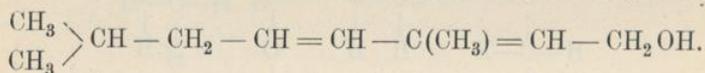
Das Linaloolacetat, $CH_3 - COO \cdot C_{10}H_{17}$ ist der Essigsäure-Aether des einatomigen Alkohols Linalool, $C_{10}H_{17} \cdot OH$.



Das Cineol, $C_{10}H_{18}O$, welches mit dem Linalool und Geraniol isomer ist, besitzt die Strukturformel:



Das Geraniol, $C_{10}H_{17} \cdot OH$, ebenfalls ein einatomiger Alkohol, ist mit dem Linalool isomer. Die Konstitution ist:

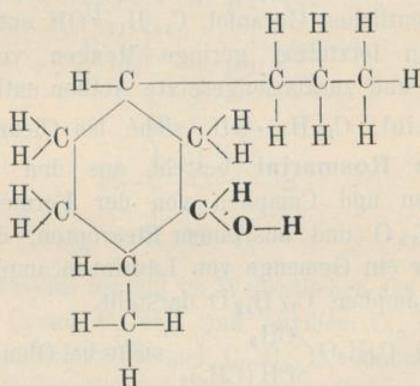
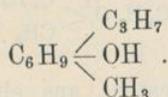


Oleum Macidis besteht aus einem Gemenge von Terpenen der Formel $C_{10}H_{16}$ (unter diesen Macen) und aus den sauerstoffhaltigen Bestandteilen: Myristicol $C_{10}H_{16}O$ und Myristicin $C_{12}H_{14}O_8$.

Oleum Menthae piperitae enthält einen flüssig bleibenden Anteil, welcher aus verschiedenen Terpenen der Formel $C_{10}H_{16}$ (Pinen, Phellandren, Limonen), und Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$, aus Cineol $C_{10}H_{18}O$ und aus Menthon $C_{10}H_{18}O$ besteht. Ferner enthält es krystallisierbaren Mentencampher (Menthol), $C_{10}H_{19}\cdot OH$. Im flüssigen Anteil sind auch noch Mentholäther der Essigsäure, $C_{10}H_{19}\cdot OC_2H_3O$ und der Isovaleriansäure, $C_{10}H_{19}\cdot OC_5H_{11}O$ enthalten.

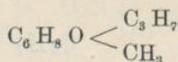
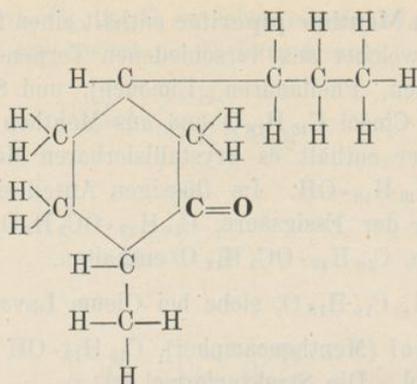
Cineol, $C_{10}H_{18}O$, siehe bei Oleum Lavandulae.

Menthol (Menthencampher), $C_{10}H_{19}\cdot OH$ ist ein sekundärer Alkohol. Die Strukturformel ist:



Wird Menthol einer gemässigten Oxydation unterworfen, so erhält man das dem sekundären Alkohol entsprechende Keton:

Menthon, $C_{10}H_{18}O$, indem die Atomgruppe $CHOH$ in CO übergeht.



Oleum Rosae besteht aus einem festen, sauerstofffreien Bestandteil, dem Rosenstearopten, der keinen einheitlichen Körper darstellt und aus einem flüssigen Bestandteil, der im Wesentlichen Geraniol, $C_{10}H_{17} \cdot OH$ enthält. Ausserdem sind in letzterem geringe Mengen von Citronellal, $C_{10}H_{19} \cdot OH$ und zusammengesetzte Aether enthalten.

Geraniol, $C_{10}H_{17} \cdot OH$, siehe bei *Oleum Lavandulae*.

Oleum Rosmarini besteht aus den Kohlenwasserstoffen Pinen und Camphen von der Formel $C_{10}H_{16}$, aus Cineol $C_{10}H_{18}O$ und aus einem Stearopten, dem Rosmarincampher, der ein Gemenge von Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O$ und Borneocampher, $C_{10}H_{18}O$ darstellt.

Cineol, $C_{10}H_{18}O \begin{cases} CH_3 \\ CH(CH_3)_2 \end{cases}$, siehe bei *Oleum Lavandulae*.

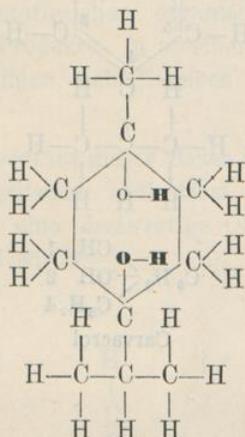
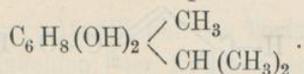
Oleum Santali besteht der Hauptsache nach aus Santalol $C_{15}H_{26}O$, einem Sesquiterpenalkohol und aus dem Sesquiterpen Santalen $C_{15}H_{24}$. Auch enthält es Santalal $C_{15}H_{24}O$, das als das Aldehyd obigen Sesquiterpenalkohols betrachtet werden kann.

Oleum Sinapis ist Isothiocyanallyl, $C_3H_5 - CNS$ (siehe bei den Schwefelverbindungen des Cyans Seite 84).

Oleum Terebinthinae besteht fast ganz aus dem Kohlenwasserstoff Pinen, $C_{10}H_{16}$. Strukturformel für Pinen siehe bei Oleum Calami Seite 169. Mit Wasser verbindet sich das Terpentinöl zu

Terpinhydrat, $C_{10}H_{16} + 3H_2O$ oder $C_{10}H_{18}(OH) + H_2O$. Letztere Formel drückt eine Verbindung von 1 Molekül Wasser mit 1 Molekül Terpin aus. Das Terpin steht in naher Beziehung zum Cineol, $C_{10}H_{18}O$ (siehe bei Oleum Lavandulae).

Die Strukturformel des Terpins ist:

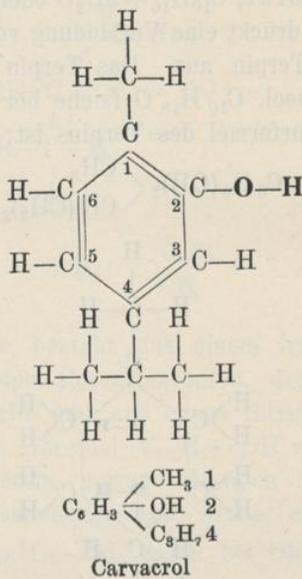


Oleum Thymi besteht im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen Cymol, $C_{10}H_{14}$ und Thymenten, $C_{10}H_{16}$ und aus dem einatomigen Phenol Thymol, $C_{10}H_{14}O$. Manche Thymianöle enthalten neben Thymol auch etwas Carvacrol, das mit dem Thymol isomer ist.

Das Cymol, $C_{10}H_{14}$, siehe bei den Homologen des Benzols Seite 103.

Das Thymol, $C_{10}H_{14}O = C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ OH & 3 \\ C_3H_7 & 4 \end{cases}$, siehe bei den einatomigen Phenolen Seite 123.

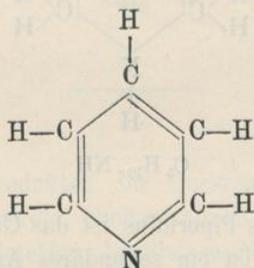
Das Carvacrol, $C_{10}H_{14}O = C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{C}_3H_7 \end{matrix}$, ist mit dem Carvon (siehe bei Oleum Carvi) und Thymol isomer.



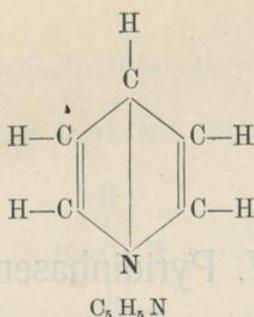
IV. Pyridinbasen.

Bei der trockenen Destillation des Torfs, des bituminösen Schiefers, der Steinkohlen, der Knochen sowie vieler stickstoffhaltigen, kohlenstoffreichen organischen Verbindungen entstehen teerartige Produkte, in welchen Pyridinbasen enthalten sind. Auch bilden sich dieselben bei der Zersetzung einiger Alkaloide.

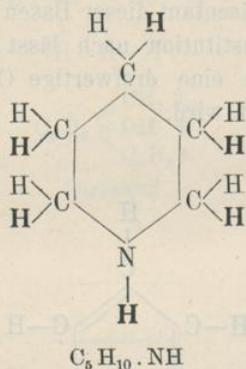
Den Hauptrepräsentant dieser Basen bildet das Pyridin, C_5H_5N . Seiner Konstitution nach lässt es sich von Benzol ableiten, in welchem eine dreiwertige CH Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt wird.



Man kann auch annehmen, dass das Stickstoffatom mit dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom verkettet ist, und man erhält dann für das Pyridin folgende Konstitution:

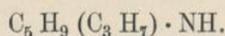


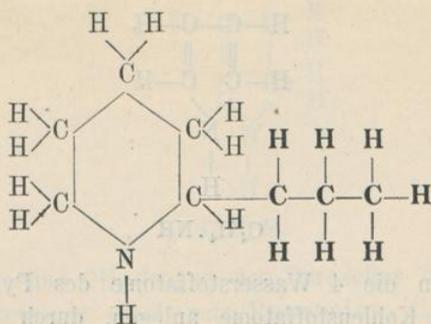
Durch Reduktion des Pyridins entsteht Piperidin, $C_5 H_{10} \cdot NH$, indem die doppelten Bindungen des Pyridins in einfache verwandelt werden, und 6 Atome Wasserstoff sich anlagern. Es führt deshalb auch den Namen Hexahydro-pyridin. Das Piperidin ist ein Spaltungsprodukt des im Pfeffer vorkommenden Piperins.



Ein Derivat des Piperidins ist das Coniin, das Alkaloid des Schierlings. Es ist ein sekundäres Amin und besitzt die Formel: $C_8 H_{16} \cdot NH$. Es kann als Piperidin aufgefasst werden, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Alkoholradikal Propyl $-CH_2 - CH_2 - CH_3$ ersetzt ist. Es besitzt daher auch den Namen Propylpiperidin.

Die Konstitution ist demnach:





Die Homologen des Pyridins lassen sich betrachten als Pyridin, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzt sind.

Hierher gehören:

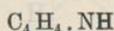
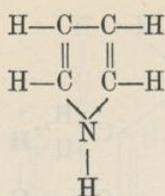
Picoline $C_6 H_4 (CH_3) N$ = Methylpyridine,

Lutidine $C_6 H_3 N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ = Dimethylpyridine,

Collidine $C_6 H_2 N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ = Trimethylpyridine etc.

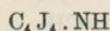
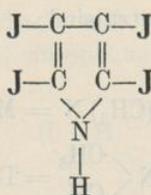
Unter den Produkten der trockenen Destillation tierischer Abfälle (im Tieröle, Oleum animale foetidum) findet sich neben Kohlenwasserstoffen, Aminbasen, Nitrile der Fettsäuren, Chinolin- und Pyridinbasen ein basischer Körper, das Pyrrol, $C_4 H_4 \cdot NH$, sowie Methylpyrrol, $C_4 H_3 (CH_3) \cdot NH$ und Dimethylpyrrol, $C_4 H_2 (NH_3)_2 \cdot NH$.

Das Pyrrol ist ein sekundäres Amin, dessen Konstitution sich von einem aus 4 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffring ableitet.

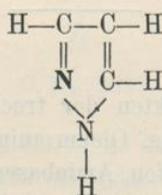


Werden die 4 Wasserstoffatome des Pyrrols, welche sich an die Kohlenstoffatome anlegen, durch 4 Atome Jod ersetzt, so erhält man

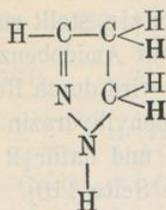
Tetrajodpyrrol, welches unter dem Namen Jodolum arzneiliche Verwendung findet.



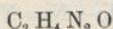
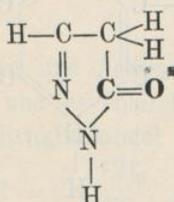
Ein Derivat des Pyrrols ist das Pyrazol, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, welches zu betrachten ist als Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_4 \cdot \text{NH}$, in welchem eine CH gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist.



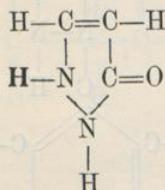
Bei Reduktion des Pyrazols werden 2 Atome Wasserstoff aufgenommen, wodurch die doppelte Bindung der beiden seitlichen Kohlenstoffatome in eine einfache verwandelt wird; es entsteht Pyrazolin, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2$.



Wird eine CH_2 gruppe des Pyrazolins durch eine CO -gruppe ersetzt, so erhält man Pyrazolon, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$.



Durch Umlagerung der Atome des Pyrazolons entsteht Isopyrazolon:

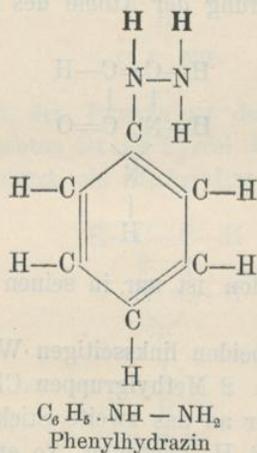
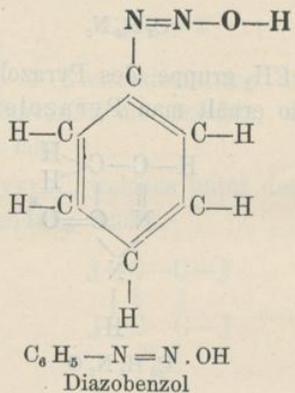


Das Isopyrazolon ist nur in seinen Alkyl- und Phenyl-derivaten bekannt.

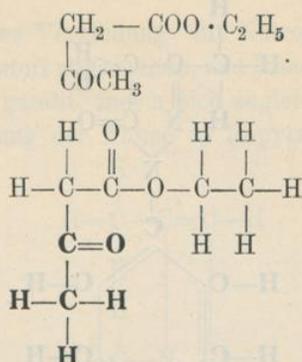
Werden die beiden linksseitigen Wasserstoffatome des Isopyrazolons durch 2 Methylgruppen CH_3 ersetzt und der Wasserstoff, welcher an das zweite Stickstoffatom gebunden ist, durch Phenyl C_6H_5 vertreten, so erhält man Dimethylphenyl-Isopyrazolon, d. i. **Antipyrin**. Strukturformel siehe weiter unten.

Darstellung des Antipyrins. Dieselbe geschieht mittels Phenylhydrazin und Acetessigäther.

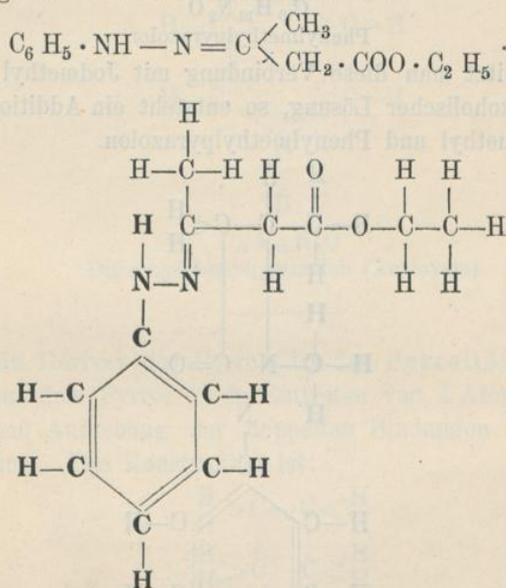
Das Phenylhydrazin stellt man dar durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzol (Anilin). Es entsteht Diazobenzol und dieses wird durch Reduktion mit Wasserstoff in statu nascendi in Phenylhydrazin übergeführt, indem das Sauerstoffatom austritt, und dafür 2 Atome Wasserstoff eintreten (siehe Hydrazine Seite 110).



Der Acetessigäther leitet sich ab von Essigsäure-Aethyläther, $\text{CH}_3-\text{COO}.\text{C}_2\text{H}_5$, in welchem 1 Atom Wasserstoff der CH_3 gruppe durch den Essigsäurerest CH_3CO ersetzt ist. Er besitzt die Strukturformel:

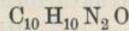
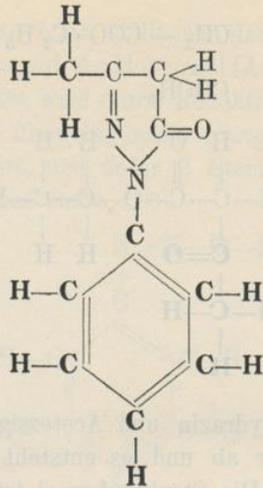


Wird Phenylhydrazin und Acetessigäther vermischt, so spaltet sich Wasser ab und es entsteht Phenylhydrazinacetessigäther. Die Strukturformel ist:



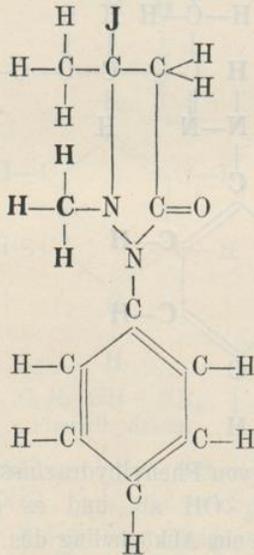
Beim Erhitzen von Phenylhydrazinacetessigäther spaltet sich Aethylalkohol, $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{OH}$ ab, und es entsteht durch Umlagerung der Atome ein Abkömmling des Pyrazolons, nämlich Phenylmethylpyrazolon.

IV. Pyridinbasen.



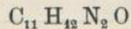
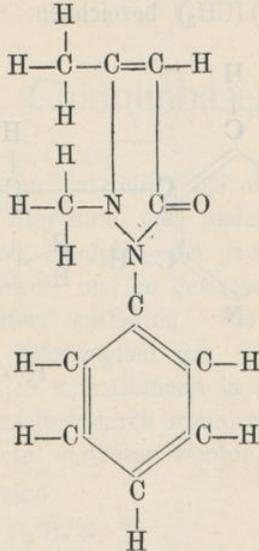
Phenylmethylpyrazolon

Erhitzt man diese Verbindung mit Jodmethyl CH_3J in methylalkoholischer Lösung, so entsteht ein Additionsprodukt von Jodmethyl und Phenylmethylpyrazolon.



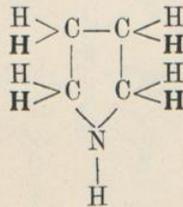
Additionsprodukt von Jodmethyl mit Phenylmethylpyrazolon

Wird diese Verbindung mit Natronlauge behandelt, so wird Jodwasserstoff abgespalten, und Dimethylphenylpyrazolon, d. i. Antipyrin gefällt, indem sich zugleich der Pyrazolonkern durch Umlagerung der Atome in Isopyrazolon verwandelt.



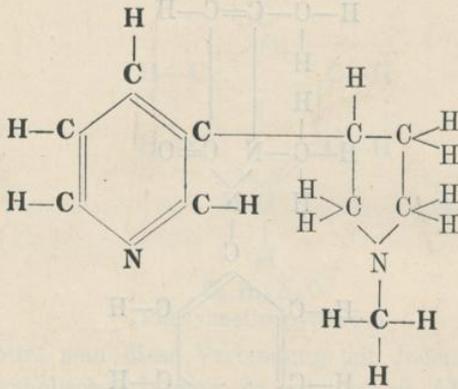
Dimethylphenylpyrazolon (Antipyrin)

Ein Derivat des Pyrrols ist das Pyrrolidin. Es entsteht aus dem Pyrrol durch Eintreten von 4 Atomen Wasserstoff und Aufhebung der doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome. Die Konstitution ist:



$\text{C}_4 \text{H}_9 \cdot \text{NH}$
Pyrrolidin

Das Nicotin, das Alkaloid der Tabakpflanze, lässt sich von Pyrrolidin ableiten, indem der Pyridinrest C_5H_4N und eine Methylgruppe CH_3 in die Verbindung Pyrrolidin eintreten. Das Nicotin lässt sich als Pyridyl-Methyl-Pyrrolidin $C_4H_6 \cdot NH(C_5H_4N)(CH_3)$ bezeichnen.



Thiethylpyrrolidin (Anilysin)

Ein Derivat des Pyridins ist das Pyrrolidin. Es entsteht aus dem Pyridin durch Einwirkung von 4 Atomen Wasserstoff und Abspaltung der folgenden Bindungen der Kohlenstoffatome. Die Konstitution ist:



C_4H_8N

V. Chinolinbasen.

Die Chinolinbasen entstehen bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und anderen Alkaloiden mit Kalihydrat. Sie sind Produkte der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Körper, und in geringer Menge im Tieröle und im Steinkohlenteer enthalten. Sie bilden eine Reihe von Basen, deren Anfangsglied das Chinolin ist. Die Homologen leiten sich vom Chinolin in der Weise ab, dass Wasserstoffatome desselben durch organische Reste wie Methyl CH_3 , Aethyl C_2H_5 etc. vertreten werden.

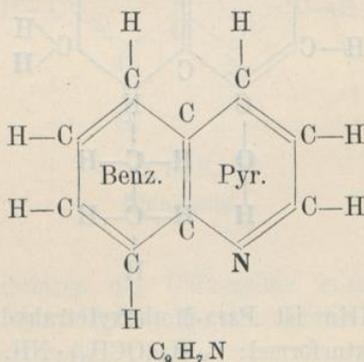
Chinolinbasen sind:

Chinolin: $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$,

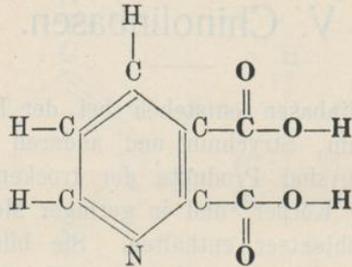
Lepidine: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} = \text{C}_9\text{H}_6\text{N} - \text{CH}_3$,

Cryptidine: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N} = \text{C}_9\text{H}_6\text{N} - \text{C}_2\text{H}_5$ etc.

Das Chinolin lässt sich als Naphtalin auffassen, in welchem eine dreiwertige CH gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist.

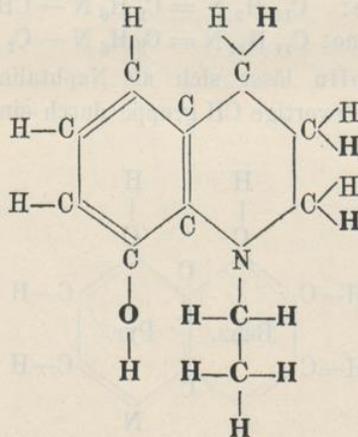
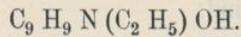


Das Chinolin besteht aus einem Benzolkern und Pyridinkern (siehe oben). Bei der Oxydation des Chinolins mit Kaliumpermanganat wird der Benzolkern gesprengt, und die nun vorhandenen Seitenketten werden in 2 Carboxylgruppen COOH verwandelt. Es bildet sich Pyridindicarbonsäure: $C_5H_3N(COOH)_2$.



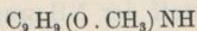
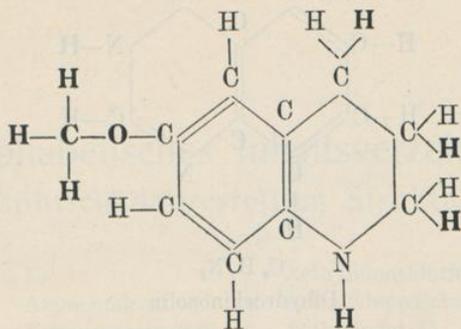
Abkömmlinge des Chinolins sind das Kairin und Thallin.

Das Kairin ist Oxychinolinäthylhydrür (Aethyl-Oxytetrahydrochinolin) $C_{11}H_{15}NO$. Die Strukturformel ist:

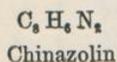
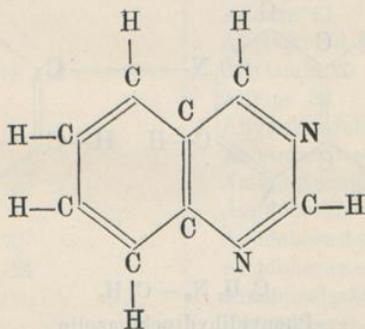


Das Thallin ist Para-Methoxytetrahydrochinolin und besitzt die Strukturformel: $C_9H_9(OCH_3) \cdot NH$.

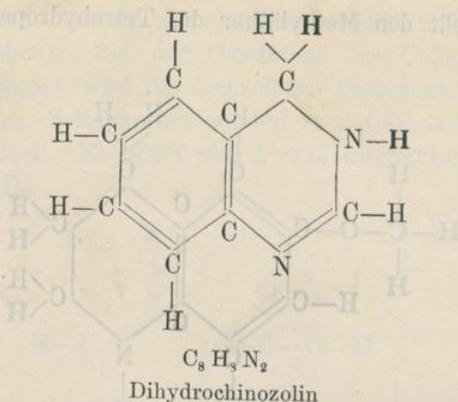
Es stellt den Methyläther des Tetrahydroparaoxychinolins dar.



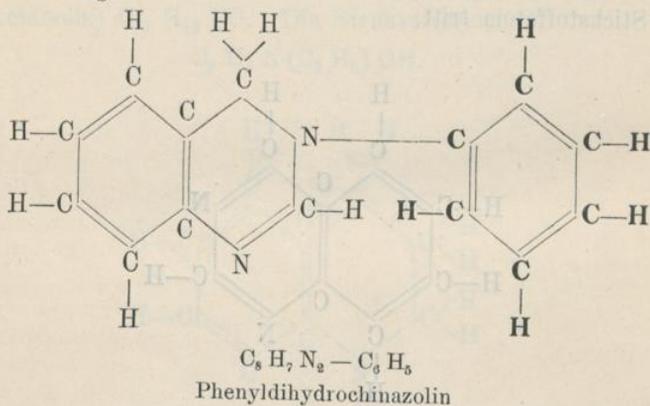
Von dem Chinolin leiten sich ab die Chinazoline, tertiäre Basen, $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$, indem an Stelle einer CH gruppe ein Stickstoffatom tritt.



Durch Reduktion der Chinazoline entstehen die Dihydrochinazoline, indem in die Verbindung 2 Atome Wasserstoff eintreten.



Wird der Wasserstoff der NH gruppe des Dihydrochinazolins durch eine Phenylgruppe C_6H_5 vertreten, so entsteht Phenyl-dihydrochinazolin, $C_{14}H_{12}N_2$. Das salzsaure Salz dieser Base findet unter dem Namen Orexinum arzneiliche Verwendung.



Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der graphisch dargestellten Strukturformeln.

- Acetaldehyd 40
 " -Ammoniak 41
 " -Cyanwasserstoff 42
Acetaldehydschwefligsaures
 Natrium 41
Acetamid 68
Acetanilid 107
Acetessigäther 73
Acetonitril 81
Acetonum 46
Acetophenetidin 119
Acetylchlorid 67
Acetylen 22
Acetyl-Salicylsäure 149
Aconitsäure 65
Acrolein 76
Acrylsäure 77
Aepfelsäure 61
Aethan 18
Aether aceticus 72
Aether bromatus 24
Aethyläther 39
Aethylalkohol 25
Aethylbenzol 101
Aethylbromid 24
Aethylen 21
Aethylenbernsteinsäure 53
Aethylenchlorid 24
Aethylen glycol 34
Aethylenmilchsäure 58
Aethylidenbernsteinsäure 54
Aethylidenchlorid 24
Aethylidenmilchsäure 59
Aethyljodid 24
Aethylmercaptan 35
Aethylschwefelsäure 71
Aethylschweflige Säure 36
Aethylsulfonsäure 36
Aethylurethan 88
Aerolum 157
Alizarin 165
Allophansäure 89
Alloxan 91
Allylalkohol 75
Allylamin 85
Allylen 22
Allylschwefelharnstoff 85
Ameisensäure 49
Amido-Acetophenetidin 120
Amidobenzol 107
Amidobernsteinsäure 54
Amidobernsteinsäureamid 55
Amidoessigsäure 51
Amidoisocraponsäure 50
Amidopropionsäure 154
Amylalkohol, normal 26
 " tertiär 29
Amylen, normal 21
Amylenum hydratum 32
Amylium nitrosum 72
Anethol 167
Anhydrosulfaminbenzoesäure 138

- Anilin 107
 Anisalkohol 132
 Anisaldehyd 135
 Anisol 116
 Anissäure 151
 Anthracen 164
 Anthrachinon 164
 Antifebrin 107
 Antimonyl-Kaliumtartrat 63
 Antipyrin 187
 Aristol 124
 Asparagin 55
 Asparaginsäure 54
 Aspirin 149
 Atropasäure 161
 Azobenzol 111
 Azooxybenzol 112
- Benzaldehyd 133
 Benzaldehyd-Cyanwasserstoff 133
 Benzochinon 129
 Benzoësäure 137
 Benzoësäuresulfimid 140
 Benzol 97
 Benzoldisulfonsäure 113
 Benzolsulfon 114
 Benzophenol 115
 Benzosulfosäure 113
 Benzotrichlorid 105
 Benzoylglycocol 52
 Benzylalkohol 131
 Benzylchlorid 104
 Berlinerblau 82
 Bernsteinsäureanhydrid 70
 Betol 150
 Bismutum subgallicum 156
 " subsalicyclicum 146
 Biuret 89
 Brenzcatechin 125
 Brenzweinsäure 55
 Bromalum 45
 Bromoform 23
- Buttersäure-Aethyläther 73
 Buttersäure, normale 49
 Butylalkohol 25
 Butylalkohol, sekundärer 28
 " tertiärer 29
 Butylchloral 46
 Butylharnstoff 86
 Butylsenföl 86
- Carbamid 88
 Carbaminsäure 88
 Carbaminsaures Ammonium 88
 Carbonate 87
 Carvacrol 124
 Carvon 170
 Chinazolin 191
 Chinolin 189
 Chloräthyl 23
 Chloral 43
 Chloraläthylalkoholat 44
 Chloralhydrat 43
 Chloralum formamidatum 45
 Chlorbenzol 104
 Chloroform 23
 Cholin 79
 Chrysophansäure 165
 Cineol 174
 Cinnamon 160
 Cinnamol 158
 Cinnamylalkohol 158
 Citraconsäure 66
 Citraconsäureanhydrid 66
 Citral 172
 Citronellal 172
 Citronensäure 64
 Coffein 93
 Coniin 180
 Cresolum crudum 122
 Crotonylen 22
 Cumarin 161
 Cumarsäure 161
 Cumarsäureanhydrid 161
 Cumol 102

- Cyan 80
 Cyanate 83
 Cyanide 80
 Cyansäure 83
 Cyanwasserstoff 80
 Cymol 103

 Dermatolum 156
 Diacetamid 69
 Diäthylendiamin 79
 Diäthylsulfon 39
 Diäthylsulfonäthylmethyl-
 methan 38
 Diäthylsulfondiäthylmethan 38
 Diäthylsulfondimethylmethan 37
 Diazoamidobenzol 110
 Diazobenzolniträt 109
 Dichlorbenzol 104
 Dichlormethan 23
 Dihydrochinazolin 192
 Dijodparaphenolsulfosäure 121
 Dimethylamin 78
 Dimethylhydrazin 80
 Dimethylketon 46
 Dimethylphenylpyrazolon 187
 Dimethylxanthin 92
 Dimilchsäure 59
 Dioxybenzaldehyd 136
 Dioxybenzoësäure 155
 Diphenylenketon 164
 Dithymoldijodid 124

 Essigsäure 49
 Essigsäure-Aethyläther 72
 Essigsäureanhydrid 70
 Essigsäure-Isoamyläther 73
 Essigsäure-Zimmtäther 171
 Estragol 168
 Eugenol 171

 Fehlingsche Flüssigkeit 63
 Ferricyaneisen 83
 Ferricyankalium 82

 Ferriferrocyanid 82
 Ferrocyankalium 82
 Fluorescëin 143
 Formaldehyd 40
 Formamid 45
 Fruchtzucker 94
 Fumarsäure 61

 Gährungsamylalkohol 32
 Gallactaphenon 130
 Gallussäure 156
 Geraniol 174
 Glycerin 34
 Glycocoll 51
 Glycolsäure 56
 Guajacol 126
 Guajacolum carbonicum 127
 Guanidin 89

 Harnsäure 91
 Harnstoff 88
 Hexachloräthan 24
 Hexahydrobenzol 19
 Hexamethylentetramin 43
 Hexanaphten 20
 Hippursäure 140
 Hydrargyrum salicylicum 147
 Hydrazobenzol 112
 Hydrochinon 126
 Hypnon 47

 Isoamylalkohol, primär 26
 " tertiär 32
 Isobuttersäure 49
 Isobutylalkohol, primär 26
 " tertiär 31
 Isocyansäure 83
 Isopropylbenzol 102
 Isopyrazolon 183
 Isothiocyanallyl 84
 Isothiocyansäure 84
 Isothiocyansäure-Butyläther 86
 Isovaleriansäure 50
 Itaconsäure 65

- Jodallyl 76
 Jodeosin 144
 Jodoform 23
 Jodolum 182
 Jod-Wismutgallat 157

 Kairin 190
 Kalium-Natriumtartrat 63
 Kampher 144
 Kamphersäure 144
 Kohlenoxychlorid 87
 Kohlensäure 87
 Kreatin 90
 Kreatinin 90
 Kreosol 127
 Kresole 122
 Kresotinsäure 152
 Kupfer-Natriumtartrat, über-
 basisch 63

 Leucin 50
 Linalool 173
 Linaloolacetat 173
 Losophan 122

 Mandelsäure 153
 Menthol 175
 Menthon 176
 Mercaptol 37
 Metamido-Paraoxybenzoësäure-
 Methyläther 151
 Metaxylol 100
 Methacetin 119
 Methan 18
 Methyl-Aethylbenzol 102
 Methyl-Aethylketon 46
 Methylalkohol 25
 Methylamidoessigsäure 52
 Methylamin 78
 Methylbenzoësäure 138
 Methylbenzol 100
 Methylbernsteinsäure 55
 Methylchlorid 23

 Methylcyanür 81
 Methylendioxyantrachinon 165
 Methylglycocoll 52
 Methylisocyanür 81
 Methylisopropylphenol 123
 Methyl-Paraoxybenzaldehyd 135
 Methyl-Paraoxybenzoësäure 151
 Methyl-Paraoxybenzyl-
 alkohol 132
 Methyl-Phenyläther 116
 Methyl-Phenyl-Keton 47
 Methylprotocatechualdehyd 136
 Methylprotocatechusäure 155
 Methylsulfonalum 38
 Milchsäure 58
 Milchsäureanhydrid 60
 Milchzucker 96
 Monobrommethan 24
 Monochloräthan 23
 Monochloressigsäure 51

 Naphtalin 162
 Naphtalinsulfosäure 163
 β Naphtol 163
 Nicotin 188
 Nitrobenzol 105
 Nitroglycerin 72

 Oelsäure 77
 Orexinum 192
 Orthoform 150
 Orthoform-Neu 151
 Orthodinitrobenzol 105
 Orthomonochlortoluol 104
 Orthonitrotoluol 106
 Orthosulfaminbenzoësäure-
 anhydrid 140
 Orthotoluidin 108
 Orthoxybenzaldehyd 134
 Orthoxybenzylalkohol 132
 Orthoxylol 100
 Oxalate 53
 Oxalsäure 53

Oxybenzoësäure 146
Oxychinolinäthylhydrür 190
Oxytoluylsäuren 152

Parabansäure 92
Paraldehyd 42
Paraallylphenolmethyläther 168
Paramido-Metoxybenzoësäure-
Methyläther 150
Paramidophenoläthyläther 118
Paramidophenetol 119
Para-Methyl-Isopropylbenzol 103
Para-Metoxytetrahydro-
chinolin 190
Paranitrophenol 118
Paranitrophenoläthyläther 118
Paraoxyphenylamidopropion-
säure 153
Para-Phenetidin 118
Parapropenylphenolmethyl-
äther 167
Paraxylol 101
Phenacetin 119
Phenocoll 120
Phenolphthaleïn 142
Phenolsulfosäure 121
Phenylacroleïn 158
Phenylacrylsäure 159
Phenyläthylen 158
Phenylallylalkohol 158
Phenyldihydrochinazolin 192
Phenylelessigsäure 137
Phenylglycolsäure 153
Phenylhydrazin 184
Phenylhydrazinacetessig-
äther 185
Phenylmethylpyrazolon 186
Phenylum salicylicum 147
Phloroglucin 131
Phosgenas 87
Phtalsäure 141
Phtalsäureanhydrid 141
Picrinsäure 117

Piperacin 79
Piperidin 180
Propan 19
Propionsäure 49
Propylalkohol 25
" sekundär 27
Propylbenzol 102
Propylcarbonsäuren 49
Propylen 21
Propylenglycol 34
Propyl-Piperidin 181
Protocatechualdehyd 135
Protocatechusäure 155
Pyrazol 182
Pyrazolin 183
Pyrazolon 183
Pyridin 179
Pyridindicarbonsäure 190
Pyrogallussäure 130
Pyrrol 182
Pyrrolidin 187

Resorcin 125
Resorcinnatrium 128
Resorcinphthaleïn 143
Rhodankalium 84
Rohrzucker 95

Saccharin 140
Salicylige Säure 134
Salicylsäure 146
Salicylsäure-Amidophenol-
ester 148
Salicylsäure-Methyläther 147
Salicylsäure- β -Naphtyläther 150
Saligenin 131
Salolum 147
Salophen 149
Salpetersaurer Glycerinäther 72
Salpetrigsäure-Aethyläther 71
Salpetrigsäure-Amyläther 71
Sarcosin 52
Senföle 84

- Sozodolsäure 121
 Spiritus Aetheris nitrosi 71
 Styracin 160
 Styrol 158
 Styrylalkohol 158
 Succinamid 69
 Succinimid 69
 Succinylchlorid 68
 SulfaminbenzoësäuresKalium140
 Sulfonalum 37

 Terpene 169
 Terpinhydrat 177
 Tetrajodfluoresceïn 144
 Tetrajodpyrrol 182
 Tetronalum 38
 Thallin 191
 Theobromin 92
 Thioäthyläther 39
 Thiocycansäure 84
 Thiosinamin 85
 Thymol 123
 Toluol 100
 Toluolphenol 115
 Toluolsulfamid 139
 Toluolsulfochlorid 139
 Toluolsulfosäure 139
 Toluylsäure 138
 Traubenzucker 94
 Triacetamid 69
 Tribromacetaldehyd 45
 Tribrommethan 23
 Tricarballylsäure 64
 Trichloracetaldehyd 43

 Trichlorbutylaldehyd 46
 Trichloressigsäure 51
 Trichlormethan 23
 Trijodmethan 23
 Trijodmetakresol 122
 Trimethyläthylen 21
 Trimethylamin 78
 Trimethylbenzol 101
 Trimethyl-Oxyäthyl-Ammoniumhydroxyd 79
 Trimethylxanthin 93
 Trinitrophenol 117
 Trionalum 38
 Trioxyacetophenon 130
 Trioxybenzoësäure 156
 Tripalmitin 74
 Turnbulls Blau 83
 Tyrosin 153

 Urotropin 43

 Valeriansäure, normale 50
 Vanillin 136
 Vanillinsäure 155

 Weinsäure 62

 Xanthin 92

 Zimmtaldehyd 158
 Zimmtalkohol 158
 Zimmtsäure 159
 Zimmtsäure-Benzyläther 160
 Zimmtsäure-Zimmtäther 160

