

Dritte Abteilung.

Organische Chemie oder Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Konstitution der Kohlenstoffverbindungen.

Die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen ist bei weitem größer, als die der Verbindungen aller anderen Elemente zusammen, und fortwährend werden neue organische Verbindungen künstlich erzeugt.

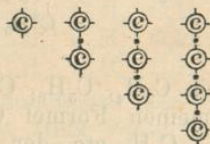
Dabei ist die Anzahl der Atome, welche ein Molekül einer organischen Verbindung bilden, im Gegensatz zu den anorganischen Verbindungen, häufig eine sehr große, so sind z. B. im Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 45 Atome, im Stearin, $C_{3}H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$, sogar 173 Atome enthalten.

Diese Mannigfaltigkeit und Kompliziertheit organischer Verbindungen erklärt sich dadurch, daß die C-Atome die Fähigkeit, sich miteinander mittelst eines Teiles ihrer Verbindungseinheiten zu vereinigen, in einem viel höheren Grade besitzen, als die Atome irgend eines anderen Elementes, und daß diese Bindung in sehr verschiedener Weise erfolgen kann. (S. 278 u. S. 281).

Der Kohlenstoff ist ein vierwertiges Element und tritt in seinen einfachsten Verbindungen mit allen vier Verbindungseinheiten auf, z. B. in CH_4 , CO_2 , CS_2 ; diese vier Verbindungseinheiten (Affinitäten, Valenzen) des Kohlenstoffs verhalten sich vollkommen gleichartig.

Verbinden sich vierwertige Kohlenstoffatome

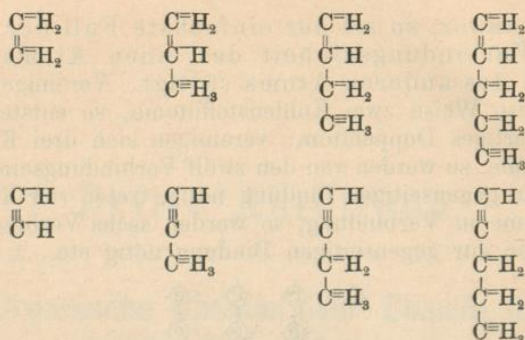
miteinander, so ist der einfachste Fall der, daß eine Verbindungseinheit des einen Atoms eine solche des anderen Atoms sättigt. Vereinigen sich auf diese Weise zwei Kohlenstoffatome, so entsteht ein sechswertiges Doppelatom; vereinigen sich drei Kohlenstoffatome, so werden von den zwölf Verbindungseinheiten vier zur gegenseitigen Bindung nötig, treten vier Kohlenstoffatome in Verbindung, so werden sechs Verbindungseinheiten zur gegenseitigen Bindung nötig etc., z. B.



Jedes neu eintretende Kohlenstoffatom behält also nur zwei freie Verbindungseinheiten, an welche sich Atome oder Atomgruppen entsprechend ihrer Wertigkeit anlagern können. Denkt man sich die freien Verbindungseinheiten z. B. mit Wasserstoff gesättigt, so erhält man die Verbindungen CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} etc. Wie man sieht, unterscheidet sich jeder dieser Kohlenwasserstoffe (sowie dessen Derivate) von dem vorhergehenden durch einen Mehrgehalt von CH_2 , und läßt sich also für diese Reihe die allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ aufstellen, wobei n jeder ganzen Zahl entsprechen kann, z. B. $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$.

Keine dieser Verbindungen kann mehr Atome oder Atomgruppen aufnehmen, als der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ entspricht, indem die übrigen Verbindungseinheiten der Kohlenstoffatome zur gegenseitigen Verkettung nötig sind, weshalb alle Verbindungen, welche nur mit je einer Wertigkeit aneinander gekettete C-Atome enthalten, gesättigte Verbindungen heißen.

Außer gesättigten Verbindungen kennt man noch andere, welche Kohlenstoffatome enthalten, die mit mehr als einer Verbindungseinheit aneinander gekettet sind. Die einzelnen Kohlenwasserstoffe dieser Reihen (sowie deren Derivate) nehmen gleichfalls stets um ein CH_2 zu, z. B.



Die Verbindungen C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} etc. entsprechen der allgemeinen Formel C_nH_{2n} , die Verbindungen C_2H_2 , C_3H_4 , C_4H_6 etc. der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$; n kann jede gerade Zahl von 2 an sein.

Eine Verkettung der Kohlenstoffatome durch zwei oder mehrere Valenzen bedeutet aber nicht eine festere gegenseitige Bindung dieser Atome, denn solche Verbindungen lassen sich sogar leichter spalten als Verbindungen, welche Kohlenstoffatome mit einfacher Bindung enthalten.

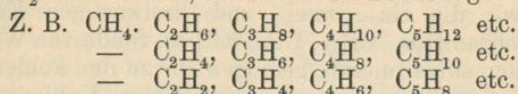
Verbindungen mit mehrfach verketteten C-Atomen können wieder in Verbindungen mit einfach verketteten C-Atomen übergeführt werden, z. B. die Verbindungen C_nH_{2n} und $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ durch Einwirkung von Wasserstoff wieder in Verbindungen der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, d. h. es kann die doppelte oder dreifache Bindung der C-Atome wieder bis zur einfachen Bindung aufgehoben werden. Da diese Verbindungen also noch Atome oder Atomgruppen aufnehmen können, so heißen sie ungesättigte.

Im Gegensatz zu diesen ungesättigten Verbindungen kennt man aber noch eine große Gruppe von Kohlenstoffverbindungen, welche gleichfalls weniger Wasserstoff etc. enthalten, als die gesättigten Verbindungen, sich aber dennoch wie gesättigte verhalten; bei diesen Verbindungen muß zur Erklärung des abweichenden Verhaltens angenommen werden, daß die C-Atome nicht eine offene, sondern eine ringförmig geschlossene

Kette bilden, d. h. dafs das Anfangs- und Endglied der Kette ebenfalls miteinander verbunden sind (siehe aromatische Verbindungen).

An der Bildung der offenen und geschlossenen Ketten können sich aufer C-Atomen auch andere mehrwertige Atome beteiligen (siehe „Äther“, „Ureide“, „Heterocykl. Verbindungen“ etc.).

Alle Reihen, deren einzelne Glieder stets um ein CH_2 zunehmen, nennt man homologe.

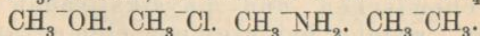


Die zu einer homologen Reihe gehörenden Verbindungen zeigen fast stets völlig analoge Eigenschaften, so dafs das Studium eines einzigen Gliedes meist zur Kenntnis der ganzen Reihe genügt.

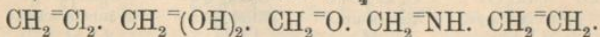
Substitution.

Wenn man in einer organ. Verbindung ein oder mehrere Atome durch andere von entsprechender Wertigkeit ersetzt, erhält man die Derivate der betr. Verbindung; so lassen sich z. B. in jedem Kohlenwasserstoff ein oder mehrere, ja oft selbst alle Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder durch Radikale (S. 29) vertreten und bildet so jeder Kohlenwasserstoff den Ausgangspunkt für eine Reihe von Verbindungen, welche alle dieselbe Anzahl von C-Atomen enthalten. Im allgemeinen lassen sich folgende Substitutionen vornehmen:

1. Ein Atom Wasserstoff wird durch ein gleichfalls einwertiges Atom, wie Chlor, Brom, Jod, Kalium, Silber etc. oder durch einwertige Atomgruppen (Radikale), wie OH , NH_2 , CH_3 , ersetzt; so entsteht z. B. aus CH_4 :

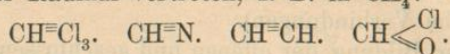


2. Zwei Wasserstoffatome werden durch zwei einwertige oder ein zweiwertiges Atom oder Radikal vertreten; so entsteht z. B. aus CH_4 :

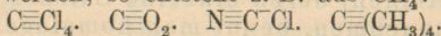


3. Drei Wasserstoffatome werden durch drei einwertige,

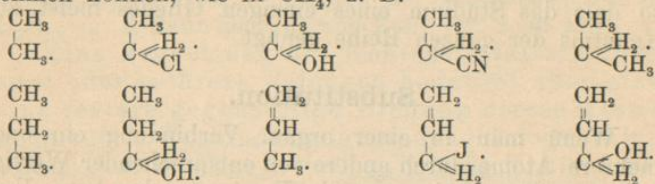
ein dreiwertiges, oder ein zweiwertiges und ein einwertiges Atom oder Radikal vertreten, z. B. in CH_4 :



4. Schliesslich können in den Verbindungen, welche ein Kohlenstoffatom enthalten, alle vier Wasserstoffatome durch einwertige, zweiwertige etc. Atome oder Radikale vertreten werden; so entsteht z. B. aus CH_4 :



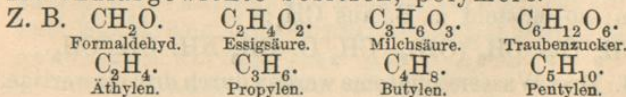
Indem wir die ein-, zwei- und dreiwertigen Kohlenwasserstoffradikale CH_3 , CH_2 , CH an Stelle von Wasserstoffatomen substituieren, gelangen wir zu den kohlenstoffreicheren, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, in welchen wir wieder alle Substitutionen vornehmen können, wie in CH_4 , z. B.



Isomerie.

Die Anzahl der Kohlenstoffverbindungen wird noch bedeutend erhöht durch die Existenz isomerer Verbindungen. Isomere Verbindungen sind solche, welche bei gleicher elementarer und prozentiger Zusammensetzung ganz verschiedene Eigenschaften besitzen.

1. Isomerie im weiteren Sinne, gewöhnlich Polymerie genannt, wird bedingt durch eine verschiedene Molekulargröße der betr. Verbindungen. Man nennt alle Verbindungen von verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften, welche bei gleicher elementarer und prozentiger Zusammensetzung verschiedene Molekulargewichte besitzen, polymere.



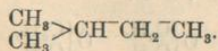
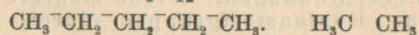
2. Isomerie im engeren Sinne, gewöhnlich nur Isomerie, seltener Metamerie genannt, wird bedingt durch eine verschiedene Anordnung der Atome in Moleküle bei gleicher Molekulargröße der betr. Verbindungen.

Man nennt alle Verbindungen von verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften, welche bei gleicher prozentiger und elementarer Zusammensetzung auch gleiche Molekulargewichte besitzen, isomere.

Wir sahen, daß die Atome gewissermaßen die Bausteine bilden, aus denen das Gebäude des Moleküls errichtet wird. Wie man nun aus derselben Anzahl von Bausteinen zwei ganz verschiedene Gebäude errichten kann, so läßt sich als Folge der verschiedenen Anordnung der Atome im Molekül die Existenz von Verbindungen voraussehen, welche, trotzdem sie aus gleichviel Atomen der gleichen Elemente bestehen, dennoch verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften zeigen werden.

Die Isomerien der Kohlenstoffverbindungen können meistens (S. 283) nur dadurch erklärt werden, daß die Kohlenstoffatome eine andere gegenseitige Lagerung annehmen; z. B. ist in den folgenden drei durch Einführung von CH_3 aus einander entstehenden Verbindungen keine verschiedene Lagerung der C-Atome denkbar: CH_4 , CH_3CH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$; führt man aber nochmals das einwertige Radikal CH_3 ein, so kommt man zu dem Kohlenwasserstoff C_4H_{10} ; die Substitution kann aber hier auf verschiedene Art stattfinden, entweder an einem Kohlenstoffatome, welches am Ende der Kette liegt, oder an einem mittleren Kohlenstoffatome; man erhält dann je nachdem zwei Verbindungen von der Formel C_4H_{10} , nämlich: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}\text{CH}_3$.

Beim nächsten Gliede C_5H_{12} sind schon drei Fälle möglich:

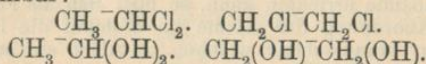


Bei den höheren Gliedern dieser gesättigten Kohlenwasserstoffe (S. 277) steigt die Zahl der möglichen Isomerien nach dem Gesetze der Permutation sehr rasch, z. B.

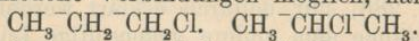
Anzahl der C-Atome:	6.	7.	8.	10.	11.	12.	13.		
Mögliche Anzahl der Kohlenwasserstoffe	}		5.	9.	18.	75.	159.	357.	799.

Kohlenwasserstoffe mit in unverzweigter Reihe fortlaufenden Kohlenstoffketten heißen normale.

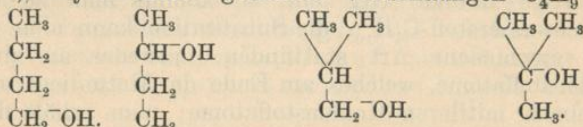
Ebenso wie man durch Einführung der einwertigen CH_3 -Gruppe an verschiedenen Stellen isomere Verbindungen erhalten kann, so auch durch Einführung anderer Atomkomplexe oder Atome. Bei Körpern wie CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 ist nur je eine Verbindung denkbar (siehe jedoch auch „Stereochemie“), ebenso bei $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_3$; bei Körpern wie $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ etc. hingegen sind schon folgende zwei Anordnungen der Atome denkbar:



In dem nächsten homologen Kohlenwasserstoff sind schon bei der Substitution durch ein Atom Chlor etc. zwei verschiedene Verbindungen möglich, nämlich:

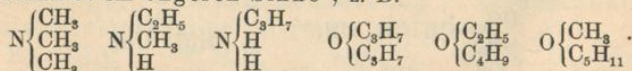


Wir sahen schon, daß zwei Verbindungen C_4H_{10} möglich sind; substituieren wir in denselben nur ein Wasserstoffatom, so sind schon vier verschiedene Verbindungen möglich, z. B. durch Eintritt von einer OH-Gruppe vier „Butylalkohole“ genannte Verbindungen $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$:



Bei den ungesättigten Verbindungen ist die Anzahl der möglichen Isomeren noch größer als bei den gesättigten, da außer der Substitution an verschiedenen Orten auch noch die mehrfache Bindung der C-Atome an verschiedenen Orten stattfinden kann.

Isomere Verbindungen, welche mehrere unter sich verschiedene Kohlenstoffgruppen durch ein mehrwertiges Atom verkettet enthalten, nennt man auch „metamer im engeren Sinne“, z. B.



3. Physikalische Isomeren heißen solche Isomeren, welche weniger in ihrem chemischen

als in ihrem physikalischen Verhalten verschieden sind und denen daher, nach den vorstehend entwickelten Anschauungen, die gleiche Konstitutionsformel zugeschrieben werden muß.

Die eine Art von physik. Isomerie ist auf eine verschiedene Anordnung der Moleküle selbst zurückzuführen, da sie nur bei festen Körpern auftritt, so z. B. das Kristallisieren ein und derselben Substanz in zwei oder mehreren Kristallformen (Dimorphie und Polymorphie, S. 42), ferner die Eigenschaft gewisser Körper nur im festen Zustande den polarisierten Lichtstrahl abzulenken, welche im flüssigen oder gelösten Zustande der betr. Körper, also bei stattfindender Verschiebung der Moleküle, verschwindet.

Die zweite Art von physik. Isomerie kann nur auf einer verschiedenen Anordnung der Atome im Moleküle beruhen, z. B. die Fähigkeit gewisser isomerer Verbindungen, bei sonst gleichen Eigenschaften, in geschmolzenem oder gelöstem Zustande den polarisierten Lichtstrahl gleichstark nach verschiedenen Richtungen (entweder nach rechts oder nach links) abzulenken. (optische Isomerie), ferner die Eigenschaft gewisser ungesättigter isomerer Verbindungen in allen physikalischen und gewissen chemischen Eigenschaften verschieden zu sein.

Zur Erklärung der zweiten Art von physikalischer Isomerie muß die Struktur- oder Konstitutionstheorie (S. 31) durch Annahme einer räumlichen Anordnung der Atome im Moleküle erweitert werden. Man bezeichnet solche Körper, deren Isomerie sich nur durch die Annahme einer verschiedenen räumlichen Anordnung der Atome im Moleküle erklären läßt als „stereoisomere“ und nennt diese Isomerie „Stereoisomerie oder Raumisomerie“, seltener „Alloisomerie“ oder „geometrische Isomerie“, die betr. Formeln „stereochemische Formeln“ und spricht statt von der Konstitution oder Struktur von der „Konfiguration der Moleküle“. (Weiteres bei Stereochemie S. 305.)

Tautomerie

heißt die Eigenschaft gewisser Verbindungen, sich so zu verhalten, daß man für dieselben zwei verschiedene isomere Konstitutionsformeln aufstellen kann, z. B. kann der Blausäure sowohl die Formel $\text{N}\equiv\text{C}\text{H}$ als auch $\text{C}\equiv\text{N}\text{H}$ zugelegt werden und es ist wahrscheinlich, daß beide Arten von Molekülen in der Blausäure vorhanden sind, aber so schnell ineinander übergehen, daß die Blausäure im Sinne beider Formeln reagiert.

Ermittlung der Zusammensetzung, Molekularformel und Konstitution der Kohlenstoffverbindungen.

Nachdem wir nun die Theorien kennen gelernt haben, welche uns das Vorhandensein der großen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen, sowie die vielen Isomerien dieser Verbindungen befriedigend erklären, müssen wir uns zu den Thatsachen selbst wenden.

Zur Aufstellung der chemischen Formel für eine organische Verbindung ist vor allem nötig:

1. die dieselbe zusammensetzenden Stoffe und deren Mengenverhältnisse kennen zu lernen, d. h. sie einer qualitativen und quantitativen Analyse zu unterwerfen;
2. aus der erhaltenen qualitativen und quantitativen Zusammensetzung die Molekularformel abzuleiten;
3. die Konstitution, d. h. die Anordnung der Atome oder Atomgruppen im Molekül festzustellen.

1. Elementaranalyse organischer Verbindungen.

a. Qualitative Analyse.

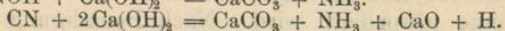
Der Kohlenstoff der meisten organischen Körper giebt sich dadurch zu erkennen, daß sie beim Erhitzen unter Luftabschluß Kohle abscheiden. Am sichersten ist der Kohlenstoffgehalt zu erkennen, wenn man den zu untersuchenden Körper mit Kupferoxyd (S. 211) glüht, oder, falls derselbe flüchtig ist, seinen Dampf langsam über glühendes Kupferoxyd leitet; hierbei verbrennt der Kohlenstoff auf Kosten des Sauerstoffes des Kupferoxyds zu Kohlendioxyd, welches beim Einleiten in Kalkwasser an der entstehenden Trübung erkannt wird.

Der Wasserstoff wird gleichfalls beim Glühen der vollkommen trockenen Substanz mit Kupferoxyd nach-

gewiesen, wobei er zu Wasser verbrennt, welches sich in dem kälteren Teile des Apparates ansammelt.

Den Stickstoff erkennt man durch Glühen der Substanz mit Kalium im Glasröhrchen bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Kaliums, wobei vorhandener Stickstoff in Kaliumcyanid übergeführt wird, welches nach der bei Blausäure angegebenen Methode nachgewiesen wird. Viele Stickstoffverbindungen können auch an der Entwicklung von Ammoniak beim Glühen derselben mit Natrium-Calciumhydroxyd erkannt werden.

Der Sauerstoff dieser Hydroxyde vereinigt sich mit dem Kohlenstoff zu Kohlendioxyd, welches sich mit dem Alkali zu einem Carbonat verbindet, während der Wasserstoff im Momente des Freiwerdens sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak vereinigt. Der überschüssige Wasserstoff entweicht als solcher oder verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen; z. B.



Manche Stickstoffverbindungen, z. B. Diazokörper, geben diese Reaktionen nicht, da sie sehr leicht unter Abgabe gasförmigen Stickstoffes zerfallen. In solchen Fällen muß wie bei der quantitativen N-Bestimmung nach DUMAS (S. 287) verfahren werden.

Sauerstoff wird bei der quantitativen Analyse, und zwar meist nur indirekt, ermittelt.

Phosphor und Schwefel werden durch Glühen der organischen Substanz mit einer Mischung von Soda und Salpeter in Phosphorsäure resp. Schwefelsäure übergeführt, und diese in der wässrigen, mit Salpetersäure versetzten Lösung des Glührückstandes als Ammoniumphosphomolybdat (S. 136) resp. Baryumsulfat nachgewiesen. Bei flüchtigen Substanzen wird die Oxydation zu Schwefel resp. Phosphorsäure in zugeschmolzenen Glasröhren durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure ausgeführt.

Chlor, Brom, Jod werden beim Glühen der org. Substanz mit Calciumoxyd (bei flüchtigen Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren) in Chlor-, Brom-, Jodcalcium übergeführt und lassen sich erst dann in der wässrigen, mit Salpetersäure versetzten Lösung durch Silbernitrat als Chlor-, Brom- oder Jodsilber nachweisen.

Beim Erhitzen mit Kupferoxyd am Platindraht in einer BUNSEN'schen Flamme färben org. Halogenverbindungen dieselbe blau oder grün. Beim Erhitzen org. Halogenverbindungen mit

rauchender Salpetersäure und Silbernitrat in zugeschmolzener Glasröhre entsteht unlösliches Halogensilber.

Die übrigen Elemente sucht man, sofern sie nicht flüchtig sind, in dem nach dem Verbrennen der Substanz bleibenden Rückstande (der sog. Asche) auf.

b. Quantitative Analyse.

Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Man bringt die gewogene Substanz gemischt mit Kupferoxyd in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, an dessen offener Seite eine gewogene, mit trockenem Calciumchlorid gefüllte Röhre und an diese eine solche mit Kalilauge gefüllt befestigt ist. Hierauf wird zum Glühen erhitzt, wobei der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und der Wasserstoff zu Wasser verbrennt; das Wasser verdampft und wird im Chlorcalciumrohre zurückgehalten, während das Kohlendioxyd erst im zweiten Rohre von der Kalilauge absorbiert wird. Nach Beendigung der Verbrennung wiegt man die beiden Röhren wieder, um die Gewichte des gebildeten Kohlendioxyds und Wassers zu finden, aus welchen man dann berechnet, wie viel Kohlenstoff und Wasserstoff die angewandte Menge der Substanz enthielt (S. 288).

Bestimmung des Stickstoffes. *α. Bestimmung als Ammoniak.* Methode WILL-VARRENTRAP. Man bringt die gewogene Substanz, gemischt mit Natrium-Calciumhydroxyd (Natronkalk) in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, an deren offener Seite sich ein mit Salzsäure gefüllter Apparat befindet. Hierauf glüht man, wobei die entweichenden Gase durch die Salzsäure streichen, von welcher alles entstandene Ammoniak gebunden wird. (Prozess S. 285.) Das gebildete Ammoniumchlorid wird mit Platinchlorid als unlösliches Ammoniumplatinchlorid ($2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_4$) gefällt, welches man trocknet, wägt und den darin enthaltenen Stickstoff berechnet.

Methode KJELDAHL. Man erhitzt die gewogene Substanz mit konz. Schwefelsäure und gewissen Metalloxyden (CuO , HgO), welche oxydierend wirken, bis zur Lösung und bis die Flüssigkeit hell geworden ist. Das bei diesem Verfahren aus dem Stickstoff entstandene Ammoniak, welches als Ammoniumsulfat vorhanden ist,

wird durch Destillation mit Natriumhydroxyd ausgetrieben und wie bei α . bestimmt.

β . *Bestimmung als gasförmiger Stickstoff.* (Methode DUMAS.) Viele künstlich dargestellte organische Verbindungen enthalten Stickstoff in Form von NO , NO_2 , NO_3 etc., dieser Stickstoff wird beim Glühen mit Natrium-Calciumhydroxyd oder Erhitzen mit H_2SO_4 nicht vollständig in Ammoniak übergeführt und müssen deshalb solche Körper nach dieser für alle stickstoffhaltigen Verbindungen anwendbaren Methode analysiert werden. Man glüht die gewogene, mit Kupferoxyd gemischte Substanz in einer luftleeren Glasröhre, deren vorderer Teil Kupferspäne enthält, und leitet die entweichenden Gase, welche aus Wasser, Kohlendioxyd, Stickstoff bestehen, in eine graduierte, mit Kalilauge gefüllte Röhre.

Indem die Gase über das glühende Kupfer streichen, werden etwa vorhandene Oxyde des Stickstoffes zerlegt in Sauerstoff, welcher sich mit dem Kupfer verbindet, und in Stickstoff; Kohlendioxyd und Wasserstoff werden nicht zersetzt und von der Kalilauge absorbiert, so daß das an der graduierten Röhre abgelesene Volumen des Gases aus reinem Stickstoff besteht.

Aus den erhaltenen ccm Stickstoff (V) berechnet man unter Berücksichtigung von deren Temperatur (T), des Luftdruckes (B) und der Tension der Kalilauge (W) das Gewicht des erhaltenen Stickstoffes (N) nach der Formel (Seite 60)

$$N = \frac{V(B-W)}{760(1 + 0,003665 T)} \cdot 0,001256$$

(1 ccm N wiegt 0,001256 g bei 0° und 760 mm Druck.)

Die Bestimmung des Phosphors, Schwefels und der Halogene geschieht wie bei der qualitativen Prüfung, indem man die erhaltenen Fällungen wiegt und hieraus die Bestandteile berechnet.

Bestimmung des Sauerstoffes. Dieselbe findet meist nur indirekt statt, indem man alle anderen Bestandteile der Verbindung quantitativ bestimmt und das Gewicht derselben vom Gewichte der analysierten Substanz abzieht; die Gewichts-differenz ergibt das Gewicht des vorhandenen Sauerstoffes.

c. Berechnung der Analyse.

Um die Ergebnisse verschiedener Analysen besser vergleichen zu können, berechnet man die gefundenen Zahlen auf 100 Gewichtsteile der Substanz. So ergab z. B. die qualitative Prüfung reiner Essigsäure scheinbar nur einen Gehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff; 0,395 g Essigsäure gaben bei der Verbrennung 0,5793 g CO_2 und 0,2349 g H_2O . Hieraus berechnet sich der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben folgendermaßen:

$$\text{CO}_2 : \text{C} = \text{Gefundenes } \text{CO}_2 : \text{C}$$

$$44 : 12 = 0,5793 : x. \quad (x = 0,158 \text{ C}).$$

$$\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = \text{Gefundenes } \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2$$

$$18 : 2 = 0,2349 : x. \quad (x = 0,0261 \text{ H}).$$

In Prozenten berechnet findet man:

$$0,395 \text{ g Essigsäure} : 0,1580 \text{ g C} = 100 : x. \quad (x = 40)$$

$$0,395 \text{ g „} : 0,0261 \text{ g H} = 100 : x. \quad (x = 6,6).$$

Hierbei ergibt sich eine Differenz von $100 - (40 + 6,6) = 53,4 \text{ g}$, welche, da kein anderes Element gefunden wurde, das Gewicht des vorhandenen Sauerstoffes sein muß.

100 Tle. Essigsäure bestehen demnach aus

Kohlenstoff 40,0 Tle.

Wasserstoff 6,6 „

Sauerstoff 53,4 „

100,0 Tle.

Dividiert man nun diese Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, so erhält man die relative Anzahl der Atome, welche in der Verbindung enthalten sind:

$$\frac{40}{12} = 3,3 \text{ C.} \quad \frac{6,6}{1} = 6,6 \text{ H.} \quad \frac{53,4}{16} = 3,3 \text{ O.}$$

Die Atome in der Essigsäure verhalten sich also zu einander wie 3,3 : 6,6 : 3,3 oder wie 1 : 2 : 1, und hieraus ergibt sich die Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{O} = 30$. Ob nun diese Formel oder ein Vielfaches derselben das Molekulargewicht der Essigsäure ist, wissen wir aber noch nicht. Man kennt mehrere Verbindungen von ganz verschiedenem chemischen und physikalischen Verhalten, welchen gleichfalls durch die Elementaranalyse die Formel CH_2O zugewiesen wird (S. 280). Es ist nun festzu-

stellen, ob diese Körper einander isomer oder polymer sind, das heißt, ob sie alle dieselbe oder eine verschiedene Molekulargröße besitzen.

d. Gesetz der paaren Atomzahlen.

Dieses zuerst empirisch gefundene Gesetz ist für die Aufstellung der chemischen Formeln org. Verbindungen von Bedeutung und heißt: Im Moleküle jeder Kohlenstoffverbindung beträgt die Summe der ungeradwertigen Elemente (der einwertigen und dreiwertigen, wie H, Cl, Br, J und N, P, As) eine gerade Zahl. So ist z. B. in der Cyanursäure, $C_3H_3N_3O_3$, die Summe der N- und H-Atome = 6, in dem trichloressigsauren Ammonium, $C_2Cl_3(NH_4)O_2$, die Summe der Atome Cl, N und H = 8. Dieses Gesetz findet eine einfache Erklärung in der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und der Eigenschaft der Elemente, sich nach ihrer Wertigkeit zu binden.

2. Ermittlung der Molekularformel.

a. Physikalische Methoden.

α . Methoden auf der Bestimmung der Dampfdichte (S. 17) beruhend.

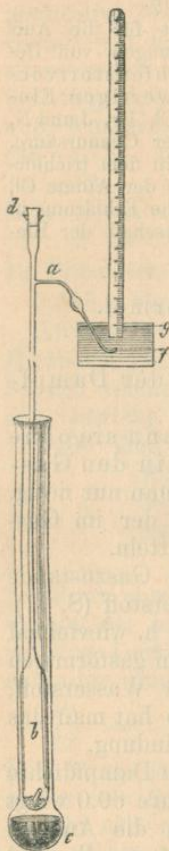
Ist die Verbindung ein Gas, oder kann sie ohne Zersetzung durch höhere Temperatur in den Gaszustand übergeführt werden, so hat man nur nötig, das Gewicht eines bestimmten Volumens der im Gaszustande vorhandenen Verbindung zu ermitteln.

Bekanntlich nehmen alle Moleküle im Gaszustande denselben Raum ein, wie 2 Volumina Wasserstoff (S. 17); ermittelt man daher die Dampfdichte, d. h. wievielmals soviel das Volumen der betr. Verbindung im gasförmigen Zustande wiegt, als ein gleiches Volumen Wasserstoff, und verdoppelt man die gefundene Zahl, so hat man das relative Gewicht des Moleküls dieser Verbindung.

So wurde gefunden, daß Essigsäure die Dampfdichte 30,0 hat, und folglich das Molekül Essigsäure 60,0 wiegt (wenn 1 Mol. H = 2). Wir hatten durch die Analyse die einfachste Formel als $CH_2O = 30$ festgestellt und sehen nun, daß diese Formel dem halben Molekulargewicht entspricht und in $C_2H_4O_2 = 60$ geändert werden muß. Wäre bei einer anderen Substanz, der Milchsäure, deren einfachste Formel gleichfalls $CH_2O = 30$ ist, die Dampfdichte zu 45 gefunden, so würde deren Molekular-

gewicht = 90 sein, also dreimal so groß als das, welches der Formel CH_2O entspricht, nämlich $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Bestimmung der Dampfdichte durch Luftverdrängung nach V. MEYER. Man erhitzt das Gefäß *b*, welches je nach der anzuwendenden Temperatur aus Glas oder Porzellan besteht und nur Luft enthält, in dem Apparate *c* durch die Dämpfe einer darin befindlichen Flüssigkeit (Wasser, Siedepunkt 100° , Anilin, Siedepunkt 183° , Diphenylamin, Siedepunkt 310°) oder in geschmolzenem Blei (bis ca. 1000°), bis die Temperatur konstant geworden ist, also durch *a* bei *f* keine Luftblasen mehr aufsteigen; dann wird über *f* die mit Wasser gefüllte graduierte Röhre gestülpt, das Gefäß *b*, bei *d* geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen und *d* schnell wieder verschlossen. Die Substanz verdampft sofort und verdrängt aus *b* eine ihrem Dampfvolumen entsprechende Luftmenge, welche durch *f* in die graduierte Röhre eintritt. Das an der Röhre abgelesene Volumen Luft entspricht einem gleichen Volumen des Dampfes der betreffenden Verbindung. Das Gewicht des Dampfes ist bekannt, da die betr. Substanz vorher gewogen wurde, man hat also nur noch das Volumen auf Normaldruck und 0° zu reduzieren (S. 60), und das Gewicht des Dampfvolumens mit dem leicht berechenbaren Gewichte eines gleichen Volumens Wasserstoff zu dividieren, und die so gefundene Dampfdichte mit 2 zu multiplizieren (S. 17).



Bestimmung der Dampfdichte nach A. W. HOFMANN. Die Methode V. MEYER ist nur für Substanzen brauchbar, welche sich bei Temperaturen oberhalb ihres Siedepunktes nicht zersetzen; im anderen Falle bestimmt man das Volum des Dampfes einer gewogenen Substanzmenge, indem man dieselbe im luftleeren Raume eines Barometerrohres zum Verdampfen bringt. In diesem Falle kann man die Dampfdichte bei Temperaturen bestimmen, welche $50-100^\circ$ unter dem Siedepunkt der Substanz bei gewöhnlichem Luftdrucke liegen, so daß die Substanz nicht zersetzt wird.

β. Methoden darauf beruhend, daß Lösungen verschiedener Körper, welche in der gleichen Gewichtsmenge des gleichen Lösungsmittels die nämliche Anzahl von Molekülen der gelösten Körper enthalten (sog. äquimolekulare Lösungen)

gleichen osmotischen Druck sowie gleiche Erniedrigung des Gefrierpunktes und des Dampfdruckes (resp. gleiche Erhöhung des Siedepunktes) des Lösungsmittels zeigen (S. 40).

Am leichtesten ist die Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktserniedrigung, die sog. krioskopische oder RAOULTSche Methode.

Man stellt die Gefrierpunktserniedrigung (T) fest, welche einige Gramme (P) einer Substanz vom bekannten Mol.-Gew. in 100 Grammen des Lösungsmittels hervorbringen und berechnet dieselbe auf das Molekulargewicht (M) der betr. Substanz:

$$P : T = M : x; \text{ folglich } T \cdot M = P \cdot x; \text{ folglich } x = \frac{T \cdot M}{P}.$$

Diese auf das Molekulargewicht der betr. Substanz berechnete Gefrierpunktserniedrigung x heißt Molekularverzögerung oder Molekulardepression und ist bei Anwendung der gleichen Menge des gleichen Lösungsmittels für die verschiedensten Substanzen konstant und heißt daher auch Konstante.

Löst man nun einige Gramme (P) einer Substanz von unsicherem Mol.-Gew. in 100 Grammen des Lösungsmittels, dessen Konstante (x) ermittelt wurde und stellt dann die Gefrierpunktserniedrigung (T) fest, so kann man das Molekulargewicht (M) dieser Substanz aus $M = \frac{x \cdot P}{T}$ berechnen.

Z. B. 2,721 g Äthyläther (P) in 100 Tln. Benzol ($x = 49$) gelöst, erniedrigen dessen Gefrierpunkt um $1,826^\circ$ (T), also ist das Mol.-Gew. des Äthyläthers $M = \frac{49 \cdot 2,721}{1,826}$, also = 73, welche Zahl zeigt, daß das für Äthyläther, $(C_2H_5)_2O = 74$ angenommene Mol.-Gew. richtig ist und nicht $\frac{1}{2}$, 2, 3 etc. mal so groß sein kann.

b. Chemische Methoden.

Durch die chem. Untersuchung von Derivaten mancher Verbindungen erhält man einen Minimalwert für deren Molekularformel; hierbei bleibt es zwar ungewiß, ob eine derartige Formel nicht noch zu verdoppeln oder zu verdreifachen ist, aber kleinere und zahlreiche größere Formeln von derselben prozentigen Zusammensetzung werden ausgeschlossen. Eine einwurfsfreie Bestimmung des Molekulargewichtes kann nur nach den physikalischen Methoden erhalten werden.

α . Ist die Verbindung eine Säure oder Base, so kann man durch Analyse ihrer Salze die Molekularformel feststellen, wobei man bei Säuren meistens die

leicht rein zu erhaltenden Silbersalze, bei Basen die Platinchloriddoppelsalze, welche analog den Ammoniumplatinchloridsalzen zusammengesetzt sind, wählt.

Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure und daher in einem Moleküle ihrer Salze nur 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom eines einwertigen Metalles ersetzbar. Stellt man nun durch die Analyse fest, wie viel Essigsäure an 1 Atom Silber gebunden ist, so hat man die Molekularformel der Essigsäure minus 1 Atom H.

100 Gewtle. Silberacetat hinterlassen beim Glühen 64,68 Gewtle. Silber, verlieren also 35,32 Gewtle.; der mit einem Atom Silber (108 Gewtle.) im Silberacetat verbundene Essigsäurerest beträgt daher 59 Gewtle., denn

$$64,68 : 35,32 = 108 : 59.$$

Silber. Atom-Gew.
des Silbers.

Da nun in der Essigsäure 1 Atom H durch 1 Atom Ag ersetzt ist, so ist das Mol.-Gew. der freien Essigsäure $59 + 1 = 60$, entsprechend der Formel $C_2H_4O_2$; die Formel kann nicht $C_3H_4O_3$ sein, da dann das Silbersalz $1\frac{1}{3}$ Atome enthalten müßte, was nicht möglich ist, hingegen wären die Formeln $C_4H_8O_4$, $C_6H_{12}O_6$ etc. wohl möglich.

β. Ist die zu untersuchende Substanz weder eine Säure, noch eine Base, noch ohne Zersetzung löslich und nicht in Dampfform überzuführen, so läßt sich häufig ihre Molekularformel doch durch genaues Studium ihrer chemischen Metamorphosen ermitteln.

In manchen Fällen fehlen jedoch auch solche Anhaltspunkte, und man muß sich dann mit der durch die Elementaranalyse gefundenen, einfachsten Formel begnügen, wobei jedoch das Gesetz der paaren Atomzahlen (S. 289) zu berücksichtigen ist.

Bei wasserstoffhaltigen Verbindungen kann man meistens ein Wasserstoffatom durch ein Halogenatom ersetzen und das entstandene Halogensubstitutionsprodukt analysieren; Naphtalin kann nach der Analyse die Formel $C_{10}H_8$ oder ein vielfaches davon haben; die Analyse des Bromnaphtalins zeigt, daß 1 Atom H erst in $C_{10}H_8$ durch ein Atom Brom ersetzt wird; die Formeln $C_{20}H_{16}$, $C_{30}H_{24}$ etc. sind ausgeschlossen, weil keine Verbindungen bekannt sind, in denen $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{24}$ etc. des Wasserstoffs durch Halogene ersetzbar ist.

3. Ermittlung der Konstitutionsformel.

Hat man von einer Verbindung sowohl ihre Zu-

sammensetzung als auch ihre Molekulargröße (empirische Molekularformel) ermittelt, so ist durch die erhaltene Formel die Verbindung noch nicht so charakterisiert, daß eine Verwechslung mit einer anderen unmöglich wäre. Wir sahen bereits, daß es eine große Anzahl isomerer Verbindungen giebt, d. h. Verbindungen, die bei gleicher Zusammensetzung gleiche Molekulargröße besitzen; so lernten wir z. B. S. 282 vier Verbindungen der Formel $C_4H_{10}O$ kennen, und es ist daher nötig, sobald sich nicht aus dem Zusammenhange ergibt, welchen der vier Körper wir meinen, in unserer Formel zugleich die Konstitution oder Struktur, d. h. den inneren Bau, der betreffenden Verbindung auszudrücken.

Der durch die Konstitutionsformel (rationelle Molekularformel) ausgedrückte Aufbau einer Verbindung ist jedoch nicht das Resultat der theoretischen Spekulation, sondern diese Formeln haben den Zweck, uns eine genaue Vorstellung von der chemischen Natur der Verbindung zu geben, uns anzudeuten, aus welchen anderen Verbindungen sie entstanden ist, in welche sie verwandelt werden kann etc.

Die Konstitutionsformeln müssen daher durch das Studium der Umsetzungen, Spaltungen und Bildungsweisen der betreffenden Verbindungen erforscht werden; diese Erforschung ist eine der wichtigsten und interessantesten Aufgaben der Chemie, da durch sie die künstliche Herstellung von technisch oder wissenschaftlich wichtigen Naturprodukten angebahnt wird.

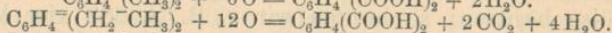
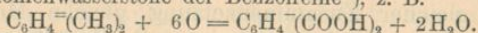
Gewöhnlich sucht man komplizierter aufgebaute Körper in einfachere Stoffe bekannter Konstitutionen zu zerlegen (analytische Methode), oder aus einfacheren Körpern bekannter Konstitution die komplizierter aufgebauten schrittweise darzustellen (synthetische Methode).

a. Analytische Methode.

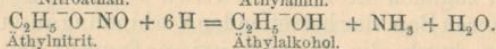
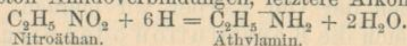
Dieselbe geschieht dadurch, daß man die Verbindung in kohlenstoffärmere Körper bekannter Konstitution zerlegt, oder daß man die Verbindung in einen Körper bekannter Konstitution von gleichem Kohlenstoffgehalte überführt. Außerdem kann die Konstitution oft durch folgende Methoden festgestellt werden:

a. Durch Oxydation (S. 296 a. b. c. e. g.) erkennt man z. B. bei den Alkoholen, ob sie primäre, sekundäre oder tertiäre sind (siehe

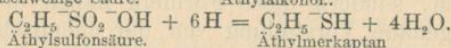
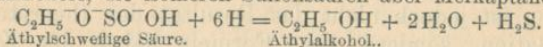
Alkohole), Ketone zerfallen durch Oxydation in Säuren mit weniger Kohlenstoff, wobei die CO-Gruppe meist bei dem Kohlenwasserstoff bleibt. Die aromatischen Verbindungen, welche am Benzolkern kohlenstoffhaltige Seitenketten besitzen, werden leicht oxydiert, indem von der ganzen Seitenkette nur das direkt am Benzolkern befindliche C-Atom in die COOH-Gruppe verwandelt wird, während die anderen C-Atome abgespalten und oxydiert werden (siehe „Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe“), z. B.



β. Durch Reduktion kann man Nitroverbindungen von den isomeren Nitritestern unterscheiden, indem erstere mit naszierendem Wasserstoff Amidoverbindungen, letztere Alkohole geben:



Mit naszierendem Wasserstoff geben primäre Schwefligsäureester Alkohole, die isomeren Sulfonsäuren aber Merkaptane:



γ. Die Abspaltung von Kohlendioxyd giebt oft wichtige Aufschlüsse. Essigsäure mit Ätzkalk erhitzt, liefert Sumpfgas:

$C_2H_4O_2 + CaO = CaCO_3 + CH_4$, Benzoësäure mit Ätzkalk erhitzt, liefert Benzol: $C_7H_6O_2 + CaO = CaCO_3 + C_6H_6$. Hieraus folgt, daß sich Benzoësäure zum Benzol verhält, wie Essigsäure zum Sumpfgas. Solche durch CO_2 -Abspaltung erhaltene Körper führen oft mit Brenz- oder Pyro- beginnende Namen.

b. Synthetische Methode.

Manche organische Körper lassen sich aus ihren Elementen aufbauen. Z. B.: Leitet man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer, so erhält man Methan: $CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S$. Aus Methan erhält man durch Einwirkung von Chlor das Methylchlorid, CH_3Cl , aus welchem man alle Derivate des Methyls herstellen kann. Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich zu Acetylen, C_2H_2 , welches durch naszierenden Wasserstoff in C_2H_4 und C_2H_6 übergeführt wird, aus welchem wieder zahlreiche andere Verbindungen erhalten werden können. Leitet man Acetylen durch glühende Röhren, so entsteht Benzol, C_6H_6 , der Hauptrepräsentant der aromatischen Reihe, aus welchem eine große Anzahl aromatischer Verbindungen erhalten werden.

Wichtig sind die Gewinnungsmethoden kohlenstoffreicher Verbindungen aus kohlenstoffärmeren. Z. B.:

α. Verwendung des Natriumacetessigesters, siehe diesen.

β. Natriumverbindungen organischer Substanzen werden durch organische Halogenverbindungen derart zersetzt, daß sich Natrium-

haloide bilden und die beiden organischen Stoffe sich vereinigen, z. B. $\text{CH}_3^-\text{Na} + \text{CH}_3\text{Cl} = \text{CH}_3^-\text{CH}_3 + \text{NaCl}$.

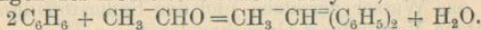
Leitet man Kohlendioxyd durch die Natriumverbindung eines Kohlenwasserstoffes, so entsteht die Karbonsäure der nächst höheren Kohlenstoffreihe, z. B. $\text{CH}_3^-\text{Na} + \text{CO}_2 = \text{CH}_3^-\text{COONa}$.

γ. Die Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, oder die Sulfonsäuren der Benzolreihe, mit Cyankalium (KCN) erhitzt, liefern Cyanide der Kohlenwasserstoffe, in welchen durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd die Cyangruppe (CN) in die Gruppe COOH verwandelt wird. (Siehe Oxalsäurereihe).

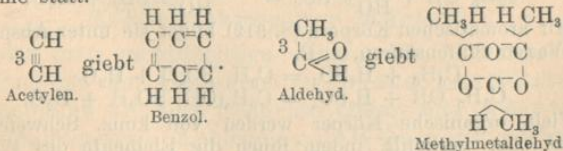
δ. Kondensation. Dieselbe beruht auf dem Zusammentreten zweier oder mehrerer Moleküle gleichartiger oder verschiedener organischer Substanzen zu einem einzigen Moleküle durch Verknüpfung von C-Atomen unter Austritt von H_2O , HCl , NH_3 , CO_2 . Kondensation findet namentlich leicht bei den Aldehyden und Ketonen statt und kann schon durch direktes Aufeinanderwirken zweier Substanzen erfolgen, meistens wird sie aber durch die Anwesenheit bestimmter Stoffe unterstützt, so namentlich durch Aluminiumchlorid, Kaliumbisulfat, wasserfreies Natriumacetat, Natriumhydroxyd, Salzsäure, Schwefelsäure, Zinkchlorid etc.

Aluminiumchlorid bewirkt die Vereinigung von Chlorverbindungen der Methanreihe mit Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$. $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HCl}$. $\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{HCl}$.

Konzentrierte Schwefelsäure veranlaßt die Vereinigung von Verbindungen der Benzolreihe mit Aldehyden, z. B.



ε. Polymerisation. Dieselbe beruht auf dem Zusammentreten mehrerer gleichartiger Moleküle einer einfacher konstituierten organischen Substanz zu einem komplizierteren Molekül ohne Austritt von H_2O etc. Polymerisation findet namentlich bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und Cyanverbindungen, statt. Wenn nämlich in einer Verbindung ein C-Atom ein mehrwertiges Element oder Radikal mit mehr als einer Wertigkeit gebunden enthält, so kann an diesen Stellen eine Lösung bis zur einfachen Bildung stattfinden und die dann freie Wertigkeiten besitzenden Moleküle sich aneinanderketten. Es findet also hier nicht wie bei der Kondensation eine ausschließliche Verknüpfung der Moleküle durch C-Atome statt.



Polymerisationen, bei welchen in den zusammentretenden Mole-

külen Verschiebung von Atomen stattfindet, heißen meistens Kondensationen. Z. B. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$. Bei dieser sog. Aldolkondensation tritt ein H-Atom aus einem Molekül in das andere.

c. Physikalische Erforschung der Molekularstruktur, siehe physik. Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen (S. 301).

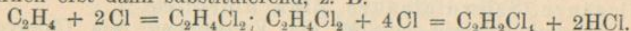
Umwandlungen und Zersetzungen der Kohlenstoffverbindungen.

1. Einwirkung chemischer Agenzien.

a. Atmosphärischer Sauerstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur auf einige Verbindungen ein; in der Glühhitze jedoch verbrennt er sämtliche.

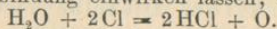
Aktiver oder naszierender Sauerstoff (aus Braunstein oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure etc.) vereinigt sich entweder direkt oder entzieht Wasserstoff in Form von Wasser oder vollbringt beides gleichzeitig.

b. Halogene wirken substituierend; ungesättigte Verbindungen führen sie durch ihre Addition in gesättigte über und wirken erst dann substituierend, z. B.

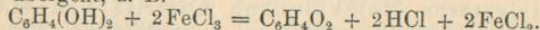


Jod wirkt nur substituierend bei Gegenwart oxydierender Substanzen (HgO , HJO_3 etc.), welche die mitentstehende HJ zerstören, da diese sonst die gebildeten Jodide wieder reduziert. $\text{CH}_4 + \text{J}_2 = \text{CH}_3\text{J} + \text{HJ}$. $\text{CH}_3\text{J} + \text{HJ} = \text{CH}_4 + \text{J}_2$.

Bei Gegenwart von Wasser wirken die Halogene oxydierend, indem sie das Wasser zersetzen und den Sauerstoff desselben auf die organische Verbindung einwirken lassen, z. B.

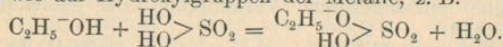


Ferrichlorid wirkt gelinde oxydierend, indem es in Ferrochlorid übergeht, z. B.

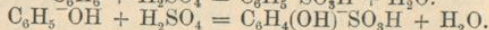
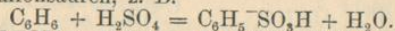


c. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ersetzen die alkoholische Hydroxylgruppe (S. 317) durch Chlor, Brom oder Jod, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$; durch überschüssige Jodwasserstoffsäure werden jedoch die gebildeten Jodide reduziert (siehe b).

d. Schwefelsäure wirkt auf die alkoholischen Hydroxylgruppen, wie auf Hydroxylgruppen der Metalle, z. B.



Mit aromatischen Körpern (S. 312) bildet sie unter Abspaltung von Wasser Sulfonsäuren, z. B.



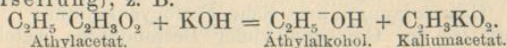
Viele organische Körper werden von konz. Schwefelsäure zersetzt oder verkohlt, indem ihnen die Elemente des Wassers entzogen werden.

e. Salpetersäure wirkt auf die alkoholische Hydroxylgruppe wie auf die Hydroxylgruppe der Metalle, z. B. $C_2H_5OH + HNO_3 = C_2H_5NO_3 + H_2O$. Auf aromatische Körper wirkt sie derart, daß ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch NO_2 ersetzt werden, z. B. $C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$; $C_6H_5OH + HNO_3 = C_6H_4(OH)NO_2 + H_2O$. In vielen Fällen wirkt die Salpetersäure oxydierend, wobei nicht selten ein Teil des Kohlenstoffes in Oxalsäure oder Kohlendioxyd übergeführt wird.

f. Naszierender Wasserstoff (Natriumamalgam oder Magnesiumamalgam, S. 219, + Wasser) wirkt reduzierend, wobei eine einfache Addition, eine Sauerstoffentziehung oder beides zugleich stattfindet, z. B. $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$; chlor-, brom- und jodhaltigen Substitutionsprodukten entzieht der Wasserstoff das Chlor, Brom oder Jod und tritt an deren Stelle, so daß auf diese Art die ursprüngliche Verbindung regeneriert wird.

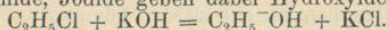
Ähnlich reduzierend wirken Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Zinnchlorür und Salzsäure, Zinkstaub und Natriumhydroxyd, Zink oder Eisen mit Säuren, ferner HJ.

g. Kalium- oder Natriumhydroxyd zersetzen in wässriger oder weingeistiger Lösung die Ester oder zusammengesetzten Äther (sog. Verseifung), z. B.

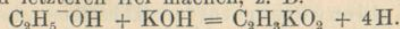


Äthylacetat. Äthylalkohol. Kaliumacetat.

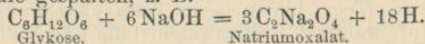
Chloride, Bromide, Jodide geben dabei Hydroxylderivate, z. B.



Feste Alkalihydroxyde wirken, mit organischen Körpern geschmolzen, oxydierend, indem sie Sauerstoff für Wasserstoff substituieren und letzteren frei machen, z. B.

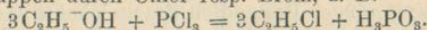


Häufig werden dabei komplizierte Moleküle in mehrere einfache Säuremoleküle gespalten, z. B.



Glykose. Natriumoxalat.

h. Phosphortrichlorid und Phosphortribromid ersetzen Hydroxylgruppen durch Chlor resp. Brom, z. B.



i. Phosphorpentasulfid ersetzt den Sauerstoff der Hydroxylgruppen durch Schwefel: $5C_2H_5OH + P_2S_5 = 5C_2H_5SH + P_2O_5$.

k. Wasser verbindet sich direkt oder es bewirkt (was meistens der Fall) Spaltungen. Diese, durch Erhitzen unter Druck beschleunigte, Spaltung unter Aufnahme von Wasser heißt Hydrolyse.

2. Einwirkung der Wärme.

Setzt man nichtflüchtige organische Substanzen bei Luftabschluß der Hitze aus (trockene Destillation), so gruppieren sich ihre Elemente anders und es entstehen neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasser etc. zahlreiche organische Verbindungen von einfacherer Zusammen-

setzung, und Kohle bleibt zurück. Auch die bei gewissen Temperaturen unzersetzt flüchtigen Verbindungen werden unter Abscheidung von Kohle zersetzt, wenn man sie in Dampfform durch glühende Röhren leitet.

Die so entstehenden zahlreichen flüchtigen Verbindungen lassen sich teilweise in gekühlten Vorlagen verdichten, teilweise aber verbleiben sie in Gasform. Das Verdichtete besteht aus zwei Schichten, einer wässrigen, welche verschiedene Körper gelöst enthält und einer meist dunkel gefärbten Schicht, welche Teer genannt wird.

a. Bei der trockenen Destillation von Braun- und Steinkohlen etc., bituminösen Schiefnern und Torf (z. B. bei der Leuchtgasfabrikation) erhält man die Zersetzungsprodukte als Leuchtgas, Ammoniakwasser (S. 298), Teer und Koks.

Leuchtgas enthält flüchtige Kohlenwasserstoffe der Methan-, Äthylen-, Acetylen- und aromatischen Reihe, sowie etwas Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Ammoniak, Luft und Wasserdampf, ferner, wenn schlecht gereinigt, auch Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd. (Gasreinigungsmasse siehe Ferrocyankalium.)

Teer ist ein Gemenge vieler Bestandteile, welche durch fraktionierte Destillation getrennt und nach ihrem chemischen Verhalten in Gruppen verteilt werden können.

Teer aus Torf, Braunkohlen etc. besitzt eine andere Zusammensetzung (siehe Paraffine) wie Steinkohlenteer, welcher letztere in folgende Hauptgruppen zerlegt werden kann:

α. Die Kohlenwasserstoffe. Dieselben sind indifferent, weder in verd. Säuren noch in Alkalien löslich. Hierher gehören Benzol, Toluol, Xylol, Styrol, Naphthalin, Anthracen, welche den größten Teil des Teers bilden (siehe Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe), während Kohlenwasserstoffe der Methanreihe nur in geringer Menge vorkommen.

β. Die Phenole, z. B. die sog. Karbolsäure und die Kresole bilden den zweitgrößten Bestandteil des Steinkohlenteers, sie lösen sich in Alkalien und sind unlöslich in verdünnten Säuren.

γ. Basische, stickstoffhaltige Körper, z. B. Anilin, Pyridin, Toluidin. Dieselben kommen in so geringer Menge vor, daß sich deren Darstellung aus dem Steinkohlenteer nicht lohnt. Sie sind löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

b. Bei der trockenen Destillation des Holzes erhält man die gleichen Gase wie bei der Steinkohlendestillation, ferner eine wässrige Flüssigkeit, welche vorwiegend Essigsäure, Holzgeist und Aceton enthält, sowie Holzteer, welcher namentlich Phenole, Kreosot, Paraffine enthält, während Holzkohle den Rückstand bildet. *Pix liquida, officineller Holzteer, wird durch trockene Destillation von Nadelhölzern gewonnen; durch Schütteln desselben mit Wasser wird *Aqua Picis erhalten.

c. Durch trockene Destillation eines in Tirol vorkom-

menden, versteinerte Fische führenden, bituminösen Schiefers erhält man eine ölige, etwa 11% gebundenen Schwefel enthaltende Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure behandelt die Ichthyolsulfonsäure $C_{28}H_{38}S(SO_3H)_2$ bildet, deren Ammoniumsalz als Ichthyol mediz. Anwendung findet. Beide sind braune Flüssigkeiten.

Thyol heißt ein Ersatzmittel des Ichthyols, aus Braunkohlenteer durch Erhitzen mit Schwefel und folgendem Behandeln mit Schwefelsäure in braunen, löslichen Blättchen entstehend.

Tumenol, Bitumenol, Acid. sulfotumenolicum, aus dem Destillate bituminöser Gesteine gewonnener, mit H_2SO_4 behandelter Teer, bildet eine braune, zähe, lösliche Masse.

3. Einwirkung von Fermenten.

(Gärung, Fäulnis, Verwesung.)

Fermente nennt man stickstoffhaltige, organische Körper, welche unter geeigneten Umständen befähigt sind, durch ihre bloße Gegenwart selbst in geringen Mengen die chemische Umsetzung großer Mengen gewisser organischer Verbindungen zu bewirken, ohne selbst eine Zersetzung zu erleiden. Die Fermente zerfallen in organisierte oder geformte (Hefe und andere Pilzarten) und in ungeformte oder Enzyme. Von organisierten Fermenten genügen schon sehr kleine Mengen, um sehr große Quantitäten zersetzbarer Stoffe zu zerlegen, indem sich diese Fermente während des durch sie veranlassten Spaltungsprozesses mit großer Schnelligkeit vermehren. Zu dieser Entwicklung und Vermehrung ist jedoch die Anwesenheit gewisser Nährstoffe notwendig, namentlich die von stickstoffhaltigen Körpern und von anorganischen Salzen (Alkaliphosphaten und Alkalisulfaten). Ihre Wirkung beruht jedenfalls auf der Absonderung eines Enzyms (S. 300).

Bei den ungeformten Fermenten oder Enzymen findet während der Gärung keine Neubildung derselben statt; sie können daher nur eine bestimmte Menge des zersetzungsfähigen Körpers zerlegen; die ungeformten Fermente sind den Eiweißkörpern ähnliche Verbindungen.

Die durch die Fermente erfolgende Spaltung organischer Körper in einfachere Verbindungen bezeichnet man im allgemeinen als Gärung.

Als Gärung im engeren Sinne oder eigentliche Gärung bezeichnet man den Zerfall der Zucker-

arten unter der Einwirkung von Fermenten; hierher gehört die alkoholische, die Buttersäure-, die Milchsäure- und die schleimige Gärung.

Die Zuckerarten sind rein unveränderlich, werden aber durch organisierte Fermente in einfachere Verbindungen gespalten, wenn die angeführten allgemeinen Bedingungen vorhanden sind, sowie eine bestimmte Verdünnung der Lösung, Anwesenheit von Eiweißstoffen und anorganischen Salzen; deshalb gehen zuckerhaltige Pflanzensäfte an der Luft, aus welcher sie Pilzsporen aufnehmen, von selbst in Gärung über, reine Zuckerlösungen und konzentrierte (eingedampfte), zuckerhaltige Pflanzensäfte aber nicht.

Als Gärung im weiteren Sinne bezeichnet man den Prozeß der Fäulnis, Verwesung, Essigsäuregärung, Spaltung der Glykoside durch Fermente, Umwandlung der Stärke durch Diastase etc. Die eigentliche Gärung, die Fäulnis und die Verwesung werden durch organisierte Fermente hervorgerufen.

Von den diese Vorgänge hervorrufenden, kleinen Organismen bewirken vorzüglich Sprosspilze Gärung, Spaltpilze Fäulnis, Schimmelpilze Verwesung. Für die Praxis der Gärungsgewerbe ist äußerst wichtig, daß in säurefreien Lösungen nur Spaltpilze, von 0,5 Proz. Säure an nur Sprosspilze, von 5 Proz. Säure an nur Schimmelpilze gedeihen. Die alkoholische Gärung kann auch durch ein Zymase genanntes Enzym hervorgebracht werden, auf welches jedenfalls auch die Wirkung der Hefe zurückzuführen ist. Allgem. Bedingungen für Gärung oder Fäulnis sind:

a. Gegenwart von Luft als Träger der Pilzkeime; hat die Umsetzung begonnen, so ist eine weitere Zufuhr von Luft unnötig.

b. Gegenwart von Wasser.

c. Temperatur über 0° und unter 100° , da bei 0° die Organismen sich nicht entwickeln können, bei 100° aber meistens getötet werden. Jede Art von Gärung verläuft zwischen bestimmten, ihr besonders zusagenden Temperaturgrenzen am besten.

d. Abwesenheit von fäulniswidrigen oder gärungshemmenden (antiseptischen oder antizymotischen) Mitteln, wie arsenige Säure, Chlor, Metallsalze, Salicylsäure, Xanthogenate, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff, Gerbstoff, Karbolsäure, Kreosot, Thymol etc.; hierher gehören auch Alkohol, Kochsalz, Zucker, weil sie das zur Zersetzung erforderliche Wasser entziehen und binden.

Fäulnis nennt man eine mit üblen Gerüchen (infolge des Auftretens flüchtiger, riechender Stoffe) verbundene Gärung gewisser organischer Substanzen, namentlich der Eiweißkörper, welche stattfindet, sobald dieselben dem Einflusse der Lebsthätigkeit entzogen sind. Die Fäulnisprodukte sind im allgemeinen nicht verschieden von den Zersetzungsprodukten, welche bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf die betreffenden Substanzen entstehen („siehe Eiweißkörper“).

Verwesung nennt man die durch den atmosphärischen Sauerstoff stattfindende allmähliche Oxydation (S. 65) der bei der Fäulnis entstandenen intermediären Zersetzungsprodukte in die Endprodukte Kohlendioxyd, Wasser und Ammoniak, event. Salpetersäure (S. 127), unter Mitwirkung eines organisierten Ferments. Während bei Fäulnis unter Abschlufs der Luft stets kohlenstoffreiche Massen zurückbleiben, endigt der Prozeß bei Gegenwart von Luft (allerdings oft erst nach langer Zeit) mit dem völligen Verschwinden der organischen Substanz, da diese zuletzt vollkommen in Kohlendioxyd, Wasser und Ammoniak zerfällt.

Vermoderung nennt man die bei sehr mangelhaftem Luftzutritt, also sehr langsam, erfolgende Zersetzung der intermediären Fäulnisprodukte, wobei wegen mangelnden Sauerstoffes der Wasserstoff zum Teil mit dem Kohlenstoff als Sumpfgas austritt.

Humus nennt man die braunen und schwarzen, unkrystallisierbaren Stoffe, welche bei der Vermoderung und Verwesung der Pflanzen- und Tierstoffe als Zwischenprodukte auftreten.

Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen.

1. Molekularvolumen

oder spezifisches Volumen der Moleküle nennt man die relativen Räume, welche die Molekulargewichte verschiedener Körper einnehmen, wobei konventionell für gasförmige Körper Wasserstoff, für flüssige und feste Körper Wasser als Vergleichungseinheit dient. (Siehe S. 44, Anmerkung.)

Man findet die Molekularvolumina mittels Division des Molekulargewichtes des Körpers durch sein spez. Gewicht.

Die spez. Gewichte isomerer Verbindungen sind verschieden.

a. Molekularvolumen gasförmiger Körper. Essigsäure Mol.-Gew. 60, hat im Gaszustande die Dichte 30. 30 Gewtle. erfüllen 1 Vol., folglich erfüllen 60 Gewtle. x Vol. oder

$$30 : 1 = 60 : x. \quad x = 60 : 30. \quad x = 2.$$

Ebenso findet man das Molekularvolumen aller anderen Gase = 2.

b. Molekularvolumen flüssiger und fester Körper. Dasselbe wird erhalten, wenn man sie bei bestimmten Temperaturen, z. B. bei ihren Siede- resp. Schmelzpunkten vergleicht. Z. B. Äthylalkohol, Mol.-Gew. 46, hat bei seinem Siedepunkt das spez. Gew. 0,736, also das Molekularvol. $0,736 : 46 = 62,5$, d. h. die dem Molekulargewichte des Äthylalkohols entsprechende Gewichtsmenge nimmt bei ihrem Siedepunkte (78°) $62,5$ Raumteile ein.

Das Mol.-Volumen kann mitunter Aufschlüsse über die Konstitution der betr. Körper geben. So zeigen z. B. manche homologe Reihen für jede Zunahme von CH_2 eine Zunahme des Mol.-Vol. von annähernd 22 (Äthylalkohol, spez. Vol. = $62,5$, Butylalkohol, spez. Vol. = $84,8$ etc.), wenn sie dieselbe Atomverkettung besitzen und lassen sich in vielen Fällen Abweichungen auf andere Atomverkettungen zurückführen. Für H-Atome in org. Verbindungen

eintretende Cl- oder Br-Atome nehmen einen größeren Raum ein, wenn sie an ein und dasselbe C-Atom gebunden sind, als wenn an verschiedene C-Atome. In Benzol für H-Atome eintretende Radikale nehmen mehr Raum ein, wenn sie in Parastellung sind, als wie in Metastellung und in dieser mehr als in Orthostellung etc.

2. Schmelz- und Siedepunkte.

Isomere Körper haben verschiedene Schmelz- und Siedepunkte. Im allgemeinen ist ein organischer Körper umso leichter schmelzbar oder flüchtig, je einfacher das Molekül desselben konstituiert ist; je komplizierter dasselbe ist, um so höher liegt Schmelz- und Siedepunkt, und um so leichter findet Zersetzung beim Erhitzen statt.

Jede Kohlenstoffverbindung zeigt in reinem Zustande, wenn sie überhaupt schmelzbar und flüchtig ist, einen bestimmten Schmelz- resp. Siedepunkt, welche Punkte daher stets zur Charakterisierung der Substanz festgestellt werden müssen und deren Konstanz eines der besten Zeichen der Reinheit der Substanz ist.

Gemenge von Körpern mit verschiedenem Siedepunkt kann man häufig durch fraktionierte Destillation (S. 73) trennen. Viele Körper, die an der Luft sich beim Sieden zersetzen, lassen sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren.

Die Siedepunkte lassen gewisse Beziehungen zur Zusammensetzung org. Körper erkennen, besonders sind in einigen homologen Reihen die Siedepunktdifferenzen annähernd proportional den Zusammensetzungs-differenzen; diese Siedepunktdifferenzen sind jedoch bei den verschiedenen homologen Reihen verschiedene, z. B.:

		Siedepunkt.	
Äthylalkohol	C_2H_6O	78,4°	} 19 Differenz.
Normalpropylalkohol	C_3H_8O	97,4°	
Normalbutylalkohol	$C_4H_{10}O$	117,0°	} 19,6 „
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	119°	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	141°	} 22 „
Normalbuttersäure	$C_4H_8O_2$	162°	

Die Siedepuntsbestimmung ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Erforschung der Konstitution. Homologe Verbindungen mit gleicher Atomverkettung zeigen annähernd gleiche Abstände der Siedepunkte, während isomere Verbindungen mit anderer Atomverkettung erheblich im Siedepunkt abweichen. Bei den isomeren aliphatischen Verbindungen hat die normale Verbindung stets den höchsten Siedepunkt; je mehr die Kohlenstoffkette verzweigt ist, desto niedriger ist der Siedepunkt.

Die Schmelzpunkte zeigen gleichfalls gewisse Beziehung zur Konstitution der Verbindungen.

Unter den disubstituierten Benzolverbindungen besitzt die Paraverbindung fast stets einen höheren Schmelzpunkt als die Ortho- und Metaverbindung.

Bei den normalen Säuren der Ameisensäure- und Oxalsäurereihe erhöht der Eintritt einer CH_2 -Gruppe den Schmelzpunkt, während der nächste ihn wieder erniedrigt, so daß

also Glieder mit ungeraden C-Atomen niedriger schmelzen, als die beiden benachbarten mit geraden C-Atomen. Z. B. schmilzt Ameisensäure, CH_2O_2 , bei $+8,4^\circ$, Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, bei $+17^\circ$, Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, bei -24° , Buttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, bei $+7^\circ$.

Bei isomeren Körpern ist der Schmelzpunkt um so höher, je mehr CH_3 -Gruppen vorhanden sind etc.

3. Optisches Verhalten.

a. Lichtbrechung. Wie alle durchsichtigen Substanzen haben auch die Kohlenstoffverbindungen ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen, wobei bekanntlich der Quotient aus dem Sinus des Brechungswinkels (r) in den Sinus des Einfallswinkels (i) für jede Substanz eine konstante GröÙe ist, welche Brechungskoeffizient oder Brechungsindex (n) genannt wird.

$$\text{Sin. } r : \text{Sin. } i = n.$$

Der Brechungskoeffizient wechselt mit der Temperatur, also mit dem spezifischen Gewichte (d) der Substanz; der Ausdruck $\frac{n-1}{d}$

ist aber erfahrungsgemäß für alle Temperaturen nahezu konstant und heißt spezifisches Brechungsvermögen.

Das Produkt aus dem spezifischen Brechungsvermögen der Elemente mit deren Atomgewicht heißt Atomrefraktion.

Das Produkt aus dem spezifischen Brechungsvermögen mit dem Molekulargewichte wird Molekularbrechungsvermögen oder Molekularrefraktion genannt.

Die Molekularrefraktion einer flüssigen Kohlenstoffverbindung ist gleich der Summe der Atomrefraktionen. Jedoch nur einwertige Elemente zeigen konstante Atomrefraktion, bei mehrwertigen Elementen hängt dieselbe von der Bindungsweise ab und wird durch doppelte oder dreifache Bindung entsprechend erhöht. Hierdurch gelingt es, aus der Molekularrefraktion einen Schlufs auf die Konstitution einer Verbindung zu ziehen.

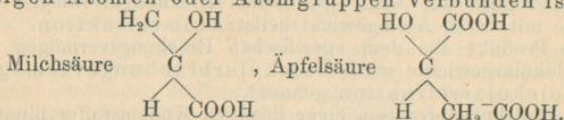
In homologen Reihen wächst die Molekularrefraktion konstant um etwa 4,5 für jede CH_2 -Gruppe.

b. Ablenkung der Polarisationssebene. Viele anorganische und organische Verbindungen drehen die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahls nach rechts oder links und heißen deshalb rechts- oder linksdrehend, im allgemeinen optisch aktiv oder zirkularpolarisierend. Eine Anzahl dieser Verbindungen thut dies nur im festen, kristallisierten Zustande und die Drehung hört auf, wenn diese Verbindungen durch Auflösen oder Schmelzen in den flüssigen Zustand übergehen; hierher gehören nur einige organische Verbindungen. Eine viel größere Anzahl von Verbindungen, und zwar nur solche des Kohlenstoffs, sind im flüssigen, einige davon im flüssigen und auch im gasförmigen Zustande optisch aktiv.

Die GröÙe der Drehung einer Flüssigkeit ist proportional der Länge der Flüssigkeitsschicht und deren Gehalte an optisch aktiver Substanz, so daß man aus dem Drehungswinkel die Menge der gelöst vorhandenen Substanz berechnen kann.

Spezifische Drehung eines Körpers nennt man den Winkel, um welchen die Polarisationssebene durch eine Flüssigkeitsschicht gedreht wird, welche ein Dezimeter lang ist und im Kubikzentimeter ein Gramm der Substanz aufgelöst enthalten würde. Die Art und GröÙe der Drehung einer Substanz ist eine konstante GröÙe und gehört zu den charakteristischen Merkmalen der Substanz.

Bei den Körpern, welche die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nur im kristallisierten Zustande ablenken, läÙt sich diese Eigenschaft durch die Anordnung der Moleküle selbst erklären; in flüssigen oder gelösten und noch mehr in gasförmigen Substanzen läÙt sich hingegen nicht annehmen, daÙ diese Ablenkung durch eine bestimmte Lagerung der Moleküle selbst bedingt sei, da hier frei bewegliche Moleküle vorhanden sind und daher der Anordnung der Atome im Molekül ein Einfluss auf die Lichtebene zugeschrieben werden muÙ. Es hat sich nun in der That gezeigt, daÙ alle organischen Verbindungen, welche geschmolzen, gelöst oder gasförmig optisch aktiv sind, mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, d. h. ein C-Atom, welches mit vier ungleichartigen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist, z. B.



Die optische Aktivität bleibt bei allen Reaktionen erhalten, welche die Asymmetrie nicht aufheben; wird aber z. B. in vorstehenden Formeln nur eine OH-Gruppe durch ein H-Atom ersetzt, so verschwindet mit der Asymmetrie die optische Aktivität.

Die Anwesenheit eines asym. C-Atoms bedingt jedoch nicht immer optische Aktivität, denn alle Verbindungen, welche optisch aktiv auftreten, sind auch in einer optisch inaktiven Form bekannt, welche durch Zusammentritt von gleichviel Molekülen der links- und rechtsdrehenden Modifikationen entsteht.

Diese inaktive Modifikation kann einerseits durch Mischen der beiden entgegengesetzt optisch aktiven Modifikationen dargestellt, andererseits in dieselben zerlegt werden. Sie wird auch razemische oder traubensäurige Modifikation genannt, im Gegensatz zu einer zweiten, nicht spaltbaren inaktiven Modifikation, welche bei Verbindungen mit zwei asym. C-Atomen auftreten kann (S. 308 a.).

Verbindungen mit asym. C-Atomen erhält man in optisch aktiver Form nur dann, wenn man sie aus Naturprodukten oder durch Gärungsprozesse abscheidet oder aus anderen optisch aktiven Substanzen herstellt. Aus inaktiven Verbindungen erhält man auf synthetischem Wege stets wieder inaktive Modifikationen, welche erst zerlegt werden müssen, um optisch aktiv zu werden, da bei der Entstehung genau so viele rechtsdrehende wie linksdrehende

Moleküle gebildet werden und infolge dessen Inaktivität entsteht. Die Zerlegung geschieht mit Hilfe gewisser Pilze, welche die eine Modifikation aufzuehren, die andere aber zurücklassen, oder durch Herstellung von Strychnin-, Brucin-, Morphin-, Cinchoninsalzen, wobei beim Abdampfen eine Modifikation zuerst auskristallisiert (siehe ferner Asparagin-, Äpfel-, Milch-, Traubensäure, Asparagin, die künstlichen Zuckerarten etc.).

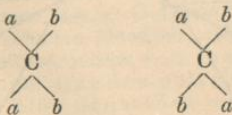
Andererseits lassen sich auch viele aktive Verbindungen in inaktive überführen, wenn man dieselben für sich oder mit Wasser erhitzt oder ihre Lösung mit gewissen Substanzen versetzt. Auch lassen sich manche rechtsdrehende Körper in linksdrehende, und umgekehrt, überführen, wenn man dieselben mit Pyridin oder Chinolin auf 140° – 170° erhitzt.

4. Farbe.

Die meisten organ. Verbindungen sind farblos, jodhaltige und Nitroverbindungen sind häufig gelb oder rot. Manche Verbindungen, namentlich des Triphenylmethans und Azobenzols, werden durch Eintritt der Gruppe OH oder NH_2 zu Farbstoffen oder zu Muttersubstanzen derselben (Chromogenen).

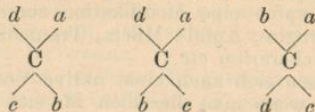
Stereochemie

oder Raumchemie nennt man jenen Teil der theoretischen Chemie, welcher durch Annahme einer räumlichen Anordnung der Atome im Molekül die bisher gebräuchliche Struktur- oder Konstitutionstheorie erweitert und ergänzt, was allerdings vorläufig nur bei gewissen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen notwendig ist. Wie schon erwähnt (S. 31), veranschaulichen die gebräuchlichen Struktur- oder Konstitutionsformeln die Aneinanderkettung der Kohlenstoffatome und die Verteilung der mit denselben verbundenen Atome und Radikale derart, daß das Formelbild stets in einer Ebene liegend angenommen wird. Da aber in Wirklichkeit gleich allen komplizierteren Körpern auch die einfachsten, die Moleküle, dreidimensional sein müssen, so kommt durch die bis jetzt gebräuchliche Formelschreibung die Anschauung über die Verteilung der Atome im Raume nur teilweise zum Ausdruck, ja sie steht sogar mit manchen Thatsachen im Widerspruch. So wären z. B. bei der Lagerung der vier Valenzen (S. 282) des Kohlenstoffs in einer Ebene von allen Verbindungen der Formel Ca_2b_2 (wobei a, b, c, d etc. einwertige verschiedenartige Gruppen*) bedeuten) je zwei Isomere möglich, indem nämlich a und b einmal benachbart, einmal getrennt liegen können:



*) Der Ausdruck „eine Gruppe“ ist in diesem Kapitel jedesmal zu vervollständigen in „ein Atom oder eine Atomgruppe“.

während in Wirklichkeit nur je eine solche Verbindung, z. B. nur ein Methylenechlorid CH_2Cl_2 , bekannt ist und auch nichts auf die Existenz zweier Isomeren hinweist. Von allen Verbindungen der Formel $\text{C} a b c d$ müßten je drei Isomere existieren, nämlich



während in Wirklichkeit nur zwei Isomere bekannt sind, z. B. nur zwei Chlorbromjodmethane CHClBrJ .

Nach der Strukturtheorie muß physik-isomeren Verbindungen die gleiche Konstitutionsformel beigelegt werden (S. 283).

Bei Annahme der von LE BEL und VAN T'HOFF begründeten Theorie einer räumlichen Gestaltung der C-Verbindungen verschwinden alle vorerwähnten Schwierigkeiten und Widersprüche.

Diese Theorie beruht auf der Annahme, daß die vier Valenzen jedes Kohlenstoffatoms in dem das Kohlenstoffatom umgebenden Raume, entsprechend der Gleichwertigkeit der vier Valenzen, derartig vollkommen gleichartig verteilt sind, daß die Richtung jeder einzelnen Valenz mit der Richtung jeder anderen den gleichen Winkel bildet, was man sich am besten vorstellt, wenn man sich das Kohlenstoffatom derart in der Mitte eines Tetraeders schwebend denkt, daß seine vier Valenzen nach den vier Ecken des Tetraeders gerichtet sind.

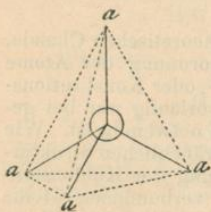


Fig. 1.

Denken wir uns nun im Moleküle einer Verbindung $\text{C} a a a a$ die vier gleichartigen Atome oder Atomgruppen a durch andersartige ersetzt, so ergeben sich nachstehende Isomerie-Möglichkeiten.

1. Isomerien bei Verbindungen mit 1 Kohlenstoffatom.

a. Tritt eine Gruppe b oder noch eine weitere c an Stelle von einer resp. zwei Gruppen a ein, so ist immer

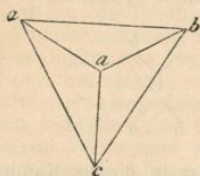


Fig. 2.

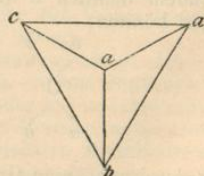


Fig. 3.

nur eine Konfiguration denkbar, da beide Bilder stets durch irgend eine Drehung nach rechts oder links zur Deckung gebracht werden können, so daß es ganz gleichgültig ist, an welcher Ecke des Tetraeders die Substitution stattfindet (Fig. 2 und 3). Mono- und Disubstitutionsprodukte des Methans können demnach, der Erfahrung entsprechend, nur in einer Modifikation auftreten.

b. Tritt weiterhin nochmals an Stelle einer Gruppe *a* eine von *a*, *b*, *c* verschiedene Gruppe *d* ein, so entstehen zwei verschiedene Konfigurationen (S. 283), je nachdem die in der Figur rechts- oder linksstehende Gruppe *a* substituiert wird, welche beide durch keine Drehung zur Deckung zu bringen sind.

Denken wir uns nämlich an der Bindestelle der Gruppe *a* stehend, so müssen wir, um von *b* über *c* nach *d* zu gelangen auf der Peripherie des durch die drei entsprechenden Bindestellen gelegten Kreises einmal in der Richtung des Uhrzeigers (Fig. 4), das andere Mal in entgegengesetzter Richtung uns bewegen (Fig. 5).

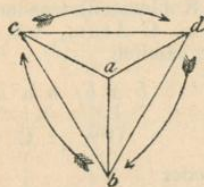


Fig. 4.

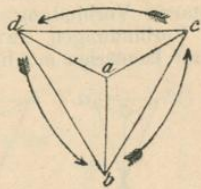


Fig. 5.

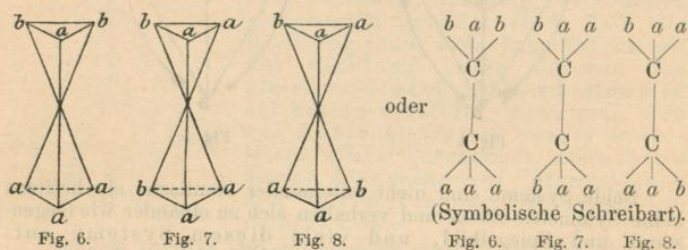
Beide Systeme sind nicht miteinander identisch, sie besitzen keine Symmetrie-Ebene und verhalten sich zu einander wie Gegenstand und Spiegelbild, und viele diesem Systeme entsprechende Verbindungen kristallisieren auch in zwei verschiedenen, nicht kongruenten, sondern in wie Bild und Spiegelbild zu einander symmetrischen Formen, in sog. enantiomorphen Kristallen, (Spiegelbildisomerie, Enantiomorphie); ferner können solche Verbindungen, da sie ein asymmetrisches C-Atom besitzen, optisch aktiv auftreten, und es wird sich diese Eigenschaft bei Anordnung der Atome wie in Fig. 4 in entgegengesetzter Weise zeigen, als wie bei Anordnung der Atome in Fig. 5. In der That sind die isomeren Verbindungen mit einem asym. C-Atome in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten identisch, mit alleiniger Ausnahme ihres optischen Verhaltens, indem von jeder Verbindung mit einem asym. C-Atome einen den polarisierten Lichtstrahl nach rechts- und eine denselben nach links drehende Modifikation bekannt ist (sog. optische oder Spiegelbild-Isomerie, da solche Verbindungen, wenn sie kristallisieren, auch Enantiomorphie zeigen).

2. Isomerien bei gesättigten Verbindungen mit mehreren Kohlenstoffatomen.

Hier berühren sich die den C-Atomen entsprechenden Tetraeder in einem gemeinschaftlichen Endpunkte (siehe unten). Solche Verbindungen können nicht nur optisch, sondern auch in anderen physikalischen Eigenschaften, ja sogar in geringem Grade chemisch verschieden sein. Um bei dieser Konfiguration in jedem Falle die Anzahl der Isomeren zu bestimmen, welche unserer Kenntnis und der Wahrscheinlichkeit entspricht, muß angenommen werden, daß die beiden Tetraeder fortwährend um die ihnen gemeinsame Axe in der gleichen oder entgegengesetzten Richtung rotieren, eine Annahme, welche den Anschauungen, daß eine Bewegung der Atome im Molekül vorhanden sein muß, entspricht.

Bei der Unzahl stets vorhandener Moleküle muß jede in jedem Momente durch die Rotation erzeugte Lage der Gruppen an dem einen Tetraeder auch der Lage der Gruppen an irgend einem anderen Tetraeder entsprechen und folglich das Verhalten der sämtlichen Moleküle trotz der Rotation gleich erscheinen.

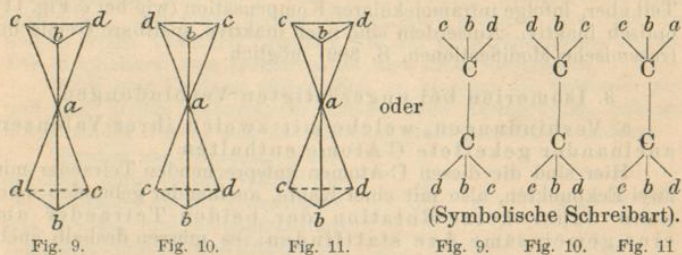
Bei starrer Verbindung zweier Kohlenstofftetraeder müßten schon für Verbindungen ohne asym. C-Atom, wie z. B. für $C_2a_4b_2$, drei Isomerien möglich sein, nämlich



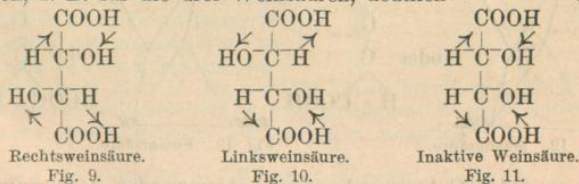
Infolge der Rotationsfähigkeit der beiden Tetraeder um ihre gemeinsame Axe stellen aber die Konfigurationen 7 und 8 keine Isomerien, sondern nur verschiedene Bewegungsphasen dar und lassen sich durch Drehung in gleiche Lage bringen. Es sind also nur 2 Verbindungen $C_2a_4b_2$ möglich; da sich ferner aus allen chemischen Thatsachen ergibt, daß sich auch die Atome innerhalb der Moleküle beeinflussen, so wird die eine isomere Verbindung $C_2a_4b_2$ jedenfalls eher der Konfiguration 8 als 7 entsprechen, da sich hier verschiedenartige Gruppen gegenüberstehen. Unter solchen Umständen kann dann wegen der gegenseitigen Anziehung von *a* und *b* die Rotation vollkommen aufgehoben sein. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse sind folgende Isomerien möglich:

a. Sind in dem Moleküle einer Verbindung zwei asym. C-Atome vorhanden, und die mit dem einen dieser C-Atome verbundenen Gruppen dieselben wie an dem anderen C-Atome (d. h. wenn sie ein sog. sym. Molekül bilden

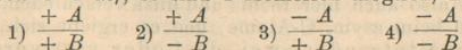
wie z. B. bei der Weinsäure $\text{HOOC}\cdot\text{OH}\cdot\text{HC}\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{COOH}$), so giebt es aufer den beiden entgegengesetzt optisch aktiven (z. B. der Rechts- und Linksweinsäure) und der aus deren Vereinigung hervorgehenden, inaktiven, spaltbaren Form (z. B. der Traubensäure) noch eine zweite inaktive Form (z. B. die inaktive Weinsäure), welche sich nicht in die beiden aktiven Formen zerlegen läßt. Die letztere Form entsteht dadurch, daß im Moleküle die Stellung der Atome an dem einen C-Atom eine rechtsdrehende, an dem anderen C-Atom, also in der anderen Hälfte des Moleküls, eine linksdrehende ist, wodurch demnach die Drehung im Molekül selbst aufgehoben wird und die Verbindung optisch inaktiv und nicht in optisch aktive Modifikationen spaltbar sein kann, da ja dann ein Zerfall des Moleküls stattfinden müßte. So ist z. B. in Fig. 11 von *a* aus betrachtet, die Reihenfolge von *b, c, d* im oberen Tetraeder eine linksdrehende, im unteren Tetraeder, also in der unteren Hälfte des Moleküls, aber eine rechtsdrehende, während in Fig. 9 von *a* aus betrachtet die Reihenfolge von *b, c, d* in beiden Tetraedern eine linksdrehende, in Fig. 10 eine rechtsdrehende ist, entsprechend den beiden entgegengesetzt optisch aktiven Modifikationen.



Auch folgende Schreibweise zeigt die stereochemische Konstitution, z. B. für die drei Weinsäuren, deutlich:



b. Sind in dem Molekül einer Verbindung zwei asym. C-Atome vorhanden, welche zusammen 6 verschiedene Gruppen enthalten (also ein sog. asym. Molekül bilden), wie z. B. $\text{cba}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{def}$, so sind 4 Isomerien möglich, nämlich



wobei *A* und *B* die beiden Tetraeder und + die Anordnung der

Atome in Uhrzeigerichtung, also rechtsdrehender Stellung, — die Anordnung der Atome in linksdrehender Stellung bezeichnet.

c Sind 3 asym. C-Atome in einem asym. Molekül vorhanden, z. B. $hgfc^+Cab^-Cede$ (wie in der Arabinose), so sind 8 Isomere, bei 4 asym. C-Atomen in einem asym. Molekül (wie im Traubenzucker) 16 Isomere möglich, so daß sich überhaupt für jede Verbindung mit n asym. C-Atomen 2^n Isomere voraussehen lassen. (Also z. B. für 4 asym. C-Atome $2^4 = 16$ Isomere).

Alle diese Isomeren sind optisch aktiv, da bei Gegenwart verschiedenartiger Atome oder Atomgruppen an den beiden asym. C-Atomen eine etwaige entgegengesetzte Drehung sich nicht gegenseitig aufhebt.

Außerdem sind noch inaktive spaltbare Gemische (razemische Modifikationen) möglich, z. B. von 1 und 4, von 2 und 3, hingegen nicht von 1 und 2 oder 2 und 4 (S. 309).

d. Bei Verbindungen mit 3 und mehr asym. C-Atomen in einem sym. Moleküle ist die Anzahl der Isomeren, wie wir bereits S. 308 a. für 2 asym. C-Atome sahen, eine geringere; so sind für 3 asym. C-Atome 4 Isomere, für 4 asym. C-Atome nur 10 Isomere möglich, welche nur zum Teil optisch aktiv sind, zum Teil aber, infolge intramolekularer Kompensation (wie bei a Fig. 11) optisch inaktiv. Außerdem sind noch inaktive, spaltbare Gemische (razemische Modifikationen, S. 309) möglich.

3. Isomerien bei ungesättigten Verbindungen.

a. Verbindungen, welche mit zweien ihrer Valenzen aneinander gekettete C-Atome enthalten.

Hier sind die diesen C-Atomen entsprechenden Tetraeder mit zwei Eckpunkten, also mit einer Kante, aneinander gebunden und kann daher keine Rotation der beiden Tetraeder um eine gemeinsame Axe stattfinden; es müssen deshalb auch

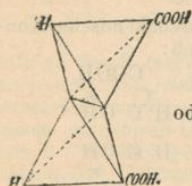


Fig. 12. Maleinsäure.

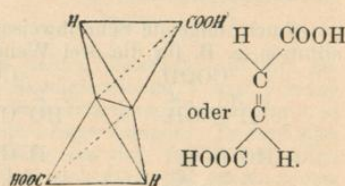
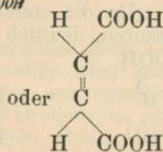


Fig. 13. Fumarsäure.

die an jedes C-Atom gebundenen Atome oder Atomgruppen in ihren einmal fixierten Lagen verharren (siehe Fig. 12 und 13 im Gegensatze zu Fig. 7 und 8, bei welchen letzteren infolge der Rotationsfähigkeit, wie S. 308 erwähnt, keine Isomerie möglich ist).

Es ist also auch hier rechts und links verschieden, wenn auch anders wie beim asym. C-Atome, und es ergibt sich, wenn an dem Doppeltetraeder zwei, drei oder vier verschiedene Gruppen vorhanden sind, die Möglichkeit von je zwei

Isomeren, welche geometrisch Isomere im engeren Sinne heißen (S. 283). Die absoluten Entfernungen der an die beiden C-Atome gebundenen Gruppen sind in beiden Konfigurationen verschieden, weshalb diese Isomeren eine Verschiedenheit fast aller physikalischer und gewisser chemischer Eigenschaften aufweisen.

Da die an die C-Atome gebundenen Atome oder Atomgruppen in einer Ebene liegen, ist eine optische Aktivität dieser Verbindungen nicht möglich.

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

Fumarsäure giebt kein Anhydrid, hingegen die Maleinsäure, wie dies bei der Lagerung der Carboxylgruppen leicht begreiflich ist.

b. Verbindungen, welche mit dreien ihrer Valenzen aneinander gekettete C-Atome enthalten.

Hier sind die diesen C-Atomen entsprechenden Tetraeder mit 3 Eckpunkten, also mit je einer ihrer Flächen, zusammenhängend und bilden also eine doppelt dreiseitige Pyramide, so daß die beiden freien Valenzen ebenfalls wie bei a. in einer Ebene liegen. Die Möglichkeit von Isomerien ist hier nicht vorhanden.

Wird eine Bindung aufgehoben, so klappen die Tetraeder auf und die beiden gebundenen Atome oder Atomgruppen müssen übereinander liegen, also das Molekül plansymmetrisch werden.

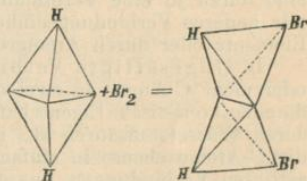
Werden zwei Bindungen aufgehoben, dann ist das System wie bei 2 a wieder um die gemeinsame Axe drehbar und die gegenseitige Lagerung der Atome an den beiden Tetraedern im voraus nicht mehr bestimmbar.

In derselben Weise können alle übrigen abnormen Isomeriefälle, soweit sie ungesättigte Verbindungen betreffen, erklärt werden;

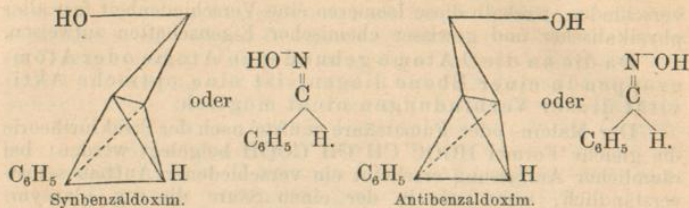
auch kann man in den meisten Fällen bereits mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ableiten, welche Konfiguration jeder einzelnen der beobachteten isomeren Verbindungen entspricht.

4. Isomerien bei Stickstoffverbindungen.

Bei gewissen Oximen, Diazo- und Azoverbindungen, in welchen ein dreiwertiges Stickstoffatom mit zweien seiner Valenzen an ein Kohlenstoff- oder Stickstoffatom gebunden ist, treten Isomerien auf, welche sich gleichfalls nur dadurch erklären lassen, daß die drei Stickstoffvalenzen nicht in einer Ebene liegen, sondern, ähnlich wie die drei freien Valenzen eines der C-Atome in Fig. 6—11, im Raume verteilt sind. So stellt



man sich z. B. den Aufbau der beiden isomeren Benzaloxime $\text{HO} \text{N}^{\ominus} \text{OH} \text{C}_6\text{H}_5$ folgendermaßen vor, wobei solche Isomerien als Syn- und Antiformen unterschieden werden:



Einteilung der Kohlenstoffverbindungen.

Nach der Art der Bindung der Kohlenstoffatome unterscheidet man folgende drei Klassen:

1. Aliphatische Verbindungen (Fettkörper oder Methanderivate), Verbindungen, deren Moleküle nur offene Kohlenstoffketten enthalten; Fettkörper oder aliphatische Verbindungen (*ἄλιφας*, Fett) heißen sie, weil viele der hierher gehörenden Verbindungen, besonders die Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, in Tier- und Pflanzenfetten vorkommen. Man unterscheidet:

a. Gesättigte Verbindungen. Die vierwertigen C-Atome sind durch je eine Verbindungseinheit aneinander gekettet, und alle anderen Verbindungseinheiten derselben durch Atome anderer Elemente oder durch Atomgruppen gesättigt.

b. Ungesättigte Verbindungen. Dieselben enthalten zwei oder mehr C-Atome in zwei oder dreifacher Bindung und haben die charakteristische Eigenschaft, sich mit Wasserstoff, den Halogenen, deren Wasserstoffsäuren etc. direkt zu verbinden, worauf sie dann die C-Atome ebenso in einfacher Bindung enthalten, wie die gesättigten Verbindungen, aus denen sie leicht durch Entziehung von Wasserstoff, Chlor etc. entstehen.

2. Aromatische Verbindungen (Benzolderivate), so genannt, weil viele Verbindungen dieser Abteilung zuerst in ätherischen Ölen, Harzen und anderen aromatisch riechenden Stoffen gefunden wurden. Dieselben unterscheiden sich von den aliphatischen Verbindungen dadurch, daß sie im Verhältnis zum Kohlenstoff einen sehr geringen Wasserstoffgehalt besitzen (ein der einfachsten Verbindung dieser Gruppe, dem Benzol, C_6H_6 , entsprechender, gesättigter Kohlenwasserstoff müßte die Formel C_6H_{14} haben, S. 278), aber sich dennoch wie

gesättigte Verbindungen verhalten, d. h. nicht wie die ungesättigten aliphatischen Verbindungen durch Addition von Wasserstoff, Chlor etc. in gesättigte Verbindungen übergeführt werden können.

Dieses Verhalten wird durch die Annahme erklärt, daß die aromatischen Verbindungen die C-Atome als geschlossene Atomketten, sog. Atomringe, enthalten, während die Atomketten der Fettkörper offene sind.

Die aromatischen Verbindungen heißen auch isocyclische Verbindungen, weil sie im ringförmig geschlossenen Moleküle nur C-Atome enthalten.

Den Übergang von den aliphatischen zu den aromatischen Verbindungen vermitteln die hydrocyclischen Verbindungen, welche auch alicyclische oder hydroaromatische Verbindungen heißen. Dieselben enthalten ebenfalls die C-Atome in ringförmiger Bindung, jedoch sind die C-Atome in ihnen nur mit einfacher oder geringerer mehrfacher Bindung aneinander gekettet, als bei den aromatischen Verbindungen.

3. Heterocyclische Verbindungen. Dieselben zeigen in ihren chemischen Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit den aromatischen Verbindungen und besitzen wie diese aus ringförmig geschlossenen Atomen bestehende Moleküle, welche jedoch außer C-Atomen noch andere mehrwertige Atome als Glieder des Ringes, teilweise in doppelter Bindung, enthalten.

Man kennt zwar bei den aliphatischen Verbindungen auch verschiedene Körper, welche geschlossene Ketten mit verschiedenartigen Atomen enthalten, allein dieselben besitzen chemisch kaum eine Ähnlichkeit mit den heterocyclischen Verbindungen.

4. Verbindungen von ungenügend erforschter Konstitution. Dieselben sind meistens aromatische Verbindungen; mit den Fortschritten der Chemie ist das Verschwinden dieser Gruppe nur eine Frage der Zeit.

I. Aliphatische Verbindungen.

(Methanderivate oder Fettkörper.)

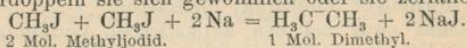
Nomenklatur.

Radikale. Ungesättigte Atomgruppen, welche in einer größeren Anzahl sich von einander ableitender Verbindungen unverändert wiederkehren, werden Radikale

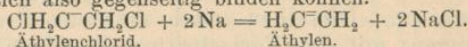
genannt (S. 49). Die wichtigsten Radikale sind die von den gesättigten Kohlenwasserstoffen CH_4 , C_2H_6 etc. (S. 277) sich ableitenden; entzieht man denselben mehr oder weniger Wasserstoff, so erhält man Radikale verschiedener Wertigkeit, welche sich wieder mit Atomen oder Atomgruppen bis zur Erreichung der Grenzform $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ vereinigen können. Denkt man von dem Äthan, C_2H_6 , ein H weggenommen, so bleibt das einwertige Radikal C_2H_5 , nimmt man zwei H weg, so entsteht das zweiwertige Radikal C_2H_4 , bei Wegnahme von drei H das dreiwertige Radikal C_2H_3 etc. Man bezeichnet diese Radikale folgendermaßen:

		Moleküle	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Radikale.	{	einwertige (Endung auf -yl)	CH_3 Methyl.	C_2H_5 Äthyl.	C_3H_7 Propyl.	C_4H_9 Butyl.
		zweiwertige (Endung auf -ylen)	CH_2 Methylen.	C_2H_4 Äthylen.	C_3H_6 Propylen.	C_4H_8 Butylen.
		dreiwertige (Endung auf -enyl)	CH Methenyl.	C_2H_3 Äthenyl. (Vinyl.)	C_3H_5 Propenyl. (Glyceryl.)	C_4H_7 Butenyl. (Krotonyl.)

Entsprechend dem Gesetze der paaren Atomzahlen (S. 289) etc. sind ungeradwertige Radikale frei nicht existenzfähig; scheidet man dieselben aus ihren Verbindungen aus, so verdoppeln sie sich gewöhnlich oder sie zerfallen.



Die geradwertigen Radikale können frei existieren, wenn sie aus Verbindungen abgeschieben werden, in denen die freierwerdenden Affinitäten zwei benachbarten Kohlenstoffatomen angehören, sich also gegenseitig binden können.



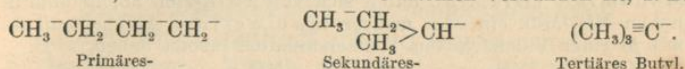
Hingegen kann z. B. aus der Verbindung CH_3CHCl_2 das Radikal CH_3CH^- nicht abgeschieben werden, da die beiden freien Affinitäten nicht im Molekül selbst gebunden werden können.

Man bezeichnet diese Radikale auch als ein-, zwei-, etc. -wertige Alkoholradikale nach ihren wichtigsten Verbindungen, den Alkoholen, und zwar die einwertigen Radikale als Alkyle, die zweiwertigen als Alkylene, die dreiwertigen als Alkenyle.

Aus der Annahme von Radikalen leitet sich auch eine besondere Benennungsweise organischer Körper ab. So kann man Methan, CH_4 , als Verbindung des Radikals Methyl mit Wasserstoff betrachten und

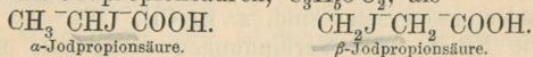
als Methylwasserstoff $\text{CH}_3\text{-H}$, Monochlormethan $\text{CH}_3\text{-Cl}$ als Methylchlorid, Dichlormethan $\text{CH}_2\text{=Cl}_2$ als Methylenchlorid, Trichlormethan CH=Cl_3 als Methenylchlorid, Methylalkohol $\text{CH}_3\text{-OH}$ als Methylhydroxyd bezeichnen etc.

Unter den einwertigen Radikalen unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre, je nachdem das ungesättigte C-Atom mit einem, zwei oder drei anderen C-Atomen verbunden ist, z. B.

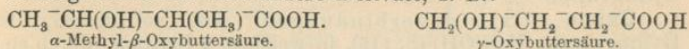


Durch Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen an die freie Valenz dieser Radikale entstehen die primären, sekundären und tertiären Verbindungen (S. 319. 320. 334).

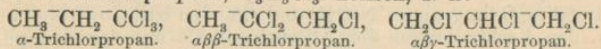
Griechische Buchstaben werden den Namen gewisser isomerer Verbindungen vorgesetzt, um die gegenseitige Stellung von bestimmten Atomen oder Radikalen im Moleküle zu bezeichnen. Befinden sich diese an benachbarten C-Atomen, so nennt man dies α -Stellung, sind sie durch ein oder zwei C-Atome getrennt, β - oder γ -Stellung etc. Dementsprechend unterscheidet man z. B. die beiden Jodpropionsäuren, $\text{C}_3\text{H}_5\text{JO}_2$, als



Analog bezeichnet man andere Derivate, z. B.:



Die drei Trichlorpropane, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, heißen, z. B.



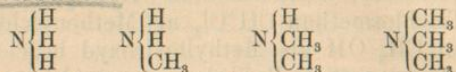
Über ähnliche Bezeichnungen siehe ferner „Ketonsäuren“, „Benzolderivate“, „Naphtalin“ und Register.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe enden auf an, z. B. Methan, Äthan. Bezeichnung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe siehe „Radikale“ S. 314.

Gruppen. Die Gruppe -OH heißt Hydroxyl, -COOH Karboxyl, $\text{-O(CH}_3\text{)}$ Methoxyl, $\text{-O(C}_2\text{H}_5\text{)}$ Äthoxyl, -SH Hydrosulfyl oder Sulfhydryl, $\text{-S(CH}_3\text{)}$ Sulfmethyl, =COH Karbinol, -NO_2 Nitro-, -NH_2 Amido oder Amino, etc.

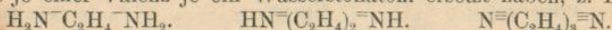
Amine, Aminbasen, sind als Ammoniak aufzufassen, dessen Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch einwertige Alkoholradikale vertreten sind; je nachdem ein, zwei oder drei Alkoholradikale vorhanden sind, unterscheidet man primäre Amine oder Amidbasen,

sekundäre Amine oder Imidbasen, tertiäre Amine oder Nitrilbasen.



Ammoniak. Methylamin. Dimethylamin. Trimethylamin.

Diese Amine heißen, da sie sich von einem Mol. NH_3 ableiten, Monamine. Diamine leiten sich von 2NH_3 -Mol. ab, in dem in jedem NH_3 -Mol. ein oder mehrere zweiwertige Alkoholradikale mit je einer Valenz je ein Wasserstoffatom ersetzt haben, z. B.



Analog sind die Triamine, Tetramine etc. konstituiert.

Nitrosamine sind Amine, in denen ein H-Atom durch die Nitroso-Gruppe NO ersetzt ist. Z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-(\text{NO})$, Dimethylnitrosamin.

Nitramine sind Amine, in denen ein H-Atom durch die Nitro-Gruppe NO_2 ersetzt ist. Z. B. $\text{CH}_3^-\text{NH}^-\text{NO}_2$, Methylnitramin.

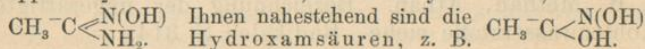
Imine, Iminbasen, entstehen, wenn zwei H-Atome in einem Moleküle Ammoniak durch ein zweiwertiges Alkoholradikal ersetzt werden, z. B. $\text{C}_3\text{H}_6^-\text{NH}$.

Nitrile (nicht zu verwechseln mit Nitrilbasen, oben), können als Ammoniak betrachtet werden, in welchem alle drei Wasserstoffatome durch ein dreiwertiges Alkoholradikal ersetzt sind, z. B. $\text{CH}_3^-\text{C}^-\text{N}$.

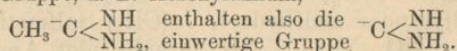
Die Nitrile sind Verbindungen der Alkyle mit der Cyangruppe C^-N , (siehe diese).

Oxime, Oximidverbindungen, sind aufzufassen als Hydroxylamin, $\text{H}_2\text{N}(\text{OH})$ (S. 116), in welchem 2 H-Atome durch ein zweiwertiges Alkoholradikal vertreten sind; sie enthalten also die zweiwertige Oximgruppe $\text{N}(\text{OH})$ und sind den Nitrosoverbindungen, d. h. den Verbindungen der Alkoholradikale mit der Gruppe NO isomer, weshalb sie auch Isonitrosoverbindungen heißen; z. B. CH_2^-NOH , Formoxim isomer mit CH_3^-NO_2 , Nitrosomethyl.

Amidoxime besitzen die Oximgruppe $\text{N}(\text{OH})$ und die Amidogruppe NH_2 an einem C-Atom, z. B. Äthylamidoxim,



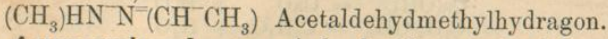
Amidine besitzen an einem C-Atom sowohl eine NH als eine NH_2 -Gruppe, z. B. Äthylamidin,



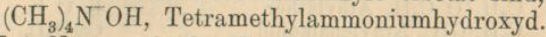
Hydrazine entstehen, indem der Wasserstoff des Hydrazins, $\text{H}_2\text{N}^-\text{NH}_2$ (S. 102) durch Alkoholradikale ersetzt wird, z. B. $(\text{CH}_3)^-\text{HN}^-\text{NH}_2$, Methylhydrazin, $(\text{CH}_3)_2^-\text{N}^-\text{NH}_2$, Dimethylhydrazin.

Hydrazone sind aufzufassen als Hydrazine, in

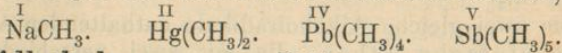
welchen 2 H-Atome durch ein zweiwertiges Alkoholradikal vertreten sind, z. B.



Ammoniumbasen sind als (das noch nicht dargestellte) Ammoniumhydroxyd, NH_4^+OH^- , aufzufassen, in welchem vier H-Atome durch Alkyle ersetzt sind, z. B.



Metallorganische Verbindungen nennt man die Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradikalen, z. B.



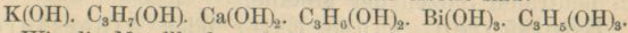
Alkohole nennt man Kohlenwasserstoffe, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen, OH^- , vertreten sind. Ihr Namen enden auf —alkohol

oder —ol, z. B. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, Propylalkohol oder Propanol. Nach der Anzahl der eingetretenen Hydroxyle unterscheidet man ein-, zwei-, dreiwertige Alkohole etc., z. B. $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})$, Propylalkohol, ist ein einwertiger Alkohol.

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

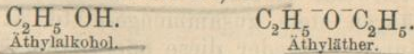
Da Körper mit mehr als einem Hydroxyl an einem C-Atom unbeständig sind, so kennt man nur zweiwertige Alkohole mit mindestens 2 C-Atomen, dreiwertige mit mindestens 3 C-Atomen etc.

Die Alkohole können auch als Verbindungen der Alkoholradikale mit — je nach deren Wertigkeit — ein, zwei, drei, x Hydroxylen betrachtet werden, oder als Metallhydroxyde, in denen die Metalle durch Alkoholradikale ersetzt sind:



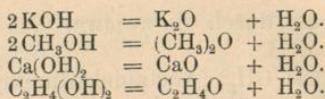
Wie die Metallhydroxyde sich mit Säuren unter Austritt von Wasser zu neutralen oder sauren Salzen verbinden, so verbinden sich auch die Alkohole mit Säuren zu zusammengesetzten Äthern (Ethern) oder zu Äthersäuren (Estersäuren S. 318).

Äther lassen sich im allgemeinen als Alkohole betrachten, in welchen der Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.

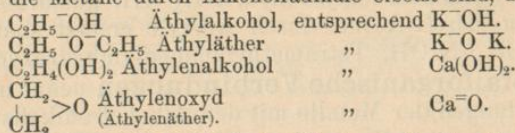


Die Äther sind die Anhydride der Alkohole.

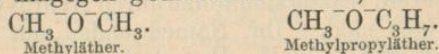
Wie die Metalloxyde durch Wasseraustritt aus den Metallhydroxyden entstehen, so auch die Äther durch Wasseraustritt aus den Alkoholen; wie ferner bei den Hydroxyden der einwertigen Metalle zwei Moleküle zur Anhydridbildung nötig sind, so auch bei den Hydroxyden einwertiger Radikale:



Die Äther können auch als Metalloxyde betrachtet werden, in welchen die Metalle durch Alkoholradikale ersetzt sind, z. B.

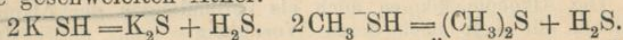


Die zwei gleiche Alkoholradikale enthaltenden Äther heißen einfache Äther, die mit zwei verschiedenen Radikalen hingegen gemischte Äther, z. B.



Merkaptane, Thioalkohole, Thiole, nennt man die den Sulhydraten der Metalle entsprechenden organischen Verbindungen, z. B. CH_3SH entsprechend KSH ; es sind also die geschwefelten Alkohole; ihre Metallderivate heißen Mercaptide, z. B. $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg}$.

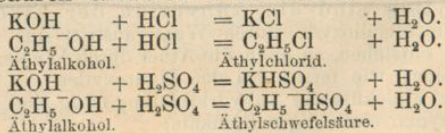
Sulfäther oder Thioäther verhalten sich zu den Mercaptanen wie Äther zu den Alkoholen oder die Sulhydrate der Metalle zu den Sulfiden; es sind also die geschwefelten Äther.

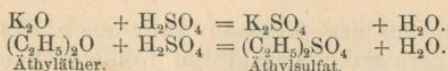


Ester oder zusammengesetzte Äther entsprechen den neutralen Salzen der Metalle.

Estersäuren, saure Ester oder Äthersäuren entsprechen den sauren Salzen der Metalle.

Beide Gruppen entstehen durch Vertretung des auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffes anorganischer oder organischer Säuren durch Alkoholradikale, je nachdem der vertretbare Wasserstoff der betr. Säure ganz oder teilweise ersetzt wird. Demnach geben einbasische Säuren stets zusammengesetzte Äther, mehrbasische Säuren entweder diese oder Äthersäuren.



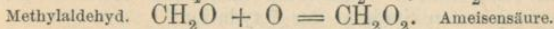
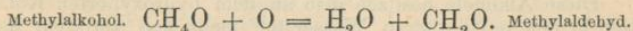


Primäre, sekundäre, tertiäre Alkohole. Die isomeren Alkohole lassen sich nach ihrem chemischen Verhalten, das durch die Lagerung der Hydroxylgruppen bedingt ist, als primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole unterscheiden.

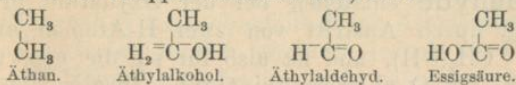
Wir sahen S. 282, dass bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein einwertiges Element oder Radikal (z. B. durch OH) bei dem Propan (C_3H_8) zwei Isomere möglich sind, nämlich $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{OH})$ und $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$; ferner daſs bei den zwei bekannten Butanen (C_4H_{10}) schon vier isomere Substitutionsprodukte möglich sind, also durch Substitution von einem (OH) an Stelle eines Wasserstoffatoms die Existenz von vier Alkoholen vorausgesehen werden kann. Diese vier Alkohole sind bekannt, und die für sie vorausgesehene Struktur entspricht in der That dem chemischen Verhalten derselben.

Primäre Alkohole. Diese gehen durch Oxydation unter Austritt von zwei intraradikalen (d. h. dem Alkoholradikale zugehörigen) Wasserstoffatomen in sogenannte Aldehyde (von Alkohol dehydrogenatus) über, welche weiterhin sich sehr leicht durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff in Säuren verwandeln.

Jedem primären Alkohol entspricht ein Aldehyd und eine Säure. Z. B.



Dieses Verhalten erklärt sich, wenn man annimmt, daſs in den primären Alkoholen ein Hydroxyl ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe ersetzt und folglich noch zwei oxydierbare Wasserstoffatome in der Gruppe vorhanden sind, z. B.

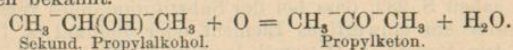


Primäre Alkohole enthalten die einwertige Gruppe $\text{-CH}_2(\text{OH})$.

Sekundäre Alkohole sind den primären isomere Alkohole, welche bei der Oxydation zuerst gleichfalls zwei Wasserstoffatome abgeben; die so erhaltenen Produkte sind aber keine Aldehyde, sondern ganz anders sich verhaltende Verbindungen, welche man Ketone nennt. Setzt man die Oxydation noch weiter fort, so

erhält man aus den Ketonen zwar auch Säuren, aber mit einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen.

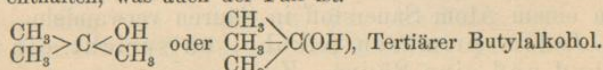
Dieses Verhalten erklärt sich durch die Annahme, daß die sekundären Alkohole das Hydroxyl an Stelle eines Wasserstoffes der Gruppe CH_2 besitzen; da nun die CH_2 -Gruppe nur in solchen gesättigten Verbindungen enthalten sein kann, die mindestens drei C-Atome besitzen, so muß der niedrigste sekundäre Alkohol drei Atome Kohlenstoff besitzen, und in der That ist keiner mit weniger C-Atomen bekannt.



Sekundäre Alkohole enthalten die zweiwertige Gruppe ---CH(OH) , welche noch mit mindestens zwei Alkoholradikalen verkettet ist.

Tertiäre Alkohole sind den primären und sekundären Alkoholen isomere Verbindungen, welche bei der Oxydation ohne Zwischenprodukt sofort in verschiedenartige Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt zerfallen.

Dieselben besitzen das Hydroxyl an Stelle des Wasserstoffes einer CH -Gruppe; da nun die CH -Gruppe nur in gesättigten Verbindungen enthalten sein kann, die mindestens vier C-Atome besitzen, so muß der niedrigste tertiäre Alkohol vier Atome Kohlenstoff enthalten, was auch der Fall ist.

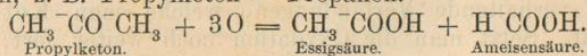


Diese Alkohole besitzen also an dem hydroxylierten Kohlenstoff keinen oxydierbaren Wasserstoff mehr und zerfallen daher schon sofort im ersten Stadium der Oxydation.

Tertiäre Alkohole enthalten die dreiwertige Gruppe ---C---OH , welche noch mit mindestens drei Alkoholradikalen verkettet ist.

Aldehyde entstehen bei der Oxydation primärer Alkohole durch Austritt von zwei H-Atomen aus der Gruppe $\text{---CH}_2(\text{OH})$, und ist also für sie die einwertige Gruppe ---CH---O charakteristisch. Ihre Namen enden auf ---aldehyd oder ---al , z. B. Äthylaldehyd = Äthanal.

Ketone entstehen bei der Oxydation sekundärer Alkohole durch Austritt von zwei H-Atomen aus der Gruppe ---CH(OH) , und ist also für sie die zweiwertige Gruppe ---CO--- charakteristisch. Ihre Namen enden auf ---on , z. B. Propylketon = Propanon.



Ketone enthalten durch die zweiwertige Gruppe $-\text{CO}-$ miteinander verbundene Alkyle.

Säuren entstehen bei der Oxydation primärer Alkohole dadurch, daß die zwei Wasserstoffatome, welche mit der Hydroxylgruppe an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, durch ein O-Atom ersetzt werden oder daß sich zu den Aldehyden ein O-Atom addiert (S. 319); für Säuren ist die Karboxylgruppe $-\text{COOH}$ charakteristisch. Alle Säuren besitzen zwei Wasserstoffatome weniger und ein Sauerstoffatom mehr als die Alkohole, von welchen sie sich ableiten. Während bei anorganischen Säuren meist alle vorhandenen Wasserstoffatome auf dem Wege der Salzbildung vertretbar sind, zeigt es sich, daß bei organischen Säuren nur so viel Wasserstoffatome auf dem Wege der Salzbildung oder Esterbildung (S. 318) vertretbar sind, als COOH -Gruppen vorhanden sind.

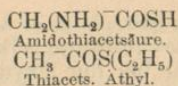
Die Basizität organischer Säuren wird demnach durch die Anzahl der in ihnen enthaltenen Karboxylgruppen bedingt, während die Wertigkeit (Atomigkeit) durch die Zahl der vorhandenen Hydroxylgruppen bezeichnet wird.

CH_3COOH Essigsäure. Einwertig und einbasisch.	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ Glykolsäure. Zweiwertig, aber einbasisch.	HOOCCOOH Oxalsäure. Zweiwertig und zweibasisch.
CH_3COOK Kaliumacetat.	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOK}$ Kaliumglykolat.	KOOCCOOK Kaliumoxalat.
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COO} > \text{Ca} \\ \text{CH}_3\text{COO} > \end{array}$ Calciumacetat	$\begin{array}{l} \text{CH}_2(\text{OH})\text{COO} > \text{Ca} \\ \text{CH}_2(\text{OH})\text{COO} > \end{array}$ Calciumglykolat.	$\begin{array}{l} \text{COO} > \text{Ca} \\ \text{COO} > \end{array}$ Calciumoxalat.

Der in organischen Säuren vorhandene, auf dem Wege der Salz- oder Esterbildung nicht vertretbare (intraradikale) Wasserstoff kann ebenfalls durch Atome oder Atomgruppen vertreten werden, wodurch jedoch die Fähigkeit der Säure, Salze etc. zu bilden, nicht geändert wird, z. B.

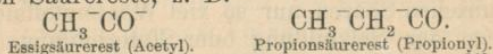
$\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{COOH}$ Nitroessigsäure.	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ Amidoessigsäure.	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ Oxyessigsäure.
$\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{COONa}$ Nitroessigs. Natrium.	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOK}$ Amidoessigs. Kalium.	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}(\text{NH}_4)$ Oxyessigs. Ammonium.

Thiosäuren. Der Sauerstoff der COOH -Gruppe der Säuren kann durch Schwefel ersetzt werden, und von den so entstandenen Säuren leiten sich wieder viele Verbindungen ab, z. B. von der Essigsäure, CH_3COOH :

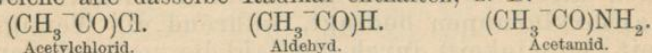


Imidoäther und Imidothioäther. Wird ein Sauerstoffatom der COOH-Gruppe einer Säure durch =NH ersetzt, so entstehen (frei nicht bekannte) Derivate, z. B. $\text{CH}_3\text{-C(NH)OH}$, welche den Amiden isomer sind und die Imidoäther bilden, z. B. $\text{CH}_3\text{-C(NH)O(CH}_3\text{)}$, Acetimidomethyl. Wird der Sauerstoff in einer Thiosäure durch =NH ersetzt, so entstehen (frei nicht bekannte) Derivate, z. B. $\text{CH}_3\text{-C(NH)SH}$, welche den Thiamiden, z. B. $\text{CH}_3\text{-CS(NH}_2\text{)}$, isomer sind und die Imidothioäther bilden, z. B. $\text{CH}_3\text{-C(NH)S(CH}_3\text{)}$, Acetimidothiomethyl.

Säureradikale, Acyle, nennt man, wie bei den anorganischen Säuren, die mit der Hydroxylgruppe verbundenen Säurereste, z. B.



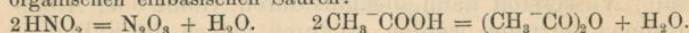
Wie die Alkoholradikale bilden die Säureradikale den Ausgangspunkt für eine große Gruppe von Verbindungen, welche alle dasselbe Radikal enthalten, z. B.



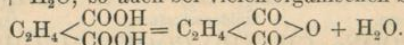
Anhydride organischer Säuren lassen sich auffassen als Säuren, in welchen der Carboxylwasserstoff durch dasselbe Säureradikal ersetzt ist, welches die Säure bereits enthält. Z. B. Essigsäureanhydrid $\text{CH}_3\text{-COO}^-(\text{CO-CH}_3)$ oder $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$.

Die Anhydride der einbasischen Säuren sind also den Anhydriden der Alkohole (den Äthern) vergleichbar. In den Äthern sind zwei Alkoholradikale, in den Säureanhydriden zwei Säureradikale durch ein Sauerstoffatom verkettet.

Wie bei den einbasischen anorganischen Säuren zwei Moleküle zusammentreten müssen, um Wasser abzuspalten, so auch bei den organischen einbasischen Säuren:

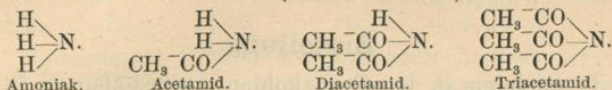


Wie hingegen bei den mehrbasischen anorganischen Säuren schon aus einem Molekül Wasser abgespalten werden kann, z. B. $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, so auch bei vielen organischen Säuren. Z. B.



Amidosäuren, Aminosäuren, Alanine, Glykoll, entstehen, indem an Stelle eines intraradikalischen Wasserstoffatoms (S. 319) der Säure die einwertige Gruppe NH_2 (Amidogruppe) eintritt; sie sind nicht zu verwechseln mit den Säureamiden.

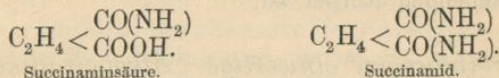
Säureamide oder Amide sind zu betrachten als Ammoniak, in welchem der Wasserstoff teilweise oder ganz durch einwertige Säureradikale vertreten ist. Ihre Namen enden auf -id. (Amine S. 315).



Man unterscheidet primäre, sekundäre oder tertiäre Amide, jenachdem ein H Atom durch ein einwertiges, zwei H Atome durch zwei einwertige oder ein zweiwertiges, drei H Atome durch drei einwertige oder die entsprechenden mehrwertigen Säureradikale vertreten sind.

Säureimide oder Imide entstehen, wenn 2 H Atome im Ammoniakmolekül durch ein zweiwertiges Säureradikal ersetzt werden.

Aminsäuren oder saure Amide. Bei den mehrwertigen Säuren existieren, entsprechend den vorhandenen zwei oder mehreren Karboxylgruppen, sowohl neutrale Amide, als auch saure Amide oder Aminsäuren, z. B.



In den Amid en sind alle Hydroxyle der Karboxylgruppen durch die Amidogruppe HN_2 ersetzt.

In den Aminsäuren sind die Hydroxyle der Karboxylgruppen nur teilweise durch die Amidogruppe ersetzt. Aminsäuren enthalten sowohl Karboxyl- wie Amidogruppen. (Nach letzterer Definition sind auch die Amidosäuren Aminsäuren.)

Entstehung der Amide, Imide und Nitrile durch Wasseraustritt aus Ammoniumsalzen siehe „Oxalsäurereihe“.

Hydrazide entstehen analog den Amid en, indem der Wasserstoff des Hydrazins $\text{H}_2\text{N}\text{-NH}_2$, durch Säureradikale vertreten wird. Z. B. Acetylhydrazid $\text{H}_2\text{N}\text{-NH}(\text{CH}_3\text{-CO})$.

Gemischte Verbindungen. Die im vorstehenden betrachteten, für die einzelnen Verbindungen charakteristischen Atomgruppen können auch teilweise zugleich in ein und demselben Molekül vorhanden sein, wodurch Körper mit gemischten Funktionen entstehen, z. B. Aldehyd-Alkohole, mit den Gruppen CHO und OH, Aldehydsäuren mit den Gruppen CHO und COOH, Ketonalkohole mit den Gruppen CO und OH, Keton-

säuren mit den Gruppen CO und COOH, Amidoalkohole mit den Gruppen NH₂ und OH, Amidoketone mit den Gruppen NH₂ und CO, Amidoaldehyde mit den Gruppen NH₂ und CHO, etc.

Einteilung.

Je nachdem in den Grenzkohlenwasserstoffen (S. 325) die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch andere Atome oder durch Atomgruppen ersetzt sind, entstehen alle anderen aliphatischen Verbindungen.

Dementsprechend werden im nachstehenden die aliphatischen Verbindungen je nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Seitengruppen als Verbindungen der ein-, zwei-, drei- etc. wertigen Alkoholradikale oder kurzweg als ein-, zwei-, drei- etc. wertige Verbindungen betrachtet. An jede dieser Gruppen reihen sich dann die in nahem genetischen Zusammenhange mit ihnen stehenden Körper an.

Verbindungen einwertiger Alkoholradikale,

1. Einwertige Alkoholradikale.

Allgemeine Formel C_nH_{2n+1},

können frei nicht existieren (S. 314). Substituiert man in den gesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} ein Atom Wasserstoff, so verhalten sich die Kohlenwasserstoffreste C_nH_{2n+1} als einwertige Radikale. Diese heißen allgemein Alkyle, speziell Methyl, Äthyl, Propyl, etc. (S. 314).

Die nachstehend betrachteten gesättigten Kohlenwasserstoffe können als Verbindungen der einwertigen Alkoholradikale mit Wasserstoff betrachtet werden.

2. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Grenzkohlenwasserstoffe oder Paraffine.

Allgemeine Formel C_nH_{2n+2}.

		Siedepunkt.			Siedepunkt.
Methan	CH ₄	Gas.	Butan	C ₄ H ₁₀	Gas.
Äthan	C ₂ H ₆	Gas.	Pentan	C ₅ H ₁₂	38°
Propan	C ₃ H ₈	Gas.	Hexan	C ₆ H ₁₄	71°

	Siedepunkt.		Siedepunkt.
Heptan C_7H_{16}	98°	Undekan $C_{11}H_{24}$	195°
Oktan C_8H_{18}	124°	Dodekan $C_{12}H_{26}$	219°
Nonan C_9H_{20}	149°	Hexadekan $C_{16}H_{34}$	fest.
Dekan $C_{10}H_{22}$	173°	etc.	etc.

Eigenschaften. Diese Verbindungen heißen Grenzkohlenwasserstoffe, weil sie keine Atome oder Atomgruppen mehr binden können (S. 277). Sie werden in der Kälte selbst von energisch oxydierenden Stoffen, sowie von konz. Schwefel- oder Salpetersäure nicht angegriffen, weshalb sie auch Paraffine (von *parum affinis*) heißen.

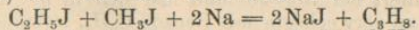
Die niederen Glieder sind farblose Gase, die mittleren farblose Flüssigkeiten, die höheren (von $C_{14}H_{30}$ an) feste, farblose Körper, in Wasser fast oder vollkommen unlöslich; in Weingeist sind die gasförmigen etwas, die flüssigen leicht löslich, die höheren Glieder mit zunehmendem C-Gehalt immer schwerer löslich.

Im gewöhnlichen Leben nennt man nur die festen Grenzkohlenwasserstoffe Paraffine.

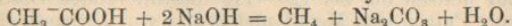
Chlor wirkt substituierend, indem sich Chlorwasserstoff und je nach der Dauer der Einwirkung etc. Mono-, Di-, Trichloride etc. bilden, z. B. $CH_4 + 2Cl = CH_3Cl + HCl$; weniger energisch wirkt Brom; über die Einwirkung von Jod S. 296 b.; vermittelt der Halogenderivate lassen sich dann leicht andere Derivate darstellen (S. 334).

Der chemischen Struktur nach können bereits zwei isomere Butane existieren und die Isomeren nehmen mit dem C-Gehalt der Verbindungen rasch zu (S. 282). Die Siedepunkte der normal konstituierten Glieder liegen stets höher als die ihrer Isomeren.

Darstellung: a. Alle lassen sich aus Methan aufbauen, wenn man dessen Chlorid, Bromid oder Jodid mit Natrium (oder Zink, S. 334 g.) erhitzt: $2CH_3J + 2Na = 2NaJ + C_2H_6$. Stellt man nun das Jodid von C_2H_6 dar und erhitzt es wieder mit Methyljodid und Natrium, so erhält man den nächsten Kohlenwasserstoff etc.

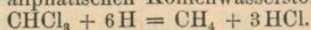


b. Die Fettsäuren (S. 329) zerfallen bei der Elektrolyse oder beim Glühen mit Ätzalkalien in Kohlendioxyd und Paraffine, z. B.

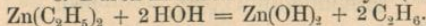


c. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bilden mit naszierendem Wasserstoff Paraffine, z. B. $H_2C=CH_2 + 2H = H_3C-CH_3$.

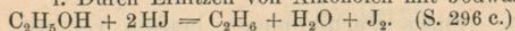
d. Durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffs auf die Halogenderivate der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, z. B.



e. Durch Erhitzen der Zinkalkyle (S. 334 g.) mit Wasser, z. B.



f. Durch Erhitzen von Alkoholen mit Jodwasserstoff, z. B.



Vorkommen und Bildung. In großer Menge erhält man sie bei der trockenen Destillation von Torf, Braunkohlen, bituminösen Schiefen, Boghead- und Kannelkohlen (also z. B. bei der Leuchtgasfabrikation, S. 298). Die sich dabei bildenden Gase enthalten Methan, Äthan, Propan, Butan neben anderen Kohlenwasserstoffen; aus dem dabei entstehenden Teer werden durch fraktionierte Destillation Gemenge von Paraffinen erhalten, welche als Photogen, Solaröl, Schmieröl und feste Paraffine (siehe S. 237) in den Handel kommen.

Holz- und Steinkohlenteer enthält hingegen vorwiegend aromatische Kohlenwasserstoffe, letzterer als feste Bestandteile namentlich Naphtalin und Anthrazen (S. 228).

Ein Gemenge der verschiedenen Paraffine bildet das amerikanische Petroleum, das kaukasische Petroleum enthält vorwiegend aromatische Kohlenwasserstoffe und die Wasserstoffadditionsprodukte derselben, sowie Naphtene C_nH_{2n} , galizisches und deutsches Petroleum steht seiner Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen beiden. In den Gasen, welche den Petroleumquellen entströmen und auch gelöst im Rohpetroleum finden sich Methan (60—90 Proz.) und etwas Äthan, Propan, Butan.

Rohpetroleum, eine ölige, braune Flüssigkeit, verliert an der Luft die flüchtigeren Bestandteile, wird dicker und bildet schließlich den natürlichen Asphalt. Durch fraktionierte Destillation werden aus dem amerik. Rohpetroleum die verschiedenen Paraffine in folgenden Gruppen abgeschieden:

Petroleumäther, Gasolin, Äther Petrolei, besteht aus Pentan und Hexan, destilliert bei 50—70° als farblose Flüssigkeit.

Benzin, *Benzinum Petrolei, besteht aus Hexan und Heptan, destilliert bei 70—90° und löst sich in 5—6 Th. Weingeist. Nicht zu verwechseln mit Benzol, C_6H_6 , welches sich schon in $\frac{1}{2}$ Th. Weingeist löst und in der Kälte leicht erstarrt.

Ligroin besteht aus Heptan und Oktan, destilliert bei 90—120°.

Putzöl heißen die bei 120—170° destillierenden Bestandteile, welche zum Putzen von Metall und Ersatz von Terpentingöl dienen.

Brennpetroleum, raffiniertes Petroleum, Kerosin, Steinöl, enthält die zwischen 150 und 300° destillierenden Be-

standteile. Dasselbe darf sich beim Erwärmen bis zu 21° noch nicht entzünden lassen, sonst enthält es niederer siedende Äthane und kann beim Brennen in Lampen explodieren.

Vulkanöl, Schmieröl, die dickflüssigen ungereinigten, über 300° destillierenden Bestandteile, dienen als Schmiermittel.

Paraffinöl, Vaselineöl, *Paraffinum liquidum, aus Vulkanöl durch Entfärben mit Tierkohle erhalten, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, zur Herstellung der Paraffinsalbe dienend.

Vasogene, Vasol, heißt ein Gemenge von Paraffinöl mit Ammoniumoleat, welches sich mit Wasser emulgiert und als Salbengrundlage dient.

Vaseline, Mineralfett, Vaselineum, heißen die aus Paraffinöl durch Abdampfen erhaltenen, bei 32—35° schmelzenden, butterweichen Paraffine, welche zur Herstellung von Salben an Stelle von Fetten dienen, da sie nicht wie letztere ranzig werden.

Feste Paraffine, aus dem Paraffinöle durch starkes Abkühlen ausgeschieden, bilden die eigentlichen Paraffine.

Die eigentlichen Paraffine, welche Gemenge der festen Grenzkohlenwasserstoffe sind (S. 325), finden sich ziemlich rein im Erdreiche oft in großen Massen als Erdwachs, Neftigil, Ozokerit, ferner können sie durch Abkühlen aus den höchst siedenden Teilen des amerik. und indischen Petroleums, sowie der S. 326 erwähnten Teersorten abgeschieden werden. Diese Rohparaffine werden durch Behandeln mit Schwefelsäure von den fremden Bestandteilen befreit und mit Knochenkohle entfärbt, worauf sie als Paraffin, Ceresin, Belmontin, in festen, weißen, geruchlosen, durchscheinenden oder kristallinischen Massen in den Handel kommen, welche bei 40—80° schmelzen und namentlich zur Kerzenfabrikation dienen. *Paraffinum solidum schmilzt bei 74—80° und giebt mit Paraffinöl verschmolzen das der Vaseline gleichwertige *Unguentum Paraffini.

3. Einwertige Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}OH$.

Methylalkohol	CH_4O .	Nonylalkohole	$C_9H_{20}O$.
Äthylalkohol	C_2H_6O .	Dekylalkohole	$C_{10}H_{22}O$.
Propylalkohole	C_3H_8O .	Dodekylalkohole	$C_{12}H_{26}O$.
Butylalkohole	$C_4H_{10}O$.	Tetradekylalkohole	$C_{14}H_{30}O$.
Amylalkohole	$C_5H_{12}O$.	Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$.
Hexylalkohole	$C_6H_{14}O$.	Karnaubylalkohol	$C_{24}H_{50}O$.
Heptylalkohole	$C_7H_{16}O$.	Cerylalkohol	$C_{27}H_{56}O$.
Oktylalkohole	$C_8H_{18}O$.	Myricylalkohol	$C_{30}H_{62}O$.

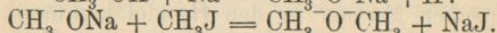
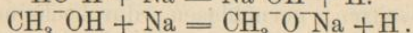
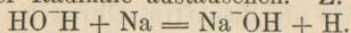
Eigenschaften. Die niederen Glieder sind farblose, wasserlösliche, die mittleren Glieder ölartige, nur noch wenig in Wasser lösliche Flüssigkeiten, von weingeistigem oder fuseligem Geruche und brennendem Geschmacke. Die höheren Glieder von $C_{12}H_{26}O$ an sind fest, in Wasser unlöslich und meistens geschmack- und geruchlos.

Vom Propylalkohol an kennt man isomere Alkohole, welche sich durch ihr Verhalten bei der Oxydation und ihre abweichenden Siedepunkte unterscheiden und als primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole unterschieden werden (S. 319).

Alle Alkohole sind neutrale, also weder sauer noch basisch reagierende Körper, verhalten sich aber insofern wie Basen, als sie mit Säuren salzähnliche Verbindungen, die Ester und die Estersäuren (S. 318), bilden.

Mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden des Wasserstoffs, besser des Phosphors, geben sie einfach chlorierte, bromierte oder jodierte Kohlenwasserstoffe (S. 296).

Sie lösen, wie Wasser, Kalium und Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf, und es entstehen kristallinische Verbindungen, die Metallalkoholate, welche leicht das Kalium oder Natrium gegen andere einwertige Elemente oder Radikale austauschen. Z. B.



Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure geben prim. und sekund. Alkohole die betreffenden Anhydride, die Äther (S. 317); dieser Vorgang läßt sich nicht als einfache Wasserentziehung mit Hilfe der Schwefelsäure, also nicht durch folgende Gleichung erklären:

$$2CH_3OH + H_2SO_4 = CH_3OCH_3 + H_2O + H_2SO_4,$$

denn das Wasser wird nicht von der Schwefelsäure gebunden, sondern destilliert mit dem Äther (siehe diesen) über.

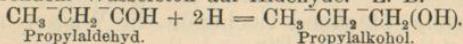
Beim Erhitzen mit überschüssiger konz. Schwefelsäure oder anderen wasserentziehenden Stoffen entstehen die zweiwertigen Kohlenwasserstoffe: $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$.

Vorkommen und Bildung. Verschiedene einw. Alkohole finden sich in der Natur in äth. Ölen und Wacharten, selten frei, meist als Ester. Der Äthylalkohol (siehe

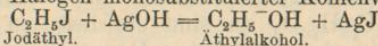
diesen) und einige Homologen desselben bilden sich bei der Gärung des Traubenzuckers.

Allgemeines über primäre Alkohole. a. Dieselben geben bei der Oxydation Aldehyde resp. Säuren von demselben C-Gehalte (S. 319) und enthalten demnach die einwertige Gruppe $\text{CH}_2(\text{OH})$.

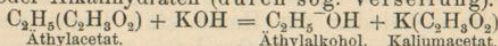
b. Man erhält primäre Alkohole: α . Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Aldehyde. Z. B.



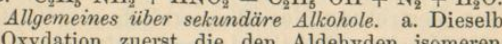
β . Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd (auch durch KOH) auf das Halogen monosubstituierter Kohlenwasserstoffe:



γ . Durch Erhitzen der Ester (besser der Äthersäuren) mit Wasser oder Alkalihydraten (durch sog. Verseifung). Z. B.

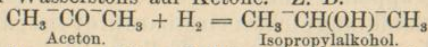


δ . Durch Behandeln primärer Amine mit salpetriger Säure. Z. B.

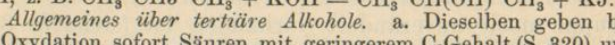


Allgemeines über sekundäre Alkohole. a. Dieselben geben bei der Oxydation zuerst die den Aldehyden isomeren Ketone, bei weiterer Oxydation aber Säuren von niedrigerem C-Gehalt (S. 320) und enthalten demnach die zweiwertige Gruppe $\text{CH}(\text{OH})$.

b. Man erhält sekundäre Alkohole: α . Durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffs auf Ketone. Z. B.



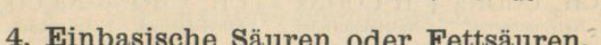
β . Aus den sekundären Jodiden (S. 334) durch Kochen mit KOH, z. B.



Allgemeines über tertiäre Alkohole. a. Dieselben geben bei der Oxydation sofort Säuren mit geringerem C-Gehalt (S. 320) und enthalten demnach die dreiwertige Gruppe $\text{C}(\text{OH})$.

b. Man erhält tertiäre Alkohole: α . Aus tertiären Jodiden (S. 334) schon beim Kochen mit Wasser.

β . Aus Zinkalkylen und Säurechloriden, z. B.



4. Einbasische Säuren oder Fettsäuren.

Allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Ameisensäure	CH_2O_2	Laurinsäure	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Myristinsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$
Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Palmitinsäure	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Stearinsäure	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$
Valeriansäure	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	Arachinsäure	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$
Kaprinsäure	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Karnaubasäure	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$
Kaprylsäure	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	Cerotinsäure	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$
Kaprinsäure	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Melissinsäure	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$

Handwritten notes:
 4. Einbasische Säuren oder Fettsäuren.
 allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$
 die meisten sind primäre
 Alkohole
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COH} + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{COOH} = \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{COOH}$
 2. 7. 429

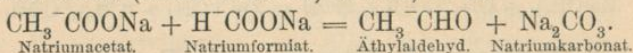
Eigenschaften. Diese Säuren heißen Fettsäuren, da ihre höheren Glieder in den Fetten enthalten sind und auch frei fettähnliche Eigenschaften besitzen. Von der Buttersäure an kennt man isomere Fettsäuren, welche verschiedene Siede- resp. Schmelzpunkte besitzen.

Die niederen Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur ätzende, stechend riechende, in Wasser mit stark saurer Reaktion lösliche Flüssigkeiten, die mittleren Glieder riechen schweifsartig, sind ölartig, nur wenig in Wasser löslich, von $C_{10}H_{20}O_2$ an sind sie fest, in Wasser unlöslich, nur im luftverdünnten Raume unzersetzt destillierbar und meistens geschmack- und geruchlos.

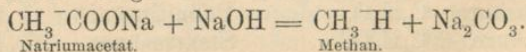
Sämtliche Glieder der Reihe sind leicht löslich in Alkohol und Äther; durch Oxydationsmittel werden sie, mit Ausnahme der Ameisensäure, nur schwer angegriffen.

Außer der Vertretung des Wasserstoffs der COOH-Gruppe durch Metalle (Salzbildung), Alkoholradikale (Esterbildung) und Säureradikale (Anhydridbildung), kann auch das Hydroxyl der COOH-Gruppe durch Atome und Atomgruppen ersetzt werden, ferner der auf dem Wege der Salzbildung nicht vertretbare (der intraradikale) Wasserstoff. Die im letzteren Falle entstehenden Körper besitzen noch alle Eigenschaften von Säuren, da die COOH-Gruppe noch unverändert vorhanden ist (siehe S. 322). Über die Bezeichnung als α -, β -, γ -Säuren siehe S. 315.

Jede Fettsäure läßt sich wieder zu Aldehyd reduzieren, wenn man ein Salz derselben mit einem ameisen-sauren Salze (einem Formiat) erhitzt, z. B.



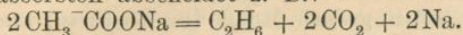
Bei der Destillation fettsaurer Salze mit Ätzalkalien wird die Karboxylgruppe abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt; es entstehen also Kohlenwasserstoffe, welche ein C-Atom weniger enthalten als die betr. Säure, z. B.



Durch trockene Destillation fettsaurer Kalksalze entstehen Ketone: $(CH_3^-COO)_2Ca = CH_3^-CO^-CH_3 + CaCO_3$.

Leitet man durch die konz. wässrige Lösung fettsaurer Alkalisalze einen galvanischen Strom, so scheidet

sich am negativen Pole Alkalimetall ab, welches das Wasser unter Wasserstoffabscheidung zersetzt, während am positiven Pole sich Kohlendioxyd und ein gesättigter Kohlenwasserstoff abscheidet z. B.:

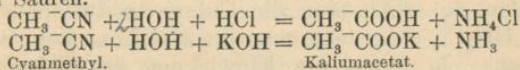


Aus diesem Verhalten sowie aus ihren Bildungsweisen ergibt sich, daß die Fettsäuren Alkoholradikale und eine Karboxylgruppe enthalten.

Vorkommen. Einige Fettsäuren kommen in der Natur frei vor, zahlreicher finden sie sich als Ester namentlich in den Wachsarten und Fetten (siehe diese).

Darstellung. a. Durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde, z. B. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

b. Durch Kochen der Cyanide der Alkoholradikale (der sog. Nitrile) mit Säuren oder Alkalien, wobei der Kohlenstoff der Cyangruppe in die Karboxylgruppe übergeht, während der Stickstoff als Ammoniak abgespalten wird. Je nachdem das Alkoholradikal primär, sekundär oder tertiär ist, entstehen die so benannten Säuren.



Cyanmethyl.

Kaliumacetat.

c. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Natriumalkyle, z. B. $\text{CH}_3\text{Na} + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{COONa}$.

Methylnatrium.

Natriumacetat.

d. Aus den Alkylderivaten des Acetessigesters (siehe diesen) durch alkoholische Kalilauge.

e. Aus den Oxyfettsäuren (siehe diese) durch Erhitzen mit HJ, z. B. $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} + 2\text{HJ} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$.

f. Durch Oxydation der sek. und tert. Alkohole und der Ketone mit Chromsäure entstehen Fettsäuren, welche 2 C-Atome weniger enthalten als die Ausgangsmaterialien.

5. Methylverbindungen.

Methylwasserstoff, Methan, Sumpfgas, Grubengas, CH_4 . *Vorkommen.* Es bildet sich durch langsame Zersetzung organischer Substanzen bei Luftabschluß und findet sich daher in Steinkohlengruben, sowie in Gasen, welche sich am Grunde stehender Gewässer entwickeln; an einigen Orten entströmt es aus Erdspalten (heilige Feuer zu Baku), mit dem Petroleum strömt es aus dem Boden aus; es findet sich im Steinsalze von Wieliczka und in den Thermen von Aachen und Weilbach; es entsteht bei der trockenen Destillation vieler orga-

nischer Körper (z. B. des Holzes, der Steinkohlen) und macht somit einen Hauptbestandteil (40—50 Proz.) des Leuchtgases aus; es findet sich in den Darmgasen der Herbi- und Omnivoren, bei jeder Nahrung, ausgenommen Milchkost, oft in großer Menge (bis 38 Proz.) und stammt hier vorwiegend aus zersetzter Zellulose.

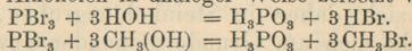
Darstellung. Indem man Schwefelkohlenstoff gemischt mit Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer leitet: $CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S$.

Gewöhnlich durch Erhitzen von Natriumacetat mit Natriumhydroxyd: $CH_3COONa + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3$.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses, leicht entzündliches und mit schwachleuchtender Flamme brennendes Gas, fast unlöslich in Wasser, bei -82° unter 55 Atmosphären Druck flüssig werdend; mit Luft bildet es ein heftig explodierendes Gemenge (schlagende Wetter der Steinkohlengruben): $CH_4 + 4O = CO_2 + 2H_2O$; mischt man es mit Chlor, so erhält man die Chlorsubstitutionsprodukte CH_3Cl , CH_2Cl_2 etc.; setzt man die Mischung dem Sonnenlichte aus, so findet die Einwirkung des Chlors unter Explosion statt. Luft mit über 10% Methan ist giftig.

Methylchlorid, Monochlormethan, CH_3Cl , entsteht, wenn man eine Mischung gleicher Raumteile Methan und Chlor dem zerstreuten Tageslichte aussetzt: $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$; man stellt es dar durch Einwirkung naszierender Salzsäure auf Methylalkohol, indem man eine Mischung von Kochsalz, Schwefelsäure und Methylalkohol erwärmt. Es ist ein farbloses, angenehm riechendes Gas, welches sich bei -25° verdichtet; angezündet verbrennt es mit schön grüner Flamme. Es kommt flüssig in Glasröhren in den Handel und dient als Kälteanästheticum.

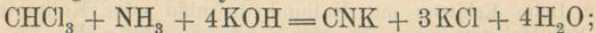
Methyljodid, CH_3J (Siedep. 44°), und **Methylbromid**, CH_3Br , (Siedep. $4,5^\circ$) erhält man gleichfalls durch Einwirkung naszierenden Brom- oder Jodwasserstoffes (S. 334 k.) auf Methylalkohol, indem man den Methylalkohol mit Brom oder Jod und Phosphor behandelt und dann destilliert. Es bildet sich zuerst Phosphortribromid, welches von Alkoholen in analoger Weise zersetzt wird, wie von Wasser:



Trichlormethan, Chloroform, $CHCl_3$, *Chloroformium. *Darstellung.* Durch Einwirkung von 3 Vol. Chlor auf 1 Vol. Methan: $CH_4 + 3Cl_2 = CHCl_3 + 3HCl$. Im großen durch Destillation von Äthylalkohol oder Aceton mit Chlorkalk oder durch Einwirkung von Ätzalkalien auf

Chloral. Im ersteren Falle bildet sich zuerst Trichloraldehyd (Chloral), welcher durch den im Chlorkalk stets vorhandenen Ätzkalk in Chloroform und Ameisensaures Calcium zerlegt wird (Prozess bei Chloral).

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von süßlichem Geruche, bei 62° siedend, bei -70° erstarrend, kaum löslich in Wasser, schwierig (mit grünesäumter Flamme) brennbar, dient als Anästhetikum, zum Lösen von Brom, Jod, Alkaloiden, Phosphor, Harzen etc. Beim Aufbewahren in wasserhaltigem Zustande entsteht teilweise Salzsäure und Kohlenoxychlorid: $\text{CHCl}_3 + \text{O} = \text{HCl} + \text{COCl}_2$; beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge Chlorkalium und Ameisensaures Kalium (S. 338); bei Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Chloroform und alkoholische Ammoniaklösung entsteht Cyankalium:



Beim Erwärmen mit Anilin und alkoh. Kalilauge entsteht charakteristisch riechendes Phenylkarbylamin. (Nachweis von Chloroformspuren; siehe Karbylamine.) Neuerdings findet durch Abkühlen bis zur Kristallisation gereinigtes Chloroform Anwendung (Pictets Chloroform).

Trijodmethan, Jodoform, CHJ_3 , (*Jodoformium) entsteht bei Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Äthylalkohol, Aceton, und viele andere Substanzen, welche eine Methylgruppe enthalten (nicht aber auf Methylalkohol): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 8\text{J} + 6\text{KOH} = \text{CHJ}_3 + \text{HCOOK} + 5\text{KJ} + 5\text{H}_2\text{O}$, sowie durch Elektrolyse von weingeistiger Jodlösung. Gelber, kristallinischer Körper, durchdringend riechend, flüchtig, löslich in Äther, Alkohol, Glycerin, fetten Ölen, nicht in Wasser.

Jodoformin, aus gleichen Molekülen Jodoform und Hexamethylentetramin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, bestehend, ist ein geruchloses Ersatzmittel des Jodoforms.

Tribrommethan, Bromoform, CHBr_3 , wird analog dem Jodoform erhalten und ist eine dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit, bei 152° siedend.

Tetrachlormethan, Kohlenstofftetrachlorid, Chlorkohlenstoff, CCl_4 , entsteht als Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Methan, Methylchlorid, Chloroform und wird durch Einwirkung von Chlor auf siedenden Schwefelkohlenstoff dargestellt. Farblose, bei 78° siedende Flüssigkeit, als Lösungs- und Extraktionsmittel

*Ammoniak-
reaction*

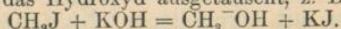
6 H₂O

an Stelle des feuergefährlichen Schwefelkohlenstoffs, Äthers etc. dienend.

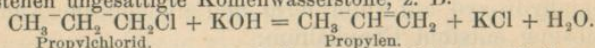
Allgemeines über die Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe. a. In allen Chloriden, Bromiden und Jodiden werden durch naszierenden Wasserstoff die Halogene wieder Atom für Atom verdrängt und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhalten.

b. Wegen ihrer Eigenschaft, die Halogene gegen andere einwertige Atome oder Atomgruppen leicht auszutauschen, dienen sie als Ausgangspunkt zur Darstellung anderer Verbindungen; am reaktionsfähigsten sind die Jodide, weniger die Bromide, noch weniger die Chloride.

c. Beim Erhitzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd (leichter beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd, $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) wird das Halogen gegen das Hydroxyd ausgetauscht, z. B.



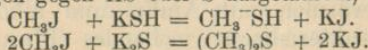
d. Bei der Einwirkung von Ätzalkalien in alkoholischer Lösung entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B.



Propylchlorid.

Propylen.

e. Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumsulfid wird das Halogen gegen HS oder S ausgetauscht, z. B.



f. Ammoniak führt die Amidogruppe NH_2 an Stelle der Halogene ein, z. B. $\text{CH}_3\text{J} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HJ.}$

g. Beim Erhitzen mit metallischem Zink geben sie Zinkverbindungen der Alkyle, z. B. $2\text{CH}_3\text{J} + 2\text{Zn} = \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + \text{ZnJ}_2.$

h. Erhitzt man Zink (oder Natrium S. 325 a.) mit einem Überschuss der Halogenalkyle, so erhält man die höheren Kohlenwasserstoffe, z. B. $2\text{CH}_3\text{J} + \text{Zn} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{ZnJ}_2.$

i. In den Halogenderivaten sind die Halogene selbst durch Silbernitrat erst nach dem Zerstören der organischen Substanz nachweisbar (siehe S. 285).

k. *Darstellung.* α . Monoderivate entstehen durch Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf die einwertigen Alkohole oder durch Einwirkung der Halogene auf die Grenzkohlenwasserstoffe (siehe Methylchlorid und Methyljodid). Jodderivate müssen meist nach der ersten Methode dargestellt werden, oder es sind zugleich oxydierende Körper zuzusetzen um entstehenden HJ zu zerstören. (S. 296 b).

β . Sekundäre Derivate (S. 315) erhält man bei Einwirkung von Halogensäuren auf die sekundären Alkohole, ferner auf die Alkylene von C_3H_6 an, indem sich bei diesen das Halogen nicht an das endständige, sondern an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom anlagert, z. B. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HJ} = \text{CH}_3\text{CHJCH}_3.$

Bei der Behandlung mehrwertiger Alkohole mit HJ erhält man gleichfalls meistens sekundäre Derivate.

γ . Tertiäre Derivate (S. 315) entstehen durch Einwirkung von Halogensäuren auf tertiäre Alkohole. (Siehe ferner Olefine.)

b. Biderivate entstehen durch Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (siehe Olefine).

c. Durch weitere Einwirkung der Halogene auf die Mono- und Biderivate kann aller noch vorhandene Wasserstoff Atom für Atom ersetzt werden.

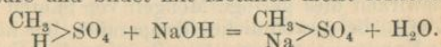
Methylhydroxyd, Methylalkohol, Holzgeist, Karbinol, CH_3OH . *Vorkommen*. Neben Essigsäure, Aceton etc. in den wässrigen Destillationsprodukten des Holzes (dem sog. rohen Holzessig); gebunden an Salicylsäure bildet es das in *Gaultheria procumbens* vorkommende ätherische Öl (das sog. Wintergrünöl).

Darstellung. Man neutralisiert rohen Holzessig mit Ätzkalk, um die Essigsäure zu binden, und destilliert dann. Der erhaltene rohe Holzgeist wird mit Calciumchlorid versetzt, mit welchem er die Verbindung $\text{CaCl}_2 + 4\text{CH}_3(\text{OH})$ bildet, welche über 100° erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen, mit Wasser aber leicht in beide Bestandteile zerfällt.

Erhitzt man daher rohen Holzgeist mit Calciumchlorid, so entweichen die flüchtigen Beimengungen, der Rückstand wird dann mit Wasser versetzt und destilliert, wobei der Holzgeist zuerst übergeht.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, bei 67° siedend, dem Weingeist ähnlich riechend und schmeckend, wie dieser brennbar und in Wasser löslich. Durch Oxydation giebt er erst Formaldehyd, dann Ameisensäure.

Methylschwefelsäure, $(\text{CH}_3)\text{HSO}_4$, ist eine ölige Flüssigkeit, welche wie Äthylschwefelsäure erhalten wird. Sie ist eine einbasische Säure und bildet mit Metallen meist lösliche Salze. Z. B.



Methylsulfat, Schwefelsäuremethylester, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, erhält man wie Äthylsulfat als eine farblose Flüssigkeit.

Methoxyd, Methyläther, CH_3OCH_3 , wird wie Äthyläther erhalten, als farbloses, ätherartig riechendes Gas, bei -21° flüssig werdend, leichtlöslich in Wasser.

Methylaldehyd, Formaldehyd, Methylal, CH_2O oder HCHO . *Darstellung*. Methylalkoholdämpfe werden gemischt mit Luft über eine glühende Spirale aus Platin oder Kupfer geleitet und die entweichenden Dämpfe abgekühlt, worauf man eine Lösung von Methylaldehyd in noch unzersetztem Methylalkohol erhält. Beim Erhitzen von Paraformaldehyd (S. 336) entsteht reiner gasförmiger Formaldehyd.

Eigenschaften. Farbloses, stechend riechendes Gas, beim Abkühlen zu einer farblosen, bei -21° siedenden Flüssigkeit verdichtbar, leicht in Wasser löslich.

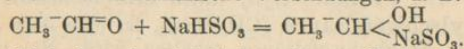
Formaldehyd giebt beim Erhitzen mit verd. Alkalilaugen Methylalkohol und Ameisensäure: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{KOH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}^+\text{COOK}$, beim Stehen mit Ammoniak Hexamethylentetramin: $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, beim Stehen mit Calciumhydrat entsteht ein Gemenge von Zuckerarten der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Loews Formose), mit Gelatine und Eiweißstoffen, nicht aber mit Peptonen, giebt er unlösliche Verbindungen.

*Formaldehydum solutum, Formalin, Formol ist eine 40proz. wässrige Lösung, Formalith ist mit 40proz. Formaldehydlösung imprägnierter Kieselgur.

Paraformaldehyd, Trioxymethylen, $(\text{CH}_2\text{O})_3$, scheidet sich beim Verdunsten der Formaldehydlösung in Methylalkohol in farblosen, wasserunlöslichen, bei 154° schmelzenden Kristallen ab, welche bei weiterem Erhitzen in 3 Mol. gasförmigen Formaldehyd zerfallen.

Allgemeines über die Aldehyde. a. Neutrale Körper, welche reduzierend wirken, weil sie sich leicht zu den entsprechenden Säuren oxydieren; daher zersetzen sie ammoniakalische Silbersalzlösung und scheiden metallisches Silber daraus ab. Da bei dieser Reduktion keine Gasentwicklung stattfindet, so setzt sich das Silber als spiegelnder Überzug an die Wände des Glases an, die Aldehyde erzeugen einen Silberspiegel.

b. Die sauren schwefligsauren Alkalien geben mit den Aldehyden schwerlösliche kristallinische Verbindungen, z. B.



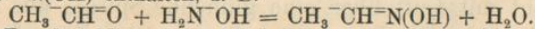
c. Die Aldehyde gehen leicht in polymere Verbindungen über, namentlich bewirken dies geringe Mengen von Säuren oder Salzen (namentlich ZnCl_2) bei gewöhnlicher Temperatur; bei höherer Temperatur findet Kondensation statt (siehe S. 295 und „Äthylaldehyd“).

d. Mit Alkalilaugen geben sie harzartige Massen (Aldehydharze).

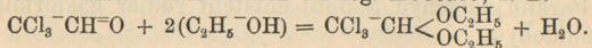
e. Oxydiert geben sie die entsprechenden Säuren.

f. Durch naszierenden Wasserstoff werden sie wieder in ihre Alkohole übergeführt.

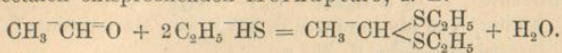
g. Mit Hydroxylamin geben sie unter Wasseraustritt die Aldoxime, welche die mit 2 Valenzen an ein C-Atom gebundene Gruppe $\text{N}(\text{OH})$ enthalten, z. B.



h. Durch Addition mit Alkoholen geben sie sog. Alkoholate z. B. $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CCl}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, unter Austritt von Wasser mit Alkoholen die sog. Acetale, z. B.



Mit den Merkaptanen (S. 318) geben sie unter Wasseraustritt die den Acetalen entsprechenden Merkaptale, z. B.



i. Mit Blausäure geben sie Cyanide der nächsthöheren Oxy-säuren: $\text{CH}_3\text{-CH=O} + \text{HCN} = \text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \end{array}$.

k. Mit Ammoniak verbinden sie sich direkt: $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$; diese Aldehydammoniake geben beim Erhitzen Pyridinbasen.

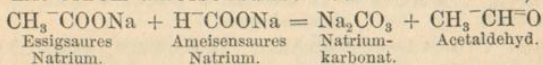
l. Mit 1 Molekül Phenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-HN-NH}_2$, vereinigen sich die Aldehyde und Ketone unter Wasseraustritt zu meist unlöslichen Verbindungen, den Hydrazonen, z. B.:



Daher dient Phenylhydrazin zur Nachweise von Aldehyd- oder Ketongruppen und zu Zuckersynthesen (siehe Kohlenhydrate).

m. *Darstellung.* a. Durch vorsichtige Oxydation der entsprechenden primären Alkohole (S. 319).

β. Aus den entsprechenden Säuren, indem man deren Salze mit einem Ameisensauren Salze destilliert, z. B.



Methylal, Methylendimethyläther, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$, das aus Formaldehyd und Methylalkohol entstehende Acetal (S. 336 h.), ist eine farblose, bei 42° siedende Flüssigkeit, löslich in Wasser.

Methylmerkaptan, $\text{CH}_3\text{-SH}$, ist eine bei 6° siedende, widerlich riechende, farblose Flüssigkeit. Findet sich in den menschlichen Darmgasen, im Harn nach Spar-gelgenuls, entsteht in geringer Menge bei der trocknen Destillation und der Fäulnis vieler Nahrungsmittel.

Methylsulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, Methylsulfäther, ist eine bei 116° siedende, unangenehm riechende Flüssigkeit.

Allgemeines über die Merkaptane und Sulfäther (S. 318). a. Beide sind farblose, flüchtige, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeiten von lauchartigem, widerlichen Geruche.

b. Die Merkaptane sind schwache Säuren und bilden mit Basen und Metalloxyden leicht Salze, die sog. Merkaptide, z. B. $(\text{CH}_3\text{-S})_2\text{Hg}$. An der Luft oxydieren sie sich unter Bildung von Disulfiden, z. B. $2\text{CH}_3\text{-HS} + \text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Mit Salpetersäure oxydiert geben sie Sulfonsäuren (S. 294), z. B. $\text{CH}_3\text{-SH} + 3\text{O} = \text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$.

c. Die Sulfäther geben mit Alkyljodiden die Sulfin- oder Sulfoniumverbindungen, in welchen der Schwefel vierwertig auftritt. Z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{J} = (\text{CH}_3)_3\text{SJ}$. Diese Körper geben mit feuchtem Silberoxyd den Alkalihydroxyden ganz ähnliche Basen, die Sulfin- oder Sulfoniumbasen, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{S(OH)}$. Oxydiert geben

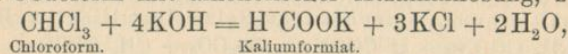
die Sulfäther zuerst Sulfoxyde, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, dann Sulfone, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$.

d. Bildung von Merkaptalen S. 337 h, von Merkaptolen S. 349 b.
e. *Darstellung* siehe S. 334 e.

Ameisensäure, CH_2O_2 oder H^-COOH . *Vorkommen*.

In den Ameisen und Prozeptionsraupen, aus denen sie durch Destillation mit Wasser erhalten werden kann; im Brückenauer und Weilbacher Mineralwasser, im Torfmoor von Marienbad, in den Fichtennadeln, Bienenstacheln und daher im Honig, im menschlichen Harn, leukämischen Blute, in verschiedenen tierischen Sekreten.

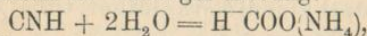
Darstellung und Bildung. Bei der Oxydation des Methylalkohols, des Zuckers und der Stärke mit Chromsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure; ameisenensaure Salze entstehen durch Zersetzung von Chloroform, Bromoform und Jodoform mit alkoholischer Ätzalkalilösung, z. B.



Chloroform.

Kaliumformiat.

sowie aus Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) beim Aufbewahren derselben in wässriger Lösung:



Blausäure.

Ammoniumformiat.

sowie synthetisch durch Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit Kohlenoxyd: $\text{KOH} + \text{CO} = \text{H}^-\text{COOK}$.

In großen stellt man sie durch Erhitzen von Oxalsäure dar, welche in Kohlendioxyd und Ameisensäure zerfällt: $\text{HOOC}^-\text{COOH} = \text{H}^-\text{COOH} + \text{CO}_2$.

Oxalsäure.

Ameisensäure.

Diese Zersetzung findet am besten bei Gegenwart von Glycerin bei 100—110° statt, da andernfalls die freie Oxalsäure teilweise unzersetzt sublimiert. Steigert man die Temperatur über 110°, so bildet sich Glycerinmonoformiat, das dann beim weiteren Erhitzen Allylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_5^-\text{OH}$ (siehe diesen), liefert.

Eigenschaften. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke, auf der Haut Blasen erzeugend. Sie erstarrt bei 1°, schmilzt bei 9°, siedet bei 90°; mit Wasser und Alkohol mischt sie sich, ihr Dampf ist brennbar; sie wirkt reduzierend, da sie sich leicht zu Kohlendioxyd oxydieren läßt: $\text{H}^-\text{COOH} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, und fällt daher aus Silbersalzlösungen metallisches Silber als schwarzes Pulver, aus Merkurichloridlösungen weißes Merkurochlorid (Nachweis). Mit konz.

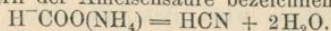
Schwefelsäure erwärmt, zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser: $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Offizinelle Ameisensäure, *Acidum formicicum, enthält 75 Proz. Wasser und 25 Proz. Ameisensäure.

Ameisenspiritus, *Spir. formicarum, früher durch Destillation von Ameisen mit Weingeist, jetzt durch Lösen von Ameisensäure in Weingeist dargestellt.

Ameisensaure Salze oder Formiate sind alle in Wasser löslich und kristallisierbar; man erhält sie durch Auflösen der Metalloxyde in der verdünnten Säure und Abdampfen der Lösung etc.

Ammoniumformiat, $\text{H}^-\text{COO}(\text{NH}_4)$, erhält man durch Neutralisieren der Ameisensäure mit Ammoniak und Abdampfen in farblosen Prismen. Wird dasselbe rasch erhitzt, so verliert es 2 Mol. H_2O und verwandelt sich in Blausäure. Es geht also durch einfaches Erhitzen eine unschädliche Substanz in ein furchtbares Gift über. Umgekehrt verwandelt sich die Blausäure durch Wasseraufnahme leicht in Ammoniumformiat. Wir sehen später, daß die Nitrile durch Austritt von zwei Molekülen H_2O aus den organischen Ammoniumsalzen entstehen; man kann daher die Blausäure als das Nitril der Ameisensäure bezeichnen:



Ammoniumformiat. Formonitril.

Formamid, $\text{H}^-\text{CO}^-\text{NH}_2$, (S. 323) entsteht beim Erhitzen von Ammoniumformiat mit Harnstoff: $2\text{H}^-\text{COO}^-\text{NH}_4 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^-\text{CO}^-\text{NH}_2$. Es ist eine mit Wasser, Alkohol, Äther mischbare, dicke Flüssigkeit, welche beim raschen Erhitzen in $\text{CO} + \text{NH}_3$ zerfällt und beim Erhitzen mit P_2O_5 Cyanwasserstoff giebt: $\text{H}^-\text{CO}^-\text{NH}_2 = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$.

Quecksilberformamid, $(\text{H}^-\text{CO}^-\text{NH})_2\text{Hg}$, Hydrargyrum formamidatum, erhält man durch Lösen von HgO in Formamid.

6. Äthylverbindungen.

Äthylwasserstoff, Äthan, C_2H_6 oder $\text{H}_3\text{C}^-\text{CH}_3$, (S. 325) bildet sich beim Erhitzen von Methyljodid mit Zink: $2\text{CH}_3\text{J} + \text{Zn} = \text{ZnJ}_2 + \text{CH}_3^-\text{CH}_3$, als farbloses, mit heller Farbe brennendes Gas, welches bei 4°C . unter 46 Atmosph. Druck flüssig wird. Ein Gemenge von Tri-, Tetra- und Pentachloräthan wurde als Aether anaestheticus früher statt Chloroform verwendet.

Chloräthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, wird analog dem Chlormethyl erhalten, ist eine farblose, angenehm riechende, bereits bei 12° siedende Flüssigkeit und infolgedessen als Kälte-Anästhetikum dienend.

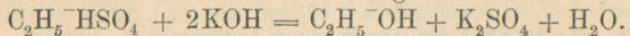
Bromäthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Aethylum bromatum, *Aether bromatus, eine farblose, bei 39° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, bei Licht- und Luftzutritt sich zersetzend. Dient als Anästhetikum und ist nicht zu verwechseln mit dem giftigen Äthylenbromid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

Jodäthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Aether jodatus, siedet bei 72° .

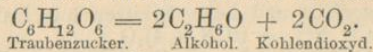
Äthylhydroxyd, Äthylalkohol, Alkohol, Wein-
geist, Spiritus Vini, C_2H_5OH . *Vorkommen*. In geringer
Menge frei oder als Ester in einigen Pflanzen und auch
in tierischen Organen; neben Aceton im Harne mancher
Diabetiker; es bildet sich in kleiner Menge bei der
trockenen Destillation organischer Substanzen und findet
sich daher im Steinkohlen- und Knochenteer.

Darstellung. a. Synthetisch kann Alkohol aus seinen
Elementen folgendermaßen aufgebaut werden:

Läßt man elektrische Funken in einer Wasserstoff-
atmosphäre zwischen Kohlenspitzen überschlagen, so ent-
steht Acetylen, C_2H_2 , welches mit naszierendem Wasser-
stoff Äthylen, C_2H_4 , bildet; dieses verbindet sich mit
Schwefelsäure zu Äthylschwefelsäure $C_2H_5HSO_4$, welche
durch Ätzalkalien in Alkohol übergeführt wird:



b. Im großen wird Alkohol stets durch Gärung
(S. 299) aus verschiedenen Zuckerarten, z. B. Trauben-
zucker, Invertzucker, Maltose, erzeugt, welche durch den
Hefe genannten Sprosspilz vollzogen wird. Die Zucker-
arten zerfallen dabei in Alkohol und Kohlendioxyd, z. B.



Zur fabrikmäßigen Darstellung verwendet man nicht
reine Zuckerarten, sondern Zuckermelasse oder stärkemehl-
haltige Stoffe, wie Getreide und Kartoffeln, indem man
deren Stärke zuerst durch Einwirkung von Diastase (siehe
„Fermente“) in gärungsfähigen Zucker überführt.

Die vergorenen Flüssigkeiten werden destilliert, wobei
der schon bei 79° siedende Alkohol mit etwas Wasser
zuerst übergeht, während die nichtflüchtigen Stoffe und
der größte Teil des Wassers zurückbleiben (als Schlempe,
meistens als Futtermittel verwendbar).

Indem man den wasserhaltigen Alkohol noch mehrmals,
(oder nur einmal in besonders konstruierten Apparaten,
sog. Kolonnenapparaten), destilliert und das zuerst Über-
gehende für sich auffängt, kann man einen Alkohol ge-
winnen, der nur noch 8—10 Vol.-Proz. Wasser enthält
und den Spiritus des Handels darstellt (*Spiritus, Spir.
Vini rectificatissimus seu concentratus). Durch

weitere Destillation kann man das Wasser nicht vollständig entfernen, sondern man muß den Alkohol mit Substanzen behandeln, welche Wasser stärker anziehen, als er; zu diesem Zwecke läßt man den Spiritus 24 Stunden über Calciumoxyd oder Calciumchlorid stehen, destilliert dann ab und erhält so wasserfreien Alkohol, Alcohol absolutus.

Bei der Gärung des Traubenzuckers bilden sich neben dem Äthylalkohol stets geringe Mengen von Glycerin, Bernsteinsäure sowie Gemenge von Propyl-, Isobutyl-, Amylalkohol und Fettsäureestern; diese Gemenge heißen Fuselöle, haben einen höheren Siedepunkt als der Alkohol, und destillieren daher nur in geringer Menge mit diesem über; sie verleihen den verschiedenen Rohspiritussorten den ihnen eigentümlichen Geruch und Geschmack; man entfernt sie, indem man die Dämpfe des Rohspiritus über Holzkohle leitet. Aus den bei der wiederholten Destillation (Rektifikation) des Rohspiritus zurückbleibenden Flüssigkeiten (Phlegma) wird das Fuselöl durch Destillation abgeschieden.

Eigenschaften. Farblose, fast geruchlose Flüssigkeit von brennendem Geschmacke, welche bei 79,4 siedet, bei 15° das spez. Gewicht 0,79 besitzt, bei -131° zu einer weißen Masse erstarrt, entzündet mit bläulicher, kaum leuchtender Flamme brennt; Alkohol zieht Wasser mit großer Begierde an und mischt sich damit in allen Verhältnissen, wobei sich Wärme entwickelt und Volumverminderung eintritt; er löst Harze, Fette, flüchtige Öle, Brom, Jod etc., auch viele Salze und Gase sind in ihm löslich; durch Oxydationsmittel oder durch gewisse Fermente wird er in Aldehyd und Essigsäure verwandelt, durch Natrium in kristallinisches Natriumäthylat $C_2H_5^-ONa$.

Der Alkoholgehalt von wässrigen Flüssigkeiten wird durch deren spez. Gew. unter Berücksichtigung ihrer Temperatur festgestellt; da beim Mischen von Alkohol mit Wasser Kontraktion stattfindet, ist das spez. Gew. solcher Mischungen durch Versuche erforscht und in Tabellen niedergelegt; enthält die Flüssigkeit noch andere Stoffe in Lösung, so muß der Alkohol abdestilliert und aus dem spez. Gewichte des Destillates der Alkoholgehalt berechnet werden. Der zu technischen Zwecken dienende sogenannte denaturierte Alkohol enthält 3 Vol.-Proz. eines Gemenges von Methylalkohol und Pyridinbasen. Selbst sehr kleine Alkoholmengen lassen sich durch Überführung in Jodoform (Geruch und Kristallform) nachweisen.

*Spiritus dilutus, Spiritus Vini rectificatus ist ein 30 Vol.-Proz. Wasser enthaltender Alkohol.

Spiritus . . . wird auch bei der Benennung der farblosen

alkoholischen Lösungen vieler medizinisch verwendeten Stoffe als Hauptwort gesetzt, z. B. *Spiritus camphoratus, *Spir. Cochleariae, *Spir. Juniperi, *Spir. Lavendulae, *Spir. Menthae piperitae.

Tinkturen nennt man die alkoholischen Auszüge vieler für heilkräftig gehaltenen, pflanzlicher Stoffe, jedoch werden auch noch einige medizinisch verwendete alkoholische und alkoholisch-ätherische Lösungen von Salzen etc. so bezeichnet.

Liköre bestehen aus verd. Alkohol und Zucker, durch ätherische Öle, Tinkturen etc. aromatisiert und meist gefärbt.

Branntweine. Alkohol, welcher 70—65 Proz. Wasser enthält und je nach dem zur Gärung verwendeten Material durch beigemengte Fuselöle etc. verschiedenen Geschmack besitzt, dient als Genußmittel und heißt Branntwein. Man unterscheidet:

a. Branntwein aus stärkehaltigen Rohstoffen: Kornbranntwein (Spiritus Frumenti) aus Getreide, Kartoffelbranntwein aus Kartoffeln, Arak (Spiritus Oryzae), aus Reis dargestellt.

b. Branntwein aus zuckerhaltigen Rohstoffen: Rum (Spiritus Sacchari) aus der Melasse des Rohrzuckers; Kirschwasser, Zwetschenbranntwein (Slibowitz), Wachholder (Genever) etc. aus den zuckerhaltigen Früchten; Enzian aus der zuckerhaltigen Wurzel von *Gentiana lutea*; Tresterbranntwein aus den noch zuckerhaltigen ausgepressten Trauben (Weintrestern); Kumys ist durch den Kefyrpilz in Gärung versetzte Kuh- oder Stutenmilch; der daraus abdestillierte Branntwein wird von den Steppenvölkern Arsa genannt.

c. Branntwein aus alkoholartigen Flüssigkeiten. Wein- oder Franzbranntwein wird durch Destillation des Weines erhalten; die besten Sorten heißen Kognak (*Spiritus e Vino oder Spiritus Vini Gallici).

Wein (*Vinum) ist eine alkoholische Flüssigkeit, welche durch freiwillige Gärung des Traubensaftes (S. 300) ohne Hefezusatz und ohne Destillation erhalten wird und vollständig ausgegoren hat; er enthält außer Alkohol und Wasser die übrigen Bestandteile des Traubensaftes, welche nach dem Verdampfen zurückbleiben und als Extrakt bezeichnet werden. Wein enthält mehr Alkohol als Extrakt. Landweine enthalten 5—8 Proz., bessere Weine 8—11 Proz., alte und schwere Weine 9—13 Proz., Sherry, Madeira, Portwein etc. 14—16 Proz. Alkohol.

Maltonweine sind Erzeugnisse von Südweincharakter, welche durch Vergärung von Gerstenmalzwürze mit gezüchteten Südweihen erhalten werden.

Mit Wein erhaltene Lösungen oder Auszüge sind *Vinum camphoratum, *Vinum Colchici, *Vinum Pepsini etc.

Bier ist eine noch in Gärung begriffene, alkoholische Flüssigkeit, aus stärkemehlhaltigen Stoffen (meist Gerste) ohne Destillation gewonnen. Die Hauptoperationen der Herstellung sind:

a. *Das Malzen*, d. h. die Herstellung der Diastase (siehe Fermente⁴⁾) durch künstlich herbeigeführte Keimung der Gerste und das Darren des Malzes, behufs Unterbrechung der Keimung.

b. *Das Maischen*, d. h. die Extraktion des Malzes mit warmem

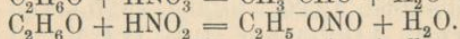
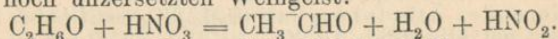
Wasser, wobei die Diastase das Stärkemehl in löslichen Zucker (Maltose) und in Dextrin überführt.

c. *Das Hopfen und Kochen.* Die beim Maischen erhaltene Lösung (Würze) wird mit Hopfen versetzt und gekocht, wodurch sie konzentriert wird, die Eiweißstoffe koaguliert und durch die im Hopfen enthaltene Gerbsäure gefällt werden. Hierdurch klärt sich die Würze, und die Bestandteile des Hopfens geben dem Biere angenehmen Geschmack und gröfsere Haltbarkeit.

d. *Das Gären* wird durch Versetzen der Würze mit Hefe eingeleitet. Nach Beendigung der Hauptgärung wird das Jungbier von der Hefe getrennt und der Nachgärung überlassen. Nach vollendeter Nachgärung kommt es in die Schenkfässer; hier findet weitere Zersetzung des Zuckers statt, die Hefebildung ist aber kaum mehr eine bemerkbare; jetzt wird der Spund lose aufgesetzt und erst 14 Tage vor dem Ausschank verschlossen, damit das Kohlendioxyd zum Teil absorbiert und ein Schäumen ermöglicht wird.

Bier enthält mehr Extrakt als Alkohol; alkoholreiche Biere heißen stark, extraktreiche Biere schwer, alkohol- und extraktarme Biere leicht. Leichte Biere enthalten $2\frac{1}{2}$ – $3\frac{1}{2}$ Proz., stärkere $3\frac{1}{2}$ –5 Proz., englische Biere 6–10 Proz. Alkohol.

Äthylnitrit, $C_2H_5^-O^-N=O$, erhält man rein bei der Destillation von salpetriger Säure mit Alkohol als farblose, bei 18° siedende Flüssigkeit, nach Äpfeln riechend. Destilliert man Salpetersäure mit Alkohol, so wird sie von einem Teile des Alkohols unter Aldehydbildung zu salpetriger Säure reduziert, und diese verbindet sich mit dem noch unzersetzten Weingeist:

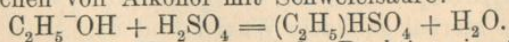


Das so erhaltene Destillat, eine Auflösung von Äthylnitrit in Alkohol, ist der **Spiritus Aetheris nitrosi*.

Nitroäthan, $C_2H_5^-NO_2$, isomer dem Äthylnitrit, enthält wie alle Nitrokörper das Alkyl direkt an den Stickstoff gebunden. Naszierender Wasserstoff verwandelt dasselbe in Äthylamin, während er Äthylnitrit in Äthylalkohol überführt (S. 294 β). Die Nitroverbindungen entstehen aus Alkyljodiden mit Silbernitrit.

Äthylnitrat, $C_2H_5^-NO_3$. Salpetersäure wirkt auf Alkohol um so oxydierender, je mehr salpetrige Säure sie enthält (siehe Äthylnitrit); destilliert man aber bei Gegenwart von Harnstoff, so wird die salpetrige Säure zerstört, $CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = 3H_2O + CO_2 + 4N$, und man erhält dann reines Äthylnitrat als farblose, bei 86° siedende Flüssigkeit, angenehm, aber anders wie Äthylnitrit riechend.

Äthylschwefelsäure, $(C_2H_5^-)HSO_4$, erhält man beim Vermischen von Alkohol mit Schwefelsäure:



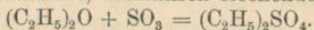
Das gebildete Wasser setzt der Reaktion eine Grenze,

weshalb die Mischung stets freie Schwefelsäure und unveränderten Alkohol enthält, sowohl wenn man die Gewichte gleicher Moleküle, als wenn man Schwefelsäure oder Alkohol im Überschufs anwendet. Eine solche mit viel Alkohol hergestellte Mischung heisst *Mixtura sulfurica acida, HALLERSches Sauer.

Um reine Äthylschwefelsäure aus diesen Produkten zu gewinnen, neutralisiert man mit Baryumkarbonat, wobei sich die überschüssige Schwefelsäure als unlösliches Baryumsulfat abscheidet und Baryumäthylsulfat gelöst bleibt; man zersetzt letzteres Salz mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure, filtriert das Baryumsulfat ab, verdampft das Filtrat im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure und erhält so reine Äthylschwefelsäure als eine leicht zersetzbare, farblose, ölige Flüssigkeit. Von Wasser wird sie in Schwefelsäure und Weingeist zerlegt:



Äthylsulfat, Schwefelsäureäthylester, $(C_2H_5)_2SO_4$, erhält man durch Einleiten der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in Äthyläther als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit:



Äthylphosphate. In der Phosphorsäure können die drei H-Atome ebenso wie durch einwertige Metalle auch durch Äthyl ersetzt werden. Diese Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten.

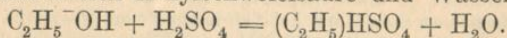
Monoäthylphosphorsäure, $(C_2H_5)H_2PO_4$, und

Diäthylphosphorsäure, $(C_2H_5)_2HPO_4$, erhält man wie Äthylschwefelsäure resp. Äthylsulfat.

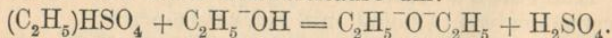
Normales Äthylphosphat, $(C_2H_5)_3PO_4$, entsteht aus Silberphosphat mit Äthyljodid: $Ag_3PO_4 + 3C_2H_5J = (C_2H_5)_3PO_4 + 3AgJ$.

Äthyloxyd, Äthyläther, $C_2H_5^-O^-C_2H_5$, *Äther, fälschlich Schwefeläther, Aether sulfuricus, genannt.

Darstellung. Aus Äthyljodid und Natriumäthylat: $C_2H_5^-ONa + C_2H_5J = C_2H_5^-O^-C_2H_5 + NaJ$, im grossen durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Thl. Alkohol und 2 Thn. Schwefelsäure auf 140° (mit mehr Schwefelsäure entsteht Äthylen), wobei zwei Reaktionen stattfinden; zuerst bildet sich Äthylschwefelsäure und Wasser:



Die Äthylschwefelsäure setzt sich dann bei 140° mit dem stets noch vorhandenen Alkohol (siehe Äthylschwefelsäure) zu Äther und freier Schwefelsäure um:



Das hierbei gebildete Wasser und der Äther destillieren ab, und Schwefelsäure bleibt zurück; läßt man

daher fortwährend soviel Alkohol nachfließen, als Äther und Wasser abdestillieren, so bleibt die Reaktion ohne Unterbrechung im Gange, und es läßt sich mit wenig Schwefelsäure eine große Menge Alkohol in Äther verwandeln (S. 328), weshalb man früher annahm, die Schwefelsäure wirke nur als Kontaktsubstanz (S. 8).

Eigenschaften. Farblose, eigentümlich angenehm riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, vom spez. Gew. 0,72, welche bei 35° siedet, bei -129° erstarrt, leicht entzündlich ist und mit leuchtender Flamme brennt. Äther löst leicht Fette, Harze, ätherische Öle, Schwefel, Phosphor, Brom, Jod etc.; in Wasser ist er wenig löslich, dagegen in Alkohol in allen Verhältnissen. Ätherdampf ist sehr entzündlich und bildet mit Luft ein explodierendes Gemenge; eingeatmet erzeugt er Trunkenheit, dann Besinnungslosigkeit, weshalb er zuweilen statt des Chloroforms zur Anästhesierung dient. Infolge seiner Flüchtigkeit wirkt er stark abkühlend, weshalb verdampfender Äther zur Erzeugung niederer Temperatur und als lokales Anästhetikum dient.

**Spiritus aethereus, Spiritus Aetheris, Hoffmanns Tropfen*, besteht aus einer Mischung von 1 Tl. Äther und 3 Tln. Weingeist.

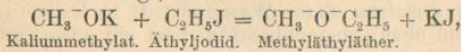
Allgemeines über die Äther. a. Es sind neutrale, sehr beständige Körper, welche sich nicht wie Alkohole mit Säuren verbinden und durch Halogene nicht oxydiert, sondern substituiert werden. Methyläther ist ein Gas, die folgenden sind flüchtige, charakteristisch „ätherartig“ riechende Flüssigkeiten, die kohlenstoffreichsten fest. Durch Salpetersäure etc. werden sie oxydiert.

b. Alle Wasserstoffatome der Äther zeigen ein gleiches Verhalten, metallisches Natrium wirkt daher nicht auf sie ein (S. 328).

c. Beim Erhitzen mit Wasser (bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure) in verschlossenen Röhren gehen sie wieder unter Wasseraufnahme in Alkohole über.

d. *Darstellung.* a. Der einfachen Äther durch Erhitzen der einwertigen Alkohole mit Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumalkoholate (S. 344).

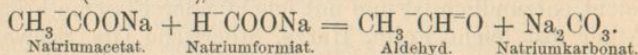
β. Der gemischten Äther, d. h. Äther mit zwei verschiedenen Radikalen, indem man die Kalium- oder Natriumverbindung eines Alkohols mit dem Jodid eines anderen Alkoholradikals zusammenbringt, z. B.



oder durch Erhitzen von Schwefelsäure mit zwei verschiedenen einwertigen Alkoholen, z. B.



Äthylaldehyd, Acetaldehyd, Äthylidenoxyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ oder $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, wird durch gelinde Oxydation des Alkohols mit Braunstein oder mit Kaliumchromat und Schwefelsäure erhalten, worauf der Aldehyd von den Beimengungen durch Destillation getrennt wird; er bildet sich auch bei der Destillation eines Acetats mit einem Formiat (S. 337 m.), z. B.



Im großen gewinnt man ihn bei der Reinigung von Rohspiritus durch Holzkohle (S. 341), wobei die in den Kohlenporen kondensierte Luft auf einen Teil des Alkohols oxydierend wirkt. Dieser Teil geht bei der Destillation zuerst über und wird gesondert aufgefangen (Vorlauf); durch fraktionierte Destillation des sog. Vorlaufs wird dann der reine Aldehyd erhalten. Farblose, erstickend riechende Flüssigkeit, welche bei 21° siedet und sich an der Luft rasch zu Essigsäure oxydiert.

Paraldehyd, *Paraldehydum, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$. Spuren von Mineralsäuren, Phosgenas, Zinkchlorid etc. (S. 322 c.) verwandeln bei gewöhnlicher Temperatur den Äthylaldehyd unter Wärmeentwicklung in den polymeren Paraldehyd, eine farblose, bei 124° unzersetzt siedende Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Äther und in 9 Gewtl. Wasser, bei starker Abkühlung kristallisierend.

Metaldehyd, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6$, entsteht bei Einwirkung von Spuren von Mineralsäuren auf Aldehyd unter 0° in weissen Krystallen, die beim Erhitzen sublimieren.

Beide Modifikationen werden durch Destillation mit verd. Schwefelsäure in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandelt. Werden Aldehyde bei höherer Temperatur mit Spuren von Mineralsäuren etc. behandelt, so findet unter Wasserabspaltung Kondensation (S. 295 d.) statt, z. B. $2\text{CH}_3\text{CHO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\text{CHO}$ (Krotonaldehyd.)

Aldol, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, entsteht, wenn man Aldehyd mehrere Tage mit verdünnter Salzsäure bei 15° stehen läßt:

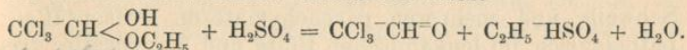


Eine dicke, geruchlose, sich leicht polymerisierende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen unter Wasseraustritt in Krotonaldehyd, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, (siehe oben) übergeht. Aldol ist ein Aldehydalkohol,

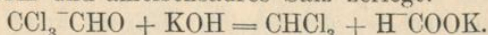
der sich theoretisch von dem betreffenden zweiwertigen Alkohol ableitet und auch β -Oxybutylaldehyd (siehe diesen) heißt.

Trichloraldehyd, Chloral, C_2HCl_3O oder CCl_3-CHO , wird durch Einleiten von Chlor in Alkohol und Destillieren der erhaltenen krystallinischen Masse mit Schwefelsäure dargestellt.

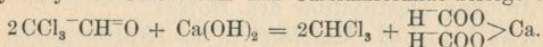
Läßt man Chlor auf Aldehyd einwirken, so findet keine Substitution des intraradikalen Wasserstoffs statt, sondern es entsteht Acetylchlorid, CH_3-COCl ; läßt man hingegen Chlor auf Alkohol einwirken, so erhält man kristallinisches Chloralalkoholat (S. 336 h.), aus welchem Schwefelsäure Chloral frei macht:



Chloral ist eine eigentümlich riechende, bei 98° siedende Flüssigkeit, welche alle Reaktionen der Aldehyde zeigt; durch Salpetersäure wird sie zu Trichloressigsäure, CCl_3-COOH , oxydiert, durch Ätzalkalien wird sie in Chloroform und Ameisensaures Salz zerlegt:



Derselbe Prozeß findet bei der Chloroformbereitung statt, indem zuerst das Chlor des Chlorkalks mit dem Alkohol Chloral bildet und dieses von dem im Chlorkalk stets vorhandenen Calciumhydroxyd in Chloroform und Calciumformiat zerlegt wird.



Chloroform, aus Chloralhydrat durch Ätzalkalien nach obigem Prozesse dargestellt, kommt als Chloralchloroform oder englisches Chloroform in den Handel. In der Medizin gelangte das Chloral zur Anwendung, weil man vermutete, daß dasselbe durch das alkalisch reagierende Blut im Organismus dieselbe Spaltung erleide, wie durch Alkalien; die erwartete Wirkung stellte sich in der That ein, jedoch beruht dieselbe nicht auf Zerfall des Chlorals in Ameisensäure und Chloroform, da das Chloral in Form einer eigentümlichen Säure, der Urochloralsäure (siehe Glykuronsäure) wieder durch den Harn abgeschieden wird.

Chloralhydrat, $C_2HCl_3O + H_2O$ od. $CCl_3-CH(OH)_2$, *Chloralum hydratum. Chloral mit wenig Wasser gemischt, erstarrt zu farblosen, bei 57° schmelzenden, leicht in Wasser löslichen Kristallen, dem Chloralhydrat. In dieser Form findet Chloral in der Medizin Anwendung.

Chloralformamid, *Chloralum formamidatum, $CCl_3-CH \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CO}(\text{NH}_2) \end{array}$, durch Zusammenbringen der Bestandteile $CCl_3-COH + H-CO-NH_2$ erhalten, bildet farblose Krystalle, löslich in 20 Th. Wasser, bei 114° schmelzend.

*Ca₃ex-04
-08*

Chloralamid, Chloralammonium, $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$,
(S. 337k.), dient als Ersatzmittel des Chloralhydrats in der Medizin.

Chloralose, Anhydroglukochloral, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_6$, aus Glukose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, und Chloral, $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$, unter H_2O -Abspaltung entstehend, bildet schwer lösliche, farblose Kristalle.

Bromalhydrat, $\text{CBr}_3\text{-CH(OH)}_2$, wird erhalten und angewendet wie Chloralhydrat. Farblose, wasserlösliche Kristalle.

Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ oder $\text{CH}_3\text{-COOH}$.

Vorkommen. Im Tierreiche finden sich essigsäure Salze und freie Essigsäure in den Fäces, im Harn, Schweiß und mehreren parenchymatösen Drüsensaften; pathologisch im leukämischen Blute und Magensaft; frei oder als Calcium- und Kaliumsalz findet sie sich in vielen Pflanzensaften. Triacetin, $\text{C}_9\text{H}_{15}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, findet sich im Öle von Evonymus europaeus und Croton Tiglium; Oktylacetat, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, im Samen von Heracleum giganteum und -spondylium. Neben anderen Produkten bildet sie sich bei der Fäulnis, Gärung und trockenen Destillation vieler organischer Körper.

Darstellung. Synthesen S. 331. Im grofsen, im verdünnten Zustande, durch Oxydation des Alkohols, sowie durch trockne Destillation des Holzes.

1. Aus Alkohol. Man läfst 8- bis 15prozentigen Alkohol über mit Essig befeuchtete Hobelspäne, welche in grofsen, mit durchlöcherten Böden versehenen Fässern eingeprefst sind, langsam abtropfen; durch diese Verteilung des Alkohols bietet er der oxydierenden Luft eine sehr grofse Oberfläche dar und die Oxydation findet (unter dem Einflusse des Essigpilzes, siehe unten) rasch statt. Zur vollständigen Oxydation läfst man die unter den Fässern sich sammelnde Flüssigkeit noch mehrmals die Fässer passieren. Statt verdünnten Alkohols verwendet man auch Wein, Bier, gegorene Stärkemaische.

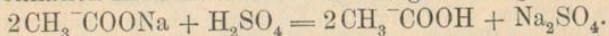
Die so erhaltene verdünnte Essigsäure heifst Essig, *Acetum, Acetum Vini, enthält etwa 6 Proz. Essigsäure und stets noch andere organische Stoffe, denen sie ihre gelbe oder braune Farbe verdankt.

Reiner Alkohol wird an der Luft weder für sich, noch mit Wasser verdünnt oxydiert, hingegen führen alle Oxydationsmittel auch Luft oder Sauerstoff, bei Gegenwart von Platinmohr (S. 273), den Alkohol zunächst in Aldehyd, dann in Essigsäure

über; gegorene, alkoholartige Getränke aber werden der Luft ausgesetzt, bald von selbst sauer, wenn sie nicht zuviel Alkohol enthalten; dies beruht darauf, daß diese Flüssigkeiten gewisse Salze und stickstoffhaltige Verbindungen enthalten, welche es ermöglichen, daß sich die stets in der Luft vorhandenen Keime des Essigpilzes, *Mycoderma Aceti*, in der Flüssigkeit weiter entwickeln und dann die Rolle eines Sauerstoffüberträgers (analog dem Platinmohr) spielen können; bei der Essigfabrikation liefern die Hobelspäne das Nährmaterial für den Pilz.

2. Aus Holz. Das wässrige Produkt der trockenen Destillation des Holzes, welches 5—6 Proz. Essigsäure, ferner Methylalkohol, Aceton und Teeröle enthält, ist eine braune Flüssigkeit und kommt als roher Holzessig (**Acetum pyrolignosum crudum*), sowie durch Destillation gereinigt als gelbe Flüssigkeit (**Acetum pyrolignosum rectificatum*) in den Handel.

3. Wasserfreie Essigsäure erhält man durch Sättigen der verschiedenen Essigsorten mit Natriumkarbonat, Abdampfen zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes auf 250°. Hierbei werden die verschiedenen organischen Beimengungen zerstört, während das gebildete Natriumacetat unverändert bleibt und wasserfrei wird. Aus dem so gereinigten Natriumacetat wird dann durch Destillation mit Schwefelsäure die Essigsäure abgeschieden.



Eigenschaften. Reine Essigsäure, **Acidum aceticum*, *Acetum glaciale*, Eisessig, bildet eine farblose, kristallinische Masse, welche bei 17° schmilzt, zu einer farblosen stechend riechenden, auf der Haut Blasen erzeugenden, bei 118° siedenden Flüssigkeit, die mit Alkohol und Wasser leicht mischbar ist, stark sauer reagiert und Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt.

**Acidum aceticum dilutum*, *Acetum concentratum* enthält 30 Proz., Essigessenz 70 Proz. Essigsäure. Da Essigsäure mit 4 Proz. Wasser dasselbe spezifische Gew. hat, wie solche mit 30 Proz. Wasser, so kann der Essigsäuregehalt wässriger Lösungen nicht durch das spez. Gewicht, sondern nur auf chemischem Wege bestimmt werden. Pflanzensauszüge, welche mit Hilfe von verdünnter Essigsäure und Alkohol dargestellt werden, sind **Acetum aromaticum*, und **Acetum Scillae* (Meerzwiebeleessig).

Essigsäure Salze oder Acetate sind, mit Ausnahme des Silber- und Merkursalzes und einiger basischer Salze, in Wasser leicht löslich. Beim Glühen werden

alle Acetate zersetzt und zwar hinterlassen die Alkalisalze Karbonate, die übrigen Metalloxyde oder Metalle.

Erkennung. Erhitzt man ein Acetat mit Schwefelsäure, so entwickelt sich der charakteristische Geruch der Essigsäure; setzt man zu diesem Gemisch Alkohol, so entsteht Äthylacetat, ebenfalls am Geruche kenntlich. Trockene Alkaliacetate entwickeln beim Erhitzen mit arseniger Säure widerlich riechendes Alkarsin (siehe „Arsine“.)

Kaliumacetat, $C_2H_3KO_2$, *Kalium aceticum, wird durch Auflösen von Kaliumhydrat oder Kaliumkarbonat in Essigsäure und Abdampfen erhalten, und ist ein weißes, an der Luft zerfließliches Pulver. *Liquor Kalii acetici, Kalium aceticum solutum ist eine Lösung des Salzes in 2 Tln. Wasser.

Natriumacetat, $C_2H_3NaO_2 + 3H_2O$, *Natrium aceticum, kristallisiert in farblosen, an der Luft verwitternden Säulen, leicht löslich in Wasser.

Ammoniumacetat, $C_2H_3(NH_4)O_2$, zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Acetamid: $CH_3COO-NH_4 = CH_3CO-NH_2 + H_2O$; *Liquor Ammonii acetici, Ammonium aceticum solutum, Spiritus Mindereri ist eine 15prozentige wässrige Lösung.

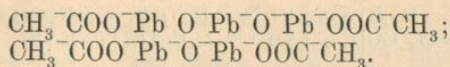
Zinkacetat, $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ (*Zincum aceticum), durch Auflösen von Zinkoxyd in Essigsäure erhalten, bildet weiße, glänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen.

Basisches Aluminiumacetat, $HO^-Al^-(C_2H_3O_2)_2$, ist nur in Lösung bekannt; *Liquor Aluminiumi acetici, Aluminium aceticum solutum, Liquor Burowii, ist eine 8 Proz. des Salzes enthaltende wässrige Lösung.

Basisches Ferriacetat, $HO^-Fe^-(C_2H_3O_2)_2$, wird durch Auflösen von Ferrihydroxyd in der entsprechenden Menge Essigsäure und Abdampfen unter 70° in rotbraunen Blättchen erhalten. *Liquor Ferri subacetici ist eine 17 Proz. des Salzes enthaltende wässrige Lösung; eine Mischung dieser Lösung mit Weingeist und Essigäther ist die *Tinctura Ferri acetici aetherea.

Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, *Plumbum aceticum, durch Lösen von Bleiglätte in Essigsäure, Abdampfen etc. gewonnen, bildet farblose, süße Prismen, weshalb es auch Bleizucker, Saccharum Saturni, heißt.

Basische Bleiacetate. Bleiacetatlösung löst leicht Bleioxyd auf unter Bildung basischer Salze, welche durch Alkohol als weiße, kristallinische Pulver der Formel $Pb(C_2H_3O_2)_2 + xPbO$ ausgefällt werden können, z. B.



Eine solche Lösung von Bleioxyd (Bleiglätte) in Bleiacetatlösung ist der Bleiessig (*Liquor Plumbi subaceticum, Plumbum aceticum basicum solutum); die Lösungen der basischen Bleiacetate ziehen rasch Kohlendioxyd an und trüben sich daher an der Luft, sowie auf Zusatz von gewöhnlichem Wasser durch Abscheidung von basischen Bleikarbonaten; 1 Tl. Bleiessig mit 49 Tln. dest. Wasser bildet das nur wenig trübe Bleiwasser, *Aqua Plumbi, Aqua Goulardi, Aqua plumbica.

Cupriacetat, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, Cuprum aceticum, wird durch Auflösen von Grünspan oder Kupferoxyd in Essigsäure und Abdampfen der Lösung in dunkelgrünen, wasserlöslichen Kristallen erhalten.

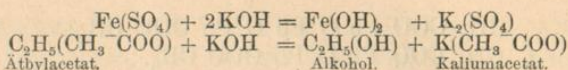
Basische Cupriacetate sind den entsprechenden Bleisalzen analog zusammengesetzt und kommen als Grünspan, Aerugo, Cuprum subaceticum, in den Handel; man erhält sie, indem man Kupferplatten mit Essig oder mit in Essigsäuregärung übergegangenen Weintrestern bei Luftzutritt zusammenbringt, als bläuliche oder grünliche, kristallinische Pulver. Ähnlich entsteht Grünspan an Kupfergefäßen, wenn in denselben essighaltige oder in saurer Gärung befindliche Speisen aufbewahrt werden. (Edler Grünspan S. 213.)

Cupriacetoarsenit, Arsenig-essigsäures Kupfer, Schweinfurter Grün, $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 + \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, ist ein prachtvoll grünes, in Wasser unlösliches Pulver, welches als Malerfarbe dient, aber äußerst giftig ist.

Äthylacetat, Essigäther, Essigester, $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5$ (*Äther aceticus), wird erhalten durch Destillation eines Acetats mit Alkohol und Schwefelsäure als farblose, bei 74° siedende, leicht entzündliche, erfrischend riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,90.

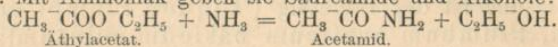
Allgemeines über die Ester oder zusammengesetzten Äther. a. Die Ester der Fettsäuren besitzen meist Fruchtgeruch und werden als Fruchtesenzen verwendet; durch Mischung verschiedener dieser Ester lassen sich fast alle Fruchtgerüche darstellen.

b. Durch Kochen mit Alkalihydraten werden sie analog den anorganischen Salzen zerlegt, indem die Säure an das Alkali gebunden und das Alkoholradikal als Alkohol in Freiheit gesetzt wird:



Dieser Vorgang wird als Verseifung bezeichnet.

c. Mit Ammoniak geben sie Säureamide und Alkohole:



Ebenso geben sie mit Hydrazin die Hydrazide (S. 323), mit Hydroxylamin die Hydroxamsäuren (S. 316).

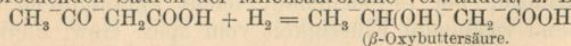
d. *Darstellung.* *α.* Mischt man Säuren mit Alkoholen, so findet Esterbildung statt: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COO C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Das hierbei abgeschiedene Wasser setzt der Reaktion jedoch eine Grenze, wie wir schon bei den Estern organischer Säuren (S. 343) sahen; destilliert man aber die betreffenden Säuren oder ihre Salze mit den Alkoholen bei Gegenwart von Schwefelsäure, oder leitet man während der Destillation Schwefelsäuredämpfe ein, so wird das Wasser von letzteren gebunden und die Reaktion verläuft vollständig.

β. Sie werden auch leicht bei der Einwirkung der Haloidverbindungen der Alkoholradikale auf die Salze der betreffenden Säuren erhalten, z. B. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{K}_2\text{SO}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl}$.

Acetylessigsäure, Acetessigsäure, *β*-Ketobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ oder $\text{CH}_3\text{CO CH}_2\text{COOH}$, kann als Essigsäure betrachtet werden, in welcher ein Methylwasserstoff durch Acetyl CH_3CO , ersetzt ist. Man erhält dieselbe aus ihren Estern (siehe unten) als dicke, saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, beim Erwärmen sofort in CO_2 und Aceton, $\text{CH}_3\text{CO CH}_3$ zerfallend. Ihre Salze und Ester werden mit Ferrichlorid violettrot; das K- oder Na-Salz findet sich zuweilen im Harn Zuckerkranker etc.

Allgemeines über die Ketonsäuren. *a.* Acetylessigsäure und ihre Homologen sind Ketonsäuren, da sie außer der Gruppe COOH noch die Gruppe CO enthalten. Ketonsäuren haben daher sowohl den Charakter einer Säure als eines Ketons. Je nachdem die CO -Gruppe der COOH -Gruppe benachbart oder entfernter ist, unterscheidet man *α*-, *β*-, *γ*-Ketonsäuren.

b. Durch naszierenden Wasserstoff werden Ketonsäuren in die entsprechenden Säuren der Milchsäurereihe verwandelt, z. B.:



c. Wie die Ketone vereinigen sie sich mit Alkalibisulfiten, Hydroxylamin, Phenylhydrazin etc.

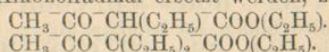
d. Darstellung. Aus Acetessigester und dessen Homologen entstehen durch Behandeln mit kalter Kalilauge (S. 353 f. *α*) die Acetessigsäure und deren Homologe, also die *β*-Ketonsäuren. Die *α*-Ketonsäuren entstehen aus den Cyaniden der Säureradikale (S. 331 b.), z. B. $\text{CH}_3\text{CO CN} + 2\text{HOH} = \text{CH}_3\text{CO COOH} + \text{NH}_3$.

Acetylessigsäureäthylester, Acetessigester,
 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)$. Natrium löst sich in Äthyl-
 acetat unter Bildung von Natriumäthylat und Natrium-
 acetylessigsäureäthylester: $2\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5) + 2\text{Na}$
 $= \text{CH}_3\text{COCHNaCOO}(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2$.

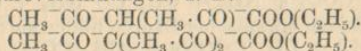
Aus dieser Natriumverbindung scheidet Essigsäure den
 angenehm riechenden, bei 181° siedenden Ester ab.

Allgemeines über die Acetessigsäureester. Da deren Natrium-
 verbindungen das Natrium leicht gegen Alkohol- und Säureradikale
 austauschen, ferner die so entstandenen Verbindungen durch Kali-
 lauge eigenartig zersetzt werden, so dienen Natriumacetylessig-
 säureäthylester und seine Homologen als Ausgangspunkt zur
 Synthese einer großen Anzahl von Verbindungen; durch folgende
 Reaktionen lassen sich nicht nur homologe, sondern auch viele
 isomere Verbindungen erhalten.

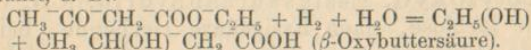
a. Läßt man z. B. Jodäthyl einwirken, so wird das Na durch
 Äthyl ersetzt und in dieser Verbindung kann dann der zweite
 Wasserstoff wieder durch Natrium verdrängt und letzteres noch-
 mals durch ein Alkoholradikal ersetzt werden, z. B.



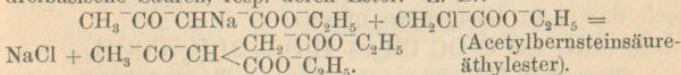
b. Durch Einwirkung von Säurechloriden entstehen die ent-
 sprechenden Säureverbindungen, z. B.:



c. Durch naszierenden Wasserstoff werden die Acetessigester
 in die entsprechenden β -Verbindungen (S. 315) der Milchsäurereihe
 übergeführt, z. B.:



d. Durch Einführung gechlorter Ester erhält man zwei- und
 dreibasische Säuren, resp. deren Ester. Z. B.:



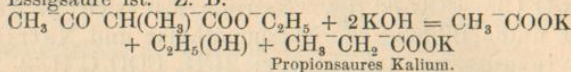
e. Mit Ammoniak, Aminbasen, Amidinen, Hydrazinen, Diazo-
 körpern, Aldehyden vereinigen sich die Acetessigester unter Wasser-
 austritt zu Verbindungen, welche in vielen Fällen Alkohol ab-
 spalten und eigenartige Kondensationsprodukte bilden; z. B. Pyri-
 dine, Chinizine, Antipyrin, Oxychinoline etc.

f. Die Zersetzung der Acetessigester durch Kalilauge erfolgt
 nach drei Richtungen: α . Durch wässrige verd. Kalilauge entstehen in
 der Kälte die betr. β -Ketonsäuren, z. B. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5) +$
 $\text{KOH} = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;

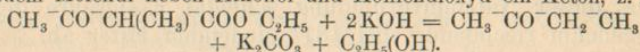
durch Versetzen mit Schwefelsäure wird die β -Ketonsäure frei
 gemacht und durch Ausschütteln mit Äther isoliert.

β . Beim Kochen mit konz. alkoholischer Kalilauge entstehen

aus jedem Molekül neben Alkohol zwei Säuren, von denen eine stets Essigsäure ist. Z. B.



γ. Beim Kochen mit verd. wässriger Kalilauge entsteht aus jedem Molekül neben Alkohol und Kohlendioxyd ein Keton, z. B.



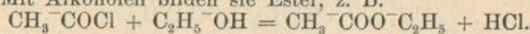
g. *Darstellung.* Analog wie Acetessigester können auch dessen Homologe erhalten werden.

Acetylchlorid, CH_3COCl , entsteht durch Erwärmen von Phosphortrichlorid mit Essigsäure: $3\text{CH}_3\text{COOH} + \text{PCl}_3 = 3\text{CH}_3\text{COCl} + \text{H}_3\text{PO}_3$; es ist eine farblose, stechend riechende, bei 55° siedende Flüssigkeit.

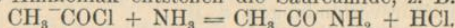
Allgemeines über Säurechloride, -bromide, -jodide. a. Es sind stechend riechende, rauchende Flüssigkeiten, welche ihr Halogen leicht gegen andere Elemente oder Radikale austauschen.

b. Durch Kochen mit Wasser geben sie die ursprüngliche Säure, z. B. $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{HOH} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$.

c. Mit Alkoholen bilden sie Ester, z. B.



d. Mit Ammoniak entstehen die Säureamide, z. B.

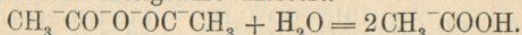


e. Mit den Salzen organischer Säuren bilden sie Säureanhydride, z. B. $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{CH}_3\text{COONa} = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{NaCl}$.

f. Mit Zinkalkylen bilden sie Ketone oder tert. Alkohole.

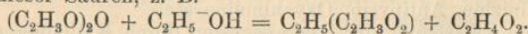
g. *Darstellung.* Analog dem Acetylchlorid.

Acetyloxyd, Essigsäureanhydrid, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, ist eine farblose, nach Essigsäure riechende, bei 180° siedende Flüssigkeit, welche sich anfangs nicht mit Wasser mischt, sondern darin untersinkt, aber allmählich sich damit zu Essigsäure umsetzt.



Allgemeines über Säureanhydride. a. Es sind flüssige oder feste Körper von neutraler Reaktion, löslich in Alkohol und Äther.

b. Durch Wasser werden sie allmählich in die sie bildenden freien Säuren zerlegt (siehe Acetyloxyd), mit Alkoholen bilden sie Ester dieser Säuren, z. B.



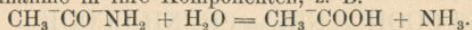
c. *Darstellung.* Nicht aus den Säuren durch einfache Wasserentziehung, z. B. durch Behandeln mit P_2O_5 , sondern durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Alkalisalze der Säuren; siehe „Säurechloride“ bei e.

Acetamid, $\text{CH}_3\text{CO-NH}_2$, bildet farblose Kristalle, schmilzt bei 78° und siedet bei 222° .

Allgemeines über Amide. a. Es sind meist kristallisierbare, flüchtige Körper; primäre Amide reagieren neutral und da sie die basische Amidgruppe enthalten, so vermögen sie wie das Ammoniak direkt mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden, z. B. $(\text{CH}_3\text{CO}\text{NH}_2)\text{HNO}_3$; andererseits hat durch das Säureradikal die Amidgruppe die Fähigkeit erlangt, ein H-Atom gegen Metalle auszutauschen, z. B. $(\text{CH}_3\text{CO}\text{NH}_2)\text{Hg}$, Mercuriacetamid.

Sekundäre und tertiäre Amide sind indifferente Körper.

b. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfallen sie unter Wasseraufnahme in ihre Komponenten, z. B.



c. Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd verlieren sie 1 Molekül Wasser und gehen in die Nitrile (Cyanide der Alkoholradikale S. 379) über, z. B. $\text{CH}_3\text{CO}\text{NH}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CN}$.

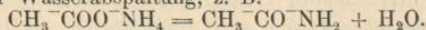
acetamid.

Acetonitril.

d. HNO_2 zerlegt primäre Amide wie Amidosäuren (S. 356 c.).

e. *Darstellung.* α . Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Ester organischer Säuren (S. 352 c.) oder auf Säurechloride (S. 354 d.).

β . Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren unter Wasserabspaltung, z. B.



Chloressigsäuren. Leitet man Chlor in kochende Essigsäure, so wird der H der Methylgruppe ersetzt und man erhält je nach der Dauer der Einwirkung Monochloressigsäure, $\text{CH}_2\text{Cl}\text{COOH}$, zerfließliche Kristalle, bei 62° schmelzend.

Dichloressigsäure, CHCl_2COOH , über 0° flüssig.

Trichloressigsäure, CCl_3COOH , *Acidum trichloroaceticum, leichtlösliche, bei 55° schmelzende Kristalle, gewöhnlich durch Oxydation von Chloral dargestellt. Diese Verbindungen wirken stark ätzend und werden durch Wasserstoff wieder in Essigsäure verwandelt.

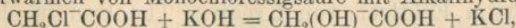
Allgemeines über die halogensubstituierten Fettsäuren. a. Es sind Körper, die mit den betr. Säuren große Ähnlichkeit haben aber noch stärkeren Säurecharakter als diese besitzen.

b. Sie tauschen ihre Halogene leicht gegen andere Elemente oder gegen Radikale aus, dienen daher zur Darstellung von Säuren, welche NO_2 , NH_2 , OH , CN , NaSO_3 Gruppen etc. enthalten, z. B. $\text{CH}_2\text{Cl}\text{COOH} + \text{KOH} = \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} + \text{KCl}$.

c. Bezeichnung ihrer Isomeren als α -, β - etc. Säuren S. 315.

d. *Darstellung.* Durch direkte Einwirkung der Halogene auf Fettsäuren oder von HCl, HBr, HJ auf die Oxyfettsäuren, z. B. $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} + \text{HJ} = \text{CH}_2\text{J}\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Oxyessigsäure, Glykolsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$, entsteht beim Erwärmen von Monochloressigsäure mit Alkalihydraten:



Oxyessigsäure ist das Anfangsglied einer neuen Säurereihe, deren

Glieder alle in gleicher Weise aus gechlorten Fettsäuren erhalten und bei den zweiwertigen Verbindungen betrachtet werden.

Thioessigsäure, Thiocetsäure, CH_3COSH , entsteht aus Essigsäure und P_2S_5 , ist eine farblose, bei 100° siedende Flüssigkeit, nach Essigsäure und H_2S riechend und mit Wasser in diese zerfallend. Wird bei der chem. Analyse statt H_2S verwendet.

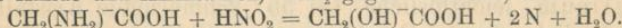
Amidoessigsäure, Glykokoll, Glycin, Leimzucker, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$, erhält man durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit Ammoniak.

$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{NH}_3 = \text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH} + \text{HCl}$;
ferner erhält man sie aus Hippursäure, Glykochol-, Tolor-, Phenacetursäure, Seide, Spongin und Leim (daher Glykokoll, Leimsüß) durch Kochen mit Säuren oder Alkalien; Harnsäure zerfällt beim Erhitzen mit HJ in Harnstoff und Glykokoll. Farblose, rhombische Kristalle, bei 170° schmelzend, beim weiteren Erhitzen sich zersetzend, in Wasser mit süßem Geschmack löslich.

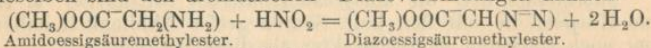
Allgemeines über Amino- oder Amidosäuren. a. Dieselben sind farblos, meist kristallisierbar, neutral, sowohl mit Säuren wie mit Basen salzartige Verbindungen gebend. Viele entstehen bei der Fäulnis des Leims und der Eiweißkörper, z. B. Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure, Asparaginsäure etc.

b. Von den Amidon unterscheidet sie sich durch die feste Bindung der Amidogruppe, welche (wie auch bei den Aminon) durch Kochen mit Alkalien nicht abgespalten werden kann.

c. Bei Einwirkung von salpetriger Säure tauschen sie (wie die Amide und Aminosäuren) NH_2 gegen OH aus, z. B.

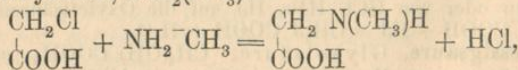


d. Läßt man auf Ester der Amidosäuren salpetrige Säure einwirken, so erhält man Ester der Diazofettsäuren, d. h. Fettsäureester, in denen zwei H-Atome durch $\text{N}=\text{N}$ ersetzt sind; dieselben sind den aromatischen Diazoverbindungen ähnlich.



e. *Darstellung.* Durch Erhitzen der Monohalogenfettsäuren mit Ammoniak (siehe Amidoessigsäure) oder durch Reduktion der entsprechenden Nitrofettsäuren mit Wasserstoff.

Methylamidoessigsäure, Sarkosin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, erhält man durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Methylamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$:



ferner beim Erhitzen von Kreatin, Theobromin, Koffein mit Baryumhydroxyd. Neutrale, farblose, rhombische,

wasserlösliche Kristalle, bei 215° schmelzend, bei weiterem Erhitzen ohne Zersetzung flüchtig.

Betain, Lycin, Oxynurin, Trimethylhydroxylglykoll, $C_6H_{13}NO_3$ oder $(HOOC-CH_2)_3N(CH_3)_3(OH)$, entsteht bei der gemäßigten Oxydation von Cholin und kommt in Baumwollsamem, im Bocksborn (*Lycium barbarum*), in der Runkelrübe und daher auch in der Rübenzuckermelasse, sowie als ungiftiges Ptomain vor; bildet farblose, zerfielsliche Kristalle.

7. Propylverbindungen.

Propan, C_3H_8 oder $CH_3-CH_2-CH_3$ (S. 324). Hier-von leiten sich zwei Reihen von isomeren Verbindungen ab, je nachdem der Wasserstoff der CH_3- oder CH_2- Gruppe ersetzt ist. Im ersteren Falle entstehen die normalen, im zweiten Falle die Isopropylverbindungen.

Normaler oder primärer Propylalkohol, C_3H_8O oder $CH_3-CH_2-CH_2OH$, bildet sich bei der Gärung der Zuckerarten und Weintrester und kann durch fraktionierte Destillation aus deren Fuselöl (S. 341) abgeschieden werden. Farblose, angenehm riechende, bei 96° siedende Flüssigkeit; durch Oxydation liefert er Propylaldehyd und Propionsäure.

Propylaldehyd, C_3H_6O oder CH_3-CH_2-CHO , wird durch Oxydation des Propylalkohols oder durch Destillation von ameisen-sauren mit propionsauren Salzen (S. 337 m) erhalten und bildet eine dem Äthylaldehyd ähnliche, bei 49° siedende Flüssigkeit.

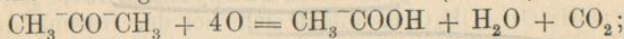
Propionsäure, $C_3H_6O_2$ oder CH_3-CH_2-COOH , findet sich im Schweißse, Magensaft, in der Schafgarbenblüte, den Früchten von *Gingko biloba*, im Fliegenschwamm, rohen Holzessig, Mineralwasser von Weilheim und Brückenau; sie wird durch Oxydation des Propylalkohols oder aus Cyanäthyl (S. 331 b.) dargestellt. Scharfrichende, bei 141° siedende Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser; aus der wässrigen Lösung wird sie durch Calciumchlorid als ölige Flüssigkeit abgeschieden; wegen dieser Eigenschaft, und weil sich ihre Salze fettig anfühlen, erhielt sie ihren Namen (*πρωτον*, das erste, *πιον*, Fett).

β-Acetylpropionsäure, **Lävulinsäure**, $C_5H_8O_3$ oder $CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$ (S. 352) entsteht beim Kochen der meisten Kohlenhydrate mit verd. Salz- oder Schwefelsäure in farblosen, leichtlöslichen Blättchen, bei 33° schmelzend.

Sekundärer od. Isopropylalkohol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, ist eine farblose, bei 83° siedende Flüssigkeit (S. 329).

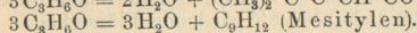
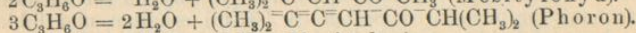
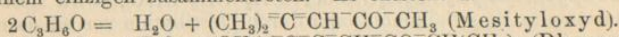
Dimethylketon, Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ oder CH_3COCH_3 , findet sich in kleiner Menge im Harn des Menschen und der Haustiere, im Blute, in Transsudaten und Exsudaten, in größerer Menge im diabetischen Harne. Außer nach den allgemeinen Darstellungsmethoden (siehe unten) entsteht es bei der trockenen Destillation von Weinsäure, Zitronensäure, Zucker, Holz; es findet sich daher im rohen Holzgeist. Gewöhnlich stellt man es durch trockene Destillation der Acetate dar (siehe unten g.).

Farblose, pfefferminzartig riechende, bei 56° siedende Flüssigkeit, löslich in Wasser etc. Bei der Oxydation zerfällt Aceton in Essigsäure und Ameisensäure, oder vielmehr infolge der leichten Oxydierbarkeit der Ameisensäure in Essigsäure und Kohlensäure (S. 319):



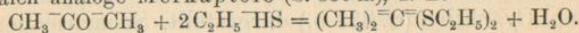
durch naszierenden Wasserstoff (Natriumamalgam) wird es in sekundären Propylalkohol verwandelt, mit Jodlösung und Kalilauge behandelt, giebt es Jodoform (S. 353).

Durch Salzsäuregas oder konz. Schwefelsäure wird Aceton kondensiert, indem unter Wasserabspaltung mehrere Moleküle zu einem einzigen zusammentreten. Es entsteht u. a.:



Allgemeines über die Ketone. a. Die Ketone sind unzersetzt flüchtige, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten; die C-reicheren Glieder sind kristallinische Körper, welche sämtlich ammoniakalische Silberlösung nicht reduzieren.

b. Mit Merkapten geben sie unter Wasseraustritt den Merkapten analoge Merkaptole (S. 336 h.), z. B.



c. Mit Hydroxylamin bilden sie unter Wasseraustritt Oximid- oder Isonitrosoverbindungen, welche Acetoxime heißen, z. B.

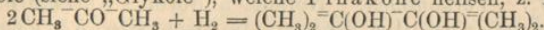
$$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{NH}_2\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}^-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \text{ (S. 336 g.).}$$

d. Sie können sich wie die Aldehyde mit Blausäure und sauren Sulfiten verbinden, aber nicht polymerisieren.

e. Durch naszierenden Wasserstoff werden sie in die sekundären Alkohole verwandelt; oxydiert geben sie Säuren, welche weniger C-Atome im Molekül enthalten (S. 319).

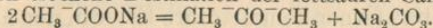
f. Gegen Phenylhydrazin verhalten sie sich wie die Aldehyde. Bei dieser Reaktion entstehen als Zwischenprodukte, indem sich

je 2 Moleküle des Ketons aneinander lagern, zweiwertige, ditertiäre Alkohole (siehe „Glykole“), welche Pinakone heißen, z. B.

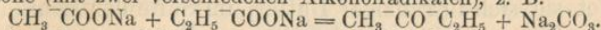


g. Darstellung. α . Durch Oxydation sekundärer Alkohole.

β . Durch trockene Destillation der fettsauren Salze, z. B.

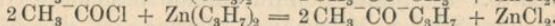
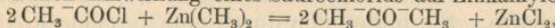


Nimmt man ein Gemenge zweier Salze, so erhält man gemischte Ketone (mit zwei verschiedenen Alkoholradikalen), z. B.



Mit Formiaten erhält man aber stets Aldehyde (S. 337 m.).

γ . Durch Einwirkung eines Säurechlorids auf Zinkalkyle, z. B.



δ . Aus den Acetessigestern mit Kalilauge (S. 354 f. γ).

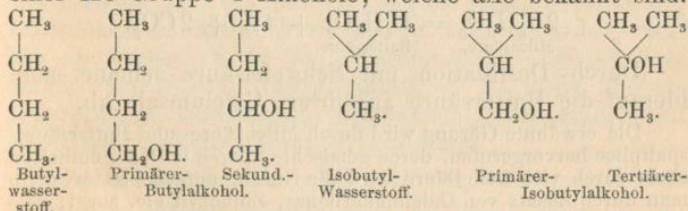
Disulfonäthylmethylmethan, *Sulfonalum, $(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$, durch Oxydation des entsprechenden Merkaptols, welches aus Aceton und Merkaptan erhalten wird (S. 358 b.), entstehend, bildet farblose Kristalle schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Disulfonäthylmethyläthylmethan, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2 \text{H}_5) \text{C}(\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$, Trional, ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Disulfonäthyl-diäthylmethan, $(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{C}(\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$, Tetronal, ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

8. Butylverbindungen.

Butane, $\text{C}_4 \text{H}_{10}$, sind zwei bekannt: bei Substitution eines H-Atoms durch einwertige Elemente oder Radikale sind schon 4 Isomerien möglich, z. B. durch Eintritt einer HO-Gruppe 4 Alkohole, welche alle bekannt sind.



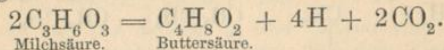
Butylmerkaptan, $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{SH}$, bildet neben Butylsulfid, $(\text{C}_4 \text{H}_9)_2 \text{S}$, den unerträglich riechenden Bestandteil des Drüsensekretes des Stinkdachs.

Normaler oder **primärer Butylalkohol**, $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{O}$, entsteht nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Alkohole (S. 329), ferner aus Glycerin durch Spaltpilzgärung, sowie bei der Weinhefegärung, als farblose, angenehm riechende, bei 117° siedende Flüssigkeit.

$(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{C} = \text{C}_2 \text{H}_5$
 $\text{C}_2 \text{H}_5$

Normale Buttersäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ oder $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. *Vorkommen.* Neben anderen Fettsäuren als Glycerinester in der Butter, im Leberthran, Krotonöl, in den Tamarinden, Früchten des Seifenbaumes und von Ginkgo biloba; ferner kommen ihre Ester in den ätherischen Ölen verschiedener Kompositen und Umbelliferen vor; frei findet sie sich in ranziger Butter, im Saft der Laufkäfer, Schweife und Käse, gebunden an Basen im Saft der Milz, Muskeln und im Dickdarminhalte, pathologisch im Magensaft. Sie bildet sich durch eine besondere Gärung aus Zucker, Stärke, Milchsäure, ferner bei der Fäulnis und der künstlichen Oxydation der Eiweißstoffe; sie findet sich daher im Sauerkraut, in sauren Gurken, in der Gerberlohe, im Limburger Käse etc.

Darstellung. Nach den allgemeinen Methoden (S. 331), gewöhnlich aber durch eine besondere Gärung der Zuckerarten, Stärke, des Dextrins oder Glycerins, indem man dieselben mit Wasser, Kreide und faulem Käse längere Zeit bei 30—40° stehen läßt; die Flüssigkeit wird immer dicker und erstarrt schließlicly zu milchsaurem Calcium, $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$; läßt man nun noch länger stehen, so wird die Masse wieder dünnflüssiger, wobei sich Kohlendioxyd und Wasserstoff entwickeln, und sobald die Gasentwicklung aufhört, ist alle Milchsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, in Buttersäure übergegangen:



Durch Destillation mit Schwefelsäure scheidet man hierauf die Buttersäure aus ihrem Calciumsalz ab.

Die erwähnte Gärung wird durch Milchsäure- und Buttersäurespaltpilze hervorgerufen, deren gemischte Sporen im Käse enthalten sind; durch viel freie Säure wird die Gärung aufgehoben, weshalb man durch Zusatz von Calciumkarbonat, Zinkoxyd etc. sorgt, daß sich neutrale Salze bilden. Verwendet man als Gärungserreger statt Käse die reinen Milch- oder Buttersäurebazillen, so entsteht dementsprechend sofort Milch- oder Buttersäure.

Eigenschaften. Farblose, bei 163° siedende Flüssigkeit, von eigenartigem, besonders im verdünnten Zustande, unangenehmen Geruche, in Wasser in jedem Verhältnisse löslich. Calciumbutyrat, $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, ist in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem, und

scheidet sich daher beim Erkalten der konz. wässrigen Lösung aus.

Isobutylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{OH}$, findet sich im Fuselöl und bildet eine farblose, fuselig riechende Flüssigkeit, die bei 170° siedet; durch Oxydation liefert er Isobutylaldehyd und dann Isobuttersäure.

Isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-COOH}$, findet sich frei im Johannisbrote, in der Arnikawurzel, in den Fäces und Fäulnisprodukten der Eiweißstoffe; als Ester im Römischkamillenöl. Farblose Flüssigkeit, unangenehm riechend wie normale Buttersäure, bei 154° siedend, erst in 5 Tln. Wasser löslich; Calciumisobutyrate, $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, ist in heißem Wasser löslicher als in kaltem.

9. Pentylverbindungen.

Pentane, C_5H_{12} , sind die drei möglichen bekannt, von denen sich durch Einführung von einer OH-Gruppe bereits acht isomere Alkohole ableiten, welche sämtlich bekannt sind. Den vier primären Pentylalkoholen entsprechen vier verschiedene Valeriansäuren.

Isopentylalkohol, gewöhnlicher Amylalkohol, Gärungsamylalkohol, Alcohol amylicus, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, findet sich als Ester im römischen Kamillenöl, ist ferner der Hauptbestandteil des Fuselöls (S. 341) und wird daraus durch fraktionierte Destillation erhalten. Farblose, bei 132° siedende, widerlich riechende, in 40 Tln. Wasser lösliche Flüssigkeit, deren Dämpfe zum Husten reizen; er ist giftig und erzeugt, da im Rohspiritus vorkommend, die gefährlichen Nachwirkungen des Branntweinrausches.

Aktiver Amylalkohol, $\frac{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5}\text{>CH-CH}_2\text{-OH}$, ist gleichfalls im Fuselöl enthalten, siedet bei 127° , hat asymmetrische Struktur (S. 304) und ist daher optisch aktiv und zwar linksdrehend.

Ester des Amylalkohols. Dieselben besitzen meist einen sehr angenehmen Obstgeruch und werden in der Konditorei, Likörfabrikation etc. verwendet, z. B. Amylvalerat als Apfelöl, Amylacetat als Birnenöl.

Amylnitrit, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-O-NO}$, *Amylium nitrosum, entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in heißen

Amylalkohol, wobei das Amylnitrit überdestilliert. Gelbliche, bei 98° siedende Flüssigkeit, fruchtartig riechend, eingeatmet heftigen Blutandrang zum Kopfe hervorbringend.

Isopentylsäure, gewöhnliche Valeriansäure, Baldriansäure, $C_5H_{10}O_2$ oder $(CH_3)_2CHCH_2COOH$, Acidum valerianicum, findet sich frei und in Form von Estern im Thrane von Delphinus globiceps, im Käse, Fufsschweiß, in der Baldrianwurzel, Angelikawurzel, in Viburnum opulus, in den menschlichen Fäces. Früher stellte man sie durch Destillation aus Baldrianwurzel (*Radix Valerianae, daher ihr Name) mit Wasser dar, jetzt erhält man sie bei der Oxydation des Gärungsamylalkohols, wobei auch der in diesem stets enthaltene optisch aktive Amylalkohol (S. 361) zu einer aktiven (linksdrehenden) Valeriansäure oxydiert wird. Ölige, bei 175° siedende, unangenehm stechend und nach altem Käse riechende Flüssigkeit, optisch inaktiv, in 30 Tln. Wasser löslich.

Tertiärer Amylalkohol, Dimethyläthylkarbinol, $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$, *Amylenum hydratum, wird dargestellt, indem man die aus Isoamylen, C_5H_{10} , (siehe Olefine) und Schwefelsäure erhaltene Amylschwefelsäure mit Calciumhydroxyd destilliert:
 $(C_5H_{11})HSO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + C_5H_{11}OH + H_2O$.
 Farblose, kampferähnlich riechende, bei 102,5° siedende Flüssigkeit, löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

10. Verbindungen mit mehr als fünf Atomen Kohlenstoff.

Da die Zahl der Isomeren mit steigendem Kohlenstoffgehalte außerordentlich zunimmt (S. 282), so werden fortan nur die wichtigsten Verbindungen erwähnt.

a. Alkohole.

Vom Hexylalkohol an sind die Alkohole in Wasser schwer löslich oder unlöslich.

Vom Cetylalkohol an sind nur nachstehend erwähnte Alkohole bekannt, welche alle feste Körper sind.

Normaler Hexylalkohol, $C_6H_{14}O$, als Hexylbutyrat im Öle von Heracleum giganteum, ist eine farblose Flüssigkeit.

Heptylalkohol, $C_7H_{16}O$. Es sind 38 isomere Alkohole dieser Formel möglich und 13 hiervon bereits künstlich dargestellt.

Normaler Oktylalkohol, $C_8H_{18}O$, als Ester im Öle von *Heracleum spondylium*, *Pastinaca sativa*, *Heracleum giganteum*, ist eine farblose, stark aromatisch riechende Flüssigkeit.

Nonylalkohole, $C_9H_{20}O$, sind noch nicht genügend bekannt.

Dekatylalkohole, $C_{10}H_{22}O$, sind mehrere künstlich als aromatisch riechende Flüssigkeiten erhalten worden.

Cetylalkohol, Äthyl, $C_{18}H_{38}O$, bildet als Cetylpalmitat den Hauptbestandteil des Walrats, findet sich in der Bürzeldrüse der Gänse und Enten, ist weiß, kristallinisch, bei 50° schmelzend.

Walrat, Cetin, Spermaceti, *Cetaceum, kristallisiert aus dem in Höhlungen des gewaltigen Schädels des Potwalfisches vorhandenen flüssigen Fette beim Erkalten aus und bildet eine großblättrige, kristallinische, bei 50° schmelzende Masse.

Karnaubylalkohol, $C_{24}H_{50}O$, findet sich im Wollfett.

Cerylalkohol, Cerotin, $C_{27}H_{56}O$, bildet als Cerylcerotinat (Cerotinsäureester S. 365) das sog. chinesische Wachs (Pflanzenwachs) und ist weiß, kristallinisch, bei 70° schmelzend.

Myricylalkohol, Melissylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, bildet das Myricylpalmitat den Hauptbestandteil des Bienenwachses, ist weiß, kristallinisch und schmilzt bei 85° .

b. Säuren.

Vorstehenden Alkoholen entsprechend und aus ihnen durch Oxydation darstellbar sind nachfolgende Säuren zu erwähnen.

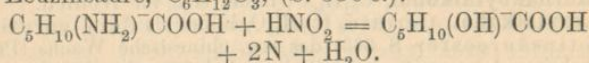
Die erste dieser Säuren, die Kapronsäure, schmilzt schon bei -2° , alle höheren Fettsäuren sind auch bei gewöhnlicher Temperatur fest. Kapronsäure und die folgenden Säuren sind in Wasser wenig löslich, von der Laurinsäure an sind die Fettsäuren im Wasser unlöslich. Der Theorie nach sind 8 Hexylsäuren, 38 Oktylsäuren und bereits 507 Undekylsäuren möglich.

Kapronsäure, $C_6H_{12}O_2$, normale Hexylsäure, findet sich als Ester im Fruchtfleische von *Gingko biloba*, in den Samen von *Heracleum spondylium*, in den Blüten von *Satyrrium hircinum*, im Schweifse, Käse, im Fuselöl aus Rübenzuckermelasse, in den Fäces; als Glycerinester in der Butter, im Kokosnußöl, Gänsefett und anderen Fetten; sie bildet sich neben Essigsäure und Buttersäure bei der Buttersäuregärung und ist eine schweißartig riechende, bei 205° siedende Flüssigkeit.

Amidokapronsäure, Leuzin, $C_6H_{10}(NH_2)^-COOH$, der Struktur nach α -Amidoisobutylelessigsäure, $(CH_3)_2^=CH-CH_2-CH(NH_2)COOH$, findet sich in Fluschkrebsen, Spinnen, Schmetterlingsraupen, Lupinen-, Wicken-, Kürbiskeimen, im Fliegenschwamm und der Rübenmelasse, kommt im Pankreassaft, in allen Parenchymorganen und Drüsen, bei gewissen Krankheiten auch im Blute und

C₁₅H₃₃COOH

Harn vor. Sie entsteht auch bei der Fäulnis der Eiweißstoffe und ist daher im alten Käse enthalten (deshalb früher Käseoxyd genannt), ferner entsteht sie neben Glykokoll (S. 356) beim Kochen der Eiweißstoffe und des Leimes mit Schwefelsäure oder Ätzalkalien. Sie bildet glänzende, fettige Kristallblättchen oder charakteristisch geformte Kugeln und Knollen, löslich in Wasser und heissem Alkohol; je nach der Darstellungsweise erhält man inaktives, rechts- oder linksdrehendes Leuzin, oder Gemenge der letzteren; mit salpetriger Säure giebt Leuzin die Leuzinsäure, $C_6H_{12}O_3$, (S. 356 c.):



Kaprilsäure, $C_8H_{16}O_2$, ist eine kristallinische, schweifsartig riechende, bei 16° schmelzende Masse.

Kaprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, ist eine bei 30° schmelzende, schweifsartig riechende, kristallinische Masse.

Kapron-, Kapril- und Kaprinsäure finden sich als Glycerinester in der Butter, im Kokosnußöle und vielen anderen Ölen und Fetten; ferner finden sich die freien Säuren oder deren Ester im Käse und Schweife, im Fuselöle des Weines und der Rübenmelasse.

Äthylkaprinat, gemengt mit etwas Äthylkaprilat, bildet den Önanthäther, (*oirac*, Wein) auch Weinöl, Drusenöl genannt, welcher den allen Weinen eigentümlichen Geruch (aber nicht die Blume) verursacht und aus Weinhefe oder Weintresterbranntwein durch Destillation erhalten wird. Er bildet eine farblose, oft durch Kupfer grüingefärbte Flüssigkeit und dient zur Darstellung künstlichen Kognaks etc.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, im Öle der Lorbeerfrüchte als Glycerinester (Laurin), bildet weiße, bei 44° schmelzende Kristalle.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, kommt als Glycerinester (Myristin) im Fette der Muskatnuß, im Wollfette, im Walrat vor. Sie bildet eine glänzende, bei 53° schmelzende Kristallmasse.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, in größter Menge, teils als Glycerinester (Palmitin), teils frei, im Palmöl enthalten, bildet eine kristallinische, bei 62° schmelzende Masse.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, in größter Menge, als Glycerinester (Stearin), in den festen, tierischen Fetten (den Talgarten) enthalten, kristallisiert in farblosen, glänzenden, bei 69° schmelzenden Blättchen.

Freie Palmitin- und Stearinsäure finden sich in

zersetztem Eiter, käsiger Tuberkelmasse etc., gebunden an Alkalien oder Calcium, in Exkrementen, Leichenwachs (Adipocire), Eiter, Transsudaten etc. Die Stearinkerzen bestehen aus Stearin- und Palmitinsäure.

Die gemischten Glycerinester der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure (siehe diese) bilden die meisten Fette, ihre Cholesterinester das Wollfett.

Die Alkalisalze der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure sind in Wasser und Alkohol löslich, in Kochsalzlösung unlöslich und heißen Seifen; alle anderen Salze sind unlöslich. (Näheres beim Glycerin.)

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, findet sich als Glycerinester im Öle der Erdnufs (*Arachis hypogaea*), schmilzt bei 75° .

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$, im Behenöle (Öl der Samen von *Moringa oleifera*) als Glycerinester vorkommend, schmilzt bei 76° .

Karnaubasäure, $C_{24}H_{48}O_2$, findet sich im Karnaubawachs.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, schmilzt bei 78° ; findet sich frei im Bienenwachs (**Cera flava*, gebleicht **Cera alba*) und kann durch heißen Alkohol daraus ausgezogen werden. Als Ceryl-ester bildet sie das chinesische oder Pflanzenwachs.

Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$, aus dem Myricylalkohol durch Erhitzen mit Natronkalk erhalten, schmilzt bei 88° .

Theobromsäure, $C_{34}H_{70}O_2$, schmilzt bei 72° , findet sich als Glycerinester im Kakaoöle. Ist vielleicht Arachinsäure.

II. Verbindungen mit Metalloiden.

Alle Metalloide bilden mit den einwertigen Alkoholradikalen (Alkylen) flüchtige Verbindungen, welche analoge Zusammensetzung wie ihre Wasserstoffverbindungen besitzen. Außerdem sind vom Stickstoff und Phosphor Verbindungen bekannt, welche sowohl Wasserstoff als Alkyle enthalten. Die Alkylverbindungen des Sauerstoffs (die Äther) und des Schwefels (Sulfäther) wurden schon im vorhergehenden betrachtet. Die Alkylverbindungen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens, Antimons heißen Amine, Phosphine, Arsine, Stibine.

a. Verbindungen des Stickstoffs und Phosphors.

Amine, Aminbasen, Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe (S. 315). Je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls durch Alkyle ersetzt sind, bezeichnet man die Amine als primäre

oder Amidbasen, sekundäre oder Imidbasen, tertiäre oder Nitrilbasen.

Vorkommen. Methyl-, Äthyl- und Propylaminverbindungen entstehen bei der Fäulnis vieler organischer Körper, namentlich der Fische, des Leims, der Peptone.

Eigenschaften. Amine reagieren alkalisch, sind ungiftig, ohne Zersetzung flüchtig und verbinden sich wie Ammoniak direkt mit Säuren zu Salzen. Ihre Sulfate verbinden sich mit Aluminiumsulfat zu Alaunen, isomorph dem gewöhnlichen Alaun; ihre Chloride geben mit Platinchlorid kristallisierte Doppelsalze, wie die mit Ammoniumchlorid zusammengesetzt. Die niedrigeren Amine sind dem Ammoniak sehr ähnliche Gase, die sich vom Ammoniak durch ihre Brennbarkeit unterscheiden, oder Flüssigkeiten; die höheren sind geruchlose, feste Körper; mit zunehmendem C-Gehalt nimmt die Flüchtigkeit und Löslichkeit im Wasser ab. Die Salze der Amine unterscheiden sich von den Ammoniumsalzen durch ihre Löslichkeit in Alkohol.

Primäre Amine geben mit salpetriger Säure Alkohole: $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$; sekundäre Amine geben Nitrosamine: $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{HNO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{NNO} + \text{H}_2\text{O}$; tertiäre Amine werden bei gew. Temperatur nicht verändert. Weiteres über Erkennung prim. Amine S. 380 b.

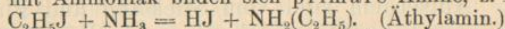
Darstellung. a. Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Nitrile (Cyanalkyle): $\text{CH}_3\text{CN} + 4\text{H} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Acetonitril.

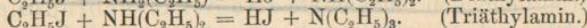
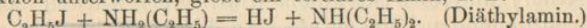
Äthylamin.

b. Man destilliert die Ester der Isocyanensäure mit Kalilauge: $\text{OCN}(\text{CH}_3) + 2\text{KOH} = \text{NH}_2\text{CH}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

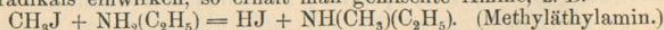
c. Durch Erhitzen der Chloride, Bromide, Jodide der Alkoholradikale mit Ammoniak bilden sich primäre Amine, z. B.



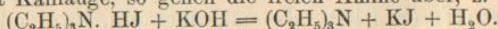
Wird das so erhaltene primäre Amin wieder mit Alkyljodid erhitzt, so erhält man ein sekundäres Amin, und dieses derselben Reaktion unterworfen, giebt ein tertiäres Amin, z. B.



Läßt man auf primäre Amine das Jodid eines anderen Alkoholradikals einwirken, so erhält man gemischte Amine, z. B.



Der entstandene HJ vereinigt sich direkt mit den betr. Aminen. Destilliert man nun die so erhaltenen jodwasserstoffsauren Aminsalze mit Kalilauge, so gehen die freien Amine über, z. B.



Methylamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$, findet sich in der Heringslake und in den Produkten der trockenen Destillation

tierischer Stoffe (im stinkenden Tieröle), sowie des Holzes (im rohen Holzgeist); es bildet sich auch bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Formonitril (Blausäure). Es ist ein farbloses Gas von ammoniakalischem Geruche, welches unter -6° flüssig wird und durch seine Brennbarkeit sich leicht vom Ammoniak unterscheidet. Es ist das löslichste aller Gase, in 1 Vol. Wasser lösen sich 1150 Vol. des Gases bei 12° ; die Lösung zeigt alle Eigenschaften des Ammoniaks, fällt Metallsalze, löst im Überschusse Kupfer- und Silbersalze, hingegen nicht Kobalt-, Nickel- und Cadmiumsalze.

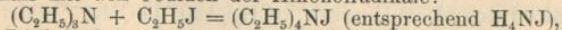
Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, isomer dem Propylamin, $NH_2-C_3H_7$, findet sich in den Blüten des Weifsdorns, Birnbaums, Vogelbeerbaums, stinkenden Gänsefußes, im Mutterkorn, Knochenöl, Steinkohlenteeröl, sowie in der Heringslake, deren Geruch vom Trimethylamin herrührt; ferner bildet es sich bei Fäulnis tierischer Gewebe und des Leims, sowie bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe. Man gewinnt es durch Destillation der Heringslake mit Natronlauge, sowie durch trockene Destillation der Melassenschlempe. Es ist eine in Wasser leicht lösliche, bei 3° siedende Flüssigkeit.

Ammoniumbasen und deren Salze (S. 317).

Erstere leiten sich von dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd, $NH_4^+OH^-$, letztere von den Salzen des Ammoniums ab, indem alle vier Wasserstoffatome der Ammoniumgruppe NH_4 (S. 189) durch Alkyle ersetzt werden.

Eigenschaften. Die Alkylammoniumhydroxyde sind den Alkalihydroxyden ähnlich; sie lösen sich in Wasser zu stark alkalischen Flüssigkeiten, zerfließen an der Luft, verseifen Fette, fallen aus Metallsalzlösungen die Metallhydroxyde, bilden mit Säuren kristallisierende Salze. Sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Darstellung. Man erhitzt die tertiären Amine (siehe S. 366 c.) nochmals mit den Jodiden der Alkoholradikale:



Triäthylamin.

Tetraäthylammoniumjodid.

Die so erhaltenen Tetraalkylammoniumsalze werden durch Kalilauge nicht zersetzt, beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd aber bilden sie Alkylammoniumhydroxyde, entsprechend dem unbekanntem Ammoniumhydroxyd $H_4N(OH) = (NH_3 + H_2O)$, z. B. $(C_2H_5)_4NJ + Ag.OH = (C_2H_5)_4N(OH) + AgJ$.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$, bildet sich beim Behandeln der wässrigen Lösung von Tetramethylammoniumjodid mit feuchtem Silberoxyd (S. 367); beim Verdampfen der so erhaltenen, alkalischen Lösung unter der Luftpumpe erhält man es als weiße, krystallinische, ätzende Masse.

Phosphine und **Phosphoniumbasen** sind den vorerwähnten Verbindungen äußerst ähnlich und werden wie diese erhalten.

Methylphosphin, $\text{PH}_3(\text{CH}_3)$, ist ein neutrales, selbstentzündliches Gas von furchtbarem Geruche.

Tetramethylphosphoniumhydroxyd, $\text{P}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, zerfällt beim Erhitzen in sehr beständiges Trimethylphosphinoxyd und Methan: $\text{P}(\text{CH}_3)_4\text{OH} = \text{P}(\text{CH}_3)_3\text{O} + \text{CH}_4$.

b. Verbindungen des Arsens und Antimons.

Arsine und **Stibine** bilden, dem mehr metallischen Charakter dieser Elemente entsprechend, den Übergang zu den metallorganischen Verbindungen (S. 369). Wie bei den letzteren sind bei den Arsinen und Stibinen wasserstoffhaltige Verbindungen (den primären und sekundären Aminen und Phosphinen entsprechend) unbekannt, und die tertiären Arsine und Stibine besitzen keine basischen Eigenschaften mehr; hingegen zeigen sie in erhöhtem Grade die Eigenschaft, mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen Verbindungen von der Formel $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{X}_3$. ($\text{X}_3 = \text{O}, \text{S}$ oder Cl_2) zu bilden, weshalb man die Arsine und Stibine am besten als ihre Tri- und Pentachloride, -sulfide oder -oxyde betrachtet, in welchen diese Elemente ganz oder zum Teil durch Alkoholradikale ersetzt sind.

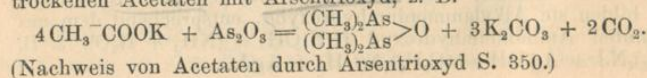
Trimethylarsin, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, ist eine farblose, bei 220° siedende Flüssigkeit, welche man aus Zinkmethyl mit Arsenchlorid erhält: $2\text{AsCl}_3 + 3\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = 3\text{ZnCl}_2 + 2\text{As}(\text{CH}_3)_3$.

Es verbindet sich mit Sauerstoff zu Trimethylarsinoxyd, $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{O}$, mit den Halogenen zu $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ etc. Mit Methyljodid verbindet es sich direkt zu Tetramethylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{I}$, das in farblosen Tafeln kristallisiert.

Dimethylarsinverbindungen besitzen, im Gegensatz zu Arsentrimethyl, stark basischen Charakter und haben ihren Namen wegen ihres widerlichen Geruches (*ααζός* und *όδμή*). Sie leiten sich vom flüssigen Arsenwasserstoff As_2H_4 ab. (S. 139).

Diarsendimethyl, **Kakodyl**, $(\text{CH}_3)_2\text{As}^-\text{As}^+(\text{CH}_3)_2$, ist eine farblose, höchst übelriechende, bei 170° siedende Flüssigkeit, welche sich leicht an der Luft selbst entzündet.

Kakodyloxyd, **Alkarsin**, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}^-\text{As}^+(\text{CH}_3)_2$, bildet eine farblose, bei 150° siedende Flüssigkeit, welche äußerst widerlich riecht. Beide Verbindungen entstehen bei der Destillation von trockenen Acetaten mit Arsenrioxyd, z. B.



Kakodylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, leitet sich von Arsensäure, $\text{AsO}(\text{OH})_2$, durch Eintritt von 2CH_3 ab und entsteht durch Oxydation des Kakodyloxyds in geruchlosen, nicht sehr giftigen Prismen.

Arsonium und **Stiboniumbasen** entstehen wie die Ammonium- und Phosphoniumbasen und sind wie diese starke Basen, die mit Säuren Salze bilden.

Tetramethylarsoniumhydroxyd, $\text{As}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$ und

Tetramethylstiboniumhydroxyd, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$, sind dem Kaliumhydroxyd sehr ähnliche Körper.

c. Verbindungen des Bors und Siliciums.

Bormethyl, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, ist ein farbloses Gas, das sich an der Luft von selbst entzündet, mit schön grüner Flamme brennt und einen unerträglich scharfen Geruch hat. (Darstellung siehe Boräthyl).

Boräthyl, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ist eine farblose Flüssigkeit, die sich wie Bormethyl verhält. (Darstellung analog dem Siliciumäthyl.)

Siliciumäthyl, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, entsteht bei der Einwirkung von Zinkäthyl (S. 370) auf Siliciumchlorid als farblose Flüssigkeit, die bei 153° siedet; läßt man Chlor darauf einwirken, so erhält man einfach gechlortes Siliciumäthyl, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder $\text{SiC}_8\text{H}_{19}\text{Cl}$, eine bei 185° siedende Flüssigkeit, welche sich wie ein Alkylchlorid verhält, indem es mit Kaliumacetat erhitzt einen Essigsäureester bildet: $\text{SiC}_8\text{H}_{19}\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2 = \text{KCl} + (\text{SiC}_8\text{H}_{19})\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, welcher durch Alkalihydrate in Kaliumacetat und den Alkohol $\text{SiC}_8\text{H}_{19}\text{OH}$ verwandelt wird. Hiernach muß man Siliciumäthyl als Nonan oder Nonylwasserstoff betrachten, in welchem 1 Atom Kohlenstoff durch Silicium vertreten ist (siehe auch S. 162); von demselben leiten sich ab:

Nonan	C_9H_{20} .	Silicononan	$\text{SiC}_8\text{H}_{20}$.
Nonylchlorid	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Cl}$.	Silicononylchlorid	$\text{SiC}_8\text{H}_{19}\text{Cl}$.
Nonylacetat	$(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.	Silicononylacetat	$(\text{SiC}_8\text{H}_{19})\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
Nonylalkohol	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$.	Silicononylalkohol	$\text{SiC}_8\text{H}_{19}\text{OH}$.

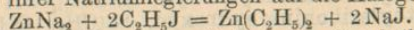
12. Verbindungen mit Metallen.

(Metallorganische Verbindungen.)

Es sind nur metallorganische Verbindungen einwertiger Alkoholradikale bekannt, und ferner sind fast nur diejenigen Metalle zur Bildung von Alkylverbindungen befähigt, welche sich nach ihrer Stellung im periodischen Systeme (S. 43) an die Metalloide anschließen; mit der zunehmenden basischen Natur der Metalle nimmt also die Beständigkeit der betr. Alkylverbindungen immer mehr ab. Die Metalle vermögen oft eine grössere Anzahl einwertiger Alkoholradikale als wie einwertiger Elementaratome zu binden, und diese Verbindungen, welche also der Maximalvalenz der Metalle

entsprechen, sind flüchtige Flüssigkeiten, welche meist unzersetzt in Dampfform übergehen; die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein Mittel, die Wertigkeit der Metalle, sowie das Atomgewicht (S. 20) derselben festzustellen.

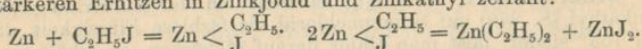
Darstellung. a. Durch direkte Einwirkung der betreffenden Metalle oder ihrer Natriumlegierungen auf die Halogenalkyle, z. B.



b. Durch Einwirkung der Zink- oder Quecksilberalkyle auf Metallchloride, z. B. $\text{SnCl}_4 + 2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{ZnCl}_2$.

Eigenschaften. Farblose, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, sich zum Teil an der Luft entzündend und durch Wasser zersetzt werdend (Magnesium-, Zink-, Aluminiumalkyle), zum Teil aber beständig (Quecksilber-, Blei-, Zinnalkyle).

Zinkäthyl, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, entsteht durch Erhitzen von Zink mit Jodäthyl, wobei zuerst Zinkäthyljodid entsteht, welches beim stärkeren Erhitzen in Zinkjodid und Zinkäthyl zerfällt:



Durch Wasser werden Zinkalkyle zu Kohlenwasserstoffen zersetzt, z. B. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Zn}(\text{OH})_2$; bei langsamem Sauerstoffzutritt entstehen Zinkalkoholate (S. 328), z. B. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{O} = \text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; wegen ihrer Zersetzbarkeit werden die Zinkalkyle zur Darstellung vieler anderer Verbindungen benutzt (S. 359 g. und S. 368.)

Natriumäthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$, kann nicht direkt wie Zinkäthyl erhalten werden. Man erhält es durch Einwirkung von Natrium auf Zinkäthyl, wobei Zink ausfällt; aus der rückständigen Lösung scheiden sich in der Kälte kristallinische Verbindungen ab, welche aus Natriumäthyl und Zinkäthyl bestehen; es ist jedoch noch nicht gelungen, hieraus reines Natriumäthyl abzuscheiden. Dasselbe Verhalten zeigen alle Alkalialkyle; ihre erwähnten Lösungen absorbieren Kohlendioxyd unter Bildung von Salzen der Fettsäuren (S. 331 c.), durch Wasser werden sie wie die Zinkverbindungen zersetzt.

Einwertige Verbindungen mehrwertiger Kohlenwasserstoffe.

Mehrwertige Alkoholradikale sind unter Umständen befähigt, auch einwertig in Verbindung zu treten; die wichtigsten dieser Verbindungen leiten sich von den drei- und fünfwertigen Alkoholradikalen ab, und werden im Anschlusse an dieselben besprochen.

Verbindungen des einwertigen Radikals Cyan.

Die einwertige Gruppe Cyan, CN, bildet eine große Anzahl verschiedenartiger Verbindungen; in ihrem

chemischen Charakter ist sie in mancher Beziehung den Halogenen ähnlich, z. B. bildet sie mit Wasserstoff eine Säure und vereinigt sich mit Metallen und mit den Alkoholoradikalen zu Verbindungen, die mit denen der Halogene größte Ähnlichkeit haben.

Als einwertiges Radikal ist das Cyan frei nicht existenzfähig, sondern verdoppelt sich, gleich allen anderen einwertigen Radikalen, zu dem Molekül Dicyan, NC^-CN .

Die meisten Verbindungen des Cyans bilden polymere Modifikationen, welche sich als Derivate des Triazins (siehe dieses) betrachten lassen.

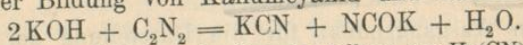
Den Ausgangspunkt für die Darstellung der Cyanverbindungen bildet das Ferrocyan- und Cyankalium.

Die Theorie läßt zwei einwertige Cyanradikale existenzfähig erscheinen, nämlich je nachdem der Stickstoff in dieser Gruppe als dreiwertiges Element die sog. Nitrilgruppe N^-C , oder als fünfwertiges Element die sog. Isonitrilgruppe $\text{C}\equiv\text{N}^-$ bildet, so daß die von dem Radikale Cyan gebundenen Elemente oder Gruppen entweder an Stickstoff oder an Kohlenstoff gebunden sind; nach anderer Annahme tritt der Kohlenstoff in den Nitrilen vierwertig, in den Isonitrilen zweiwertig auf; z. B. N^-C oder $\text{C}\equiv\text{N}^-$. Vom Cyan und dessen Verbindungen mit H , OH , SH , NH_2 , Halogenen etc., sind beide Isomere frei nicht bekannt, sondern stets nur die eine Verbindung, indem die andere Verbindung die Atome im labilen Gleichgewichtszustande enthält, welche bei den Versuchen zu ihrer Darstellung sogleich in die stabile Form der anderen Verbindung übergehen (Tautomerie, S. 284); hingegen kennt man beide Isomere bei solchen Derivaten dieser Verbindungen, welche durch Eintritt von Alkylen an Stelle von Wasserstoff entstehen (S. 379).

Cyan, Dicyan, C_2N_2 . *Darstellung.* Es konnte noch nicht durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff erhalten werden (siehe Kaliumcyanid), findet sich aber in geringer Menge in den Hochofengasen. Es wird durch Glühen von Silber- oder Quecksilbercyanid (S. 375) dargestellt: $\text{Hg}(\text{CN})_2 = \text{C}_2\text{N}_2 + \text{Hg}$; ferner durch Erhitzen einer Lösung von Cuprisulfat mit Cyankalium; es ent-

steht auch beim Glühen von Ammoniumoxalat: $(\text{NH}_4)\text{OOC}^-\text{COO}(\text{NH}_4) = \text{C}_2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, und kann demnach als das Nitril der Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) betrachtet werden; umgekehrt verwandelt es sich in wässriger Lösung allmählich unter H_2O -Aufnahme wieder in Ammoniumoxalat.

Eigenschaften. Farbloses, stechend riechendes, giftiges Gas, das bei -25° flüssig wird. Angezündet verbrennt es mit purpurroter Flamme zu Kohlendioxyd und Stickstoff; Wasser löst 4 Vol., Alkohol 23 Vol.; Kalium verbrennt darin zu Kaliumcyanid, KCN; Kalilauge absorbiert es unter Bildung von Kaliumcyanid und Kaliumcyanat:



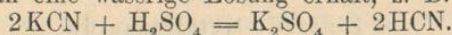
Paracyan, C_3N_3 , bei der Cyandarstellung aus $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in geringer Menge entstehend, ist ein amorphes, braunes Pulver, das erhitzt Cyan liefert.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, NCH, Acidum hydrocyanicum. *Vorkommen und Bildung.* Frei in *Pangium edule*, einigen Aroideen und *Hydrocarpus*-arten auf Java; sie entsteht beim Stehen solcher Pflanzenteile, welche das Glukosid Amygdalin enthalten (Kirschkern, bittere Mandeln, Kirschlorbeerblätter etc.), mit Wasser, indem dann das Amygdalin durch das in denselben Pflanzenteilen vorhandene Ferment Emulsin unter Wasseraufnahme in Blausäure, Zucker und Benzaldehyd zerfällt. Die so erhaltene Blausäure ist äußerst verdünnt und wird z. B. aus den Mandeln dargestellt und als Bittermandelwasser, *Aqua Amygdalarum amararum, (siehe „Glukoside“) medizinisch verwendet.

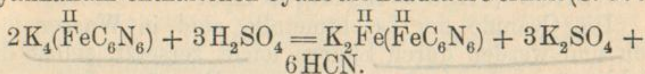
Blausäure bildet sich beim Erhitzen von Ammoniumformiat: $\text{H}^-\text{COO}^-\text{NH}_4 = \text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O}$, und ist demnach das Nitril der Ameisensäure (Formonitril S. 338); umgekehrt zersetzt sich die Blausäure in wässriger Lösung, indem sie unter Wasseraufnahme wieder in Ammoniumformiat übergeht; ferner entsteht sie aus Ammoniak und Chloroform unter Druck: $\text{CHCl}_3 + \text{NH}_3 = \text{NCH} + 3\text{HCl}$; nach diesen Reaktionen hat Blausäure die Struktur $\text{N}^=\text{CH}$; bei Gegenwart geringer Mengen von Mineralsäuren ist die wässrige Lösung, welche ausschließlich praktisch verwendet wird, beständiger.

Gewöhnlich stellt man sie durch Destillation

von Metalleyaniden mit verd. anorg. Säuren dar, wobei man eine wässrige Lösung erhält, z. B.



Am zweckmässigsten gewinnt man sie durch Destillation von Ferrocyanium mit verdünnter Schwefelsäure, wobei man jedoch nur die Hälfte des im Ferrocyanium enthaltenen Cyans als Blausäure erhält (S. 377):



Zur Gewinnung wasserfreier Blausäure leitet man die Dämpfe durch Röhre mit Chlorcalcium gefüllt, und verdichtet sie dann in einer Kältemischung.

Eigenschaften. Wasserfreie Blausäure ist eine farblose, furchtbar giftige, durchdringend bittermandelähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 27° siedet und bei -15° kristallinisch erstarrt; schon ihr Dampf kann eingeatmet töten; verdünnt verursacht ihr Einatmen Kratzen im Schlunde und Schwindel. Sie ist eine sehr schwache Säure, löst sich in Wasser, Alkohol, Äther und brennt angezündet mit violetter Flamme. Mit naszierendem Wasserstoff bildet sie Methylamin: $\text{N}^=\text{CH} + 4\text{H} = \text{H}_2\text{N}^-\text{CH}_3$, unter gewissen Bedingungen polymerisiert sie sich zu kristallinischem Tricyanwasserstoff, $(\text{NCH})_3$.

Erkennung. Die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit wird mit Alkalilauge und dann mit einigen Tropfen einer Ferro- und Ferrisalzlösung versetzt, hierauf erwärmt und angesäuert; ist Blausäure vorhanden, so entsteht Kaliumferrocyanid, welches mit dem Ferrisalz einen tiefblauen Niederschlag, bei sehr geringen Mengen anfangs nur blaue Färbung von Berlinerblau gibt (S. 377). Aus unlöslichen Cyanverbindungen oder Gemengen wird Blausäure durch Destillation mit verd. Schwefelsäure frei gemacht und im Destillate, wie erwähnt, nachgewiesen. Verdampft man die zu prüfende Flüssigkeit mit Schwefelammonium zur Trockne, so entsteht Thiocyanammonium, welches mit Ferrichlorid blutrote Färbung giebt (S. 382).

Chloralcyanhydrat, $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{CN})$, (S. 337 i) bildet farblose, kristallinische, leicht lösliche Massen, welche wegen ihrer Beständigkeit statt Blausäure mediz. verwendet werden.

1. Verbindungen des Cyans mit Metallen.

a. Einfache Metallcyanide.

Die einfachen Metallcyanide oder Salze der Blausäure oder Cyanide werden durch Einwirkung von Blausäure auf Metalloxyde oder Metallhydroxyde erhalten, z. B. $2\text{HCN} + \text{HgO} = \text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Cyanide der Leichtmetalle sind in Wasser löslich und werden durch Säuren leicht zersetzt, selbst die Kohlensäure der Luft macht daraus Blausäure frei, weshalb sie stets nach Blausäure riechen; hingegen sind sie sogar in der Glühhitze sehr beständig. Sie werden u. a. erhalten, wenn man Stickstoff und Wasserstoff über die erhitzten Carbide der Alkalien oder alkal. Erden leitet; bei Gegenwart von Eisen entstehen die betr. Ferrocyanverbindungen (S. 376).

Die Cyanide der Schwermetalle sind, mit Ausnahme des Quecksilbercyanids, in Wasser unlöslich und werden nur durch starke Säuren zerlegt, zerfallen aber beim Glühen meistens in Cyangas und Metalle. Sie werden am besten durch doppelte Umsetzung löslicher Metallsalze mit Cyankalium gewonnen, z. B. $\text{AgNO}_3 + \text{KCN} = \text{KNO}_3 + \text{AgCN}$.

Die löslichen Cyanide sind furchtbare Gifte.

Kaliumcyanid, KCN, Kalium cyanatum. *Darstellung.* Wird Stickstoff über ein glühendes Gemenge von Kohle und Kaliumkarbonat geleitet, so bildet sich Kaliumcyanid: $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{N} + 4\text{C} = 2\text{KCN} + 3\text{CO}$. Nach demselben Prinzip stellt man im Großen die Cyanverbindungen dar; indem man z. B. stickstoffhaltige, organische Abfälle (Blut, Leder, Hufe, Horn) mit Pottasche glüht, erhält man Cyankalium (siehe Ferrocyankalium); gewöhnlich gewinnt man es durch Glühen von Ferrocyankalium: $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 = 4\text{KCN} + \text{FeC}_2 + 2\text{N}$; man trennt von dem fein verteilten Kohlenstoffeisen durch Filtration der geschmolzenen Masse durch poröse Thontiegel. Bildung aus Chloroform S. 333.

Eigenschaften. Farblose, sehr giftige Würfel, löslich in Wasser und verd. Alkohol; beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung und ist ein wichtiges Reduktions-

mittel, da es sich mit Sauerstoff und auch mit Schwefel direkt vereinigt. Die wässrige Lösung bräunt sich bald unter Zersetzung, wobei namentlich Kaliumformiat und Ammoniak entsteht: $\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CHKO}_2 + \text{NH}_3$.

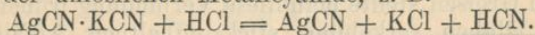
Silbercyanid, AgCN (oder AgNC , S. 380 b.), wird aus Silber-salzen durch Cyankalium als weißer, käsiger Niederschlag gefällt, dem Chlorsilber ähnlich, sich aber nicht am Lichte schwärzend.

Quecksilbercyanid, Merkuricyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (*Hydrargyrum cyanatum), wird durch Auflösen von Merkurioxyd in Blausäure und Abdampfen in farblosen, in Wasser und Weingeist löslichen Kristallen erhalten, ferner aus Berlinerblau (S. 377).

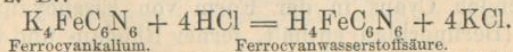
Quecksilberzinkcyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Zn}(\text{CN})_2$, Hydrargyro-Zincum cyanatum, ist ein weißes, krystallinisches Pulver.

b. Zusammengesetzte Metallcyanide.

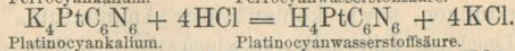
Die in Wasser unlöslichen Cyanide der Schwermetalle lösen sich in wässriger Cyankaliumlösung unter Bildung kristallisierbarer in Wasser löslicher Verbindungen. Die meisten dieser Verbindungen verhalten sich wie Doppelsalze, indem sie von Säuren schon in der Kälte zerlegt werden unter Entwicklung von Blausäure und Abscheidung der unlöslichen Metallcyanide, z. B.



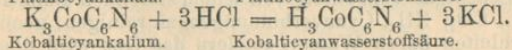
Hingegen bilden die Ferro- und Ferri-, Mangan- und Mangani-, die Kobalti-, Chromi- und Platinocyanide mit den Alkalicyaniden eigentümliche, nicht giftige Verbindungen, in denen das Metall mit der Cyangruppe fester verbunden und durch die gewöhnlichen Reagenzien nicht nachweisbar ist; ferner werden aus diesen Verbindungen durch Säuren in der Kälte nicht die Metallcyanide unter Blausäureentwicklung wieder abgeschieden, sondern eigentümliche Wasserstoffsäuren, so daß man die Verbindungen als die Salze dieser Säuren betrachten muß, z. B.:



Ferrocyankalium. Ferrocyanwasserstoffsäure.



Platinocyankalium. Platinocyannwasserstoffsäure.



Kobalticyankalium. Kobalticyanwasserstoffsäure.

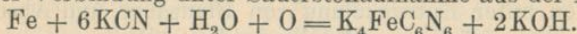
Ferrocyanwasserstoffsäure, $\text{H}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$. (In sechs kondensierten Blausäuremolekülen sind zwei Wasserstoff-

atome durch ein zweiwertiges Eisenatom vertreten.) Setzt man zu einer kalten, konz., wässrigen Lösung von Ferrocyanium eine anorganische Säure, so scheidet sie sich als weisses, kristallinisches Pulver aus.

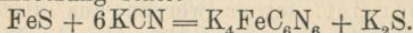
Von ihren Salzen, den Ferrocyaniden, ist nächst dem Kaliumsalz das Ferri- und das Cuprisalz wichtig, da in dieser Form die Ferri- und Cupriverbindungen nachgewiesen werden.

Kaliumferrocyanid, Kaliumeisencyanür, gelbes Blutlaugensalz (Kalium ferrocyanatum flavum), $K_4FeC_6N_6$. *Darstellung.* Versetzt man eine Ferrosalzlösung mit Cyankalium, so entsteht ein Niederschlag von Ferrocyanid, $Fe(CN)_2$, welcher sich im überschüssigen Cyankalium löst unter Bildung von Kaliumferrocyanid: $Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4FeC_6N_6$.

Auch metallisches Eisen und Ferrosulfid lösen sich beim Digerieren in einer wässrigen Cyankaliumlösung zu dieser Verbindung unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft:



Im Großen stellte man diese Verbindung früher meist durch Glühen verkohlter, stickstoffhaltiger Abfälle mit Kaliumkarbonat und Eisen dar; der Kohlenstoff und Stickstoff verbinden sich hierbei mit der Pottasche zu Cyankalium (S. 374), während der in den Substanzen enthaltene Schwefel mit dem Eisen Schwefeleisen bildet; behandelt man nun die Schmelze mit Wasser, so findet folgende Umsetzung statt:



In Deutschland dient jetzt zur Herstellung fast ausschließlich die trockene Reinigungsmasse der Leuchtgasfabriken, welche neben Ferrihydroxyd viel Schwefel, sowie den größten Teil des bei der Steinkohlendestillation entstehenden Cyans in der Form von Eisencyanverbindungen (Berlinerblau) enthält, ferner Rhodan- und Schwefelverbindungen, sowie kohlen-saures Ammonium.

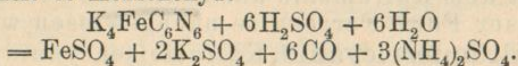
Um Leuchtgas vollständig von seinen störenden Beimengungen (H_2S , CS_2 , CO_2 , NH_3 , Cyanverbindungen) zu reinigen, genügt nicht das Durchleiten durch Wasser, sondern das Gas wird über Ferrihydroxyd geleitet, und die so erhaltene, sog. Gasreinigungsmasse schliesslich auf Schwefel, Kaliumferrocyanid und Sulfoeyan-ammonium verarbeitet. Die durch Auslaugen von den Ammonium-

Quecksilber auf
 Ferrosulfid: $FeS_2 + 3K_2Fe(CN)_6$
 = $Fe_4(Fe(CN)_6)_3 + 12KCN$

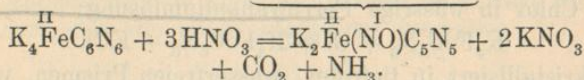
salzen befreite Gasreinigungsmasse wird durch Erhitzen mit Ca(OH)_2 in Ferrocyanalcium und dieses dann durch Kaliumchlorid in Ferrocyanalkalium übergeführt.

Eigenschaften. Es bildet mit 3 Mol. Wasser große gelbe in Wasser lösliche Prismen. Beim Glühen zerfällt es in Stickstoff, Kaliumcyanid und Kohleneisen (S. 374).

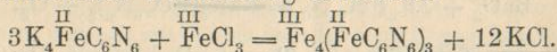
Erhitzt man es mit verd. Schwefelsäure, so entsteht Blausäure (siehe diese); mit heißer konz. Schwefelsäure entwickelt es Kohlenoxyd:



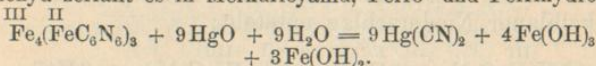
Salpetersäure führt es in Nitroprussidkalium (S. 378) über



Ferri-ferrocyanid, Berlinerblau, $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}_4(\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\overset{\text{II}}{\text{C}_6}\overset{\text{II}}{\text{N}_6})_3$, dient als Erkennungsmittel der Ferrisalze, indem es beim Versetzen einer Ferrisalzlösung mit Ferrocyanalkalium sich als dunkelblauer Niederschlag abscheidet:



Durch Alkalihydroxyde wird es in Ferrocyanalkalium und in Ferrihydroxyd zerlegt; beim Kochen mit frisch gefälltem Mercurioxyd zerfällt es in Mercuricyanid, Ferro- und Ferrihydroxyd:



Kaliumferri-ferrocyanid, $\overset{\text{III}}{\text{K}}\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\overset{\text{II}}{\text{C}_6}\overset{\text{II}}{\text{N}_6})$, Lösliches Berlinerblau. Setzt man eine Ferrisalzlösung zu überschüssiger Ferrocyanalkaliumlösung, so erhält man einen tiefblauen Niederschlag, welcher sich in Wasser löst, sobald die beigemengten Kaliumsalze durch Auswaschen entfernt sind.

Kaliumferro-ferrocyanid, $\overset{\text{II}}{\text{K}}_2\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\overset{\text{II}}{\text{C}_6}\overset{\text{II}}{\text{N}_6})$, entsteht bei der Darstellung der Blausäure aus Ferrocyanalkalium (S. 373) als weißes, unlösliches Pulver.

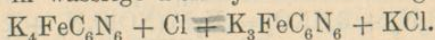
Ferro-ferrocyanid, $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}_3(\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\overset{\text{II}}{\text{C}_6}\overset{\text{II}}{\text{N}_6})$, entsteht als weißer, an der Luft bald in Berlinerblau übergehender Niederschlag, wenn man eine Ferrosalzlösung mit Ferrocyanalkalium versetzt.

Cupri-ferrocyanid, $\overset{\text{II}}{\text{Cu}}_2(\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\overset{\text{II}}{\text{C}_6}\overset{\text{II}}{\text{N}_6})$, wird beim Vermischen einer Cuprisalzlösung mit Ferrocyanalkaliumlösung als rotbrauner, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag erhalten.

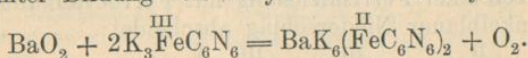
Ferricyanwasserstoffsäure, $\text{H}_3\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\text{C}_6\text{N}_6$. (In sechs kondensierten Blausäuremolekülen sind drei Wasserstoffatome durch ein dreiwertiges Eisenatom vertreten). Dieselbe scheidet sich beim Versetzen einer kalten, konz. Ferricyankaliumlösung mit einer anorganischen Säure in bräunlichen, zerfließlichen Kristallen ab.

Von ihren Salzen, den Ferricyaniden, ist nächst dem Kaliumsalz das Ferrosalz wichtig, da in dieser Form Ferrosalze nachgewiesen werden.

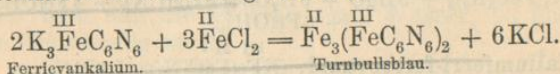
Kaliumferricyanid, Kaliumeisencyanid, rotes Blutlaugensalz, $\text{K}_3\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\text{C}_6\text{N}_6$, entsteht durch Einleiten von Chlor in wässrige Ferricyankaliumlösung:



Es kristallisiert in tiefroten, wasserfreien Prismen, wirkt bei Gegenwart von freiem Alkali oxydierend, entwickelt mit Barymsuperoxyd bei Gegenwart von Wasser Sauerstoff unter Bildung von Baryumkalium-ferricyanid:



Ferro-ferricyanid, Turnbullsblau, $\text{Fe}_3(\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\overset{\text{III}}{\text{C}_6\text{N}_6})_2$, dient zur Erkennung der Ferrosalze, da es beim Versetzen einer Ferrosalzlösung mit Ferricyankalium als dunkelblauer Niederschlag entsteht:

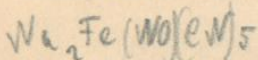


Nach neueren Untersuchungen ist Turnbullsblau ein Ferriferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure, welche durch die reduz. Wirkung des Ferrosalzes sich bildet. Dementsprechend wird es durch Kalilauge in Ferricyankalium, Ferri- und Ferrohydroxyd zerlegt.

c. Nitroprussidverbindungen.

Dieselben entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferricyanverbindungen (Prozess S. 377) und leiten sich von der

Nitroprussidwasserstoffsäure, $\text{H}_2\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\overset{\text{I}}{\text{NO}})\text{C}_5\text{N}_5$, ab, welche beim Versetzen von Nitroprussidsalzen mit Salzsäure in dunkelroten Prismen erhalten wird. Alle löslichen Nitroprussidverbindungen sind empfindliche Reagenzien auf Schwefel in seinen löslichen Verbindungen, indem auch die verdünntesten Lösungen der Metallsulfide durch dieselben prachtvoll violett gefärbt werden.



2. Verbindungen des Cyans mit Alkylen.

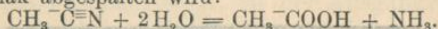
Wie durch Metalle kann der Wasserstoff der Blausäure auch durch Alkoholradikale vertreten werden. Wir sahen S. 371, daß sich vom Cyan zwei Reihen isomerer Verbindungen ableiten können, jedoch für die Blausäure und Metallcyanide nicht bekannt sind; bei den Cyaniden der Alkoholradikale hingegen sind beide Reihen bekannt und man unterscheidet sie als Nitrile und Karbylamine oder Isonitrile.

Dieselben sind keine eigentlichen Ester, da sie nicht wie diese durch Basen (Verseifung S. 351 b.) wieder in die entsprechenden Alkohole und Säuren zerlegt werden, sondern sich wie unten angegeben, verhalten.

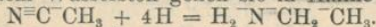
a. Nitrile.

In den Nitrilen tritt der Stickstoff dreiwertig auf, so daß die Alkoholradikale durch die noch freie vierte Affinität des Kohlenstoffs an diesen gebunden sind, z. B. $\text{N}=\text{C}^-\text{CH}_3$. Nitrile sind wenig giftige, ätherisch riechende, farblose Flüssigkeiten oder feste Körper.

Beim Erhitzen mit Wasser über 100° , mit Säuren oder Alkalien (S. 331 b.) geht das C-Atom des Cyans in die Karboxylgruppe über und bleibt an das Alkyl gebunden, während der Stickstoff als Ammoniak abgespalten wird:

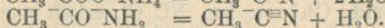
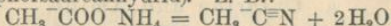


Mit naszierendem Wasserstoff gehen sie in Amine über:



Diese Umsetzungen ergeben die Bindung des Alkoholradikals an das Kohlenstoffatom des Cyans.

Darstellung. a. Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze oder der Amide der Fettsäuren mit wasserentziehenden Mitteln (Phosphorsäureanhydrid). Z. B.:



b. Durch Erhitzen von Kaliumcyanid mit Jodalkylen:



(Nach dieser Reaktion enthält Kaliumcyanid die Nitrilgruppe.)

Acetonitril, Methylcyanid, NC^-CH_3 , findet sich im Steinkohlenteer, ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit.

Knallsäure, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, vielleicht $\text{NC}^-\text{CH}_2(\text{NO}_2)$, Nitroacetonitril, ist frei nicht bekannt. Verbindungen derselben sind:

Knallsilber, $\text{NC}^-\text{C}(\text{Ag}_2)(\text{NO}_2)$, welches weiße Nadeln bildet, die durch Erhitzen oder Stoß, ja oft von selbst, mit furchtbarer Gewalt explodieren, dient zu Knallerbsen und Knallbonbons.

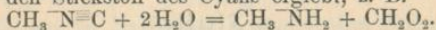
Knallquecksilber, Mercuriacetonitril, $\text{NC}^-\text{CH}_2(\text{NO}_2)$,

explodiert weniger heftig, dient zum Füllen der Zündhütchen und Sprengkapseln. Man erhält beide Verbindungen als Niederschläge, wenn die Lösung des betreffenden Metalles in Salpetersäure allmählich mit überschüssigem Alkohol versetzt wird.

b. Karbylamine oder Isonitrile.

In den Isonitrilen tritt das Stickstoffatom fünfwertig auf (S. 371), so daß die Alkoholradikale durch die noch freie fünfte Affinität des Stickstoffs an diesen gebunden sind, z. B. $C \equiv N \cdot CH_3$. Isonitrile sind höchst giftige, widerlich riechende, farblose Flüssigkeiten, schwer- oder unlöslich in Wasser.

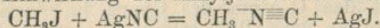
Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° , ferner durch verd. Säuren schon in der Kälte, werden sie unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Amine gespalten, woraus sich die Bindung der Alkoholradikale an den Stickstoff des Cyans ergibt, z. B.



Gegen Basen sind die Isonitrile sehr beständig.

Darstellung. a. Durch Erwärmen von Chloroform und primären Aminbasen mit alkoholischer Ätzkalilösung z. B. $CH_3 \cdot NH_2 + CHCl_3 = CH_3 \cdot N \equiv C + 3HCl$ (HOFMANN'S Karbylaminprobe zum Nachweis primärer Amine; sekundäre und tertiäre Amine geben keine Isonitrile, also auch nicht den charakteristischen widerlichen Geruch.)

β. Durch Einwirkung der Alkyljodide auf Silbercyanid, z. B.



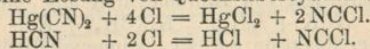
(Nach dieser Reaktion enthält Silbercyanid die Isocyangruppe.)

3. Verbindungen des Cyans mit Halogenen etc.

Der Wasserstoff der Cyanwasserstoffsäure kann nicht nur durch Metalle und Alkoholradikale, sondern auch durch Halogene und durch einwertige Atomgruppen, z. B. $\cdot OH$, $\cdot SH$, $\cdot NH_2$ ersetzt werden.

a. Chloride und Amide.

Cyanchlorid, Chloreyan, $NC \cdot Cl$, erhält man durch Leiten von Chlor in eine Lösung von Quecksilbercyanid oder in wässrige Blausäure:



Es bildet eine ölige, farblose, bei 15° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe stechend riechen und zu Thränen reizen.

Cyanurchlorid, festes Chloreyan, $N_3C_3Cl_3$, bildet sich beim Aufbewahren von flüssigem Chloreyan sowie durch Einleiten von Chlor in wasserfreie Blausäure bei direktem Sonnenlichte. Glänzende, bei 145° schmelzende, giftige Kristalle.

Cyanamid, $NC \cdot NH_2$, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Cyanchlorid in farblosen, bei 40° schmelzenden

Kristallen; wird es mit verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure erwärmt, so bindet es 1 Mol. Wasser und verwandelt sich in Harnstoff: $\text{NC}\cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ (Harnstoff). In wässriger Lösung geht es allmählich in bei 205° schmelzendes

Dicyandiamid, $(\text{NC}\cdot\text{NH}_2)_2$, über.

Cyanuramid, Melamin, $(\text{NC}\cdot\text{NH}_2)_3$, entsteht durch Polymerisation von Cyanamid beim Erhitzen auf 150° in farblosen Kristallen vom Charakter einer einbasischen Säure.

b. Verbindungen der Cyansäure.

Theoretisch sind zwei Verbindungen des Cyan mit OH möglich, nämlich Normale Cyansäure, $\text{N}\equiv\text{C}\cdot\text{OH}$ (Cyanhydroxyd) und Isocyansäure, $\text{OC}\cdot\text{N}\cdot\text{H}$ (Karbimid), doch ist auch hier, wie bei der Blausäure nur eine Cyansäure und eine Reihe von Salzen bekannt, deren Struktur noch nicht festgestellt ist; ferner kennt man nur Ester der Isocyansäure, die Karbonimide, z. B. $\text{OC}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_3$, Methylkarbonimid.

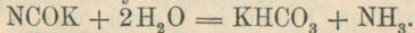
Cyansäure, Karbimid, vielleicht NCOH , wird durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure erhalten und bildet eine sehr flüchtige, stechend riechende Flüssigkeit, welche nur unter 0° beständig ist, und sich, sobald sie aus der Kältemischung, in welcher die Dämpfe verdichtet wurden, herausgenommen wird, in

Cyanmelid, eine weiße, porzellanartige, ebenfalls polymere Modifikation, verwandelt.

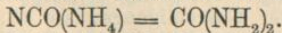
Aus ihren Salzen läßt sich Cyansäure nicht durch stärkere Säuren abscheiden, indem sie im Augenblicke des Freiwerdens entweder durch Aufnahme von Wasser in Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt oder in ihre polymere Modifikation übergeht.

Kaliumcyanat, NCOK , ist der Ausgangspunkt der Darstellung der übrigen Cyansäuresalze (Cyanate), welche man daraus durch doppelte Umsetzung darstellt.

Es entsteht beim Erhitzen von Cyankalium mit leicht reduzierbaren Metalloxyden; gewöhnlich stellt man es durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige dar (siehe „Harnstoff“). Weiße, leicht lösliche, wenig giftige Blättchen; die wässrige Lösung zersetzt sich rasch in Ammoniak und Kaliumhydrokarbonat:



Ammoniumcyanat, $\text{NCO}(\text{NH}_4)$, entsteht durch Einwirkung von Cyansäuredämpfen auf trockenes Ammoniakgas als weißes, kristallinisches Pulver (siehe auch „Harnstoff“). Beim Abdampfen der wässrigen Lösung geht es in den isomeren Harnstoff über:



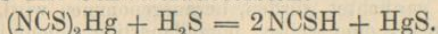
Cyanursäure, Trikarbimid, $\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_3$, entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Cyanurchlorid: $\text{N}_3\text{C}_3\text{Cl}_3 + 3\text{HOH} =$

$N_3C_3O_3H_3 + 3HCl$. Fügt man zu einer Lösung von cyansaurem Kalium Essigsäure, so scheidet sich allmählich primäres cyanursaures Kalium, $N_3C_3O_3H_2K$, ab, aus welchem Mineralsäuren Cyanursäuren abscheiden. Cyansäure bildet mit 2 Mol. Wasser grofse, farblose Kristalle, beim Erhitzen in Cyansäure zerfallend. Es ist nur eine Cyanursäure, wohl aber Ester der Cyanursäure und der Isocyanursäure bekannt.

c. Verbindungen der Thiocyansäure.

Der Theorie nach sind zwei Schwefelcyansäuren, nämlich die normale Thiocyansäure $N=C^{\ominus}SH$, und die Isothiocyansäure oder Sulfokarbimid $SC^{\ominus}NH$ möglich, es ist aber auch hier nur eine Säure und eine Reihe von Salzen, deren Struktur noch nicht festgestellt ist, bekannt; jedoch kennt man sowohl Ester der Thiocyanals der Isothiocyansäure.

Thiocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure, Sulfocyansäure, $NCSH$, findet sich im Magensaft des Hundes. Man erhält sie als farblose, stechend riechende Flüssigkeit durch Zerlegen des entsprechenden Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff:



Sulfocyansäure und ihre löslichen Salze färben Ferrisalzlösungen selbst in größter Verdünnung noch rot durch Bildung von Ferrithiocyanat, $(NCS)_3Fe$.

Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure, bei Vermeidung eines Überschusses derselben, geben die Salze ein wässriges Destillat der Thiocyansäure; mit überschüssiger konz. Schwefelsäure zerfällt die freigewordene Thiocyansäure in Kohlenoxysulfid und Ammoniak:



Thiocyanursäure, $N_3C_3S_3H_3$, entsteht als gelbes Pulver aus Cyanurchlorid und Natriumsulfid.

Kaliumthiocyanat, Rhodankalium, $NCSK$, wird durch Schmelzen von Schwefel mit Cyankalium erhalten. Farblose Prismen, löslich in Wasser oder Weingeist.

Natriumthiocyanat, Rhodannatrium, $NCSNa$, findet sich im Speichel und Harn der Menschen und verschiedener Tiere.

Ammoniumthiocyanat, Rhodanammonium, $NCS(NH_4)$, entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium, oder von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak: $CS_2 + 4NH_3 = NCS(NH_4) + (NH_4)_2S$. Wird fabrikmäßig durch Auslaugen der Gasreinigungsmasse (S. 376) erhalten und bildet farblose Prismen, welche bei 170° in den isomeren Schwefelharnstoff übergehen: $NCS(NH_4) = CS(NH_2)_2$.

Merkurithiocyanat, Rhodanquecksilber, $(\text{NCS})_2\text{Hg}$, bildet ein weißes, amorphes Pulver, das angezündet unter starkem Aufblähen verbrennt (Hauptbestandteil der sog. Pharaoschlangen).

Ferrithiocyanat, $(\text{NCS})_3\text{Fe}$, bildet eine schwarze, zerfließliche, in Wasser mit blutroter Farbe lösliche Masse.

Verbindungen zweiwertiger Alkoholradikale.

1. Zweiwertige Alkoholradikale.

Olefine oder Alkylene.

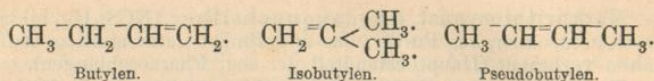
Allgemeine Formel C_nH_{2n} .

	Siedepunkt.			Siedepunkt.
Äthylen C_2H_4	Gas.	Oktylen C_8H_{16}		125°
Propylen C_3H_6	Gas.	Diamylen $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$		160°
Butylen C_4H_8	+ 3°	Ceten $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$		275°
Pentylen C_5H_{10}	39°	Ceroten $\text{C}_{27}\text{H}_{54}$		fest.
Hexylen C_6H_{12}	70°	Melen $\text{C}_{30}\text{H}_{60}$		fest.

Substituiert man in den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ zwei Atome Wasserstoff, so verhält sich der Kohlenwasserstoffrest C_nH_{2n} als zweiwertiges Radikal. Während die Kohlenwasserstoffreste der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (die Alkyle) frei nicht existenzfähig sind, sind die der Formel C_nH_{2n} (die Alkylene) frei bekannt und verhalten sich vollständig wie Radikale, indem sie leicht durch direkte Addition wieder in gesättigte Verbindungen übergeführt werden können. Sie heißen nach dem Äthylen oder ölbildenden Gase (französisch gas olefiant) auch Olefine.

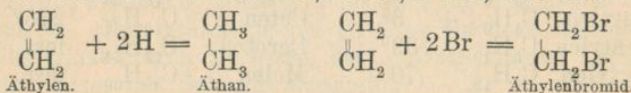
Methylen, CH_2 , ist nicht existenzfähig, da Kohlenstoff gegen Wasserstoff stets vierwertig auftritt; hingegen hat man durch Substitution aus Sumpfgas einige seiner Verbindungen, wie z. B. Methylenchlorid, CH_2Cl_2 , erhalten. Bei allen Reaktionen, wo sich Alkylene bilden können, entsteht nicht freies Methylen, sondern seine Polymeren, wie Äthylen, C_2H_4 , Propylen, C_3H_6 , etc. In den Alkylenen sind stets zwei von den vorhandenen C-Atomen mit je zwei Verbindungseinheiten (S. 278) aneinander gekettet, z. B. $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, Äthylen. $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$, Propylen.

Beim Äthylen und Propylen sind keine Isomeriefälle möglich, beim Butylen, C_4H_8 , hingegen schon drei, nämlich:



Von der Formel C_5H_{10} sind schon fünf Isomere möglich; die Zahl der Isomeren ist also noch gröfser als bei den Paraffinen (S. 282).

Eigenschaften. Den physikalischen Eigenschaften nach sind die Olefine den Paraffinen sehr ähnlich; die niederen sind Gase, die mittleren leichtflüchtige Flüssigkeiten, die höheren, von $\text{C}_{27}\text{H}_{54}$ an, fest. Als ungesättigte Verbindungen vermögen sie direkt zwei einwertige Atome oder Atomgruppen zu binden, wobei die doppelte Bindung der C-Atome in die einfache übergeht; so verbinden sie sich z. B. direkt mit Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod etc.

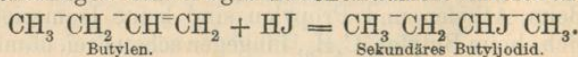


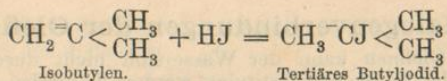
Bei diesen Additionsprodukten sind bereits zwei Isomere der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$ möglich, nämlich $\text{XH}_2\text{C-CH}_2\text{X}$ und $\text{H}_3\text{C-CHX}_2$. Erstere enthalten die Gruppe $\text{H}_2\text{C-CH}_2$ und heißen Äthylenverbindungen, letztere enthalten die frei nicht existenzfähige Gruppe $\text{H}_3\text{C-CH}$ (S. 314) und heißen Äthylidenverbindungen. Diese Bezeichnung findet auch auf die Verbindungen mit mehr als zwei C-Atomen Anwendung (siehe Milchsäure).

Bei den zweiwertigen Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ sind solche Isomeren nicht bekannt, da Körper mit mehr als einer HO-Gruppe an einem C-Atom unbeständig sind (S. 317). Die Olefine werden von konz. Schwefelsäure unter Bildung von Schwefelsäureestern absorbiert, z. B.:

$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{HSO}_4$ (Amylschwefelsäure); jedoch kann durch Schwefelsäure auch (wie durch Chlorzink oder Fluorbor) Polymerisation stattfinden.

Die Olefine vereinigen sich direkt mit HCl, HBr und HJ; hierbei zeigt sich die Gesetzmäßigkeit, daß das Halogenatom sich fast stets an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom anlagert und so sekundäre oder tertiäre Verbindungen einwertiger Alkoholradikale entstehen:





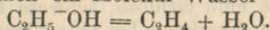
Mit wässriger unterchloriger Säure bilden sie sog. Chlorhydrine: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{ClOH} = \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Äthylen. Äthylchlorhydrin.

Die Olefine sind durch KMnO_4 oder CrO_3 , nicht durch kalte HNO_3 , leicht zu Säuren von geringerem C-Gehalte oxydierbar, bei vorsichtiger Oxydation entstehen in Gegenwart von Wasser die ihnen entsprechenden Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ (S. 389 b).

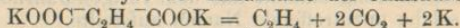
Vorkommen und Bildung. Bei der trockenen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen entstehen Olefine, daher sie z. B. in geringen Mengen im Leuchtgas und in den Teerölen aus Holz, Braun- und Steinkohlen enthalten sind. Die den Olefinen isomeren Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} des kaukasischen Petroleums gehören zu den aromatischen Verbindungen und treten als gesättigte Verbindungen auf (siehe Naphtene).

Darstellung. a. Man destilliert die einwertigen Alkohole mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorzink, Phosphor-pentoxyd, wobei ihnen ein Molekül Wasser entzogen wird, z. B.



b. Man erwärmt die Halogenalkyle mit alkoholischer Kalilauge, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$.

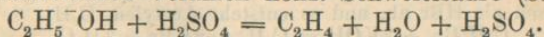
c. Durch Elektrolyse der Alkalisalze der Oxalsäurereihe, z. B.



Bernsteinsaures Kallium. Äthylen.

d. Durch Einwirkung von Natrium auf die Halogenverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$, z. B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaBr} + \text{C}_2\text{H}_4$.

Äthylen, Ölbildendes Gas, C_2H_4 oder $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen und findet sich daher im Leuchtgase (ca. 6%). Man erhält es durch Destillation von Äthylalkohol mit dem sechsfachen Volumen konz. Schwefelsäure (S. 344):



Unangenehm riechendes, entzündet mit leuchtender Flamme brennendes Gas, in Wasser und Weingeist sehr wenig löslich, bei $-1,1^\circ$ und 43 Atmosphären Druck oder bei Abkühlung auf -103° flüssig werdend.

Trimethyläthylen, C_5H_{10} oder $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$, Pental, Äthylenum, ist eine bei 37° siedende Flüssigkeit.

2. Halogenverbindungen der Olefine.

In den Olefinen kann der Wasserstoff nicht durch direkte Einwirkung der Halogene substituiert werden, da hierbei Additionsprodukte entstehen; die Substitutionsprodukte erhält man durch vorsichtige Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Additionsprodukte, z. B. $C_2H_4Cl_2 + KOH = C_2H_3Cl + KCl + H_2O$.

Beiden Halogenadditionsprodukten der Formel $C_nH_{2n}X_2$ sind, wie S. 384 erwähnt, bereits zwei Reihen von Isomeren möglich, nämlich solche mit einer Äthylengruppe (z. B. XH_2C-CH_2X) und solche mit einer Äthylidengruppe (z. B. H_3C-CHX_2). Erstere entstehen durch Einwirkung der Halogene auf die Olefine, oder der Halogensäuren auf zweiwertige Alkohole, letztere durch Einwirkung der Halogene auf die Paraffine oder durch Einwirkung von PCl_5 etc. auf die Aldehyde oder Ketone der Methanreihe, z. B. $CH_3-CHO + PCl_5 = CH_3-CHCl_2 + POCl_3$. Erstere geben bei kräftiger Einwirkung von alkoholischer Kalilauge Acetylene, (z. B. C_2H_2) letztere geben Acetale (z. B. $CH_3-CH < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$), erstere bilden Glykole, letztere nicht (S. 384). Im sonstigen Verhalten stimmen die Halogenalkylene mit den Halogenalkylen überein.

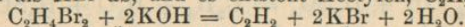
Methylenchlorid, CH_2Cl_2 , (S. 334), eine dem Chloroform ähnliche, bei 41° siedende Flüssigkeit, dient als Narkotikum.

Äthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$ oder CH_3Cl-CH_2Cl , Äthylenumchloratum, durch direkte Vereinigung gleicher Volumina Äthylen und Chlor oder durch Erhitzen konz. Salzsäure mit Glykol, $C_2H_4(OH)_2$, auf 200° erhalten, ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, chloroformähnlich riechend und wirkend, bei 85° siedend; es heißt auch Öl der holländischen Chemiker, Liquor hollandicus, und da es aus Äthylen erhalten wird, heißt letzteres auch ölbildendes Gas; diese Bezeichnung stammt aus dem vorigen Jahrhundert, wo man häufig solche unzutreffende Namen aufstellte.

Wirkt auf Äthylen ein Überschuss von Chlor, so erhält man Produkte, welche isomer den gechlorten Äthanen sind, und als letztes Glied entsteht Hexachloräthan, C_2Cl_6 .

Behandelt man Äthylenchlorid mit alkoholischer Kalilauge, so wird zuerst (siehe oben) ein Mol. HCl abgespalten und man erhält **Chloräthylen**, Vinylchlorid, $CH_2=CHCl$, ein knoblauchartig riechendes Gas. $C_2H_4Cl_2 + KOH = CH_2=CHCl + KCl + H_2O$.

Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2$, ist eine farblose, giftige, bei 130° siedende Flüssigkeit. Es giebt mit alkoholischer Kalilauge leicht alles Brom als HBr ab, und es entsteht Acetylen, C_2H_2 .



Ebenso verhält sich Äthylendichlorid und Äthylendijodid etc.

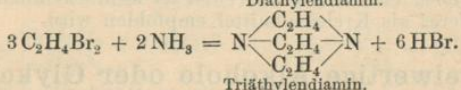
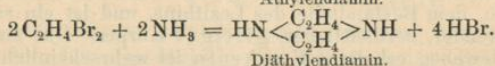
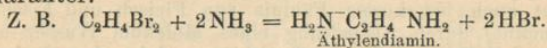
Äthylenjodid, $C_2H_4J_2$, bildet wasserunlösliche Nadeln, welche unter dem Namen Dijodoform als Antiseptikum dienen.

Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$ oder CH_3-CHCl_2 entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Äthan, oder durch Destillation von Aldehyd mit Phosphorpentachlorid (Prozess oben) als farblose, angenehm riechende, bei 60° siedende Flüssigkeit.

Äthylentetrajodid, Dijodoform, C_2J_4 , ist ein geruchloses Ersatzmittel des Jodoforms.

3. Amine der Olefine.

Durch Eintritt eines zweiwertigen Alkoholradikals an Stelle von zwei H-Atomen in einem Moleküle Ammoniak entstehen die Imine, z. B. $C_5H_{10}HN$, Pentamethylenimin. Solche Imine sind wenige bekannt, sondern meistens bilden die Olefine durch Ersetzung von je einem, zwei oder drei H-Atomen in zwei Molekülen Ammoniak primäre, sekundäre oder tertiäre Diamine; man erhält die Diamine durch Erhitzen der Alkylenbromide mit Ammoniak als Flüssigkeiten von basischem Charakter.



Die Diamine sind zum Teil giftig und bilden die Stammsubstanzen der meisten Ptomaine und Toxine (siehe diese); auch Tetramine sind bekannt, z. B.:

Hexamethylentetramin, $(CH_2)_6N_4$; dieses findet als Urotropin mediz. Verwendung und ebenso seine Verbindungen mit Jod als Jodoformin.

Äthylendiamin, $C_2H_8N_2$ (Struktur oben), ist eine farblose, nach Ammoniak riechende Flüssigkeit; eine Lösung von Silberphosphat in Äthylendiamin findet als Argentamin mediz. Verwendung.

Äthylenäthyldiamin, Lysidin, $N \left\langle \begin{array}{c} C_2H_4 \\ C_2H_8 \end{array} \right\rangle NH$, und

Diäthylendiamin, $C_4H_{10}N_2$, Piperazin, gehören, da sie ringförmige Atombindung besitzen, zu den heterocyklischen Verbindungen (siehe diese).

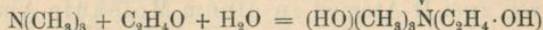
Tetramethylendiamin, Putrescin, $H_2N \overset{\text{C}_4H_8}{\underset{|}{C_4H_8}} NH_2$ oder $C_4H_{12}N_2$, bildet sich bei der Leichenfäulnis, in Cholera bacillenkulturen, sowie bei manchen pathologischen Vorgängen; ist giftig.

Pentamethylendiamin, Kadaverin, $H_2N \overset{\text{C}_5H_{10}}{\underset{|}{C_5H_{10}}} NH_2$ oder $C_5H_{14}N_2$, wurde aus Leichen abgeschieden, ist giftig.

Neuridin und **Saprin**, $C_5H_{14}N_2$, isomer dem Kadaverin (siehe Ptomaine), beide ungiftig, entstehen neben diesem.

Cholin, $C_5H_{15}NO_2$ (Struktur S. 388), Bilineurin, Sinkalin, Trimethoxyäthylammoniumhydroxyd, findet sich im

Fliegenschwamm, Hopfen, Baumwollsamem, Häringslake, frischen Leichen, ferner als Bestandteil des Lezithins verbreitet im Tierorganismus und entsteht aus Ochsenhirn, Eidotter, Galle beim Kochen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, ferner aus dem Alkaloide des weissen Senfes (Sinapin) durch Kochen mit Alkalien; künstlich stellt man es dar durch Erhitzen von Äthylenoxyd mit Trimethylamin und Wasser:



Es bildet zerfliessliche, ungiftige Kristalle von stark alkalischer Reaktion und giebt gut kristallisierende Salze.

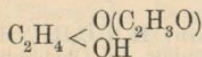
Muskarin, Oxycholin, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$, das Gift des Fliegenschwammes, entsteht auch bei der Oxydation von Cholin mit Salpetersäure und bildet farblose, zerfliessliche Kristalle.

Neurin, Trimethylvinylammoniumhydroxyd, $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}$ oder $(\text{HO})(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3)$ (einwert. Radikal Vinyl $\text{CH}_2=\text{CH}^-$), wurde als Spaltungsprodukt des Lezithins, resp. des Cholins erhalten. Es entsteht auch bei kurzer Fäulnis von Fleisch und Fischen (siehe Ptomaine) durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Cholin, dem Bestandteile des Lezithins, und ist ein schwierig kristallisierender, zerfliesslicher, giftiger Körper. Das aus krebskranken Geweben erhaltene Kankroin ist wahrscheinlich Neurin, weshalb letzteres als Krebsheilmittel empfohlen wird.

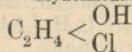
4. Zweiwertige Alkohole oder Glykole.

Allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$.

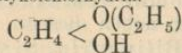
Lagern sich an den zweiwertigen Kohlenwasserstoffen nach Aufhebung der Doppelbindung der C-Atome zwei HO-Gruppen an, so erhält man eine Reihe zweiwertiger Alkohole, welche nach ihrem süßen Geschmack auch Glykole heissen, z. B. Äthylenglykol, $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ oder $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Es sind also zwei vertretbare Wasserstoffatome, resp. Hydroxylgruppen vorhanden und können sich daher zwei gemischte Äther desselben Alkoholradikals, zwei Glykolate der Alkalimetalle (S. 328), ferner zwei Ester derselben Säure etc. bilden, z. B.



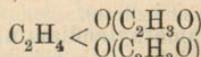
Glykolmonacetat.



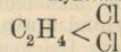
Glykolchlorhydrin.



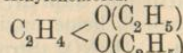
Glykoläthyläther.



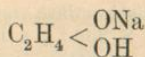
Glykoldiacetat.



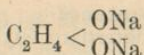
Äthylenchlorid.



Glykoldiäthyläther.

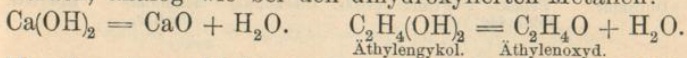


Mononatriumglykolat.



Dinatriumglykolat.

Die Anhydride der Glykole oder Alkylenoxyde entsprechen den Anhydriden (Äthern) der einwertigen Alkohole. Da die Glykolemoleküle zwei Hydroxylgruppen besitzen, so kann schon aus einem Moleküle Wasser abgespalten werden, analog wie bei den dihydroxylierten Metallen:

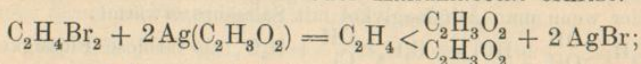


Äthylenglykol. Äthylenoxyd.

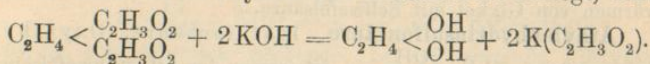
Man kennt nur Glykole von zwei C-Atomen an (S. 317).

Vorkommen. Sie finden sich nicht in der Natur vor.

Darstellung. a. Aus den Alkylenbromiden, indem man dieselben mit Silberacetat oder Kaliumacetat erhitzt:



die so erhaltenen Glykolacetate werden durch Kochen mit Ätzalkalien in Glykole und Alkaliacetat zerlegt, z. B.:

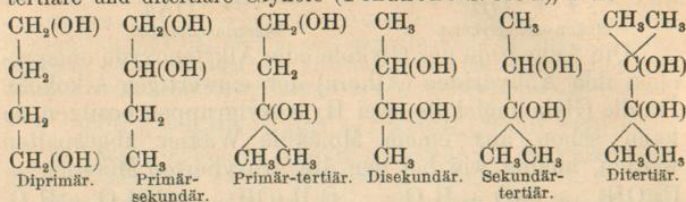


b. Durch Oxydation der Olefine bei Gegenwart von Wasser, z. B. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Eigenschaften. Die Glykole sind neutrale, dicke Flüssigkeiten. Mit der Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen, alkoholischen Hydroxylgruppen nimmt die Löslichkeit der Verbindung in Wasser zu, während die Löslichkeit in Alkohol und namentlich in Äther abnimmt; zugleich tritt eine bedeutende Erhöhung der Siedepunkte ein, und die Körper nehmen einen süßen Geschmack an; dementsprechend besitzen die Glykole einen süßlichen Geschmack, sind in Wasser leicht, in Äther nur wenig löslich und siedend um etwa 100° höher als die entsprechenden einwertigen Alkohole. Bei der Oxydation liefern die normalen Glykole sowohl zweiwertige, einbasische, als auch zweiwertige, zweibasische Säuren (S. 392). Ihre Aldehyde sind nur teilweise und meist nur indirekt erhalten worden (S. 391). Die Anzahl der Isomeren ist noch größer als bei den normalen Alkoholen; so sind z. B. bereits sechs isomere Butylenglykole möglich.

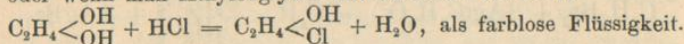
Neben den normalen oder diprimären Glykolen kennt man

noch primär-sekundäre, primär-tertiäre, diskundäre, sekundär-tertiäre und ditertiäre Glykole (Pinakone S. 359 f.), z. B.



5. Ester und Äther zweiwertiger Alkohole.

Äthylenchlorhydrat, Äthylenchlorhydrin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, bildet sich durch direkte Vereinigung von HClO mit Äthylen, oder wenn man Äthylenglykol mit Salzsäure erwärmt:

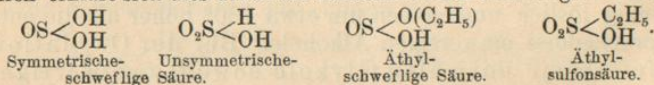


Glykolschwefelsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$, entsteht beim Erwärmen von Glykol mit Schwefelsäure.

Äthylenhydrinsulfonsäure, Isäthionsäure, Oxyäthylsulfonsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$, ist isomer der Äthylschwefelsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{SO}_3$, bildet zerfließliche Kristalle, wird durch Erhitzen von Äthylenchlorhydrat mit Kaliumsulfid erhalten.

Taurin, Amidoäthylsulfonsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$, bildet, gebunden an Cholsäure, die Taurocholsäure, welche einen Bestandteil der Galle des Menschen und vieler Tiere ausmacht; farblose, neutrale Prismen, in Alkohol unlöslich, leicht löslich in Wasser.

Sulfo- oder Sulfonsäuren (nicht zu verwechseln mit den anorgan. Sulfosäuren, S. 143) enthalten den Schwefel der einwertigen Gruppe SO_3H direkt mit dem Kohlenstoff des Radikals verbunden, während in den isomeren Verbindungen der schwefeligen Säure der Kohlenstoff an den Sauerstoff gebunden ist. Wahrscheinlich erklärt sich dies durch die Existenz zweier schwefeliger Säuren:



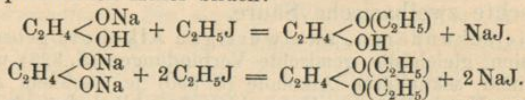
Die anorgan. Verbindungen scheinen sich von der unsymmetr. schwefeligen Säure abzuleiten.

Sulfinsäuren, die einwertige Gruppe SO_2H enthaltend, sind ebenfalls bekannt, z. B. Äthylsulfinsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$.

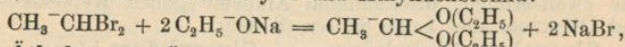
Äthylenäthyläther, Glykoläthyläther, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$, bildet eine farblose, bei 127° siedende Flüssigkeit.

Äthylendiäthyläther, Glykoldiäthyläther, $C_2H_4 \begin{smallmatrix} O(C_2H_5) \\ O(C_2H_5) \end{smallmatrix}$, bildet eine farblose, bei 127° siedende Flüssigkeit.

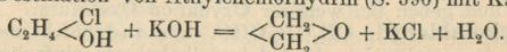
Natriummetall löst sich in der Kälte in Glykol zu Natriumglykol, $C_2H_4 \begin{smallmatrix} ONa \\ OH \end{smallmatrix}$, beim Erhitzen zu Dinatriumglykol, $C_2H_4 \begin{smallmatrix} ONa \\ ONa \end{smallmatrix}$, beides farblose, krystallinische Körper, welche mit den Alkylhaloiden die entsprechenden Äther bilden:



Äthylidendiäthyläther, Acetal, $CH_3-CH \begin{smallmatrix} O(C_2H_5) \\ O(C_2H_5) \end{smallmatrix}$, S. 336 h.) isomer dem Äthylendiäthyläther, findet sich im Vorlauf der Branntweindestillation, ist eine farblose, bei 104° siedende Flüssigkeit und entsteht neben Aldehyd bei der Oxydation des Alkohols, ferner aus Natriumäthylat und Äthylidenbromid:



Äthylenoxyd, Äthylenäther, C_2H_4O (Struktur unten), entsteht bei der Destillation von Äthylenchlorhydrin (S. 390) mit Kalilauge:

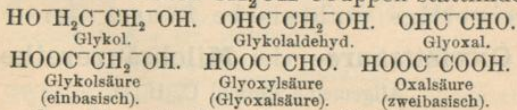


Es ist eine ätherisch riechende, bei 14° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser mischt und sich damit allmählich wieder zu Äthylenglykol verbindet. Obgleich von neutraler Reaktion, besitzt es doch stark basischen Charakter, fällt aus Metallsalzlösungen die Metallhydroxyde und vereinigt sich direkt mit Säuren zu Monoestern des Glykols, z. B. zu $HO-C_2H_4-HSO_4$.

Äthylidenoxyd, CH_3-CHO , isomer dem Äthylenoxyd, ist der gewöhnliche Äthylaldehyd, S. 346.

6. Aldehyde und Säuren zweiwertiger Alkohole.

Die zweiwertigen, primären Alkohole geben oxydiert zwei Aldehyde und zwei Säuren (S. 389), je nachdem der Wasserstoffaustritt und Sauerstoffeintritt in nur einer oder in beiden CH_2OH -Gruppen stattfindet, z. B.



Aus der Konstitution dieser Verbindungen ersieht man, daß dieselben zum Teil verschiedene Funktionen zeigen (S. 323). So verleiht dem Glykolaldehyd die Gruppe CH_2OH die Eigenschaften eines Alkohols, die

Gruppe CHO aber zugleich die Eigenschaften eines Aldehyds, so daß man denselben als Aldehydalkohol bezeichnen kann; diese Aldehydalkohole heißen Oxyaldehyde oder Aldole; die Verbindungen mit 2 Aldehydgruppen, wie z. B. Glyoxal, heißen Dialdehyde; Glyoxylsäure ist eine Aldehydsäure, Glykolsäure eine Alkoholsäure, Oxalsäure eine echte zweibasische Säure.

Die sekundären, zweiwertigen Alkohole geben bei der Oxydation gleichfalls gemischte Verbindungen (S. 323) und zwar die primär sekundären Alkohole (S. 390) je nachdem Aldehydalkohole, Ketonalkohole, Ketonaldehyde, Alkoholsäuren, Keton-säuren, z. B.



Die zweiwertigen, disekundären Alkohole geben Ketonalkohole und Diketone, aber keine Säuren (S. 329).

Glyoxal und **Glykolsäure** sowie **Glyoxylsäure** können durch gemäßigte Oxydation von Äthylenglykol mit Salpetersäure erhalten werden und geben bei weiterer Oxydation Oxalsäure.

Glykolaldehyd, $\text{CH}_2\text{OH-CHO}$, nur indirekt und nur in Lösung dargestellt, ist als Aldehydalkohol ein einfacher Zucker-körper (siehe diese) und reduziert daher FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte und verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Aldol, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ oder $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CHO}$, der Aldehydalkohol des sekund. Butylenglykols, wurde schon S. 346 besprochen.

Die zweiwertigen, einbasischen Säuren der Glykole bezeichnet man nach ihrem wichtigsten Gliede als Säuren der Milchsäurereihe oder als Oxyfett-säuren, da sie ein Atom O mehr enthalten als die Fett-säuren, z. B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$, Glykolsäure. Die zweiwertigen, zweibasischen Säuren der Glykole bezeichnet man nach ihrem wichtigsten Gliede als Säuren der Oxalsäurereihe (S. 408).

a. Zweiwertige einbasische Säuren der Glykole.

Oxyfett-säure- oder Milchsäurereihe.

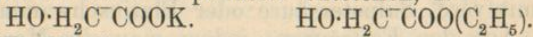
Allgemeine Formel $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n}\text{O}_3$.

Kohlensäure	CH_2O_3 .	Oxybuttersäuren	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$.
Glykolsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$.	Oxyvaleriansäuren	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$.
Milchsäuren	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.	Oxykapronsäuren	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ etc.

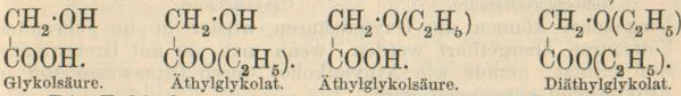
Das niederste Glied, die Kohlensäure oder Oxy-

ameisensäure $\text{HO}^-\text{CO}^-\text{OH}$, zeigt wegen ihrer symmetrischen Struktur keine Verschiedenheit zwischen den beiden OH-Gruppen; sie ist daher zweibasisch und bildet den Übergang zu den wahren zweibasischen Dikarbonsäuren, weshalb ihre noch zu betrachtenden, organischen Verbindungen erst später (S. 397) abgehandelt werden.

Eigenschaften. Sie sind in Wasser leichter, in Äther schwerer löslich als die entsprechenden Fettsäuren; sie sind weniger flüchtig und bei gewöhnlichem Luftdruck meist nicht ohne Zersetzung destillierbar; oxydiert geben sie Säuren der Oxalsäurereihe. Sie verhalten sich entsprechend ihrer Struktur in ihren chemischen Eigenschaften zugleich als Alkohole und als Säuren; der Wasserstoff der Karboxylgruppe kann leicht durch Metalle oder Alkoholradikale ersetzt werden, wobei normale Salze resp. Ester entstehen, z. B.

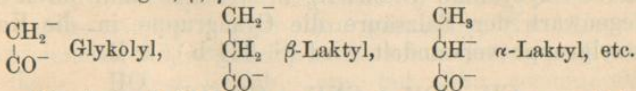


Die $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ -Gruppe verhält sich wie in den Alkoholen, ihr Wasserstoff kann durch Alkalimetalle und durch Alkohol- oder Säureradikale ersetzt werden, z. B.



Die Zahl der möglichen und bekannten Isomeren ist, wie bei den zweiwertigen Alkoholen, auch hier größer wie bei den einwertigen Säuren. Von der Milchsäure sind bereits zwei, von der Oxybuttersäure fünf Strukturisomere möglich. Je nachdem in den Isomeren die OH-Gruppe sich neben der COOH-Gruppe oder entfernter befindet, unterscheidet man α -, β -, γ - etc.-Säuren (S. 315).

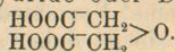
Als Radikale der Oxyfettsäuren bezeichnet man die zweiwertigen Gruppen, welche mit den zwei Hydroxylen verbunden sind, wobei nach dem Orte, wo die Hydroxyle fehlen, gleichfalls die Bezeichnung α , β , γ etc. stattfindet.



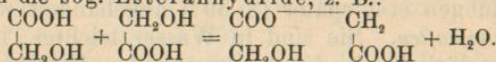
Die Anhydridbildung kann folgendermaßen stattfinden:

a. Durch H_2O -Austritt aus den Karboxylgruppen zweier Säuremoleküle entstehen die wahren Anhydride, z. B. $\text{O} \begin{matrix} \text{OC}^-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{OC}^-\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$.

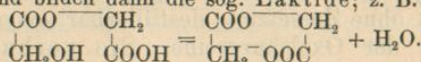
b. Durch H_2O -Austritt aus den Alkoholhydroxylen entstehen die sog. Alkoholanhydride oder Diglykolsäuren, z. B.:



c. Durch Austritt von H_2O aus der Alkohol- und Carboxylgruppe, ähnlich wie sich Ester aus Säuren und Alkoholen bilden, entstehen die sog. Esteranhydride; z. B.:



d. Die Esteranhydride können beim Erhitzen noch ein H_2O abspalten und bilden dann die sog. Laktide; z. B.:

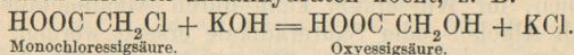


e. Durch Anhydridbildung innerhalb eines Moleküls entstehen sog. Laktone, z. B.: $\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CO} \end{array} \rangle$, Butyrolakton.

(Laktam- und Laktimbildung siehe aromat. Orthoverb.).

Darstellung. a. Durch gemäßigte Oxydation der Glykole mit verd. Salpetersäure oder Platinschwamm.

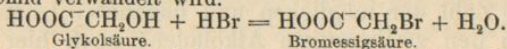
b. Aus den Fettsäuren, indem man die Monochlorfettsäuren mit den Alkalihydraten kocht, z. B.



Monochloressigsäure.

Oxyessigsäure.

Umgekehrt können die Oxyfettsäuren wieder in die gebromten Fettsäuren übergeführt werden, wenn man sie mit Bromwasserstoff erhitzt, gerade wie Äthylalkohol durch Bromwasserstoff in Äthylbromid verwandelt wird.

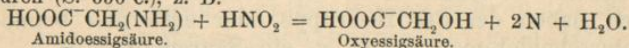


Glykolsäure.

Bromessigsäure.

Erhitzt man hingegen mit Jodwasserstoff, so erhält man Fettsäuren (S. 331 e.): $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{HJ} = \text{HOOC}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$.

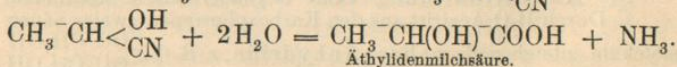
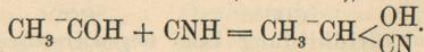
c. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidosäuren (S. 356 c.), z. B.



Amidoessigsäure.

Oxyessigsäure.

d. Durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf die Aldehyde entstehen die, eine Äthylidengruppe enthaltenden, Säuren. Es bilden sich zuerst Oxycyanide (S. 337 i.), in welchen dann durch die Gegenwart der Salzsäure die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wird (S. 331 b.), z. B.



Äthylidenmilchsäure.

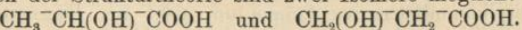
Ebenso entstehen aus den Chlorhydrinen die, eine Äthylen-
gruppe enthaltenden, Säuren (siehe Äthylenmilchsäure).

e. Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Keton-
säuren (S. 352 b.) oder Acetessigester (S. 353 c.) entstehen ebenfalls
die vom Äthyliden sich ableitenden Säuren.

Glykolsäure, Oxyessigsäure, $C_2H_4O_3$, ist ein Be-
standteil des unreifen Traubensaftes, sowie des Saftes
von *Ampelopsis hederacea*, bildet farblose, in Wasser
lösliche Kristalle, und liefert bei der Oxydation Oxalsäure.

Milchsäuren oder Oxypropionsäuren, $C_3H_6O_3$.

Nach der Strukturtheorie sind zwei Isomere möglich:



Äthylidenmilchsäure.

Äthylenmilchsäure.

Athylidenmilchsäuren, α -Oxypropionsäuren,
 $CH_3-CH(OH)-COOH$, sind drei bekannt, deren Existenz nur
durch die stereochemische Theorie (S. 305) erklärlich ist.

1. Gärungsmilchsäure, inaktive Milchsäure.

Vorkommen. Entsteht durch eine besondere Gärung
(S. 360) aus Stärke sowie Zuckerarten, und findet sich daher in
vielen sauer gewordenen, Zucker, Stärke etc., enthal-
tenen Substanzen, so in saurer Milch, im Sauerkraut, in
sauren Gurken, in Gerberlohe, im gegorenen Runkel-
rübensafte, ferner bisweilen im Magen- und Darminhalte,
im Leichenblute und in der grauen Gehirnschubstanz.

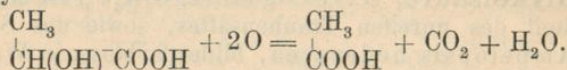
Darstellung. a. Gewöhnlich durch Gärung von Zucker-
arten etc. nach der bei Buttersäure angegebenen Methode
(S. 360); das gebildete milchsaure Calcium wird durch
Zinkchlorid in das gut kristallisierende Zinklaktat ver-
wandelt, dieses durch H_2S zersetzt, die vom Schwefel-
zink abfiltrierte Flüssigkeit auf dem Wasserbade abge-
dampft und bei nur 12 mm Luftdruck wiederholt destilliert.

b. Durch Oxydation des sekundären Propylenglykols,
 $CH_3-CH(OH)-CH_2OH$, sowie durch Einwirkung von Salz-
säure auf Aldehyd und Blausäure (Prozess S. 394 d.).

Eigenschaften. Farb- und geruchlose Kristalle, bei
 18° schmelzend, angenehm sauer schmeckend, in Wasser,
Alkohol, Äther löslich, nur bei sehr vermindertem
Luftdruck unzersetzt flüchtig, äußerst hygroskopisch,
daher beim Aufbewahren zerfließend; *Acid. lacticum
enthält 15 Proz. Wasser und bildet eine dicke Flüssig-

keit. Bei der Oxydation geht sie in Brenztraubensäure über:

$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} + 2\text{O} = \text{CH}_3\text{COCOOH} + \text{H}_2\text{O}$,
bei starker Oxydation aber entsteht Essigsäure, Kohlendioxyd und Wasser:



Äthylidenmilchsäure enthält ein asymmetrisches C-Atom, ist aber optisch inaktiv, da sie aus den optisch rechts- und linksdrehenden Modifikationen besteht (S. 304).

Äthylidenmilchsäures Ammonium geht bei längerem Stehen mit *Penicillium glaucum* in Rechtsmilchsäure (unten) über, indem die Linkmilchsäure durch den Pilz leichter zerstört wird.

Die Salze der Milchsäure heißen Laktate.

Zinklaktat, $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, *Zincum lacticum*, bildet feine Nadeln, in 53 Tln. kaltem Wasser löslich.

Ferrolaktat, $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, **Ferrum lacticum*. Grünlichweiße, kristallinische Krusten, löslich in 33 Tln. Wasser.

Calciumlaktat, $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ist unlöslich in Alkohol.

Strontiumlaktat, $\text{Sr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, ist ein weißes, kristallinisches, leicht lösliches Pulver.

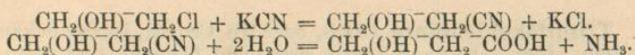
Silberlaktat, *Aktol*, $\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3) + \text{H}_2\text{O}$, ist ein weißes, in Wasser lösliches Pulver.

2. Linksdrehende Milchsäure wird durch Einwirkung eines bestimmten Spaltpilzes auf Zuckerlösungen, analog wie die inaktive Modifikation, erhalten.

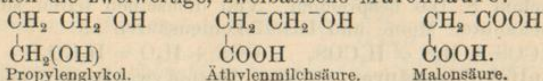
3. Rechtsdrehende Milchsäure, Fleisch- oder Paramilchsäure, findet sich in der Galle und im Muskelsafte als Alkalisalz; bei angestrenzter Arbeit und nach Eintritt der Muskelstarre steigert sich ihre Entwicklung derart, daß der Muskel sauer reagiert; bei vielen pathologischen Vorgängen findet sie sich im Harne und im Blute. Darstellung aus der optisch inaktiven Äthylidenmilchsäure, siehe bei dieser.

Die beiden optisch aktiven Modifikationen stimmen mit der Gärungsmilchsäure in allen ihren Eigenschaften überein, hingegen kristallisieren ihre Zinksalze mit 2 Mol. H_2O , und ihre Calciumsalze lösen sich in Alkohol.

Äthylmilchsäure, β -Oxypropionsäure, Hydrakrylsäure $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$, wird nach den S. 394 angegebenen Methoden erhalten, namentlich durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure auf Äthylenchlorhydrin (S. 395):



Sie ist eine optisch inaktive, sirupdicke Flüssigkeit, welche beim Erhitzen unter Wasserabspaltung *Akrylsäure* bildet: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (daher ihr Name), und giebt bei der Oxydation die zweiwertige, zweibasische *Malonsäure*:



Von der Äthylidenmilchsäure unterscheidet sie sich ferner durch ihr Zinksalz, welches mit 4 Mol. H_2O kristallisiert.

α -*Amidoäthylmilchsäure*, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, Serin, entsteht beim Kochen von Seidenleim mit verd. Schwefelsäure.

Cystin, Dithiodiamidodiäthylidenmilchsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$
 $\text{CH}_3\text{CS}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ findet sich selten in Form von Blasen-

oder $\text{CH}_3\text{CS}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ und Nierensteinen beim Menschen, häufiger beim Hunde; in kleiner Menge im Menschenharn; bildet farblose Kristalle, welche in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich sind, leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen. Ist linksdrehend.

Oxybuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$. Von den fünf Isomeren dieser Säure lernten wir die Entstehung der β -Oxybuttersäure bei den Ketonsäuren S. 352 b. kennen. Diese kommt in einer linksdrehenden Form bei manchen Krankheiten im Harn und Blut vor.

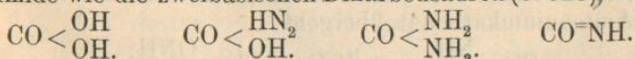
Leuzinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, entsteht durch Einwirkung von salptryger Säure auf Amidokapronsäure (Prozess S. 364).

Lanopalminsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_3$, findet sich an Cholesterin gebunden im Wollfett.

b. Kohlensäure und deren Derivate.

Kohlensäure, Oxyameisensäure, CH_2O_3 oder $\text{HO}\text{CO}\text{OH}$ (S. 392), ist nur in ihren Derivaten bekannt und zeigt wegen ihrer symmetrischen Struktur ein von den anderen Oxyfettsäuren abweichendes Verhalten; sie ist eine schwache, zweibasische Säure und bildet den Übergang zu den wahren, zweibasischen Säuren der Oxalsäurereihe, S. 408. Ihre primären Ester sind unbeständig, ihre sekundären Ester erhält man durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercarbonat, z. B. $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3 + 2\text{AgJ}$. Es sind ätherisch riechende Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser.

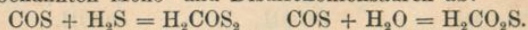
Als zweibasische Säure bildet Kohlensäure dieselben Amide wie die zweibasischen Dikarbonsäuren (S. 323), z. B.



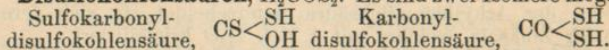
Kohlensäure. Karbaminsäure (S. 389). Karbanid (S. 399). Karbimid (S. 323).

Trisulfokohlensäure, CH_2S_3 oder $\text{HS}^-\text{CS}^-\text{SH}$, ist frei bekannt (S. 160). Ihre primären Ester sind nicht bekannt, ihre sekundären Ester entstehen bei der Behandlung des Kaliumsalzes mit Alkyljodiden: $\text{K}_2\text{CS}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_3 + 2\text{KJ}$.

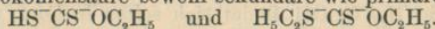
Kohlenoxysulfid, COS , steht zwischen CO_2 und CS_2 und wurde schon S. 160 besprochen. Von denselben leiten sich die frei unbekanntenen Mono- und Disulfokohlensäuren ab:



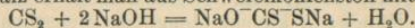
Disulfokohlensäuren, H_2COS_2 . Es sind zwei Isomere möglich:



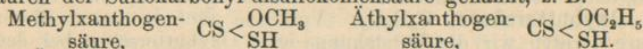
Beide Säuren sind frei nicht bekannt, hingegen von der Karbonyl-disulfokohlensäure sekundäre Ester, von der Sulfokarbonyl-disulfokohlensäure sowohl sekundäre wie primäre Ester, z. B.



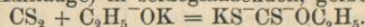
Ihr Natriumsalz erhält man aus Schwefelkohlenstoff mit Natronlauge:



Xanthogensäuren werden die primären Ester oder Äthersäuren der Sulfokarbonyl-disulfokohlensäure genannt, z. B.

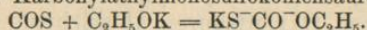


Äthylxanthogensaures Kalium, $\text{KS}^-\text{CS}^-\text{OC}_2\text{H}_5$, scheidet sich beim Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit Kaliumäthylat (alkoholischer Kalilauge) in seideglänzenden, gelben Nadeln ab:

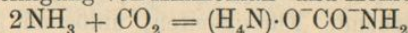


Versetzt man dieses Salz mit verd. Schwefelsäure, so scheidet sich Äthylxanthogensäure als ölige Flüssigkeit ab.

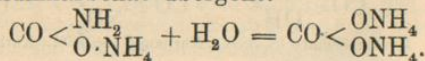
Monosulfokohlensäuren, $\text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$. Wie bei der Disulfokohlensäure sind auch hier zwei Isomere möglich: $\text{HO}^-\text{CS}^-\text{OH}$ und $\text{HO}^-\text{CO}^-\text{SH}$. Die freien Säuren, die primären Salze und Ester sind nicht bekannt, sondern nur die sekundären Salze und Ester. Leitet man COS in Kaliumäthylat, so entsteht das Kaliumsalz der Karbonyläthylmonosulfokohlensäure:



Karbaminsäure, $\text{HO}^-\text{CO}^-\text{NH}_2$, ist frei nicht bekannt; ihr Calciumsalz findet sich im normalen Pferdeharn, sowie im Harn der Menschen und Hunde, wenn dieselben mit der Nahrung reichlich Calciumhydroxyd aufnehmen; karbaminsaures Ammonium bildet sich durch direkte Vereinigung von Ammoniak- und Kohlendioxydgas:



und ist im käuflichen Ammoniumkarbonat (S. 190) enthalten; es bildet eine weißliche Masse, welche mit Wasser in Ammoniumkarbonat übergeht:



Die Karbaminsäureester heißen Urethane.

Äthylurethan, Urethan, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, bildet farblose, leicht lösliche, bei 50° schmelzende Kristalle; seine Gemische mit Chloral finden als Uralium oder Somnialium med. Verwendung; ebenso

Euphorin, Phenylurethan, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$,

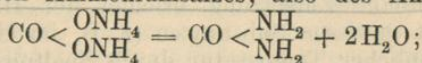
Neurodin, Oxyphenylacetylurethan, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$,

Thermodin, Äthoxyphenylacetylurethan, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

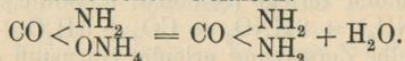
Karbamid, Harnstoff, $\text{CN}_2\text{H}_4\text{O}$ oder $\text{H}_2\text{N}^-\text{CO}^-\text{NH}_2$.

Vorkommen. Als Hauptbestandteil des Harns der Menschen (3—4 Proz.), der Säugetiere, Vögel und nackten Amphibien; geringe Mengen finden sich im Blute, in der Leber, Niere, Lymphe etc., gröfsere in allen Organen der Plagiostomen, sehr grofse bei Urämie in sämtlichen tierischen Geweben und Flüssigkeiten.

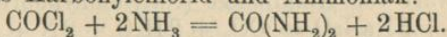
Darstellung. a. Wie alle Amide beim Erhitzen des entsprechenden Ammoniumsalzes, also des Ammoniumkarbonats:



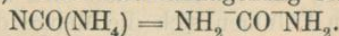
ferner beim Erhitzen des karbaminsauren Ammoniak auf 130° in verschlossenen Gefäfsen:



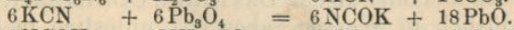
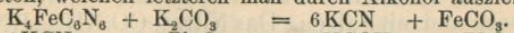
b. Aus Karbonylchlorid und Ammoniak:



c. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung von Ammoniumcyanat, wobei Atomumlagerung stattfindet:



Man schmilzt Ferrocyanalium mit Pottasche zusammen und setzt nach und nach Mennige oder Mangansuperoxyd zu, wobei sich Kaliumcyanat bildet, das man in Wasser löst, dann Ammoniumsulfat zusetzt, wobei Ammoniumcyanat entsteht, und zur Trockne abdampft. Der Rückstand besteht aus Kaliumsulfat und Harnstoff, welchen letzteren man durch Alkohol auszieht.



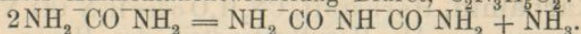
d. Man verdunstet Harn bis zur Sirupdicke und versetzt ihn dann mit Salpetersäure, worauf schwerlösliches Harnstoffnitrat (S. 400) auskristallisiert; dieses versetzt

man mit Baryumkarbonat, wodurch sich Baryumnitrat und freier Harnstoff bildet, und zieht aus dem eingedampften Rückstande den Harnstoff mit Alkohol aus.

e. Ferner entsteht Harnstoff als Spaltungsprodukt des Guanins, Xanthins, Kreatins und der Harnsäure.

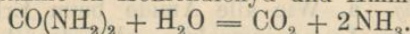
Eigenschaften. Harnstoff bildet lange, neutrale, nadel-förmige, gestreifte Kristalle, salpeterähnlich schmeckend, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

a. Bei 132° schmilzt er, bei höherer Temperatur gibt er unter Ammoniakentwicklung Biuret, $C_2N_3H_5O_2$:



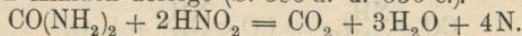
Löst man die Schmelze in Wasser und setzt Natronlauge und einige Tropfen verdünnter Cuprisulfatlösung hinzu, so erhält man eine violette Färbung (Biuretreaktion).

b. Beim Erhitzen mit Wasser über 100°, ferner beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zersetzt er sich unter Wasseraufnahme in Kohlendioxyd und Ammoniak:

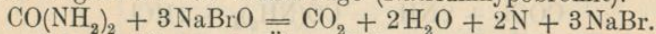


c. Dieselbe Zersetzung erleidet der Harnstoff bei Gegenwart gewisser Substanzen (z. B. im Harn schnell bei gewöhnlicher Temperatur durch Spaltpilze).

d. Durch salpetrige Säure wird Harnstoff analog allen anderen Amidin zerlegt (S. 355 d. u. 356 c.).



e. Dieselbe Zersetzung erleidet Harnstoff durch Brom bei Gegenwart von Alkalilauge (Natriumhypobromit):



Ist Alkalilauge im Überschuss, so wird alles Kohlendioxyd absorbiert, und es entwickelt sich nur der Stickstoff, aus dessen Volumen sich die Menge des zersetzten Harnstoffes berechnen läßt (Methode KNOP-HÜFNER).

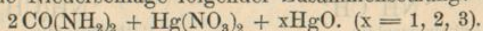
f. Versetzt man Harnstoffkristalle mit 1 Tropfen wässriger Furfuröllösung und 1 Tropfen HCl, so entsteht violette, bald purpurn werdende Färbung.

g. Harnstoff verbindet sich durch direkte Addition mit Säuren, Basen und mit Salzen. Das Nitrat, $CO(NH_2)_2\cdot HNO_3$, ist leicht löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Salpetersäure; das Oxalat $(CO\cdot N_2H_4)_2\cdot C_2H_2O_4 + 2H_2O$, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich. (Qualitativer Nachweis des Harnstoffes in konz. wässrigen Lösungen mit

konz. Salpetersäure oder Oxalsäurelösung. Die Niederschläge zeigen unter dem Mikroskope für beide Salze charakteristische Krystallformen.)

Die wichtigste Verbindung des Harnstoffes ist die mit Quecksilber, da sie zu seiner quantitativen Bestimmung nach LIEBIG dient.

Versetzt man eine wässrige Harnstofflösung mit Merkurinitratlösung, so erhält man je nach der Konzentration weiße, kristallinische Niederschläge folgender Zusammensetzung:



Versetzt man bis 4 Proz. Harnstoff enthaltende Lösungen mit verd. Merkurinitratlösung, so erhält man die Verbindung $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{HgO}$. Versetzt man nun nach jedem neuen Zusatz des Merkurinitrats einen Tropfen der Mischung mit Sodalösung, so wird erst, wenn aller Harnstoff gefällt und das Merkurisalz im geringsten Überschuss vorhanden ist, eine rote Fällung von Merkurioxyd entstehen, da der weiße Quecksilberharnstoffniederschlag seine Farbe nicht durch Soda verändert. Setzt man also eine Merkurinitratlösung von bekanntem Hg-Gehalte zu einer Harnstofflösung, bis ein herausgenommener Tropfen der Mischung mit Soda sich gelbrot färbt, so kann man aus dem verbrauchten Volumen der Lösung die vorhandene Harnstoffmenge berechnen.

Hydrargyrum bichloratum carbamidatum solutum, Quecksilberchloridharnstofflösung, ist eine wässrige Lösung von 1 Tl. Harnstoff und 5 Tln. Merkurichlorid in Wasser.

Sulfokarbamid, Sulfoharnstoff, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Wie cyansaures Ammonium beim Abdampfen in das isomere Karbamid übergeht, so geht das sulfocyansaure Ammonium (S. 382) beim Erwärmen auf 170° in das isomere Sulfokarbamid über.

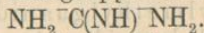
$\text{OCN}(\text{NH}_2) = \text{NH}_2^-\text{CO}^-\text{NH}_2$. $\text{SCN}(\text{NH}_2) = \text{NH}_2^-\text{CS}^-\text{NH}_2$. Farblose Nadeln oder Prismen, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind; es verbindet sich wie Harnstoff direkt mit Säuren und bildet gleichfalls zusammengesetzte Sulfoharnstoffe.

Allylthioharnstoff, Thiosinamin, $\text{NH}_2^-\text{CS}^-\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_5)$, bildet farblose, lauchartig riechende Prismen, aus Senföl bei der Einwirkung von Ammoniak entstehend.

Guanidin, CH_5N_3 oder $\text{NH}_2^-\text{C}(\text{NH})^-\text{NH}_2$, Imidoharnstoff, leitet sich vom Harnstoff ab, indem man dessen =O durch die zweiwertige Imidgruppe =NH ersetzt.

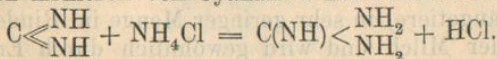


Harnstoff.

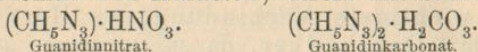


Imidoharnstoff.

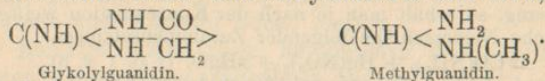
Guanidin entsteht bei der Oxydation des Guanins (S. 405), daher seine Benennung; synthetisch erhält man es durch Erhitzen von Cyanamid mit Ammoniumchlorid:



Es bildet farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Kristalle, ist eine starke, einsäurige Base und verbindet sich, wie Ammoniak und Harnstoff, direkt mit Säuren, z. B.



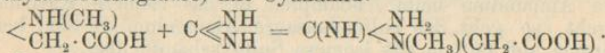
Ähnlich wie beim Harnstoff (S. 403) können auch beim Guanidin Säure- und Alkylderivate eintreten, z. B.



Methylguanidin, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3$ (Struktur oben), gehört zu den Ptomainen, findet sich in den Kulturen der Cholera Bazillen, sowie im faulen Fleische und bildet giftige, zerfließliche Kristalle.

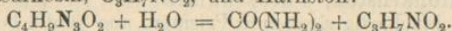
Kreatin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ oder $\text{C}(\text{NH}) < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}) \end{array} >$, Methylguanidinessigsäure, Methylglykocyamin, findet sich hauptsächlich im Muskelsafte der Wirbeltiere, in geringer Menge im Blute, Gehirn, Amniosflüssigkeit und Harn. Zur Darstellung extrahiert man Fleisch mit kaltem Wasser, kocht den Auszug auf, um das Eiweiß zu koagulieren, fällt die Phosphate mit Barytwasser und dampft das nun erhaltene Filtrat zur Kristallisation ab.

Künstlich erhält man es durch Erhitzen von Sarkosin (Methylamidoessigsäure) mit Cyanamid:



Es kristallisiert mit 1 Mol. H_2O in rhombischen, neutralen, farblosen Säulen, löslich in 74 Thn. Wasser und verbindet sich mit Säuren und mit Salzen.

Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es unter Wasseraufnahme in Sarkosin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, und Harnstoff:



Beim Erhitzen mit verd. Säuren geht es unter Wasserabspaltung über in Kreatinin.

Kreatinin, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ oder $\text{C}(\text{NH}) < \begin{array}{l} \text{NH} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \text{CH}_2 \end{array} >$, Glykolylmethylguanidin, Methylglykocyamin.

(Methylguanidin, in welchem zwei Wasserstoffatome der Amidgruppen durch den zweiwertigen Rest der Glykolsäure, das Glykolyl CH_2CO , vertreten sind).

Es findet sich konstant im Harn der Menschen und einiger Säugetiere, in sehr geringer Menge im Rinderblute und in der Milch und wird gewöhnlich durch Erhitzen

von Kreatin mit verd. Mineralsäuren dargestellt; mit Basen geht es, besonders beim Erwärmen, unter H_2O -Aufnahme, wieder in Kreatin über.

Farblose, neutrale Prismen, in 11 Tln. Wasser löslich; verbindet sich mit Säuren und Salzen; die wichtigste Verbindung ist $(C_4H_7N_3O)_2 \cdot ZnCl_2$, welche aus Kreatininlösungen durch Zinkchlorid als schwerlösliches, kristallinisches Pulver gefällt wird (Bestimmung im Harn). Selbst Spuren von Kreatinin lassen sich in Lösungen (z. B. im Harn) nachweisen durch die vorübergehende, rubinrote Färbung, welche durch verd. Natriumnitroprussidlösung und folgenden Zusatz von Alkalilauge auftritt.

Zusammengesetzte Harnstoffe. Im Harnstoff können die Wasserstoffatome der Amidgruppen durch Alkohol- oder Säureradikale ersetzt werden. Man bezeichnet diese Derivate als zusammengesetzte Harnstoffe, die der Säureradikale mit einem Mol. Harnstoff auch als Ureide, mit 2 Mol. Harnstoff als Diureide. Die Mehrzahl der Ureide und Diureide verhält sich wie Säuren, auch wenn keine Karboxylgruppen vorhanden sind; der Säurecharakter wird hier durch die vorhandenen Carbonylgruppen bewirkt, welche die basischen Eigenschaften der Imidgruppe NH derart modifizieren, daß deren Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden kann.

α. Alkylierte Harnstoffe

sind viele bekannt und verhalten sich wie Harnstoff. Z. B.:

Methylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$.

Dimethylharnstoff, $NH(CH_3) \cdot CO \cdot NH(CH_3)$.

β. Ureide.

Allophansäure, Karboxylharnstoff, ist nur in Form von Estern bekannt. $CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH \cdot COOH \end{matrix}$.

Biuret, das Amid der Allophansäure, entsteht aus Harnstoff bei $150-170^\circ$. $CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH \cdot CONH_2 \end{matrix}$.

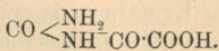
Allantursäure, Glyoxylharnstoff, ($\bar{C}H(OH)CO \cdot$ Glyoxyl), entsteht durch Oxydation von Hydantoin und Allantoin (S. 404); ferner aus Uroxansäure (S. 407). $CO < \begin{matrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CH(OH) \end{matrix}$.

Glykolyharnstoff, Hydantoin ($\bar{C}O \cdot CH_2 \cdot$, Glykoly), entsteht durch HJ aus Allantoin oder Alloxansäure. $CO < \begin{matrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CH_2 \end{matrix} >$.

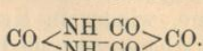
Hydantoinensäure, Glykolarsäure, entsteht aus Hydantoin beim Kochen mit $Ba(OH)_2$. $CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$.

Parabansäure, Oxalylharnstoff, ($\bar{C}O \cdot CO \cdot$, Oxalyl), entsteht durch energische Oxydation von Harnsäure und Alloxan. $CO < \begin{matrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{matrix} >$.

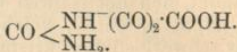
Oxalursäure, entsteht durch Einwirkung von verd. Alkalien auf Parabansäure.



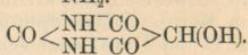
Alloxan, Mesoxalylharnstoff, wird durch gemäßigte Oxydation von Harnsäure erhalten.



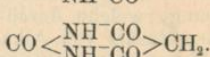
Alloxansäure, Mesoxalursäure, entsteht durch verd. Alkalien aus Alloxan.



Dialursäure, Tatronylharnstoff, entsteht aus Alloxan mit $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

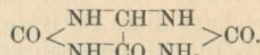


Barbitursäure, Malonylharnstoff, entsteht durch Reduktion der Dialursäure. Synthese siehe bei „Harnsäure“.



γ. Diureide.

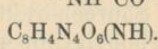
Allantoin, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$, das Diureid der Glyoxylsäure (S. 392).



Alloxantin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_7$, Tatronyl- und Mesoxalylharnstoffgruppen enthaltend.

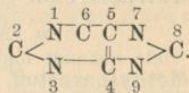
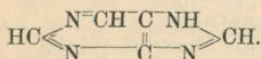


Purpursäure, Imidoalloxantin, frei nicht bekannt.



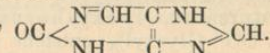
Nachstehende Diureide lassen sich übersichtlicher vom hypothetischen Purin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$, ableiten:

Purinkern.

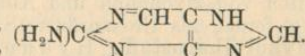


Die Zahlen an dem Purinkern dienen zur Bezeichnung der Isomeren der Gruppe. Hypoxanthin, Adenin, Xanthin und Guanidin werden Nukleinbasen genannt, da sie aus den Eiweißkörpern der Nukleingruppe (siehe diese) abgespalten werden können und daher wahrscheinlich das Material sind, aus dem sich die Harnsäure im Organismus bildet.

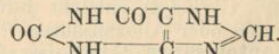
Hypoxanthin, Sarkin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$, 2-Oxypurin.



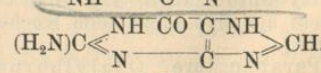
Amidosarkin, Adenin, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4(\text{NH}_2)$, 2-Aminopurin,



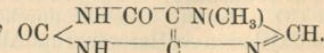
Xanthin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$, 2,6-Dioxypurin.

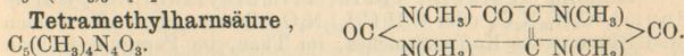
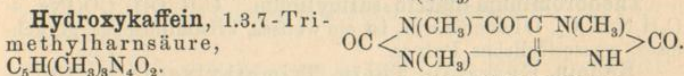
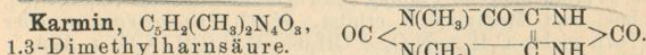
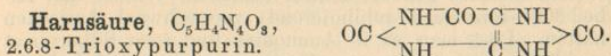
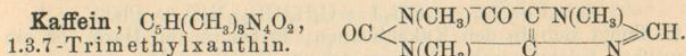
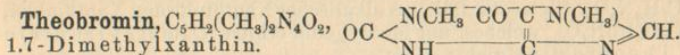
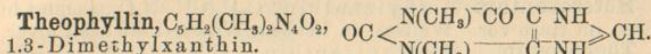
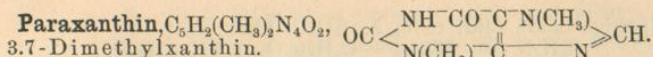


Guanin, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}(\text{NH}_2)$, Aminoxanthin, 2-Amino-6-oxypurin.



Heteroxanthin, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}_4\text{O}_2$, 7-Methylxanthin.

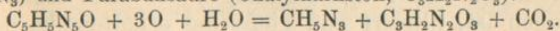




Hypoxanthin, Sarkin, $C_5H_4N_4O$ (Struktur S. 404) und **Xanthin**, $C_5H_4N_4O_2$ (Struktur S. 404) finden sich fast stets zusammen in vielen tierischen Geweben und Flüssigkeiten, so in den Muskeln, der Milz, Leber, Niere, dem Gehirn, Harn, Pankreas, ferner in den Malz- und Lupinenkeimen, dem Tee etc. Sie entstehen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Adenin resp. Guanin und bilden mikrokristallinische, weiße, in Wasser schwer lösliche Pulver, welche sowohl mit Säuren als auch mit Basen Verbindungen eingehen.

Adenin, Aminohypoxanthin, $C_5H_3N_4(NH_2)$, entsteht neben Hypoxanthin, Xanthin und Guanin beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure aus dem Nuklein, dem Hauptbestandteile der Zellkerne. Findet sich auch in der Milz, dem Pankreas, Tee etc., bildet mit $3H_2O$ farblose Nadeln, giebt mit salpetriger Säure Hypoxanthin: $C_5H_5N_5 + HNO_2 = C_5H_4N_4O + H_2O + N_2$.

Guanin, Aminoxanthin, $C_5H_3N_4O(NH_2)$, findet sich in den Schnecken, Cephalopoden, Spinnensexkrementen, im Pankreas, Milz, Leber, Lunge, in den jungen Sprossen verschiedener Pflanzen und reichlich im Guano; bildet ein weißes, amorphes, in Wasser, Alkohol, Äther unlösliches Pulver, das sich sowohl mit Säuren als mit Basen verbindet. Durch Oxydation zerfällt es in Guanidin (CH_5N_3) und Parabansäure (Oxalylharnstoff, $C_5H_2N_2O_3$):



ein gelber oder zwiebelroter Rückstand, der, mit Ammoniak befeuchtet, schön purpurrot wird, durch nachträglichen Zusatz von Ätzalkalien aber schön rot oder blau, (Murexidprobe).

Murexid ist das Ammoniumsalz, $C_8H_4(NH_4)N_5O_8$, der frei unbekanntes Purpursäure (Struktur S. 404).

Allantoin, $C_4H_5N_4O_3$ (Struktur S. 404), findet sich im Harn neugeborener Kinder, der Schwangeren, der Kälber und der Allantoisflüssigkeit der Kühe, sowie in den Trieben der Platane, Rofskastanie, des Ahorns, und bildet glänzende Prismen, welche durch Alkalien in Harnstoff und Allantursäure (S. 404) zerfallen.

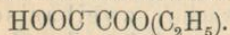
c. Zweiwertige, zweibasische Säuren der Glykole.

Oxalsäurereihe.

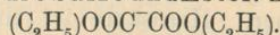
Allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_4$.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$.	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$.
Malonsäure	$C_3H_4O_4$.	Azelainsäure	$C_9H_{16}O_4$.
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$.	Sebazinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$.
Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$.	Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$.
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$.	Rozellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$.
Pimilinsäure	$C_7H_{12}O_4$.		etc.

Eigenschaften. Feste, kristallisierbare, meist nicht ohne Zersetzung flüchtige Körper, welche in Wasser meist löslich sind und sauer reagieren. Da sie zwei Karboxylgruppen enthalten, so sind sie zweibasisch und bilden neutrale und saure Salze und Ester. Z. B.

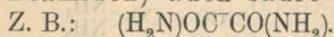


Primärer oder saurer Ester.

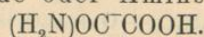


Sekundärer oder neutraler Ester.

Die Amidderivate sind in ihren Eigenschaften und Bildungsweisen den Amidn einbasischer Säuren ganz ähnlich. Entsprechend den zwei Karboxylgruppen existieren aufser den eigentlichen Amidn (den Diamidn) auch saure Amide oder Aminsäuren.



Oxamid.



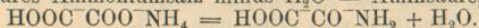
Oxaminsäure.

Durch Ersetzung zweier H-Atome in einem Molekül Ammoniak durch ein zweiwertiges Säureradikal entstehen

Imide, z. B. $C_2H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH$, Bernsteinsäureimid.

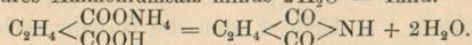
Man kann diese Amidderivate auch aus den sauren und neutralen Ammoniumsalzen durch Entziehung von Wasser darstellen:

a. Saures Ammoniumsalz minus $H_2O =$ Aminsäure, z. B.



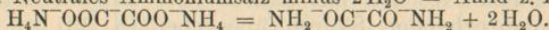
Saures oxalsaures Ammonium. Oxaminsäure.

b. Saures Ammoniumsalz minus $2H_2O =$ Imid.



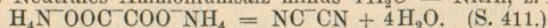
Saures bernsteinsaures Ammonium. Succinimid.

c. Neutrales Ammoniumsalz minus $2H_2O =$ Amid z. B.



Ammoniumoxalat. Oxamid.

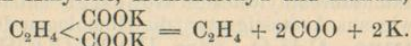
d. Neutrales Ammoniumsalz minus $4H_2O =$ Nitril, z. B.



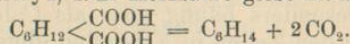
Anhydridbildung kann, wie bei den Oxyfettsäuren, schon in einem Moleküle stattfinden (siehe Bernsteinsäure), wenn sich die Karboxyle an verschiedenen C-Atomen befinden; sind die Karboxyle an ein C-Atom gebunden, so entstehen beim Erhitzen unter CO_2 -Abspaltung Fettsäuren, z. B. $HOOC^{\ominus}CH_2^{\ominus}COOH = \overset{\ominus}{C}H_3^{\ominus}COOH + CO_2$.

Mit Ausnahme der Oxalsäuren lassen sich alle anderen Glieder der Reihe auffassen als Verbindungen der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe mit zwei Karboxylen, und hiermit stimmen die Bildungsweisen und Zersetzungen dieser Säuren vollständig überein.

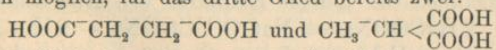
Zersetzt man die Kaliumsalze durch den galvanischen Strom, so erhält man Alkylene, Kohlendioxyd und Kalium, z. B.



Mit den Hydroxyden der Alkalien oder alkalischen Erden erhitzt, zerfallen sie in einen Kohlenwasserstoff der Äthanreihe und in Kohlendioxyd, z. B. Korksäure giebt Hexan:



Die möglichen Isomerien der zweibasischen Säuren entsprechen den Isomerien der Alkylene; die zwei Karboxylgruppen können an zwei verschiedene oder an ein einziges Kohlenstoffatom gebunden sein. Von den beiden ersten Gliedern, der Oxalsäure $HOOC^{\ominus}COOH$, und der Malonsäure $HOOC^{\ominus}CH_2^{\ominus}COOH$, sind keine Isomerien möglich, für das dritte Glied bereits zwei:



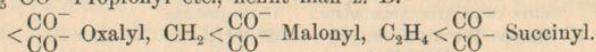
Äthylenbernsteinsäure.

Äthylidenbernsteinsäure.

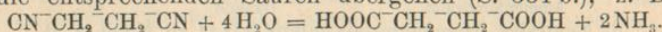
für das vierte Glied $C_3H_6(COOH)_2$ sind vier Isomere möglich etc. Die Isomeren, welche beide Karboxylgruppen an einem C-Atom gebunden enthalten, kann man von der Malonsäure (siehe oben) ableiten und nennt ihre Struktur Malonsäurestruktur.

Als Radikale der Dikarbonsäuren bezeichnet man die mit den zwei Hydroxylen verbundenen, zweiwertigen Säurereste

und zwar analog den einwertigen Säureresten CH_3CO^- Acetyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^-$ Propionyl etc., nennt man z. B.

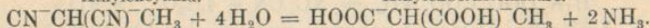


Darstellung. a. Erhitzt man die Halogenverbindungen der Alkylene mit Cyankalium, so erhält man Alkylencyanide, welche beim Kochen mit Säuren oder Alkalihydraten in die entsprechenden Säuren übergehen (S. 331 b.), z. B.



Äthylencyanid.

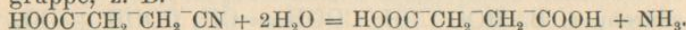
Äthylenbernsteinsäure.



Äthylidencyanid.

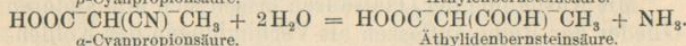
Äthylidenbernsteinsäure.

b. Man führt die Monohalogenfettsäuren in die Cyanfettsäuren über und verwandelt durch Kochen mit Säuren oder Alkalihydroxyden die Cyangruppe in die Carboxylgruppe, z. B.



β -Cyanpropionsäure.

Äthylenbernsteinsäure.



α -Cyanpropionsäure.

Äthylidenbernsteinsäure.

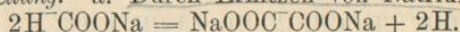
c. Durch Oxydation der Säuren der Fettsäure- und der Ölsäurereihe, sowie der neutralen Fette mit HNO_3 .

d. Durch Oxydation der normalen Glykole und Oxyfettsäuren (schon S. 389 und 391 besprochen).

e. Aus Malonsäureäthylester (Malonester) entstehen, in analoger Weise wie aus Acetessigester, die Homologen der Essigsäure.

Oxalsäure, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ oder $\text{HOOC}^- \text{COOH}$, *Acidum oxalicum*. *Vorkommen.* Gebunden in vielen Pflanzen, als saures Kaliumsalz, namentlich in den Rumex- und Oxalisarten, besonders häufig aber als Calciumsalz, teils gelöst, teils in den Zellen in Kristallen abgeschieden. Im Tierreiche, an Calcium gebunden, häufig sowohl im normalen, wie im pathologischen Harn, sowie als Harnsediment, in den Exkrementen der Raupen und als Blasenstein (sog. Maulbeerstein).

Darstellung. a. Durch Erhitzen von Natriumformiat:



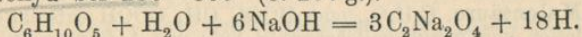
(Beim raschen Erhitzen freier Oxalsäure entsteht umgekehrt Ameisensäure, S. 338)

b. Durch Überleiten von Kohlendioxyd über geschmolzenes Natrium: $2\text{CO}_2 + 2\text{Na} = \text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$.

c. Aus den Fetten, Kohlenhydraten (Zucker, Stärke, Gummi, Holzfaser) und vielen anderen, organischen Sub-

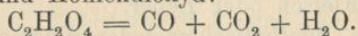
stanzen bei der Oxydation mittels Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Ätzalkalien.

d. Fabrikmäsig früher aus dem Saft der Oxalisarten oder durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure; gegenwärtig durch Schmelzen von Sägespänen (Zellulose, $C_6H_{10}O_5$) mit einem Gemische von Natrium- und Kaliumhydroxyd bei 250—300° (S. 297 g.):



Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und mit Ätzkalk versetzt; das so abgeschiedene, unlösliche Calciumoxalat wird mit Schwefelsäure versetzt, wodurch man unlösliches Calciumsulfat und wässrige Oxalsäurelösung erhält.

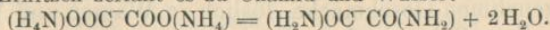
Eigenschaften. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung scheiden sich feine, monokline Kristalle, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, ab; durch Erhitzen auf 100° oder Trocknen über Schwefelsäure erhält man wasserfreie Oxalsäure als weißes Pulver; beim vorsichtigen Erhitzen auf 150° sublimiert die wasserfreie Oxalsäure; beim raschen Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxyd und Ameisensäure (S. 338): $C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2$; mit Ätzalkalien geglüht, zerfällt sie in Karbonat und Wasserstoff: $C_2K_2O_4 + 2KOH = 2K_2CO_3 + 2H$; mit konz. Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd:



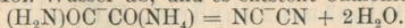
Oxalsaure Salze oder Oxalate sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser nicht oder schwer löslich.

Saures oxalsaures Kalium, Kaliumhydroxalat, Klee-salz, $C_2HKO_4 + H_2O$, Kalium bioxalicum, Oxalium, bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Kristalle.

Ammoniumoxalat, $C_2(NH_4)_2O_4$. Farblose, rhombische Kristalle, leicht in Wasser löslich; findet sich im peruanischen Guano; beim Erhitzen zerfällt es zu Oxamid und Wasser:

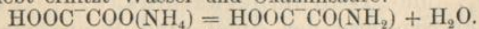


Oxamid, $C_2(NH_2)_2O_2$, ist ein weißes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver; erhitzt man es mit Phosphorpenoxyd, so spalten sich noch 2 Mol. Wasser ab, und es entsteht Oxalonitril (Cyangas):



Umgekehrt geht Cyangas in wässriger Lösung bei Gegenwart von Mineralsäuren wieder in Ammoniumoxalat über (S. 372).

Saures Ammoniumoxalat, $C_2H(NH_4)O_4$, ist in Wasser schwer löslich, giebt erhitzt Wasser und Oxaminsäure:



Oxaminsäure ist ein weißes, schwer lösliches Pulver.

Calciumoxalat, $C_2CaO_4 + H_2O$ (S. 410), erhält man beim Vermischen einer Kalksalzlösung mit einer Lösung von Oxalsäure oder eines oxalsauren Alkalis als weißes, kristallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und Essigsäure; es dient sowohl als Erkennungsmittel der Oxalsäure und Oxalate, als auch der löslichen Calciumverbindungen.

Malonsäure, $C_3H_4O_4$, oder $HOOC-CH_2-COOH$ entsteht durch Oxidation von Äthylmilchsäure (S. 397) und Äpfelsäure (S. 415); findet sich als Calciumsalz in den Runkelrüben; schmilzt bei 132° .

Oxymalonsäure, Tatroensäure, $HOOC-CH(OH)-COOH$ oder $C_3H_4O_5$, entsteht aus Brommalonsäure, sowie aus Glycerin (S. 422).

Dioxymalonsäure, Mesoxalsäure, $HOOC-C(OH)_2-COOH$ oder $C_3H_4O_6$, durch Einwirkung von Barytwasser auf Alloxan oder Dibrommalonsäure zu erhalten, bildet zerfließliche Nadeln.

Normalbernsteinsäure, Äthylendikarbonsäure, $C_4H_6O_4$ oder $HOOC-C_2H_4-COOH$, Acidum succinicum. *Vorkommen.* Im Bernstein (Succinum, fossiles Koniferenharz), im Harz und Terpentinöl einiger Koniferen, in manchen Braunkohlen und in der Lattich-, Wermut- und Mohnpflanze; im Tierreiche in der Thymusdrüse, der Milz, der Schilddrüse, Hydrocele- und Echinokokkenflüssigkeit, zuweilen auch im Blute, Speichel und Harn; in geringer Menge bei der Alkoholgärung, sowie bei der Fäulnis von Fleisch oder Leber.

Darstellung. Synthetisch nach den allgemeinen Methoden (S. 410), sowie durch Reduktion von Äpfel- oder Weinsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (S. 416); im großen durch trockne Destillation von Bernstein, oder indem man äpfelsaures Calcium mit faulendem Käse bei $30-40^\circ$ gären läßt.

Eigenschaften. Farblose Kristalle von schwach saurem, unangenehmen Geschmacke, löslich in Wasser und Weingeist; ihre Salze heißen Succinate; sie schmilzt bei 180° und destilliert bei 235° , wobei sie teilweise in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid, $C_2H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$ zerfällt; ihre Dämpfe reizen zum Husten. Mit Brom erhitzt, giebt die Bernsteinsäure Monobrombernsteinsäure, $C_4H_5BrO_4$, und Dibrombernsteinsäure, $C_4H_4Br_2O_4$, welche zur Synthese der Äpfel- und Weinsäure dienen.

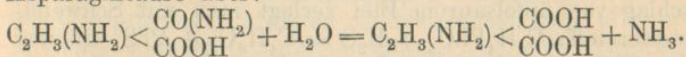
Handwritten: C_2H_4CO
exco Succinyl

Alle diese Verbindungen bilden farblose Nadeln oder Prismen.

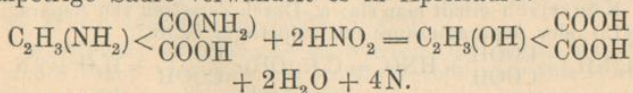
Succinimid-Quecksilber, $C_2H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N^- Hg^+ N < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_2H_4$, Hydrargyrum imidosuccinicum (S. 408), ein weißes, wasserlösliches Kristallpulver, findet mediz. Anwendung.

Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure, $HOOC \cdot C_2H_3(NH_2) \cdot COOH$, findet sich in der Runkelrübenmelasse und ist ein Spaltungsprodukt der Eiweißkörper beim Behandeln derselben mit verd. Schwefelsäure etc.; man erhält sie aus dem Asparagin durch Kochen mit Säuren oder Alkalien (s. unten). Sie bildet kleine, farblose Prismen, in heißem Wasser löslich; die Lösung ist bei gewöhnl. Temperatur rechtsdrehend, bei 75° inaktiv, bei höherer Temperatur wird sie linksdrehend. Salpetrige Säure führt sie in Äpfelsäure über (S. 414).

Asparagin, $HOOC \cdot C_2H_3(NH_2) \cdot CO(NH_2)$, Amidosuccinaminsäure, das Monamid der Amidobernsteinsäure, findet sich in den Kartoffeln, Rüben, Spargeln (*Asparagus offic.*), der Süßholz-, Eibisch-, Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*) und in vielen anderen Pflanzen, namentlich in den Keimen; aus dem ausgepressten Saft dieser Pflanzen kristallisiert es beim Abdampfen und wird durch Umkristallisieren gereinigt. Es bildet mit 1 Mol. H_2O farblose Prismen, in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Äther unlöslich, und vereinigt sich sowohl mit Säuren wie mit Basen zu Salzen; die wässrige Lösung dreht nach links; beim Kochen mit Wasser, schneller mit Säuren oder Alkalien, geht es in Asparaginsäure über:



Salpetrige Säure verwandelt es in Äpfelsäure:



Rechtsdrehendes Asparagin ist aus Wickenkeimen, inaktives Asparagin synthetisch erhalten worden.

Isobernsteinsäure, $CH_3 \cdot CH(COOH)_2$, Äthylidendikarbonsäure, wird aus der α -Brompropionsäure (S. 410 b) erhalten, bildet farblose Kristalle, die leichter in Wasser löslich sind, als die der

gewöhnlichen Bernsteinsäure; sie schmilzt bei 130° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in Kohlendioxyd und Propionsäure.

Brenzweinsäuren, Pyroweinsäuren, $C_5H_8O_4$ oder $COOH \cdot C_3H_5 \cdot COOH$, sind der Strukturtheorie nach vier möglich und bekannt, von denen zu erwähnen sind:

a. Eigentliche Brenzweinsäure oder Methylbernsteinsäure, $CH_3 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht bei der trockenen Destillation der Weinsäure (S. 417), schmilzt bei 112°, ist inaktiv und in die beiden optisch aktiven Modifikationen spaltbar.

b. Normalbrenzweinsäure oder Glutarsäure, $HOOC \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, synthetisch erhalten, schmilzt bei 97°.

Amidonormalbrenzweinsäure, Amidoglutarsäure, Glutaminsäure, $HOOC \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, neben Asparaginsäure in vielen Pflanzen und der Runkelrübenmelasse, entsteht auch aus den Eiweißkörpern (siehe diese) beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure etc. neben anderen Amidosäuren. Bildet rhombische Kristalle, die in wässriger Lösung rechts drehen. Auch die inaktive Modifikation ist bekannt, aus welcher durch den Schimmelpilz die linksdrehende Modifikation erhalten wird.

Glutamin, $HOOC \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO(NH_2)$, Glutaminsäureamid, findet sich in vielen Pflanzen, bildet farblose Nadeln, ist in saurer Lösung rechtsdrehend.

Äpfel-, Wein-, Zitronensäure und deren Derivate.

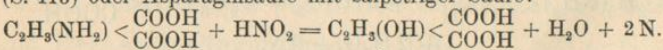
Zu der Bernsteinsäure in sehr naher Beziehung stehen diese drei im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Säuren, welche eigentlich bei den drei- und vierwertigen Verbindungen abzuhandeln sind.

Äpfelsäure, Oxybernsteinsäure, $C_4H_6O_5$ oder $HOOC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, Acidum malicum.

Vorkommen. Im Saft der meisten sauren Früchte.

Darstellung. Aus unreifen Äpfeln, Weintrauben und Vogelbeeren, indem man den Saft derselben eindampft, filtriert und mit Bleiacetat fällt; den erhaltenen Niederschlag von äpfelsaurem Blei zerlegt man mit Schwefelwasserstoff: $C_4H_4PbO_5 + H_2S = C_4H_6O_5 + PbS$, filtriert das PbS ab und dampft bis zur Kristallisation ab.

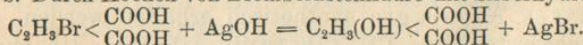
Künstlich erhält man sie: a. Durch Zersetzen von Asparagin (S. 413) oder Asparaginsäure mit salpetriger Säure:



Asparaginsäure.

Äpfelsäure.

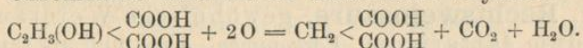
b. Durch Kochen von Brombernsteinsäure mit Silberhydroxyd:



Erhitzt man Äpfelsäure mit Jodwasserstoff (S. 416), so entsteht wieder Bernsteinsäure, ebenso beim Gären von äpfelsaurem Calcium.

c. Durch Erhitzen von Weinsäure mit HJ (S. 416).

Eigenschaften. Äpfelsäure ist dreiwertig und zwei-basisch (S. 321), bildet weiße, nadelförmige, zerfliessliche Kristalle und besitzt einen angenehm sauren Geschmack; von Chromsäure wird sie zu Malonsäure oxydiert:



Natürliche Äpfelsäure lenkt die Polarisationssebene nach links, aus Rechtsweinsäure erhaltene nach rechts ab, aus Brombernsteinsäure erhaltene ist optisch inaktiv, aber in rechts- und linksdrehende zerlegbar (S. 304).

Äpfelsäure Salze oder Malate sind mit Ausnahme des Bleisalzes in Wasser leicht löslich.

Ferro- und Ferrimalat findet sich bis gegen 30 Proz. im *Extractum Ferri pomatum, welches durch Auflösen von Eisenpulver in zerriebenen, sauren Äpfeln und Wasser, Abfiltrieren und Eindampfen des Filtrates erhalten wird. Seine Lösung in Zimt-wasser heisst *Tinctura Ferri pomata.

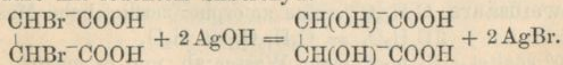
Fumarsäure und Maleinsäure, $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ oder $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Äpfelsäure zerfällt beim Erhitzen in Wasser und diese zwei stereoisomeren, zweibasischen Säuren, welche farblose, in Wasser lösliche Kristalle bilden.

Fumarsäure findet sich frei in vielen Pflanzen, so im Erd-rauchkraut (*Fumaria offic.*), im *Isländischen Moose und einigen Pilzen, namentlich den Champignons. Sie sublimiert bei 200° ohne zu schmelzen, ist in Wasser schwer löslich und nicht giftig.

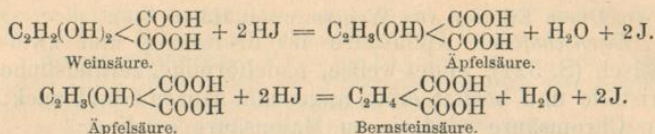
Maleinsäure schmilzt bei 130°, ist in Wasser leicht löslich und giftig. Durch naszierenden Wasserstoff gehen beide Säuren in gewöhnliche Bernsteinsäure über; bei der Elektrolyse ihrer Salze entsteht Acetylen (S. 409).

Weinsäure, Dioxybernsteinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ oder $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, ist vierwertig und zweibasisch. Man kennt vier Weinsäuren gleicher Struktur, welche sich hauptsächlich nur durch verschiedenes optisches Verhalten unterscheiden und alle in-einander übergeführt werden können, nämlich Rechts- und Linksweinsäure, ferner optisch inaktive Trauben- und Mesoweinsäure (siehe S. 409).

Synthetisch erhält man ein Gemenge der optisch inaktiven Trauben- und Mesoweinsäure durch Kochen von Dibrombernsteinsäure mit feuchtem Silberoxyd:

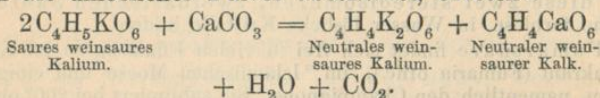


Beim Erhitzen mit HJ giebt umgekehrt die Weinsäure zuerst Äpfelsäure und dann Bernsteinsäure:

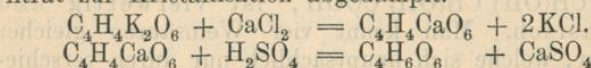


1. **Rechtswinsäure**, gewöhnliche Weinsäure, *Acidum tartaricum. *Vorkommen.* Frei und als saures Kaliumsalz im Pflanzenreiche sehr verbreitet, namentlich im Traubensaft. Durch den bei der Gärung des Traubensaftes entstehenden Alkohol wird das vorhandene saure weinsaure Kaliumsalz gefällt; dieser Absatz des Weines heisst roher Weinstein (Tartarus crudus) und bildet graue oder rote, kristallinische Krusten, welche auch weinsaures Calcium, Hefeteile etc. enthalten.

Darstellung. Roher Weinstein wird zuerst mit Wasser und Kreide gekocht, wobei leicht lösliches, neutrales weinsaures Kalium und neutrales weinsaures Calcium, das sich als unlösliches Pulver abscheidet, entsteht:



Hierauf wird das gelöste, neutrale, weinsaure Kalium durch Chlorcalciumsalz ebenfalls als unlösliches, weinsaures Calcium gefällt, die vereinigten Niederschläge durch Schwefelsäure zersetzt, das sich abscheidende Calciumsulfat abfiltriert und das die freie Weinsäure enthaltende Filtrat zur Kristallisation abgedampft.

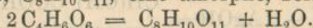


Eigenschaften. Sie ist vierwertig und zweibasisch und bildet grofse, monokline Prismen, leicht in Wasser und Alkohol löslich, die Lösung ist rechtsdrehend.

Bei 167–170° schmilzt sie und bildet nach dem Erkalten eine gummiartige, amorphe Modifikation, die

Metaweinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Beim weiteren Erhitzen spaltet Weinsäure Wasser ab und verwandelt sich in

Diweinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_{11}$, eine amorphe, zerfließliche Masse.



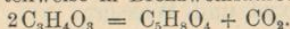
Bei 180° spaltet sich noch mehr Wasser ab, und es entsteht

Tartreensäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{10}$, sogenanntes Weinsäureanhydrid, welche ein weißes Pulver bildet. $2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese drei Verbindungen werden durch Kochen mit Wasser wieder in gewöhnliche Weinsäure zurückverwandelt.

Beim weiteren Erhitzen verbreitet Weinsäure einen Geruch wie verbrannter Zucker, und es bildet sich unter anderem

Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$ (zur Oxalsäurereihe gehörend), und **Brenztraubensäure**, $C_5H_4O_3$ oder $CH_3^-CO^-COOH$, Acetylkohlensäure, eine Ketonsäure (S. 323), ist eine in Wasser lösliche, farblose, essigsäureähnlich riechende Flüssigkeit; mit naszierendem Wasserstoff giebt sie Äthylidenmilchsäure, $C_3H_6O_3$; beim Sieden zerfällt sie teilweise in Brenzweinsäure:



Brausepulver (*Pulvis aërophorus) ist ein Gemenge von Weinsäure, Natriumbikarbonat und Zucker.

*Pulv. aërophorus anglicus besteht aus zwei getrennten Pulvern, eines ist Weinsäure, das andere ist Natriumkarbonat.

*Pulv. aërophorus laxans, Pulv. aëroph. Seidlitzensis, enthält dem Natriumbikarbonat Natriumkaliumtartrat beigemischt.

Beim Zusammenbringen dieser Pulver mit Wasser entsteht weinsaures Natrium und Kohlendioxyd entweicht unter Aufbrausen.

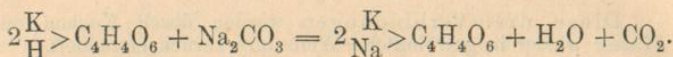
*Saturationes heißen flüssige Arzneimischungen von Säuren mit Karbonaten, welche zur Vermeidung von Kohlendioxydverlust in verschlossener Flasche vorgenommen und abgegeben werden. Hierher gehört *Potio Riveri, eine Mischung von Zitronensäurelösung und Natriumkarbonat.

Rechtsweinsaure Salze oder Tartrate sind: *схит-сook*

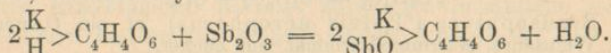
Saures weinsaures Kalium, $C_4H_5KO_6$, *Tartarus depuratus, Cremor Tartari, Kalium bitartaricum s. hydrotartaricum, Gereinigter Weinstein, wird durch Umkristallisieren des rohen Weinsteins (S. 416) erhalten und ist ein weißes, kristallinisches, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Pulver; es fällt beim Vermischen konz. Kaliumsalzlösungen mit überschüssiger Weinsäurelösung aus, weshalb es sowohl zum Erkennen der Weinsäure, als auch der Kaliumverbindungen dient. Das Mus der tropischen Tamarindenfrüchte (*Pulpa Tamarindorum) ist reich an Weinstein, Äpfel-, Wein- und Zitronensäure neben Zucker etc.

Neutrales weinsaures Kalium, $C_4H_4K_2O_6$, *Kalium tartaricum; in Wasser leicht lösliche Kristalle. *схит-сook*

Weinsaures Natrium-Kalium, $C_4H_4NaKO_6$, *Tartarus natronatus, Seignettesalz, Kalium-Natriotartaricum, erhält man durch Sättigen von Weinstein mit Soda in farblosen, leicht in Wasser löslichen Kristallen. *схит-сook*
схит-сook
+ 4H₂O



Weinsaures Antimonykalium, $2\text{C}_4\text{H}_4\text{K}(\text{SbO})\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, Brechweinstein, *Tartarus stibiatus, Tartarus emeticus, Stibium Kalio tartaricum. In dieser Verbindung ist das H-Atom des einen Carboxyls durch die einwertige Gruppe Antimonyl, SbO , vertreten (S. 147); man erhält dieselbe durch Kochen von Weinstein, Antimonoxyd und Wasser:



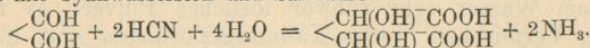
Es bildet weisse, allmählich verwitternde, in Wasser lösliche, brechenregend wirkende Kristalle.

enon-cco
1
cnox-cco **Weinsaures Calcium**, $\text{C}_4\text{H}_4\text{CaO}_6$, erhält man aus neutralen Tartratlösungen mit Chlorcalcium als weisses, kristallinisches, in Wasser unlösliches, in verd. Säuren lösliches Pulver. Kalte Kalilauge löst es auf; beim Kochen der Lösung wird es wieder abgeschieden (charakteristischer Unterschied von anderen durch Chlorcalcium fällbaren Säuren).

Aluminiumacetotartrat, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{OH})_2$, bildet farblose, gummiartige, in Wasser leicht lösliche Massen.

Boraxweinstein, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\text{K}(\text{BO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, *Tartarus boraxatus, wird durch Auflösen von Borax und Weinstein in Wasser und Abdampfen zur Trockne als ein amorphes, weisses, an der Luft feucht werdendes Pulver erhalten.

2. Traubensäure findet sich zuweilen in den Mutterlaugen des rohen Weinstens und bildet sich bei der Oxydation von Mannit, Dulzit und Schleimsäure; synthetisch erhält man sie aus Dibrombernsteinsäure (neben Mesoweinsäure) und beim Kochen von Glyoxal mit Cyanwasserstoff und Salzsäure:



Traubensäure ist optisch inaktiv, ihr Calciumsalz (Calciumrazemat) in Essigsäure unlöslich; sie besteht aus Rechts- und Linksweinsäure, welche gegenseitig ihre optischen Eigenschaften aufheben (S. 308 a.). Um beide Säuren zu trennen, sättigt man die Hälfte einer Traubensäurelösung mit Ammoniak, die andere Hälfte mit Natronlauge, mischt diese Lösungen und läßt kristallisieren; man erhält so zweierlei Kristalle von $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}(\text{NH}_4)\text{O}_6$, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß bei den einen gewisse kleine Flächen auf der rechten, bei den anderen auf der linken Seite auftreten (S. 307); sondert man diese Kristalle, so findet man, daß erstere nach rechts drehen und Rechtsweinsäure enthalten, während die anderen nach links drehen und

3. Linksweinsäure, **Antiweinsäure**, enthalten; diese Säure verhält sich chemisch genau wie die Rechtsweinsäure.

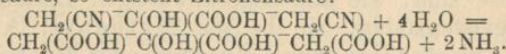
4. **Mesoweinsäure**, inaktive Weinsäure, entsteht neben Traubensäure aus Dibrombernsteinsäure, ferner bei der Oxydation von Erythrit und Sorbin mit Salpetersäure; löst sich nicht in aktiver Weinsäure zerlegen (S. 308 a.), wohl aber in Traubensäure, wenn man sie mit Wasser im geschlossenen Gefäße auf 165° erhitzt.

Zitronensäure, Oxypropantrikarbonsäure, Oxytrikarballylsäure, $C_6H_8O_7$ oder $C_3H_4(OH)(COOH)_3$, *Acidum citricum (Struktur siehe unten), schiefst sich durch ihr Vorkommen, Verhalten beim Erhitzen etc. hier an.

Vorkommen. Frei in den Zitronen, Johannis- und Preiselbeeren und anderen sauren Früchten, in den Runkelrüben, in geringer Menge in der Milch.

Darstellung. Im Großen aus Zitronensaft, welcher mit Ätzkalk neutralisiert und zum Sieden erhitzt wird, worauf sich zitronensaurer Kalk (siehe unten) abscheidet; dieser wird mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat vom Calciumsulfat zur Kristallisation abgedampft. Ferner durch Gärung mittels des Schimmelpilzes *Citromyces* aus Traubenzucker.

Synthetisch aus Dichloraceton, $CH_2Cl^+CO^-CH_2Cl$, indem dieses mit HCN in $CH_2Cl^+C(OH)(CN)^-CH_2Cl$ übergeht (S. 358 d.), welches von HCl in Dichloracetonsäure, $CH_2Cl^+C(OH)(COOH)^-CH_2Cl$, übergeführt wird (S. 331 b.); durch Behandeln mit KCN wird in dieser das Chlor durch CN ersetzt, und erhitzt man dann wieder mit Salzsäure, so entsteht Zitronensäure:



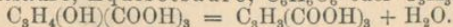
Eigenschaften. Große, farblose Säulen mit 1 Mol. H_2O , leicht löslich in Wasser und Weingeist; sie ist vierwertig und dreibasisch und bildet daher drei Reihen von Salzen und Estern.

Mit HJ erhitzt giebt die Zitronensäure

Trikarballylsäure, Propantrikarbonsäure, $C_6H_8O_6$ oder $C_3H_5(COOH)_3$, in unreifen Runkelrüben vorkommend und durch naszierenden Wasserstoff aus Aconitsäure entstehend.

Zitronensäure schmilzt bei 100°, bei 150° verliert sie ihr Kristallwasser, bei 175° zerfällt sie in Wasser und

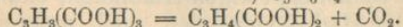
Akonitsäure, Equisetsäure, $C_6H_8O_6$ oder $C_3H_5(COOH)_3$.



Diese dreibasische Säure findet sich in Aconitum Napellus, Equisetum fluviatile, im Zuckerrohr und in der Runkelrübe.

Erhitzt man Zitronensäure, resp. Aconitsäure noch weiter, so bilden sich die beiden isomeren zweibasischen Säuren:

Itakonsäure und **Zitrakonsäure**, $C_2H_6O_4$ oder $C_3H_4(COOH)_2$.



Beide Säuren, mit H_2O auf 200° erhitzt, geben die isomere **Mesakonsäure**, $C_6H_6O_4$. Diese drei Säuren sind stereoisomer, haben also die gleiche Struktur $CH_3-C(COOH)^-CH(COOH)$.

Zitronensaure Salze oder Zitratre sind:

Silberzitat, Itrol, $Ag_3C_6H_5O_7$, ist ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Calciumzitat, $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem unlöslich, weshalb seine kaltgesättigte Lösung beim Kochen alles Calciumzitat abscheidet. (Erkennung der Zitronensäure).

Magnesiumzitat, $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$, bildet, gemischt mit Zitronensäure, Natriumbikarbonat und Zucker die Brausemagnesia, *Magnesium citricum effervescens.

Ferrizitat, $Fe(C_6H_5O_7) + 3H_2O$, *Ferrum citricum oxydatum, wird durch Lösen von Ferrihydrat in Zitronensäure und Abdampfen als amorphe, braune, wasserlösliche Masse erhalten. Ferrum citricum ammoniatum, $2Fe(C_6H_5O_7) + (NH_4)_2C_6H_6O_7 + 2H_2O$, bildet amorphe, braunrote, wasserlösliche Massen.

Ferripyrophosphat mit Ammoniumzitat, Ferrum pyrophosphoricum, Ammonio citrico, $Fe_4(P_2O_7)_3 + 2(NH_4)_3C_6H_5O_7$, bildet amorphe, grüngelbe, wasserlösliche Massen.

Verbindungen dreiwertiger Alkoholradikale.

1. Dreiwertige Alkoholradikale.

Allgemeine Formel C_nH_{2n-1} .

Diese sind, wie alle ungeradwertigen Radikale, frei nicht existenzfähig; sie heißen Methenyl, Äthenyl, Propenyl oder Glyceryl, Butenyl oder Krotonyl etc.

Die dreiwertigen Verbindungen leiten sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen in analoger Weise ab, wie die ein- und zweiwertigen Verbindungen, indem hier drei Wasserstoffatome durch andere Atome oder durch Atomgruppen ersetzt werden; die Beziehungen dieser Verbindungen zu einander sind sehr einfache, z. B.

Propylalkohol	C_3H_8O .	Propionsäure	$C_3H_6O_2$.
Propylenalkohol	$C_3H_8O_2$.	Milchsäure	$C_3H_6O_3$.
Propenylalkohol	$C_3H_8O_3$.	Glycerinsäure	$C_3H_6O_4$.

2. Dreiwertige Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-1}(OH)_3$.

Das Verhalten, welches die Glykole zeigen, tritt bei den drei- und höherwertigen Alkoholen, entsprechend der Zunahme der Hydroxylgruppen, noch mannigfaltiger her-

Flüssigkeit, vom spez. Gew. 1,28; wasserfrei erstarrt Glycerin bei 0° zu einer weissen, kristallinischen Masse, bei 290° destilliert es fast völlig unzersetzt, in Wasser und Alkohol ist es löslich, in Äther und fetten Ölen unlöslich; es löst die Alkalien, alkalischen Erden und viele Metalloxyde, indem es mit ihnen den Alkoholaten ähnliche Verbindungen bildet; durch wasserentziehende Substanzen wird es in Akrolein, C_3H_4O (S. 428) verwandelt, beim Destillieren mit Chlorammonium entstehen giftige Basen, beim Erhitzen mit Phenolen und Schwefelsäure auf 120° Farbstoffe (Glycerine); oxydiert giebt es je nach den Bedingungen nachstehende Aldehyde und Säuren, resp. gemischte Verbindungen.

3. Derivate dreiwertiger Alkohole.

Es kommen nur die Glycerinderivate in Betracht; da Glycerin drei Hydroxylgruppen besitzt, bildet es drei Reihen von Estern (die Glyceride) und gemischten Äthern.

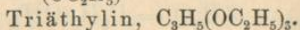
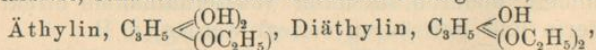
Glycerinaldehyd, $C_3H_6O_3$ oder $COH \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$, ein Aldehydalkohol, entsteht aus Glycerin neben

Dioxyaceton, $CH_2(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH)$, dem isomeren Ketonalkohol, bei vorsichtiger Oxydation. Beide Körper sind nur in wässriger Lösung bekannt und heisst deren Gemenge Glycerose. Sie vereinigen sich leicht zu inaktivem Fruchtzucker $C_6H_{12}O_6$, auch α -Akrose genannt. Glycerinaldehyd ist wie alle folgenden mehrwertigen Aldehyd- und Ketonalkohole ein echter Zuckerkörper (siehe diese) und auch gärungsfähig.

Glycerinsäure, Dioxypropionsäure, $C_3H_6O_4$, oder $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$, entsteht durch Oxydation von Glycerin mit verd. Salpetersäure, bildet einen inaktiven, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Sirup; wird durch Penicillium glaucum in die linksdrehende Modifikation übergeführt; beim Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Brenztraubensäure: $C_3H_6O_4 = H_2O + C_3H_4O_3$.

Tartronsäure, Oxymalonsäure, $HOOC \cdot CH(OH) \cdot COOH$ oder $C_3H_4O_5$, entsteht durch Oxydation von Glycerin mit Kaliumpermanganat und bildet farblose, leichtlösliche Kristalle.

Glycerinäther der Alkoholradikale erhält man durch Einwirkung der Kaliumalkoholate auf die Haloidester des Glycerins als farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeiten, z. B.



Glycerintrinitrat, $C_3H_5(NO_3)_3$, fälschlich Nitroglycerin genannt, erhält man beim Eintropfen von Gly-

$OX_2 - ONO_2$
 $OX - ONO_2$
 $OX_2 - ONO_2$

cerin in ein abgekühltes Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure als ein farb- und geruchloses, giftiges Öl, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, bei -20° kristallisierend. Es findet zuweilen in der Medizin als Glycerinum trinitricum seu Glycerinum Anwendung. Beim plötzlichen Erhitzen auf 200° , sowie durch Schlag oder Stofs explodiert es heftig (NOBELS Sprengöl); mit Kieselgur (S. 163) gemischt, liefert es eine teigförmige Masse, das Dynamit, welches weder durch Stofs allein, noch beim Anzünden explodiert, hingegen, wenn es durch Knallquecksilber entzündet wird, weshalb es als wichtiges Sprengmittel dient.

Statt Kieselgur dienen auch andere Stoffe als Grundlage, so z. B. beim sog. Dualin, Lithofrakteur, BRAINS Sprengpulver. Sprenggelatine ist eine Lösung von Schiefsbaumwolle in Glycerinnitrat und bildet die Substanz des NOBELSchen Schiefspulvers.

1 Kilo Nitroglycerin liefert bei der Explosion 713 Liter Gase, diese bei 0° und 760 mm Druck gemessen. Da hierbei eine Temperaturerhöhung von ungefähr 7000° C. stattfindet, so verhält sich die Kraft des Nitroglycerins zu der des Schiefspulvers wie 1 : 13.

Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5(OH)_2(H_2PO_4)$, findet sich im Harn und ist ein Hauptbestandteil der Lezithine.

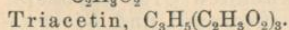
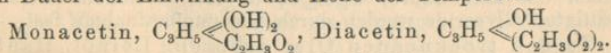
Lezithine finden sich in allen tierischen Flüssigkeiten, besonders in den Nerven, im Gehirn, Eidotter, Sperma, Eiter, Blut, Milch, Hefe, Mais, Erbsen, Weizen etc.; es sind wachsähnliche, in Alkohol und Äther leicht lösliche Massen, zersetzen sich sehr leicht und verbinden sich mit Säuren und Alkalien. Gebunden an Eiweiß finden sie sich als Lezithalbumine im Organismus.

Beim Kochen mit Säuren oder Barytwasser zerfallen die Lezithine in Cholin ($HO-C_2H_4N(CH_3)_3(OH)$, Glycerinphosphorsäure, Palmitin- oder Stearinsäure oder Ölsäure, $C_{15}H_{34}O_2$, und kann daher die Struktur durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Protagon nennt man eine in der Gehirn- und Nervensubstanz vorkommende Verbindung unbekannter Konstitution, welche ein weißes, lockeres Pulver bildet. Dieselbe löst sich leicht zerlegen in Lezithin und in die Cerebroside genannten, wenig gekannten Glukoside Cerebrin, Kerasin und Enkephalin.

Essigsäureester des Glycerins oder Acetine. Beim Erwärmen von konzentrierter Essigsäure mit Glycerin erhält man je nach Dauer der Einwirkung und Höhe der Temperatur:



Die Acetine sind ölige Flüssigkeiten, beim Erhitzen unzersetzt flüchtig. Triacetin findet sich im Öle des Spindelbaumes.

Glyceride der höheren Fettsäuren und der Säuren der Ölsäurereihe. Gemenge derselben bilden fast alle natürlichen Fette des Pflanzen- und Tierreiches; sie können auch durch Erhitzen von Glycerin mit den betreffenden Säuren künstlich erhalten werden.

Tripalmitin, $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$, kristallisiert in glänzenden, bei 63° schmelzenden Blättchen.

Tristearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$, kristallisiert in glänzenden, bei 67° schmelzenden Blättchen.

Triolein, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$, bildet eine bei -6° erstarrende, ölige Flüssigkeit (S. 429).

Animalische und vegetabilische Fette sind vorwiegend Gemenge von Tripalmitin, Tristearin und Triolein und werden nach ihrer Konsistenz als Talgarten (fest), Butter- und Schmalzarten (halbfest) und Öle (flüssig) unterschieden; die Öle enthalten vorwiegend Triolein, die Talgarten vorwiegend Tristearin.

Man gewinnt die Fette durch Auspressen oder Ausziehen mit Äther, Schwefelkohlenstoff etc. Butter wird durch starkes Schlagen der Milch hergestellt, wodurch sich die Fettkügelchen vereinigen. Kunstbutter oder Margarine erhält man, indem man ausgeschmolzenes, tierisches Fett nach dem Erkalten durch Pressen vom Tristearin befreit, und das Gemenge von Triolein und Tripalmitin (sog. Oleomargarin) mit Milch unter Erwärmen stark schüttelt; analog wie beim Butterprozess scheidet sich dann die Kunstbutter aus, welche gelb gefärbt und mit Buttersäureester versetzt wird.

Die Fette sind rein farb-, geruch-, geschmacklos, neutral; in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, sie sind leichter als Wasser, auf Papier bringen sie durchscheinende Flecke hervor, die beim Erwärmen nicht verschwinden (Unterschied von den sogenannten ätherischen Ölen); sie lassen sich, ohne Veränderung zu erleiden, auf 300° erhitzen; bei höherer Temperatur zerfallen sie, und es entstehen verschiedene, meist unangenehm riechende Produkte, worunter besonders Akrolein.

An der Luft erleiden die Fette meist eine Veränderung; einige werden allmählich, selbst wenn sie ganz rein sind, zu einer durchsichtigen, festen Masse, sie trocknen ein. Es sind dies die sogenannten trocknenden Öle, welche vorwiegend aus den Glyceriden der Leinölsäure, $C_{18}H_{32}O_2$ (S. 429), bestehen; diese ungesättigten Glyceride werden durch Sauerstoffaufnahme fest.

Zu den trocknenden Ölen gehören: Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl, Krotonöl und Rizinusöl. (Letzteres enthält statt Leinölsäure die Rizinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$). Die übrigen Fette halten sich rein unverändert; da sie jedoch meist fremde

Beimengungen, namentlich Eiweißkörper enthalten, so erleiden sie allmählich eine Zersetzung, bekommen unangenehmen Geschmack und Geruch, sowie saure Reaktion — d. h. sie werden ranzig. Das Ranzigwerden beruht auf dem durch Einwirkung von Luft-sauerstoff und Licht bewirkten Freiwerden der Fettsäuren, welche dann den Fetten ihren Geruch und Geschmack mitteilen. Durch überhitzten Wasserdampf, starke Basen, sowie das Ferment der Bauchspeicheldrüse werden die Fette in Glycerin und freie Fettsäuren resp. fettsaure Salze zerlegt.

1. *Feste Fette.* Schweinefett, *Adeps suillus oder Axungia Porci, enthält gegen 60 Proz. Triolein.

Hammeltalg, *Sebum ovile, enthält etwa 75 Proz. Tripalmitin und Tristearin und 25 Proz. Olein. Bildet mit 2 Proz. Salicylsäure gemischt den Salicyltalg *Sebum salicylatum.

Kakaobutter, *Oleum Cacao, aus dem Samen von Theobroma Cacao durch Auspressen gewonnen, besteht aus Olein, Palmitin, Stearin und theobromsaurem Glycerin (S. 365).

Muskatbutter, *Oleum Nucistae, aus den Muskatnüssen (*Semen Myristicae), durch Auspressen gewonnen, besteht aus Myristicin, Olein und ätherischem Öle.

Lorbeeröl, *Oleum Lauri, aus den frischen, reifen Lorbeerfrüchten (*Fructus Lauri) gepreßt, besteht aus Laurin, Stearin und ätherischem Öle; ist durch Chlorophyll grün gefärbt.

Kokosnufsöl, Oleum Cocos, das Fett der Samenkerne von Cocos nucifera, besteht aus Laurin, Myristin, Palmitin.

2. *Flüssige Fette.* Baumöl, Olivenöl, Provenzeröl, *Oleum Olivarum, aus den Olivenfrüchten gepreßt. Geringere Sorten bilden das *Oleum Olivarum commune.

Mandelöl, *Oleum Amygdalarum, durch Auspressen aus den bitteren und süßen Mandeln gewonnen.

Mohnöl, *Oleum Papaveris, aus den Mohnsamen gepreßt.

Leinöl, *Oleum Lini, aus den Leinsamen (*Semen Lini).

Rüböl, *Oleum Rapae, aus den Samen der Brassicaarten.

Ricinusöl, *Oleum Ricini, aus den Samen von Ricinus communis, enthält vorwiegend das Glycerid der Rizinusölsäure.

Krotonöl, (*Oleum Crotonis) aus den Samen von Croton Tiglium, enthält auch das giftige Glycerid der wenig bekannten Krotonolsäure (S. 429).

Leberthran, *Oleum Jecoris Aselli, aus den frischen Lebern des Kabliaufisches bei gelindem Erhitzen ausfließend.

Die Fette dienen zur Herstellung von:

1. Seifen. Durch Alkalihydroxyde und andere starke Basen werden die Glyceride in analoger Weise zersetzt, wie die Ester der ein- und zweiwertigen Alkohole, d. h. sie zerfallen in Salze der in den Glyceriden enthaltenen Säuren und in freies Glycerin (S. 421). Die Zersetzung der Ester, namentlich der Fette, durch Ätzalkalien nennt

man Verseifung (S. 351 b.); Seifen sind die fettsauren Salze der Alkalien. Natronseifen oder Kernseifen sind harte, Kali- oder Schmierseifen (*Sapo kalinus venalis) sind weiche Massen.

*Sapo medicatus ist reine Natronseife, *Sapo kalinus ist reine Kaliseife, *Sapo jalapinus ist Sapo medicatus mit Jalapenharz. Seifen sind in Wasser und Alkohol löslich; die alkoholische Lösung von fettsaurem Kalium ist der Seifenspirit **Spiritus saponatus*. Durch viel Wasser werden sie zum Teil in freies Alkali und saures fettsaures Salz zerlegt; hierauf beruht die Wirkung der Seife beim Waschen, indem das freiwerdende Alkali die Unreinigkeiten leicht hinwegnimmt und andererseits die sich abscheidenden sauren, fettsauren Salze Fett aufzunehmen vermögen.

Die übrigen Metallsalze der Fettsäuren sind meist löslich in Alkohol, hingegen in Wasser unlöslich; daher bildet kalksalzreiches Wasser in Seifenlösungen Niederschläge von unlöslichem, fettsaurem Calcium, weshalb sich hartes Wasser zum Waschen nicht eignet. (Härtebestimmung des Wassers S. 78.)

*Linimentum saponato-camphoratum, Opodeldok, ist eine gallertartig erstarrte Mischung von Seifenspirit, Kampfer, Ätzammoniak und äther. Ölen. *Spir. saponato-camphoratum, flüssiger Opodeldok, ist eine Lösung dieser Stoffe in Alkohol, *Linimentum ammoniatum wird durch Mischen von fetten Ölen mit Ätzammoniak erhalten; bei Gegenwart von Kampfer bildet es das *Linim. ammoniato camphoratum.

2. Pflaster. Die Bleisalze der Fettsäuren heißen Bleipflaster (**Emplastrum Lithargyri seu Plumbi*). Dieselben werden direkt durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten (S. 421).

Durch Vermischung des Bleipflasters mit verschiedenen wirksamen Stoffen erhält man zusammengesetzte Pflaster, z. B. Bleiweißpflaster (**Emplastrum Cerussae*), Seifenpflaster (**Empl. saponatum*), Heftpflaster (**Empl. adhaesivum*) etc.; man bezeichnet aber auch zum äußerlichen Gebrauche dienende, zähe Mischungen aus Harzen, Wachs, Öl mit wirksamen Stoffen als Pflaster; diese unterscheiden sich von den Salben nur durch ihre Konsistenz, z. B. Spanischfliegenpflaster (**Empl. Cantharidum*), Quecksilberpflaster (**Emplastrum Hydrargyri*), etc.

3. Emulsionen. Hält Wasser Stoffe, wie Pflanzenschleim, Eiweiß, Gummi etc., aufgelöst, die ihm eine schleimige Beschaffenheit und größere Dichte verleihen, so bleiben Öle, wenn sie mit solchen Flüssigkeiten innig gemischt werden, in Gestalt kleinster Tröpfchen suspendiert, und die Flüssigkeit erhält ein milchiges Aussehen. Solche Mischungen heißen Emulsionen (**Emulsiones*).

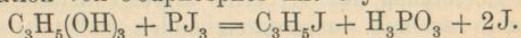
4. Salben (**Unguenta*) nennt man halbweiche Mischungen von Fetten oder Ölen mit Wachs, Harz etc., denen öfter feste Körper in Pulverform oder Lösung beigemischt werden.

*Einwertige Verbindungen dreiwertiger
Alkoholradikale.*

Die dreiwertigen Alkoholradikale können auch einwertig, aber gleichfalls nicht frei, auftreten, und dann ungesättigte Verbindungen bilden, von denen diejenigen die wichtigsten sind, welche dasselbe Radikal C_3H_5 wie die Glycerinverbindungen enthalten; man bezeichnet das einwertige Radikal C_3H_5 oder $CH_2=CH-CH_2$ als Allyl, C_2H_3 oder $CH_2=CH$ als Vinyl etc. Von letzterem ist der Vinylalkohol, C_2H_3-OH , bekannt, welcher sich häufig in unreinem Äthyläther findet.

1. Allylverbindungen.

Allyljodid, C_3H_5J oder $CH_2=CH-CH_2J$, entsteht durch Destillation von Jodphosphor mit Glycerin:



Farblose, senfartig riechende Flüssigkeit, aus der man durch Einwirkung von Silbersalzen die verschiedenen Allylester darstellen kann, aus denen sich dann durch KOH der Allylalkohol leicht abscheiden läßt.

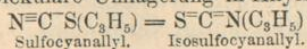
Allylsulfid, $(C_3H_5)_2S$, sowie **Allyldisulfide**, $(C_3H_5)_2S^-(C_3H_7)$ und $(C_3H_5)_2S^-(C_2H_5)$ etc. bilden den Hauptbestandteil des ätherischen Öles der Zwiebeln, des Knoblauchs, Stinkasants etc.

Isosulfocyanallyl, C_3H_5-NCS , Allylsenföl, bildet das ätherische Senföl, *Oleum Sinapis, welches durch Destillation von in Wasser eingeweichem, schwarzen Senfsamen, *Semen Sinapis, erhalten wird, wobei das in diesen enthaltene Glukosid Myronsäure durch Einwirkung des Fermentes Myrosin in Isosulfocyanallyl, Kaliumhydrosulfat und Zucker zerfällt. Künstlich erhält man es beim Erhitzen von Jodallyl mit Sulfocyankalium (siehe unten). Farblose, bei 151° siedende Flüssigkeit, riecht äußerst scharf, erzeugt auf der Haut Blasen.

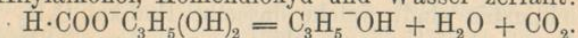
*Spiritus Sinapis ist eine Lösung in 49 Tln. Spiritus.

Sulfocyanallyl, C_3H_5-SCN , entsteht aus Jodallyl mit Sulfocyankalium in der Kälte: $NCSK + C_3H_5J = NCS-C_3H_5 + KJ$.

Lauchartig riechende, bei 161° siedende Flüssigkeit, beim Erwärmen durch molekulare Umlagerung in Allylsenföl übergehend:

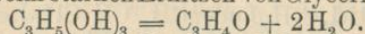


Allylalkohol, C_3H_5OH , stellt man gewöhnlich durch allmähliches Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 260° dar; bei dieser Reaktion zerfällt die Oxalsäure zunächst in Kohlendioxyd und Ameisensäure (S. 410), und letztere verbindet sich mit dem Glycerin bei 190° zu dessen Monoameisensäureester, welcher beim Destillieren in Allylalkohol, Kohlendioxyd und Wasser zerfällt:



Farblose, stechend riechende, bei 97° siedende, Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften der Alkohole besitzt; sie giebt, mit Silberoxyd oxydiert, Allylaldehyd und die entsprechende Akrylsäure.

Allylaldehyd, **Akrolein**, $CH_2=CHCHO$ oder C_3H_4O , bildet sich bei der gemäßigten Oxydation des Allylalkohols und beim starken Erhitzen von Glycerin oder Fetten:

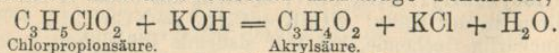


Die Zersetzung des Glycerins findet vollständig statt, wenn man es mit wasserentziehenden Substanzen, wie Phosphorsäureanhydrid oder Kaliumhydrosulfat, erhitzt. Farblose, unangenehm riechende, bei 52° siedende, die Schleimhäute stark reizende Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser und leichter als dieses; der Geruch des angebrannten Fettes, sowie glimmender Talgkerzen rührt vom Akrolein her; beim Aufbewahren verwandelt es sich in polymeres, amorphes, weißes Disakryl oder Metakrolein; oxydiert giebt es Akrylsäure, $C_3H_4O_2$, das erste Glied der nachstehenden Säurereihe.

2. Olsäurereihe.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$.

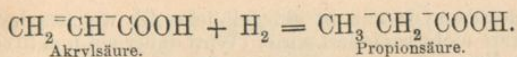
Vom Allylalkohol und seinen noch wenig bekannten Homologen leitet sich eine Reihe von einbasischen, ungesättigten Säuren ab; dieselben werden durch Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole und Aldehyde gewonnen, oder indem man die Monohalogenderivate der Fettsäuren mit alkoholischer Kalilauge behandelt, z. B.



Chlorpropionsäure.

Akrylsäure.

Durch naszierenden Wasserstoff werden sie in die entsprechenden Fettsäuren verwandelt, z. B.



Von diesen Säuren kennt man, von der Krotonsäure an, ausser den Strukturisomeren, stets noch zwei Stereoisomere (S. 310 a.).

Von den Säuren dieser Reihe sind zu erwähnen:

Akrylsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, entsteht beim Erwärmen einer wässrigen Akroleinlösung mit Silberoxyd; es scheidet sich metallisches Silber als Silberspiegel ab (S. 336 a.), und zugleich entsteht akrylsaures Silber, aus welchem die Säure durch H_2S freigemacht wird. Sie ist eine stechend sauer riechende Flüssigkeit, bei 140° siedend.

Krotonsäuren, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, sind drei flüssige und eine feste dargestellt. Zwei davon sind stereoisomer und finden sich im rohen Holzessig, die dritte im äth. Kamillenöle. Diese Säuren wurden irrtümlich für Bestandteile des Krotonöls (S. 525) gehalten.

Angelikasäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, frei neben Valeriansäure in der Angelikawurzel, als Butyl- und Amylester im römischen Kamillenöle.

Tiglinsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, findet sich als Glycerid im Krotonöle und römischen Kamillenöle, ist der Angelikasäure stereoisomer.

Hypogäasäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$, als Glycerid in dem Öle der Erdnuss (S. 465) und im Walratöle, bildet farblose Krystalle.

Rapinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, als Glycerid im Rüböle.

Ölsäure, **Elainsäure**, **Oleinsäure**, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, **Acidum oleïnicum**, findet sich als Glycerid in den meisten Fetten, und bildet so auch den Hauptbestandteil der nichttrocknenden Öle. Sie wird in grosser Menge bei der Stearinkerzenfabrikation gewonnen, indem die hierbei freigemachten Fettsäuren (S. 421 2.), welche eine halbfeste Masse bilden, durch Pressen zwischen erwärmten Platten von der flüssigen Ölsäure befreit werden, während die zurückbleibende feste Palmitin- und Stearinsäure in Kerzenformen gegossen wird. Farblose, Lackmus nicht rötende, ölige Flüssigkeit, bei 4° kristallisierend, die sich beim Stehen an der Luft oxydiert, dann gelb wird und ranzig riecht; durch salpetrige Säure wird sie in die stereoisomere, kristallinische, bei 45° schmelzende

Elaidinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, verwandelt (**Erkennung der nichttrocknenden Öle**; siehe **Leinölsäure**).

Ölsaures Blei, **Bleiöleat**, $\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$, ist in Äther löslich (**Trennung der Ölsäure von Palmitin- und Stearinsäure**).

Ölsaures Quecksilber, **Merkuriöleat**, $\text{Hg}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$, **Hydrargyrum oleïnicum**, ist eine gelbe, salbenähnliche Masse.

Erukasäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$, als Glycerid im fetten Öle der Eruka-, Brassika- und Sinapisarten, bildet farblose Kristalle und geht in

Brassidinsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$, über, wenn man sie mit salpetriger Säure behandelt. Sie ist der Erukasäure stereoisomer.

Der Ölsäure nahestehend sind:

Leinölsäure, **Linolsäure**, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, zur Propiolsäurereihe (S. 433) gehörend, bildet als Glycerid den Hauptbestandteil der

trocknenden Öle und ist ein gelbliches Öl, welches durch salpetrige Säure nicht verändert wird. (Wird daher ein nichttrocknendes Öl beim Vermischen mit salpetriger Säure nicht fest, so ist es mit einem trocknenden Öle vermischt.) HJ verbindet sich mit der Säure unter Jodabscheidung zu $C_{18}H_{35}JO_3$, welche durch naszierenden Wasserstoff in Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, übergeht.

Rizinusölsäure, Oxyölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, eine dicke, ölige Flüssigkeit, findet sich als Glycerid im Rizinusöl und wird durch salpetrige Säure in die feste stereoisomere

Rizinelaidsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, verwandelt.

Das Türkischrotöl der Färber besteht namentlich aus Rizinusölschwefelsäure, $(C_{18}H_{35}O_2)^-HSO_4$; das Na- und K-Salz dieser Säure findet als Polysolve, Solvin, med. Anwendung.

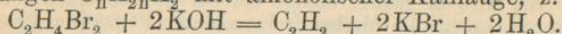
Verbindungen vierwertiger Alkoholradikale.

1. Vierwertige Alkoholradikale.

Allgemeine Formel C_nH_{2n-2} .

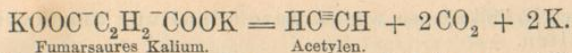
Acetylen	C_2H_2 .	Gas.	Valerylene	C_5H_8 .	Flüssig.
Allylene	C_3H_4 .	Gase.	Hexoylene	C_6H_{10} .	Flüssig.
Krotonylene	C_4H_6 .	Flüssig.			etc.

Diese Radikale sind wie die zweiwertigen frei bekannt, und ist ihre Bildungsweise eine denselben ganz ähnliche. Man erhält sie durch Erhitzen der Alkylenhalogenverbindungen $C_nH_{2n}X_2$ mit alkoholischer Kalilauge, z. B.



Da sie vier H-Atome weniger als die gesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten, so vereinigen sie sich direkt mit den Halogenen oder mit naszierendem Wasserstoff zu gesättigten Verbindungen. Man nennt sie auch Äthin, Propine, Butine, Pentine etc.

Acetylen, Äthin, C_2H_2 oder $CH \equiv CH$. *Bildung und Darstellung.* Es ist der einzige Kohlenwasserstoff, welcher durch direkte Vereinigung seiner Elemente dargestellt werden kann, indem man den elektrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen in einem Gefäße, durch welches Wasserstoff strömt, erzeugt. Es entsteht ferner bei der unvollständigen Verbrennung (Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren) vieler Kohlenstoffverbindungen (wie Alkohol, Äther, Methan, Äthylen) und findet sich daher auch im Leuchtgas; ferner kann man es durch Elektrolyse der fumar- und maleinsäuren Alkalien erhalten (vergl. S. 409 und 415):



Man stellt es aus Bromo- oder Jodoform und Silberpulver her: $2\text{CHJ}_3 + 6\text{Ag} = 6\text{AgJ} + \text{C}_2\text{H}_2$ oder indem man die Flamme eines Bunsenbrenners zurückschlagen läßt und die entweichenden Gase durch Silberlösung leitet (siehe unten Metallderivate); im großen aus Calciumkarbid, CaC_2 (S. 197), durch Zersetzung mit Wasser: $\text{CaC}_2 + 2\text{HOH} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$.

Eigenschaften. Durchdringend riechendes, farbloses, giftiges Gas, mit stark leuchtender und rufsender Flamme verbrennend, bei $+1^\circ$ unter 26 Atmosphären Druck flüssig werdend, bei Gegenwart von Knallquecksilber entzündet unter Explosion in seine Elemente zerfallend. Läßt man Acetylen durch schwach rotglühende Röhren streichen, so erhält man Benzol, C_6H_6 , die wichtigste Verbindung der aromatischen Gruppe (siehe diese), von der alle anderen aromatischen Verbindungen sich ableiten lassen: $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$.

Metallderivate des Acetylen. Beim Einleiten von Acetylen in eine ammoniakalische Lösung von Cuprochlorid erhält man einen roten, sehr explosiven Niederschlag von Cuproacetylen, $\text{C}_2\text{Cu}_2 + \text{H}_2\text{O}$; in einer ammoniakalischen Silbernitratlösung entsteht ein weißer, ebenfalls sehr explosiver Niederschlag von Acetylsilber, $\text{C}_2\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Säuren entwickeln aus diesen Verbindungen reines Acetylen: $\text{C}_2\text{Cu}_2 + 2\text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CuCl}$.

Erhitzt man Natrium in Acetylen, so wird Wasserstoff entwickelt, und es entstehen die Verbindungen C_2HNa und C_2Na_2 , schwarze Pulver, welche sich mit Wasser heftig zu Acetylen und NaOH umsetzen: $\text{C}_2\text{HNa} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{NaOH}$. Siehe ferner Carbide, S. 153.

2. Vierwertige Alkohole.

Allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}(\text{OH})_4$.

Erythrit, Phycit, $\text{HOH}_2\text{C} \text{---} \text{CH}(\text{OH}) \text{---} \text{CH}(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_4$, der einzige, in der Natur vorkommende, vierwertige Alkohol, findet sich als Ester (Erythrin) einer aromatischen Säure in mehreren Algen und Flechten und wird daraus durch Natronlauge, analog wie Glycerin aus den Fetten, abgetrennt. Große, optisch inaktive, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Kristalle, gleich allen mehrwertigen Alkoholen von süßem Geschmack; beim Erwärmen mit HJ wird er zu sekundärem Butyljodid reduziert: $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_4 + 7\text{HJ} = \text{C}_4\text{H}_8\text{J} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$ (S. 334 k), bei der Oxydation giebt er, wie alle mehrwertigen Alkohole, gemischte Verbindungen (S. 323). Die beiden optisch

aktiven Modifikationen werden durch Spaltung der inaktiven erhalten.

3. Derivate vierwertiger Alkohole.

Erythritnitrat, $C_4H_6(NO_3)_4$, fälschlich Nitroerythrit genannt, durch Auflösen von Erythrit in rauchender Salpetersäure entstehend, bildet farblose Kristalle, explodiert wie Glycerinnitrat.

Erythrose, $C_4H_8O_4$ oder $HOH_2C(HO)HC(HO)CHO$, bei vorsichtiger Oxydation des Erythrits entstehend, nur in Lösung bekannt, ist ein wahrer Zuckerkörper (S. 436), aber nicht gärungsfähig.

Erythritsäure, $HOH_2C(HO)HC(HO)COOH$ oder $C_4H_6O_5$, Trioxybuttersäure, entsteht durch gemäßigte Oxydation des Erythrits und bildet farblose, zerfließliche Kristalle.

Mesoweinsäure, $HOOC(HO)HC(HO)COOH$ oder $C_4H_6O_6$ (S. 419), ist das nächste Produkt der Oxydation des Erythrits.

Verbindungen fünfwertiger Alkoholradikale.

1. Fünfwertige Alkoholradikale.

Allgemeine Formel C_nH_{2n-3} .

Sie sind, wie alle ungeradwertigen Radikale, frei unbekannt.

2. Fünfwertige Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-3}(OH)_5$.

Dieselben werden aus ihren Aldehyden durch naszierenden Wasserstoff (Natriumamalgam) erhalten und sind meistens in zahlreichen aktiven und inaktiven Modifikationen (S. 310) bekannt.

Arabit, $C_5H_{12}O_5$ oder $CH_2OH(CHOH)_3CH_2OH$, ist inaktiv.

Adonit, $C_5H_{12}O_5$, stereoisomer dem Arabit, findet sich in *Adonis vernalis*, ist inaktiv, entsteht aus Ribose.

Xylit, $C_5H_{12}O_5$, stereoisomer dem Arabit; ist inaktiv.

Rhamnit, $C_6H_{14}O_5$ oder $C_5H_8(OH)_5(CH_3)$, ist rechtsdrehend.

3. Derivate fünfwertiger Alkohole.

Die von den fünfwertigen Alkoholen $C_5H_{12}O_5$ zunächst sich ableitenden Aldehydalkohole $CHO(CHOH)_3CH_2OH$ oder $C_5H_{10}O_5$ heißen Pentosen und sind wie Glycerose, $C_3H_6O_3$ und Erythrose, $C_4H_8O_4$, wahre Zuckerkörper (siehe diese); sie reduzieren FEHLING'sche Lösung, verbinden sich mit Phenylhydrazin, sind aber nicht gärungsfähig; beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren geben sie alle Furole: $C_5H_{10}O_5 = 3HOH + C_5H_4O_2$, was zu ihrer quantitativen Bestimmung dienen kann. Sie sind wie ihre Alkohole in zahlreichen, stereoisomeren Modifikationen bekannt und finden sich zuweilen im Menschenharn; in den Pflanzen finden sie sich als sog. Pentosane, $C_5H_8O_4$, welche beim Erwärmen mit verd. Säuren in Pentosen übergehen.

Arabinose, Gummizucker, $C_5H_{10}O_5$, entsteht beim Kochen von Kirschgummi, arabischen Gummi oder Zuckerrüben mit verd. Säuren aus dem Pentosan. Araban ist rechtsdrehend.

Xylose, Holzzucker, $C_5H_{10}O_5$, entsteht beim Kochen der

meisten Hölzer, Blätter, Rinden etc. mit verd. Säuren aus dem Pentosan Xylan (Holzgummi). Ist rechtsdrehend.

Ribose, $C_5H_{10}O_5$, synthetisch erhalten, ist optisch inaktiv.

Lyxose, $C_5H_{10}O_5$, synth. erhalten, ist linksdrehend.

Rhamnose, Isodulcit, Methylpentose, $C_5H_9(CH_3)O_5$, spaltet sich aus einigen Glukosiden ab; ist rechtsdrehend.

Arabonsäure, **Xylonsäure**, **Ribonsäure** und **Lyxonsäure**, $C_5H_{10}O_6$ oder $HOOC(CH_2OH)_3CH_2OH$, sind die, den vorstehenden Aldehyden entsprechenden, stereoisomeren Säuren.

Trioxyglutarsäuren, $C_5H_8O_7$ oder $HOOC(CH_2OH)_3COOH$, entstehen durch weitere Oxydation der vorstehenden Aldehyde.

Saccharinsäuren, $C_6H_{12}O_6$ oder $C_5H_7(OH)_4(COOH)$, entstehen aus Glukose und Fruktose (S. 434), sind sehr unbeständig und gehen leicht in ihre Laktonanhydride, die Saccharine, $C_6H_{10}O_5$ (nicht zu verwechseln mit dem Saccharin), über.

Einwertige Verbindungen fünfwertiger Alkoholradikale.

Wie sich von den dreiwertigen Radikalen Vinyl, C_2H_3 , Allyl, C_3H_5 , und deren Homologen ungesättigte einwertige Alkohole ableiten (S. 427), so auch von dem fünfwertigen Radikale Propargyl, C_3H_3 , und dessen Homologen. Zu erwähnen ist

Propargylalkohol, C_3H_3OH oder $HC\equiv CCH_2OH$, der einzige bekannte Alkohol der Reihe, sowie die

Propiolsäure, Propargylsäure, $C_3H_3O_2$ oder $HC\equiv CCOOH$, das niederste Glied der Propiolsäurereihe, $C_nH_{2n-4}O_3$, welche aus den Natriumverbindungen der Acetylene durch Addition von CO_2 entstehen können. Hierher gehört auch die Leinölsäure, S. 429.

Verbindungen sechswertiger Alkoholradikale.

1. Sechswertige Alkoholradikale,

Allgemeine Formel C_nH_{2n-4} ,

sind, wie die zwei- und vierwertigen Radikale, frei bekannt.

Valylen, C_5H_8 , aus $C_5H_8Br_2$ mit alkoholischer Kalilauge (S. 385 b.), sowie durch Destillation von Kannelkohle entstehend, ist eine lauchartig riechende, bei 50° siedende Flüssigkeit.

2. Sechswertige Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-4}(OH)_6$.

Mannit, $C_6H_{14}O_6$ oder $CH_2OH(CH_2OH)_4CH_2OH$, ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, namentlich in der Lärche und Mannaesche (deren eingetrockneter Saft die *Manna ist), ferner im Sellerie, Zuckerrohr, in der Schwarzwurzel, Queckenwurzel, den Oliven etc., sowie im normalen Hundeharn. Man gewinnt ihn, indem man Manna mit Alkohol auskocht und die Lösung zur Kristallisation abdampft; er entsteht auch bei der schleimigen Gärung

Arnold, Repetitorium. 8. Aufl.

(S. 300) der Zuckerarten, sowie durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffs auf die Aldehydalkohole Mannose und Glykose. Weisse, sehr süß schmeckende, rechtsdrehende, in Wasser und Weingeist lösliche Nadeln, welche bei der Oxydation Mannose, $C_6H_{12}O_6$, dann Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$, und schliesslich Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, geben. Auch linksdrehender Mannit ist bekannt, der sich mit dem rechtsdrehenden zu inaktivem verbindet.

Mannitnitrat, $C_6H_8(NO_3)_6$, wird wie Glycerinnitrat erhalten und bildet farblose, sehr leicht explodierende Nadeln.

Dulzit, Melampyrit, $C_6H_{14}O_6$, stereoisomer dem Mannit, findet sich in der Madagaskarmanna, in verschiedenen Melampyrum-, Scrophularia-, Evonymus-, Rhinantusarten, und bildet farblose, inaktive, nicht in aktive Modifikationen spaltbare Prismen, in Wasser schwerer löslich als Mannit, in Alkohol fast unlöslich. Künstlich wird er durch Einwirkung von Natriumamalgam auf seinen Aldehydalkohol Galaktose, $C_6H_{12}O_6$, sowie auf Milchzucker erhalten. Oxydiert giebt er Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, dann Traubensäure, $C_4H_6O_6$. Er ist der einzige mehrwertige Alkohol, welcher alkalische Kupferoxydlösung reduziert.

Sorbit, $C_6H_{14}O_6$, stereoisomer dem Mannit, findet sich in den Vogelbeeren und vielen Rosaceenfrüchten, entsteht durch naszierenden H aus Fruktose und Glukose; er bildet mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O kleine, rechtsdrehende Kristalle. Oxydiert giebt er Glukose, $C_6H_{12}O_6$, dann Glukonsäure, $C_6H_{12}O_7$, dann Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Auch linksdrehender Sorbit ist bekannt, welcher mit der rechtsdrehenden Modifikation inaktiven Sorbit bilden kann.

3. Derivate sechswertiger Alkohole.

Die von den sechswertigen Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ sich ableitenden Aldehyd- und Ketonalkohole, $C_6H_{12}O_6$, und deren anhydridartige Kondensationsprodukte sind die wichtigsten Verbindungen der Gruppe der Kohlenhydrate (S. 435).

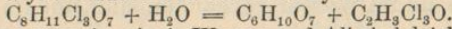
Mannose, **Glukose**, **Galaktose**, $HOH_2C^-(CHOH)_4^-CHO$ oder $C_6H_{12}O_6$, sind die stereoisomeren Aldehydalkohole der vorerwähnten sechswertigen Alkohole (siehe Kohlenhydrate).

Fruktose und **Sorbinose**, $CH_2OH^-(CHOH)_3^-CO^-CH_2OH$ oder $C_6H_{12}O_6$, sind die stereoisomeren Ketonalkohole der vorerwähnten sechswertigen Alkohole (siehe Kohlenhydrate).

Mannonsäure, **Glukonsäure**, **Galaktonsäure**, $C_6H_{12}O_7$ oder $HOH_2C^-(CHOH)_4^-COOH$. Diese drei stereoisomeren Säuren entstehen durch Oxydation von Mannose, Glukose, Galaktose mit Chlor- oder Bromwasser. Ihre Laktone (S. 394e.) geben bei der Reduktion wieder die entsprechenden, eben erwähnten Kohlenhydrate.

Glykuronsäure, $C_6H_{10}O_7$ oder $OHC^-(CHOH)_4^-COOH$, steht theoretisch zwischen der Mannon- und Zuckersäure, und ist durch Reduktion von Rechtszuckersäure erhalten worden. Sie findet sich im Harn vor nach dem Genusse verschiedener Substanzen, wie Kampfer, Chloral, Naphthalin, Terpentinöl, in Verbindung mit

diesen Körpern. Die nach dem Genusse von Chloral im Harn auftretende Urochloralsäure spaltet sich z. B. beim Behandeln mit Säuren in Glykuronsäure und Trichloräthylalkohol:



Glykuronsäure ist ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher, rechtsdrehender Sirup, während die gepaarten Glykuronsäuren linksdrehend sind; sie findet sich auch in der Malerfarbe Jaune indien, in der Form von euxantinsaurem Magnesium. Euxanthinsäure, $C_{19}H_{18}O_{11}$, zerfällt mit Säuren in Euxanthon, $C_{13}H_2O_4$, und Glykuronsäure, $C_6H_{10}O_7$.

Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$ oder $HOOC(CHOH)_4COOH$, entsteht bei der Oxydation von Mannit, Rohrzucker, Glukose und Stärke durch Salpetersäure und bildet eine zerfließliche, gummiartige Masse.

Je nach dem Material erhält man Rechts- oder Links-Zuckersäure, welche sich zur inaktiven Modifikation vereinigen lassen.

Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, stereoisomer der Zuckersäure, entsteht durch Oxydation von Dulzit, Galaktose, Pflanzenschleim und gewissen Gummiarten mit Salpetersäure; sie ist ein weißes, kristallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver; bei der weiteren Oxydation giebt sie Traubensäure, $C_4H_6O_6$; sie ist optisch inaktiv und nicht in aktive Modifikationen spaltbar.

Verbindungen sieben- und höherwertiger Alkoholradikale.

1. Alkoholradikale

sind einige bekannt, z. B. Diacetylen, C_4H_2 , ferner Dipropargyl und Dimethylacetylen, beide C_6H_6 und dem Benzol isomer.

2. Alkohole und deren Derivate.

Perseit, $C_7H_{16}O_7$ oder $C_7H_9(OH)_7$, in den Früchten von Laurus Persea enthalten, bildet farblose, bei 188° schmelzende Kristalle.

Volemit, $C_7H_{16}O_7$, im Hutpilze Lactarius volemus enthalten, bildet farblose, bei 150° schmelzende, rechtsdrehende Nadeln.

Volemose, $C_7H_{14}O_7$, ist der Aldehyd des Volemits.

Glukoheptit, $C_7H_{16}O_7$ oder $C_7H_9(OH)_7$, **Glukooktit**, $C_8H_{18}O_8$ oder $C_8H_{10}(OH)_8$, **Glukononit**, $C_9H_{20}O_9$ oder $C_9H_{11}(OH)_9$. Diese Alkohole sind farblose Kristalle und entstehen durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffs auf ihre Aldehydalkohole

Glukoheptose, $C_7H_{14}O_7$, **Glukooktose**, $C_8H_{16}O_8$, **Glukononose**, $C_9H_{18}O_9$. Diese werden aus den Glukosen, $C_6H_{12}O_6$, erhalten (S. 439 3.) und liefern bei der Oxydation

Glukoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$, **Glukooktonsäure**, $C_8H_{16}O_9$, **Glukonononsäure**, $C_9H_{18}O_{10}$, deren Darstellung aus den Glukosen, $C_6H_{12}O_6$, durch Blausäureaddition, S. 439 3., besprochen wird.

Kohlenhydrate.

Kohlenhydrate nannte man ursprünglich drei Gruppen in der Natur verbreiteter, einander nahe verwandter, Ver-

bindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend, letztere im gleichen Verhältnisse enthalten, wie sie im Wasser vorhanden sind, und im Moleküle sechs oder ein Multiplum von sechs Kohlenstoffatomen besitzen. Die drei Gruppen sind nach ihren Hauptrepräsentanten benannt als die Traubenzuckergruppe, mit den Verbindungen $C_6H_{12}O_6$; die Rohrzuckergruppe, mit den Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11}$; die Melitosegruppe, mit den Verbindungen $C_{18}H_{32}O_{16}$; die Zellulosegruppe, mit den Verbindungen $C_6H_{10}O_5$. Die Verbindungen der Traubenzuckergruppe sind Aldehydalkohole (sog. Aldosen) oder Ketonalkohole (sog. Ketosen) der sechswertigen Alkohole, die Verbindungen der Rohrzucker-, Raffinose- und Zellulosegruppe sind Anhydride oder anhydridartige Kondensationsprodukte der Aldosen und Ketosen.

Der Begriff der Kohlenhydrate hat sich jetzt bedeutend erweitert, indem nicht nur viele Isomere des Traubenzuckers, sondern auch kohlenstoffärmere und kohlenstoffreichere Ketosen und Aldosen künstlich gewonnen wurden, welche in ihrem chemischen Verhalten dem Traubenzucker sehr nahe stehen, so daß man jetzt als Kohlenhydrate alle Ketosen und Aldosen mehrwertiger Alkohole, sowie deren Anhydride und anhydridartige Kondensationsprodukte bezeichnet.

Man kann daher diese Verbindungen stets im Anschlusse an die entsprechenden mehrwertigen Alkohole betrachten, was im Vorhergehenden für die Kohlenhydrate mit Ausnahme derjenigen der Traubenzucker-, Rohrzucker- und Zellulosegruppe bereits geschehen ist. Nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen C-Atome heißen die Kohlenhydrate jetzt auch Biosen (C_2H_4O), Triosen (Glycerose, $C_3H_6O_3$, S. 422), Tetrosen (Erythrose, $C_4H_8O_4$, S. 432), Pentosen ($C_5H_{10}O_5$), Hexosen ($C_6H_{12}O_6$), Hep-tosen ($C_7H_{14}O_7$), Oktosen ($C_8H_{16}O_8$), Nonosen ($C_9H_{18}O_9$).

Vorkommen. Bis jetzt wurden nur Pentosen und Hexosen und die von letzteren sich ableitenden Körper der Rohrzucker- und Zellulosegruppe in der Natur vorgefunden; sie sind namentlich im Pflanzenreiche sehr verbreitet und einige bilden wichtige Bestandteile aller

Aldehyd-
Verhäll

Pflanzen; im Tierreiche finden sich verschiedene, teils unter normalen, teils unter pathologischen Verhältnissen.

Eigenschaften. Feste, farblose Körper; die natürlich vorkommenden, in Wasser löslichen sind optisch aktiv, alle aus optisch inaktiven Verbindungen hergestellten Kohlenhydrate sind optisch inaktiv, können aber in optisch aktive Modifikationen zerlegt werden (S. 304 und 441); durch i-, l-, d-, werden die inaktiven, links- und rechtsdrehenden Modifikationen bezeichnet.

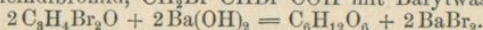
Sie sind indifferent, d. h. weder Säuren noch Basen; beim Erhitzen zersetzen sie sich in Stoffe einfacherer Konstitution und hinterlassen Kohle; durch Oxydation werden sie in Hexonsäuren (S. 434) resp. in Zuckersäure oder Schleimsäure übergeführt; bei starker Oxydation (Schmelzen mit Ätzalkalien etc.) liefern sie alle Oxalsäure; beim Kochen mit verd. Säuren gehen die Körper der Rohrzucker-, Raffinose- und Zellulosegruppe in Körper der Traubenzuckergruppe über und diese Umsetzung erleiden sie auch durch verschiedene ungeformte Fermente, wie Hefenzym, Diastase, Emulsin (S. 299), tierische Sekrete etc.; beim Erhitzen mit konz. Mineralsäuren geben sie Lävulinsäure und Huminsubstanzen.

Die Kohlenhydrate der Traubenzucker- und Rohrzuckergruppe erleiden (mit Ausnahme des Rohrzuckers S. 442) durch geformte Fermente leicht eine weitergehende Spaltung, welche man als Gärung bezeichnet (S. 299), und bei welcher nach der Art des Fermentes als Hauptprodukt Weingeist oder Milchsäure oder Buttersäure entsteht. Kohlenhydrate mit 4, 5, 7, 8 C-Atomen etc. sind der Alkoholgärung nicht fähig, sondern nur solche mit 3, 6, 9 C-Atomen etc. Viele Kohlenhydrate lösen Metalloxyde auf und bilden Saccharate, den Alkoholaten (S. 328) entsprechend. Ferner kann der Wasserstoff der Hydroxylgruppen durch organ. Säure- und Alkoholradikale etc. vertreten werden; letztere Verbindungen finden sich vielfach in Pflanzen und heißen Glukoside (siehe diese); durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien, sowie Fermenten werden die Glukoside unter Wasseraufnahme in ihre Komponenten gespalten;

ähnliche Verbindungen, z. B. $C_6H_{11}O_6(CH_3)$, werden auch synthetisch erhalten.

Darstellung. Synthetisch sind bis jetzt nur Körper der Traubenzuckergruppe und die diesen nahestehenden, in der Natur nicht vorkommenden Kohlenhydrate mit 2—9 C-Atomen, sowie aus der Rohrzuckergruppe die Isomaltose, erhalten worden.

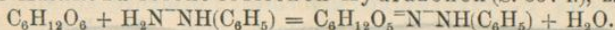
1. Gemenge mit Zuckerarten, gemengt mit Zuckerzersetzungprodukten, wurden zuerst durch Polymerisation von Paraformaldehyd (S. 336) als Methylenitan, dann im unzersetzten Zustande durch Polymerisation von Formaldehyd als Formose erhalten. Ein Bestandteil dieser Zuckergemenge ist die α -Akrose = *i*-Fructose, welche auch entsteht durch Kondensation aus Glycerinaldehyd mit Dioxyaceton (S. 422): $2C_3H_6O_3 = C_6H_{12}O_6$, sowie aus Akroleindibromid, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot COH$ mit Barytwasser:



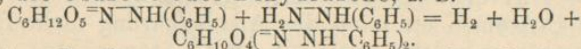
2. Sofern die betr. Alkohole bekannt sind, erhält man durch vorsichtige Oxydation derselben die entsprechenden Zuckerarten, welche durch Überführung in Osazone und Osone oder Glukosamine etc. (siehe unten a. und b.) rein erhalten und dann event. in ihre optisch aktiven Modifikationen (S. 304 c.) zerlegt werden.

Erst die Entdeckung, daß Phenylhydrazin mit den Zuckerarten, als Ketosen resp. Aldosen, unlösliche Verbindungen, sog. Osazone, giebt, hat die Abscheidung und Erkennung der künstlich nach 1. und 2. erhaltenen Zuckerarten ermöglicht, da diese nur schwer kristallisieren und daher eine Trennung derselben von den fremden Beimengungen kaum möglich war.

Die Zuckerarten vereinigen sich nämlich, da sie Aldehyd- resp. Ketongruppen enthalten, mit 1 Mol. Phenylhydrazin unter H_2O Austritt zu leicht löslichen Hydrazonen (S. 337 l.), z. B.

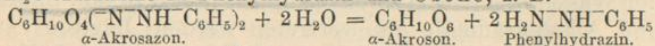


Diese binden, mit überschüssigem Phenylhydrazin erwärmt, unter Abscheidung von H_2 und H_2O , ein zweites Mol. Phenylhydrazin und geben gelbe, unlösliche, kristallinische Verbindungen, die Osazone oder Dihydrazone, z. B.



Aus den Osazonen kann dann aber der betr. Zucker nicht direkt, sondern nur auf Umwegen abgeschieden werden und zwar:

a. Die Osazone zerfallen mit rauchender HCl unter $2H_2O$ -Aufnahme in Phenylhydrazin und Osone, z. B.



Die Osone enthalten 2H-Atome weniger als der Zucker, aus dem das Osazon entstand und gehen durch Reduktion in den betreffenden Zucker über, z. B. $C_6H_{10}O_5 + H_2 = C_6H_{12}O_6$.

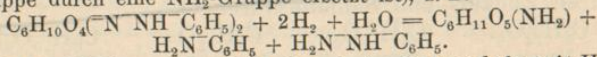
Akrosone. α -Akrose (*i*-Fructose).

Die abgeschiedenen Zucker sind aktiv oder inaktiv. Letztere

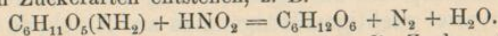
können durch verschiedene Methoden in die beiden sie aufbauenden, entgegengesetzt aktiven Modifikationen zerlegt werden.

Vorstehendes Verfahren führt eventuell, wie im angeführten Falle, von den Aldehydalkoholen (hier vom Traubenzucker) zu den Ketonalkoholen (hier zum Fruchtzucker).

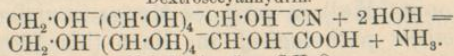
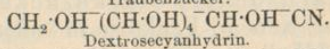
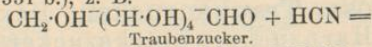
b. Die Osazone geben bei der direkten Reduktion Glukosamine (Amidozucker, d. h. Zucker, in dem eine OH-Gruppe durch eine NH₂-Gruppe ersetzt ist), z. B.



Die Glukosamine tauschen beim Behandeln mit HNO₂ die NH₂-Gruppe gegen die OH-Gruppe aus (S. 356 c.), wodurch die freien Zuckerarten entstehen, z. B.



3. Als Aldehyde oder Ketone binden die Zuckerarten Blausäure (S. 337 i.) und die entstandenen Nitrile lassen sich in Säuren überführen (S. 331 b.), z. B.



Glukoheptonsäure C₇H₁₄O₈.

Die so erhaltenen Säuren geben durch H₂O Abspaltung gutkristallisierende Laktone (S. 394 e.), und diese mit Reduktionsmitteln Aldehydalkohole der Zuckergruppe. Auf diese Art hat man Zuckerarten höherer Ordnung, wie C₇H₁₄O₇, C₈H₁₆O₈, C₉H₁₈O₉, die sog. Heptosen, Oktosen, Nonosen etc. erhalten, oder aus niederen Aldehyden den natürlichen Zuckerarten entsprechende Verbindungen; z. B. entsteht aus Arabinose, C₅H₁₀O₅, das Arabinosecyanhydrin, C₅H₁₀O₅(HCN), aus diesem die Arabinosekarbonsäure, C₆H₁₂O₇ oder C₅H₁₁O₆(COOH), aus diesem durch innere Anhydridbildung Arabinosekarbonsäurelaktone, C₅H₁₀O₆(CO) oder C₆H₁₀O₆, welches bei der Reduktion den betr. Zucker, C₆H₁₂O₆, liefert.

1. Traubenzuckergruppe, C₆H₁₂O₆.

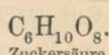
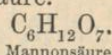
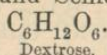
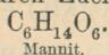
Glukose. Fruktose.

Galaktose. Sorbinose. Mannose.

Die Körper dieser Gruppe, auch Glukosen, Monosaccharide oder Hexosen genannt, enthalten 5 Hydroxylgruppen, finden sich zum Teil in der Natur, zum Teil sind sie synthetisch erhalten worden. Die synthetisch dargestellten Kohlenhydrate mit 2—9 C-Atomen gehören ihrem Verhalten nach ebenfalls zu dieser Gruppe. Sie enthalten alle 2 Atome Wasserstoff weniger, als die entsprechenden Alkohole, können durch naszierenden

eH₂OH-CHOH-
CHOHCHOHCHOH-
eHO

Wasserstoff, wie schon S. 433 erwähnt, in letztere übergeführt werden und sind daher die direkten Aldehyde oder Ketone der sechswertigen Alkohole; bei der Oxydation mit Chlor- oder Bromwasser geben sie die einbasischen Säuren Mannon-, Glukon- und Galaktonsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure die zweibasischen Säuren Zucker- und Schleimsäure.



Wie alle Aldosen und Ketosen besitzen sie die Fähigkeit, alkalische Kupfer- und Silberlösung zu reduzieren und mit den zwei wichtigen Reagenzien auf Aldehyde und Ketone, dem Phenylhydrazin und Hydroxylamin (S. 336 g. l.) sich unter Wasseraustritt zu verbinden (S. 438).

d-Glukose, Traubenzucker, Dextrose, Glykose, auch Harnzucker, Stärkezucker genannt.

Vorkommen. Neben l-Fruktose in vielen süßen Früchten, im Honig (*Mel), in geringer Menge in vielen Organen des Tierleibes, pathologisch im Harn (bis 10%).

Darstellung. d-Glukose entsteht durch Einwirkung verd. Säuren oder ungeformter Fermente auf Rohrzucker, Stärke, Zellulose und viele Glukoside, fabrikmäÙig durch Kochen von Stärkemehl mit verd. Schwefelsäure unter Druck und durch mehrmaliges Umkristallisieren des Rohproduktes aus Alkohol.

Eigenschaften. d-Glukose kristallisiert in warzigen, farblosen Massen mit 1 Mol. H_2O ; löst man sie in Methylalkohol, so kristallisiert sie wasserfrei in feinen Prismen; sie ist halb so süÙ als Rohrzucker und löst sich in kalter Schwefelsäure ohne Schwärzung auf; sie löst sich im gleichen Gewichte Wasser, und diese Lösung dreht frisch doppelt so stark rechts, als eine ältere Lösung (sog. Birotation); sie reduziert aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber als Spiegel und aus alkalischer Cuprisalzlösung (FEHLINGScher Lösung zum Nachweise von Zucker in Harn etc., siehe S. 211) rotes Kupferoxydul, langsam in der Kälte, sofort beim Erhitzen.

Durch naszierenden Wasserstoff geht Glukose in d-Sorbit, durch Oxydation in eine Säure von gleichem C-Gehalt, die Glukonsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$, über; Glukose enthält daher eine Aldehydgruppe und ist eine Aldose der Struktur $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}\text{OH})_4\text{CHO}$;

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 =$
 $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} +$
 $+ 2\text{CO}_2$

Birotation

bei weiterer Oxydation entsteht Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$ (S. 435) und schliesslich Oxalsäure.

Synthetisch ist auch linksdrehende und optisch inaktive Glukose, letztere auch α -Akrose genannt (S. 438 1.), erhalten worden, jedoch nur rechtsdrehende kann gären. Bringt man Hefe in inaktive, gelöste Glukose, so vergärt nur die Hälfte derselben, und linksdrehende bleibt zurück.

l-Fruktose, Lävulose, Fruchtzucker, Schleimzucker, Diabetin. *Vorkommen.* Neben Dextrose in den meisten süßen Früchten und im Honig.

Darstellung. l-Fruktose entsteht aus Rohrzucker neben Dextrose durch Einwirkung ungeformter Fermente oder durch Kochen mit verd. Schwefelsäure, aus Inulin durch Kochen mit verd. anorg. Säuren.

Eigenschaften. Sie unterscheidet sich von der Dextrose dadurch, daß sie nur sehr schwierig kristallisiert und nach links dreht (daher der Name Lävulose); gewöhnlich bildet sie einen farblosen Sirup, in Wasser und Alkohol leichter als Dextrose löslich, außerdem alle Eigenschaften derselben zeigend.

Mit naszierendem Wasserstoff giebt l-Fruktose Mannit, oxydiert Glykol- und Traubensäure, also C-ärmere Produkte, und ist demnach eine Ketose der Struktur $CH_2 \cdot OH \cdot (CH \cdot OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

Synthetisch ist auch rechtsdrehende Fruktose aus dem Glykosamin der d-Mannose (S. 438 a.) und optisch inaktive Fruktose aus den α -Akrosen hergestellt worden; nur die linksdrehende Fruktose kann mit Hefe gären, weshalb bei der Gärung der inaktiven die Hälfte unvergoren als rechtsdrehende Modifikation zurückbleibt.

d-Galaktose, Cerebrose, findet sich im Gehirn, entsteht neben Dextrose aus Milchzucker, sowie aus rechtsdrehenden Gummisorten beim Erwärmen mit verd. Säuren, ist stärker rechtsdrehend als Dextrose und in Alkohol unlöslich; mit naszierendem Wasserstoff giebt sie Dulzit, bei der Oxydation Galaktonsäure, $C_6H_{12}O_7$, und dann Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$; mit Hefe gärt sie auf Zusatz von Nährlösung. Auch i- und l-Galaktose ist bekannt.

l-Sorbinose, Sorbin, stereoisomer der Fruktose, findet sich in dem Saft der Vogelbeeren, wenn derselbe lange Zeit gestanden hat (jedenfalls aus Sorbit, $C_6H_{14}O_6$, entstanden) und bildet farblose Kristalle; ist linksdrehend und reduziert alkalische Kupferlösung; ist mit Hefe nicht gärungsfähig, wird durch Kochen mit Säuren nicht verändert, giebt oxydiert Schleimsäure.

d-Mannose, Seminose, der Aldehyd des Mannits (S. 433), wird auch aus einem in der Steinnuß vorkommenden Kohlenhydrat Semin erhalten, hat die gleiche Konstitution wie Traubenzucker, dreht schwach rechts; die linksdrehende Modifikation wurde aus Arabinosekarbonsäure erhalten (S. 439 3.). Beide ver-

8641206

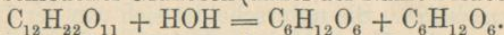
einigen sich zu inaktiver Mannose. Alle drei geben oxydiert die entsprechenden Mannonsäuren $C_6H_{12}O_7$, reduziert die entsprechenden drei Mannite, sind also Aldosen.

2. Rohrzuckergruppe, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker, Milchzucker.

Maltose. Mykose.

Die Körper dieser Gruppe, auch Saccharosen oder Disaccharide genannt, enthalten 8 Hydroxylgruppen, sind die Anhydride zweier, meist verschiedener Körper der Traubenzuckergruppe und zerfallen daher beim Erhitzen mit verd. Säuren unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O (durch sog. Hydrolyse) in 2 Mol. meist unter sich verschiedener Glukosen (daher der Name Disaccharide):



Rohrzucker, Saccharose, Rübenzucker, d-Glukose-1-Fruktoseanhydrid. *Vorkommen.* Im Saft vieler Pflanzen, namentlich in dem des Zuckerrohrs (bis 18 Proz.), und der Runkelrübe (bis 20 Proz.), aus welchem er im grofsen ausschliesslich gewonnen wird. Er findet sich meist im Stamme der Pflanzen, während Glukose und Fruktose hauptsächlich in Früchten vorkommt.

Darstellung. Der Zuckerrohr- oder Runkelrübensaft wird mit etwas Kalkmilch zum Sieden erhitzt, wobei Pflanzensäuren neutralisiert, sowie Eiweifsstoffe koaguliert und als Schlamm abgeschieden werden; zugleich verbindet sich ein Teil des Kalkes mit dem Zucker zu löslichem Calciumsaccharat; der getrennte Saft wird mit Kohlendioxyd behandelt, wodurch der grösste Teil des Calciums als Calciumkarbonat und zugleich noch viele Verunreinigungen gefällt werden; nach Abscheidung des Niederschlags wird der heifse Saft durch hohe Schichten von Knochenkohle filtriert; diese entzieht die Farbstoffe, den noch vorhandenen Kalk und einen Teil der Salze. Das Filtrat wird in Vakuumpfannen zur Sirupkonsistenz abgedampft, worauf beim Erkalten der Rohrzucker auskristallisiert. Die vom Zucker abgeschiedene, sirupdicke Mutterlauge, die Melasse, enthält noch gegen 50 Proz. Zucker, dessen Kristallisation durch die darin enthaltenen Salze und organischen Stoffe (bis 30 Proz.) verhindert wird.

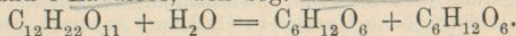
Die Melasse des Rohrzuckers (*Sirupus hollandicus*, *Sir. communis*) schmeckt rein süfs und wird oft an Stelle des Zuckers, sowie zur Darstellung von Rum (S. 342) verwendet.

Die Melasse des Rübenzuckers besitzt üblen Geruch und Geschmack, der sich auch dem daraus dargestellten Alkohol mitteilt, weshalb sie verfüttert oder verkohlt und auf Chlorkalium und Pottasche verarbeitet wird. Jetzt kann man fast allen Zucker aus der Melasse abscheiden, indem man dieselbe

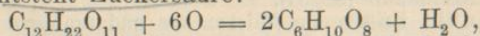
Hydrolyse

mit einem Überschusse von Strontiumhydrat kocht, wobei sich der Zucker als Strontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} + SrO$, ausscheidet, welches sich rasch absetzt und durch Kohlendioxyd in Strontiumcarbonat und kristallisierbaren Zucker zerlegt werden kann. Oder man entfernt die das Auskristallisieren des Zuckers hindernenden Salze durch Dialyse (sog. Osmoseverfahren, S. 37).

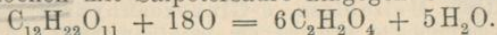
Eigenschaften. Weisse, kristallinische Stücke oder weisses, kristallinisches Pulver (*Saccharum); Rohrzucker kristallisiert beim langsamen Verdunsten in grossen, monoklinen Prismen (Kandiszucker), schmeckt stärker und reiner süs, als Traubenzucker, löst sich schwer in Alkohol, leicht in Wasser zu einem farblosen, süßen, rechtsdrehenden Sirup, beim Erhitzen auf 160° schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen, glasigen Masse (Gerstenzucker, Bonbons), welche nach einiger Zeit wieder kristallinisch und undurchsichtig wird; beim Erhitzen auf $190-200^{\circ}$ verwandelt er sich in Karamel, eine nicht mehr kristallisierende, nicht süs schmeckende, gärungsunfähige, braune Masse, welche in Alkohol leicht löslich ist und so als Zuckerkouleur (Tinctura Sacchari) zum Färben von Likören, Bier etc. dient. Beim weiteren Erhitzen zersetzt er sich unter Entwicklung brennbarer Dämpfe und Hinterlassung einer porösen, glänzenden Kohle. Beim Kochen mit verd. Säuren (selbst mit organischen) zerfällt er in ein Gemenge von d-Dextrose und l-Lävulose, den sog. Invertzucker: *empfindlich f. Antik. Stoffen*



Konz. Schwefelsäure verkohlt ihn schon in der Kälte unter Entweichen von SO_2 ; beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht Zuckersäure:



beim Kochen mit Salpetersäure hingegen Oxalsäure:



Aus alkalischer Kupferlösung (S. 211) scheidet er erst nach der Inversion (z. B. nach längerem Kochen) Cuproxyd ab. Er ist nicht direkt gärungsfähig, bringt man aber Hefe in seine Lösung, so geht er, ebenso wie beim Kochen mit verd. Säuren, in gärungsfähigen Invertzucker über. Die wässrige Lösung des Rohrzuckers löst CaO und andere Metalloxyde reichlich auf; die Lösungen haben bitteren Geschmack und stark alkalische Reaktion.

*Rotulae Sacchari heißen halbkugelige, zur Aufnahme von Arzneistoffen bestimmte Zuckerplätzchen.

*Sirupi, Sirupe, nennt man konzentrierte Zuckerlösungen, welche durch Lösen von Rohrzucker in Fruchtsäften, Pflanzenabkochungen, Emulsionen etc. erhalten werden, z. B. *Sirupus Althaeae aus Altheewurzelabkochung; einfacher Sirup (*Sirupus simplex) ist eine Lösung von Zucker in Wasser, holländischer Sirup (Sirupus communis) ist Rohrzuckermelasse etc. Eingedampfte Obstsaft kommen als Obstsirup in den Handel.

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ **Milchzucker**, Laktose, d-Glukose-d-Galaktoseanhydrid, *Saccharum Lactis, Laktobiose.

Vorkommen. In der Milch, der Amniosflüssigkeit und in einigen pathologischen Sekreten.

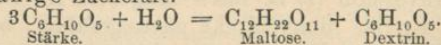
Darstellung. Vom Kasein und Fett befreite Milch (die Molke) wird zur Kristallisation abgedampft und der ausgeschiedene Milchzucker durch Umkristallisieren gereinigt.

Eigenschaften. Laktose kristallisiert mit 1 Mol. H_2O in weißen Prismen, löst sich bei 100° im gleichen Gewichte Wasser zu einer schwach süßen, rechtsdrehenden, nicht sirupartigen Flüssigkeit, welche Birotation (S. 440) zeigt, ist fast unlöslich in Alkohol (Erkennung beigemengten Rohrzuckers).

Verd. Säuren führen ihn beim Kochen in ein Gemenge von d-Galaktose und d-Dextrose über; durch naszierenden Wasserstoff wird er in Mannit und Dulcit übergeführt; mit reiner Hefe gärt er nicht, hingegen erleidet er leicht, besonders in der Milch, durch gewisse Spaltpilze die Milchsäuregärung, durch den Kefirpilz die Alkoholgärung (S. 340). Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird er zu Schleimsäure, beim Kochen zu Oxalsäure oxydiert, von kalter, konz. Schwefelsäure wird er nicht zersetzt; ammoniakalische Silberlösung reduziert er schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung aber erst beim Erhitzen. Beim langen Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Lävulinsäure (S. 357).

*Granula heißen aus Milchzucker und arabischem Gummi hergestellte, zur Aufnahme von Arzneistoffen bestimmte Körner.

Maltose, Maltobiose, d-Glukoseanhydrid, findet sich im Dünndarminhalte und ist die bei Einwirkung von Diastase (Malz) auf Stärke neben Dextrin entstehende, direkt mit Hefegärungsfähige Zuckerart:



Stärke.

Maltose.

Dextrin.

Sie kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in, aus Nadeln bestehenden, harten, weißen Massen, ist viel stärker rechtsdrehend und schwerer in Alkohol löslich als Dextrose, wird durch Diastase nicht mehr weiter verändert, aber beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 2 Mol. Dextrose gespalten; reduziert alkalische Kupferoxydlösung schon in der Kälte, jedoch eine geringere Menge als Dextrose.

Isomaltose, der einzige bisher synthetisch erhaltene Zucker der Rohrzuckergruppe, besitzt ein schwächeres Reduktionsvermögen wie Maltose, ist aber nicht vergärbbar.

Mykose, Trehalose, in einigen Pilzen, im Mutterkorn, in der Manna Trehala (Puppengehäusen auf pers. Echinopsarten).

3. Raffinosegruppe, $C_{18}H_{32}O_{16}$.

Raffinose. Gentianose.

Stachyose. Melezitose.

Die Körper dieser Gruppe sind als eine Vereinigung gleicher Moleküle der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$, unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden, zu betrachten und zerfallen beim Kochen mit verd. Säuren unter Wasseraufnahme dementsprechend.

Raffinose, Melitose, Melitriose, Gossypose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, findet sich in der Eucalyptus Manna, in geringer Menge in den Zuckerrüben und im Baumwollensamen. Da sie löslicher ist als der Rohrzucker sammelt sie sich in dessen Melasse an. Ihre Gegenwart im Rohrzucker erteilt demselben, da sie stärker rechtsdrehend ist als dieser, ein größeres Drehungsvermögen (Pluszucker der Zuckerfabriken). Sie gärt mit Hefe, reduziert alkal. Kupferlösung nicht. Enthält d-Glukose, d-Fruktose und d-Galaktose anhydridartig verbunden.

Gentianose findet sich in der Wurzel von *Gentiana lutea*.

Stachyose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$, in den Knollen von *Stachys tubifera*, enthält die drei gleichen Glukosenanhydride wie Raffinose.

Melezitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$, findet sich im Saft der Lärche (franz. Méléze) ist rechtsdrehend, reduziert alkalische Kupferlösung nicht, enthält 3 Moleküle d-Glukose anhydridartig gebunden.

4. Zellulosegruppe, $C_6H_{10}O_5$.

Zellulose. Stärke. Lignin. Inulin.

Dextrin. Gummi. Glykogen. Lichenin.

Pflanzenschleim. Pektinstoffe.

Die Körper dieser Gruppe können als komplizierte Anhydride je einer Glukose betrachtet werden, da sie beim Erhitzen mit verd. Säuren nur eine Zuckerart liefern. Ihr Molekulargewicht ist jedenfalls $(C_6H_{10}O_5)_n$, weshalb man sie auch Polysaccharide nennt. Im Gegensatz zu den beiden anderen Gruppen können sie nicht kristallisieren, sondern sind entweder amorph oder organisiert.

Zellulose, Zellstoff, Lignose. *Vorkommen*. Sie bildet nebst dem Lignin (S. 447) und den Pentosanen (S. 432) die Rohfaser, den Hauptbestandteil der Zellwände aller Pflanzen, und besitzt organisierte Struktur (S. 4). Gereinigte Baumwolle (**Gossypium depuratum*) ist nahezu reine Zellulose; Papier ist mehr oder minder reine

Zellulose, welche von den begleitenden Interzellulärsubstanzen und dem Lignin durch Erhitzen mit Natronlauge oder Calciumbisulfatlösung unter Druck befreit wurde.

Darstellung. Pflanzenfaser (am besten Watte oder Filtrierpapier) wird nacheinander mit verd. Kalilauge, verd. Schwefelsäure, Wasser, Alkohol und Äther behandelt, wobei alle Beimengungen entzogen werden und reine Zellulose zurückbleibt.

Eigenschaften. Weißes, amorphes Pulver, welches nur in einer ammoniakalischen Lösung des Kupferoxyds (S. 211) unverändert löslich ist; aus dieser linksdrehenden Lösung wird es durch Säuren wieder ausgeschieden; in konz. Schwefelsäure löst es sich langsam ohne Schwärzung auf; aus der Lösung fällt Wasser einen Körper, der durch Jod gebläut wird und durch diese Reaktion, sowie durch die Bildung nahestehender Produkte mit der Stärke viele Ähnlichkeit zeigt, weshalb er Amyloid heißt (nicht zu verwechseln mit der amyloiden Substanz, welche zu den Eiweißstoffen gehört); läßt man Schwefelsäure länger einwirken, so entsteht Dextrin; verdünnt man hierauf mit Wasser und kocht, so geht das Dextrin weiter in Traubenzucker über. Taucht man ungeleimtes Papier kurze Zeit in nur etwas verd. Schwefelsäure und wäscht dann mit Wasser aus, so wird es an seiner Oberfläche in Amyloid verwandelt und dem Pergament sehr ähnlich und als sog. Pergamentpapier vielfach verwendet. Beim Kochen mit Salpetersäure oder beim Schmelzen mit Ätzalkalien wird die Zellulose zu Oxalsäure oxydiert, bei der Fäulnis entsteht CO_2 und Sumpfgas, ebenso im Darm aus der Zellulose der Nahrung (S. 331). Tierzellulose in den Mänteln der Tunikaten ist der Zellulose sehr ähnlich.

Salpetersäureester der Zellulose, fälschlich Nitrozellulosen genannt, entstehen, wenn kalte Salpetersäure allein oder mit Schwefelsäure gemengt auf Zellulose, z. B. Baumwolle einwirkt; je nach der Einwirkungsdauer und Stärke der Salpetersäure zeigen diese Ester verschiedene Eigenschaften. Im Aussehen unterscheiden sie sich nicht von der Baumwolle.

Durch Ätzalkalien zerfallen sie in Zellulose und Alkalinitrat;

durch Ferrochloridlösung werden sie gleichfalls in Zellulose zurückverwandelt, z. B.: $C_6H_5O_3(NO_3)_2 + 6FeCl_2 + 6HCl = C_6H_5O_3(OH)_2 + 6FeCl_3 + 2NO + 2H_2O$.

Schiefsbaumwolle, Zellulosetrinitrat, Pyroxylin, $C_6H_5O_3(NO_3)_3$, durch konz. Salpetersäure entstehend, verbrennt an der Luft ohne Explosion, explodiert aber heftig, wenn sie in einem geschlossenen Raume durch Schlag oder Knallquecksilber entzündet wird; sie ist in Ätheralkohol unlöslich. Rauchlose Schiefspulver enthalten als Hauptbestandteil Schiefsbaumwolle in Körnerform.

Kollodiumwolle, Zellulosedinitrat, Kolloxylin, $C_6H_5O_3(NO_3)_2$, durch Salpetersäure von geringerer Konzentration entstehend, ist nicht mehr explosiv, löst sich klar in Ätheralkohol zu *Collodium.

Kollodium hinterläßt beim Verdunsten das Kolloxylin als durchsichtige Schicht (Zelloidin) und dient daher zum Verkleben von Wunden und in der Photographie, um die Glasplatten mit einer durchsichtigen Schicht, welche die Silbersalze enthält, zu überziehen. *Collodium cantharidatum enthält den äther. Auszug von spanischen Fliegen, *Collodium elasticum etwas Rizinusöl und Terpentin.

Zelluloid, mit Kampher imprägnierte, geprefste und gewalzte Kollodiumwolle, dient als Ersatz des Hartgummis etc.

Lignin, inkrustierende Substanz, kommt meist mit Zellulose vor und ist derselben ähnlich; es löst sich leicht in $HCl + KClO_3$, was zu seiner Trennung von Zellulose dient. Ligninhaltige Stoffe (z. B. Papier) werden durch Luft und Licht, sowie durch Anilinsaft gelb, durch eine Lösung von Phloroglucin in konz. HCl rot.

Stärke, Amylum. *Vorkommen*. Fast in allen Pflanzen, jedoch nicht jederzeit, in mikroskopischen, runden oder länglichen Körnern von organisierter Struktur; GröÙe und Gestalt dieser Körner ist bei den verschiedenen Stärkemischarten sehr verschieden und dient oft als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal derselben.

Darstellung. Im GroÙen hauptsächlich aus Kartoffeln, Weizen oder Reis, welche mit Wasser zu einem Brei verrieben und dann auf Sieben unter WasserzufluÙ geknetet werden; hierbei wird die Stärke ausgewaschen und geht durch die Siebmaschen hindurch, während die Zellmembranen, der Kleber etc. zurückbleiben; die Stärke läÙt man hierauf absetzen und trocknet sie rasch.

Eigenschaften. Weißes, zartes, geruchloses Pulver,

löslich in Chloralhydratlösung, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, das an der Luft bis 50 Proz. Wasser anzieht; mit Wasser von 50—70° entsteht eine schleimige Masse, welche beim Abkühlen gesteht (Kleister) und zu einer harten Masse eintrocknet; diese schleimige Flüssigkeit läßt sich zum Teil filtrieren und ist rechtsdrehend; beim Erhitzen auf 160—200° verwandelt sich Stärke in Dextrin (Stärkegummi); beim Kochen mit verd. Säuren wird sie unter Aufnahme von Wasser in Dextrin und schliesslich in Dextrose verwandelt; durch Einwirkung von Malzdiastase wird sie zuerst in sog. lösliche Stärke (Granulose), dann in Dextrin und zuletzt in Maltose übergeführt; der unlösliche Rückstand heisst Stärkezellulose oder Farinose.

Konz. Schwefelsäure löst Stärke auf, und es bildet sich Stärkemehlschwefelsäure, die mit Basen Salze bildet. Konz. Salpetersäure löst Stärke auf, beim Verdünnen mit Wasser fällt das Nitrat, Xyloidin (S. 446), heraus, das wie Zellosennitrat explosibel ist. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Charakteristisch ist sowohl für die gelöste, als auch für die Stärke in Körnern die tiefblaue Färbung, welche durch Jodlösung entsteht; dieselbe verschwindet beim Erhitzen und kehrt beim Erkalten wieder; man kann durch diese Färbung die geringsten Mengen Stärke nachweisen.

Amylum jodatum ist ein blauschwarzes, 2 Proz. Jod gebundenes enthaltendes Stärkepulver.

Amyloform, ein Produkt der Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke, bildet ein weißes, unlösliches, antiseptisches Pulver.

Kapseln aus Stärkemehl, *Capsulae amyloaceae dienen zur Einhüllung schlecht schmeckender Arzneistoffe.

Die wichtigsten Stärkemehlarten sind: Weizenstärke (*Amylum Triticum), Kartoffelstärke (Amylum Solani), Arrow-Root (Amylum Marantae), Sago, Tapioka oder Kassavastärke.

Inulin, in der Wurzel vieler Kompositen und der Georginen enthalten, wird durch Jod gelb gefärbt, ist ohne Kleisterbildung in heißem Wasser löslich; die Lösung ist linksdrehend; wird durch verd. Säuren in l-Fruktose verwandelt; gärt nicht mit Hefe.

Glykogen, Leberstärke, tierisches Stärkemehl, in der Leber, in allen tierischen entwicklungsfähigen Zellen, in vielen Pilzen, in einigen höheren Pflanzen, in größerer Menge im Pferdefleische (Methode zum Nachweise desselben in Fleischwaren), im Fötus, in Mollusken; es geht nach dem Tode der Tiere rasch in

Dextrose über. Amorphes, farbloses Pulver; wird mit Jod rotbraun, giebt mit kaltem Wasser einen Kleister, der sich beim Erwärmen löst; die Lösung ist rechtsdrehend; wird durch verd. Säuren in Dextrose, durch Fermente in Maltose verwandelt; gärt nicht mit Hefe.

Lichenin, Moosstärke, im isländischen Moos (*Lichen islandicus) vorkommend, ist in heißem Wasser löslich, wird durch Jod gebläut, von verd. Säuren in d-Glukose verwandelt.

Dextrin, Stärkegummi, Leikokom. *Vorkommen und Bildung.* Dextrin heißt eine Reihe von Körpern, welche als Zwischenprodukte bei der Umwandlung von Stärke in Zucker entstehen, von denen bis jetzt nur Amylo-, Erythro-, Malto- und drei Achroodextrine näher bekannt sind. Dextrin entsteht durch gelindes Rösten, sowie durch kurze Einwirkung von Malzdiastase oder Speichel auf Stärke (Vorkommen in der Brotrinde und im Biere); im großen bereitet man es (namentlich als Ersatz von Gummi zu Klebezwecken), indem man Stärke mit zweiprozentiger Salpetersäure befeuchtet, an der Luft trocknet und auf 110° erhitzt. *Eigenschaften.* Gummiartige, amorphe Massen, leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, die wässrige Lösung ist rechtsdrehend; alkalische Kupferlösung reduzieren die meisten Dextrine selbst beim Kochen nicht; sie sind direkt nur mit bestimmten Hefensorten gärungsfähig, werden aber durch verdünnte Säuren leicht in Dextrose, durch Diastase größtenteils in Maltose übergeführt; bei der Oxydation liefern sie nur Oxalsäure; Jod färbt sie weinrot.

Gummi, Arabin, Arabinsäure, der Hauptbestandteil der in vielen Pflanzen vorkommenden Gummiarten, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich; die wässrige Lösung ist linksdrehend, reduziert alkalische Kupferlösung nicht, wird durch basisches Bleiacetat gefällt; durch verd. Säuren wird Gummi in Arabinose, gewisse rechtsdrehende Sorten aber in Galaktose (S. 441) übergeführt; Salpetersäure oxydiert es zu Schleimsäure oder Oxalsäure; Jod färbt es nicht. *Gummi arabicum besteht aus Calcium- und Kaliumverbindungen des Arabins; *Mucilago Gummi arabici ist eine sirupdicke Lösung des ersteren in Wasser.

Tierisches Gummi, im Muzin verschiedener Organe, im Chondrin, in der Gehirnmasse etc., ist dem pflanzlichen Gummi ähnlich.

Pflanzenschleim, Bassorin, zeigt die allgemeinen Eigenschaften des Gummis, von welchem er sich namentlich dadurch unterscheidet, daß er sich in Wasser nicht löst, sondern nur zu einer schleimigen, nicht filtrierbaren Flüssigkeit aufquillt; in Alkalien löst er sich leicht auf. Er bildet den Hauptbestandteil des Tragants (*Tragacantha), des Bassora-, des Kirsch- und

Pflaumengummi; besonders reich an Pflanzenschleim sind gewisse Samen, Knollen und Wurzeln (*Leinsamen, Quittenkerne, *Altheewurzel, *Salepknollen etc.), welche wegen der Eigenschaft des Pflanzenschleimes, einhüllend und suspendierend zu wirken, in der Medizin zur Bereitung schleimiger Abkochungen dienen.

Pektinstoffe. In Früchten, fleischigen Wurzeln und Baumrinden finden sich stickstofffreie, amorphe Körper, die aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gallertartig gefällt und Pektinstoffe, Pflanzengallerte, Pektin genannt werden; infolge eines Gehaltes an diesen Stoffen erstarren die Abkochungen vieler Früchte zu Gallerten (Fruchtgelees). Die Pektinstoffe stehen den Pflanzenschleimen sehr nahe.

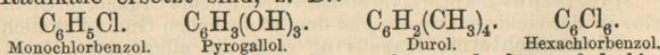
Die Pektinstoffe sind wenig charakterisiert, leicht veränderlich und entstehen aus einem, neben Zellulose die weiche Substanz des Markes von Früchten, Möhren, Rüben etc. bildenden, in Wasser unlöslichen Stoffe, welcher **Pektose** heisst. Pektose wird durch verd. Säuren, Alkalien oder von einem beim Reifen wirkenden Fermente **Pektase**, zu **Pektinsäuren** gelöst, welche bei der Hydrolyse in Säuren und Pentosen oder Hexosen gespalten werden.

II. Aromatische Verbindungen.

(Benzolderivate oder Isocyclische Verbindungen.)

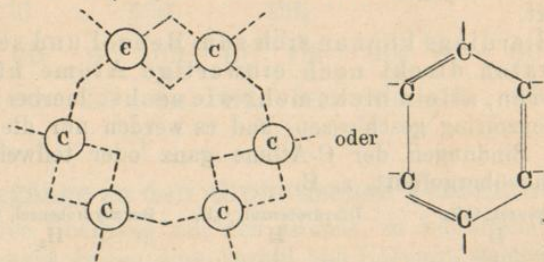
Konstitution.

Aromatische Verbindungen nennt man eine Klasse organischer Verbindungen, welche im Verhältnis zum Kohlenstoff sehr wenig Wasserstoff enthalten und sich dabei dennoch in fast allen Reaktionen wie gesättigte Verbindungen verhalten (S. 277); die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Benzol, C_6H_6 , in welchem von den 24 Verbindungseinheiten der sechs Kohlenstoffatome 18 sich gegenseitig gesättigt haben, während die 6 übrigen mit Wasserstoff verbunden sind. Vom Benzol leiten sich nun alle Verbindungen dieser Abteilung dadurch ab, daß dessen Wasserstoffatome teilweise oder ganz durch Elementaratome oder einwertige Radikale ersetzt sind, z. B.:

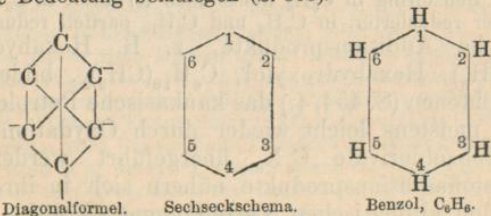


Alle Derivate des Benzols enthalten folglich einen gemeinschaftlichen, aus 6 Atomen bestehenden Kohlenstoffkern, der 6 freie Verbindungseinheiten besitzt (KÉKULÉ'S Benzoltheorie). Das eigen-

tümliche Verhalten dieser Kohlenstoffgruppe, mit nur 6 freien Valenzen aufzutreten, läßt sich am besten durch die Annahme erklären, daß die 6 Kohlenstoffatome abwechselnd mit je zwei und je einer Verbindungseinheit aneinander gekettet sind und daß das letzte Kohlenstoffatom wieder an das erste gebunden ist, so daß die 6 Kohlenstoffatome eine geschlossene, ringförmige Kette, einen sog. Benzolkern oder Benzolring bilden (KÉKULÉS Benzolformel):



Nach neueren Untersuchungen ist die Konstitution des Benzolkernes nicht in allen Benzolderivaten die gleiche, sondern von der Natur und Stellung der eingetretenen Atome und Atomgruppen abhängig, so daß infolgedessen neuerdings verschiedene Benzolformeln aufgestellt worden sind. Neben der KÉKULÉSchen Benzolformel trägt die CLAUSsche Diagonal- oder BAYERSche Zentralformel den Thatsachen am weitgehendsten Rechnung, jedoch ist diesen Formeln unter Anwendung der Theorie des tetraedrischen C-Atoms räumliche Bedeutung beizulegen (S. 305).

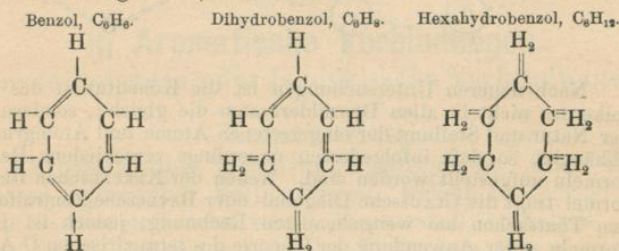


Sehr häufig sieht man von der Art der gegenseitigen Bindung der C-Atome bei der Schreibweise der Benzolkörper ganz ab und gebraucht ein einfaches Sechseckschema, in welchem jede Ecke ein C-Atom mit seiner einzigen, freien Wertigkeit vorstellt.

An jedes der sechs Kohlenstoffatome ist im Benzol ein H-Atom gebunden. Die sechs H-Atome lassen sich durch Elementaratome oder Radikale leicht vertreten

(Substitution S. 454), wodurch die übrigen Benzolderivate entstehen; hingegen kann in allen diesen Verbindungen der Kohlenstoffring durch chemische Einwirkungen nur schwierig auseinandergerissen werden, d. h. die aromatischen Verbindungen sind sehr beständig und können nicht in aliphatische Verbindungen mit gleichviel Kohlenstoffatomen übergeführt werden. Nur durch sehr energische Oxydation werden die Benzolkörper, unter Bildung von Kohlendioxyd, Ameisen- und Essigsäure, vollkommen zerstört.

Allerdings können sich zum Benzol und seinen Derivaten direkt noch einwertige Atome hinzuhängen, allein nicht mehr wie sechs; hierbei bleibt der Benzolring geschlossen, und es werden nur die doppelten Bindungen der C-Atome ganz oder teilweise in einfache übergeführt, z. B.



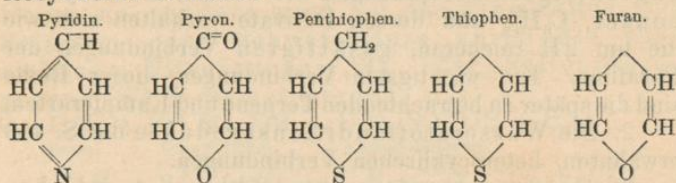
Der Benzolring in C_6H_6 heißt auch tertiärer, in C_6H_{12} sekundärer oder reduzierter, in C_6H_8 und C_6H_{10} partiell reduzierter.

Solche Additionsprodukte, z. B. Hexahydrotholuol $C_6H_{11}(CH_3)$, Hexahydroxytolol, $C_6H_{10}(CH_2)_2$, bilden neben den Naphtenen (S. 454. 4.) das kaukasische Petroleum. Sie können meistens leicht wieder durch Oxydation in normale Benzolderivate C_6X_6 übergeführt werden. Die Wasserstoffadditionsprodukte nähern sich in ihrem Verhalten den aliphatischen Verbindungen (S. 453).

Auch Säuren dieser den Olefinen (S. 383) isomeren Kohlenwasserstoffe finden sich im Petroleum als sog. Petrolsäuren, z. B. $C_6H_{10}(CH_2)(COOH)$; diese Säuren sind den Ölsäuren isomer, können aber nicht, wie diese, in Fettsäuren verwandelt werden.

Außer Verbindungen, deren Moleküle in der ringförmig geschlossenen Kette nur C-Atome enthalten und welche daher isocyclische heißen, kennt

man auch solche, bei denen die ringförmig geschlossene Kette des Moleküls neben C-Atomen noch andere Atome enthält, und welche daher heterocyklische Verbindungen heißen; zu diesen Verbindungen zählt man auch Verbindungen, welche in der ringförmig geschlossenen Kette weniger wie sechs Atome enthalten, da sich alle diese Verbindungen fast vollkommen wie isocyclische verhalten.



Übergänge zu den aliphatischen Verbindungen.

Den Übergang von den aromat. zu den aliphat. Verbindungen bilden eine Anzahl von Körpern, welche überraschende Beziehungen zu beiden Klassen zeigen und daher alicyclische oder hydrocyclische Verbindungen heißen. Entsprechend ihrer Zwischenstellung können alicyclische Verbindungen sowohl aus aliphatischen wie aromatischen Verbindungen erhalten werden, außerdem können aber auch viele aromatische Verbindungen direkt aus aliphatischen dargestellt werden und umgekehrt.

Viele Methanderivate geben beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren Benzolderivate; Acetylen, C₂H₂, und seine Homologen, sowie viele Ketone bilden aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. 3 C₂H₂ = C₆H₆, Allylen giebt Mesitylen: 3 C₃H₄ = C₆H₆(CH₃)₃, ebenso Aceton: 3 C₃H₆O = C₆H₆(CH₃)₃ + 3 H₂O; Propargylsäure (S. 433) giebt Trimesinsäure: 3 C₃H₂O₂ = C₆H₂(COOH)₃, etc.

Andererseits wird Benzol beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren in Acetylen, Phenol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in *i*-Weinsäure und Oxalsäure, mehrwertige Phenole durch Chlor in Fettkörper gespalten etc.

Bei den alicyclischen Verbindungen ist die Zahl der Isomeren noch größer als bei den aromatischen, da auch die gegenseitige Stellung der Doppelbindungen in Betracht kommt.

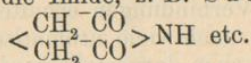
Um die Orte der noch vorhandenen Doppelbindungen zu bezeichnen, wird dem Namen der Substanz ein *A* mit der Zahl des C-Atoms, von welchem die Doppelbindung ausgeht, vorangesetzt, also z. B. dem Dihydrobenzol (S. 452) 1,2,6 (Anordnung der Zahlen der C-Atome S. 451 u. 458).

Zu den alicyclischen Verbindungen gehören:

1. Die vorerwähnten Wasserstoff-Additionsprodukte des Benzols und seiner Derivate; in ihnen ist, wie S. 452 ersichtlich, die doppelte Bindung der C-Atome im Ringe ganz oder teilweise in eine einfache übergegangen. Di- und Tetrahydrobenzol, C_6H_8 und C_6H_{10} , sowie deren Derivate verhalten sich wie die um 2H reicheren, ungesättigten Verbindungen der Olefine, Hexahydrobenzol, C_6H_{12} und dessen Derivate verhalten sich wie die um 2H reicheren, gesättigten Verbindungen der Paraffine. Die wichtigsten Verbindungen dieser Reihe sind die später zu betrachtenden Terpene und Kampherarten.

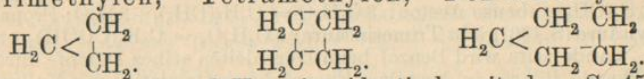
2. Die Wasserstoffadditionsprodukte der S. 453 erwähnten, heterocyclischen Verbindungen.

3. Gewisse ringförmig geschlossene, aliphatische Verbindungen (welche aber die C-Atome stets nur in einfacher Bindung enthalten), so die Diureide und Ureide (S. 403), z. B. Alloxan, $CO < \begin{matrix} NH-CO \\ NH-CO \end{matrix} > CO$, ferner verschiedene Anhydride mehrwertiger Säuren, z. B. Bernsteinsäureanhydrid, $< \begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix} > O$ und die Laktone z. B. (S. 394 e.), die Imide, z. B. Succinimid,



4. Die einfachsten Körper mit Kohlenstoffringen, die aus mehreren Methylengruppen $-CH_2-$ gebildeten Polymethylene oder Naphtene, z. B.

Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen,

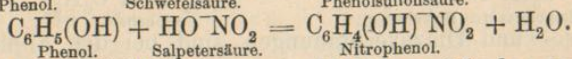
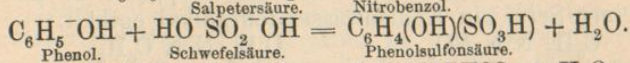
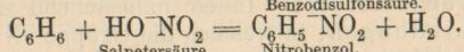
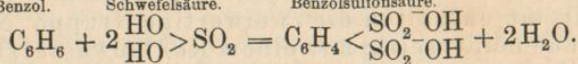
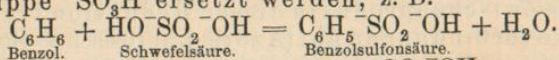


Hexamethylen, C_6H_{12} , ist identisch mit dem S. 452 erwähnten Hexahydrobenzol $C_6H_6(H_6)$. Diese, den zweiwertigen Olefinen (S. 303) isomeren, Körper verhalten sich wie gesättigte Fettkörper; sie sind der Hauptbestandteil des kaukasischen Petroleums (siehe S. 326) und bilden farblose, erdölartig riechende Flüssigkeiten.

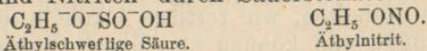
Substitution.

In den aliphatischen Kohlenwasserstoffen läßt sich

Wasserstoff nur schwer direkt durch andere Elemente ersetzen; Chlor und allenfalls Brom vermögen Wasserstoff zu verdrängen und sich an seine Stelle zu lagern, weshalb man sich dieser Verbindungen bedienen muß, um neue Derivate zu erhalten; bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten hingegen kann der Wasserstoff des Benzolringes auf direktem Wege nicht nur sehr leicht durch die Halogene, sondern auch bei der Einwirkung von Salpeter- oder Schwefelsäure durch die entstehende Nitrogruppe NO_2 oder Sulfonsäuregruppe SO_3H ersetzt werden, z. B.

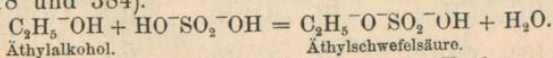


Diese Sulfonsäure- und Nitroverbindungen sind den schwefligsauren und salpetrigen Verbindungen isomer; während aber bei den Sulfon- und Nitrokörpern der Schwefel- resp. Stickstoff direkt an das Kohlenstoffatom gekettet ist, wird die Bindung bei den Sulfiten und Nitriten durch Sauerstoffatome vermittelt:

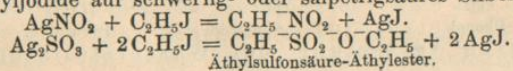


(Unterscheidung durch nasz. Wasserstoff siehe S. 294 β.)

Bei den Fettkörpern hingegen wirken Schwefelsäure und Salpetersäure nur auf die Alkohole oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe ein, mit ihnen Ester bildend (S. 318 und 384).



Die Sulfonsäure- und Nitroverbindungen der Fettkörper lassen sich nur auf indirektem Wege erhalten, z. B. durch Einwirkung der Alkyljodide auf schweflig- oder salpetrigen Silber.

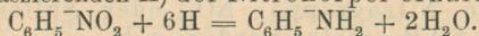


Beim Erhitzen der letzteren Ester mit Wasser wird Alkohol abgespalten und es entstehen aliphatische Sulfonsäuren.

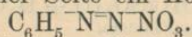
Die Bindung der Halogenatome im Benzol ist eine weit festere, als in den Methanderivaten, so daß sie meistens nicht durch doppelte Umsetzung gegen andere Gruppen ausgetauscht werden können.

Ein mehrwertiges Element ersetzt in einem einzigen Benzolmoleküle nie mehrere Wasserstoffatome, es sind daher Verbindungen wie C_6H_4O oder C_6H_3N unbekannt.

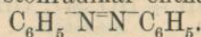
Die Amidokörper werden durch Reduktion (z. B. durch naszierenden H) der Nitrokörper erhalten, z. B.



Als Zwischenprodukte dieser Reduktion treten die Azoverbindungen auf (Azote, französisch = Stickstoff); sie enthalten die zweiwertige Gruppe $N=N$, welche beiderseitig mit einem Kohlenwasserstoffradikal verkettet ist. Ihnen nahestehend sind die Diazoverbindungen, in welchen die Gruppe $N=N$ nur auf einer Seite ein Kohlenwasserstoffradikal enthält.



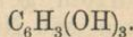
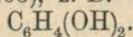
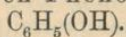
Salpetersaures Diazobenzol.



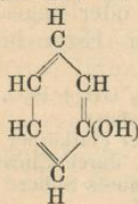
Azobenzol.

Azo- und Diazoverbindungen sind bei den aliphatischen Verbindungen nur vereinzelt bekannt (S. 356 d.).

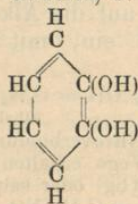
Ersetzt man im Benzol und dessen Homologen Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Hydroxyle, so entstehen die den Alkoholen vergleichbaren Phenole (S. 463), z. B.



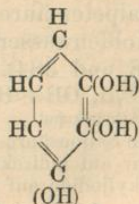
Phenole enthalten, wie tertiäre Alkohole, die Gruppe $=C(OH)$ (S. 320), und können also durch Oxydation keine Aldehyde, Ketone und Säuren bilden, da das betreffende C-Atom nur einwertig auftritt, z. B.



Phenol.



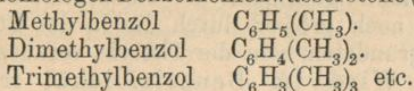
Brenzkatechin.



Pyrogallol.

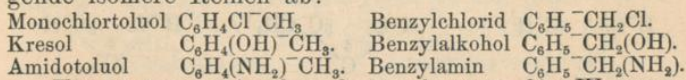
Durch Vertretung der Wasserstoffatome im

Benzol durch Alkyle erhält man die kohlenstoffreicheren, homologen Benzolkohlenwasserstoffe (S. 461) z. B.

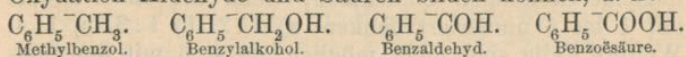


In diesen Verbindungen, sowie in deren Derivaten (siehe unten) bewahrt der Benzolrest die Eigenschaften des Benzols; sein Wasserstoff kann leicht durch Halogene, NO_2 , SO_3H etc., ersetzt werden; hingegen verhalten sich die Seitengruppen ganz analog den aliph. Kohlenwasserstoffen; während z. B. im Benzolrest enthaltene Halogenatome sehr fest gebunden sind, reagieren die der Seitenketten ganz so, wie in den aliph. Derivaten, und man kann sie folglich leicht gegen einwertige Gruppen austauschen; andererseits sind aber alle Homologen des Benzols im Gegensatz zu den Paraffinen leicht zu Benzolkarbonsäuren oxydierbar (S. 463).

Durch die verschiedenartige Substitution entweder im Benzolring oder in den Seitenketten erhält man zwei Reihen isomerer Verbindungen; so leiten sich z. B. vom Methylbenzol oder Toluol folgende isomere Reihen ab:



Ersetzt man in den Seitenketten die Wasserstoffatome durch Hydroxyle, so entstehen die wahren Alkohole der Benzolreihe, welche durch Oxydation Aldehyde und Säuren bilden können, z. B.



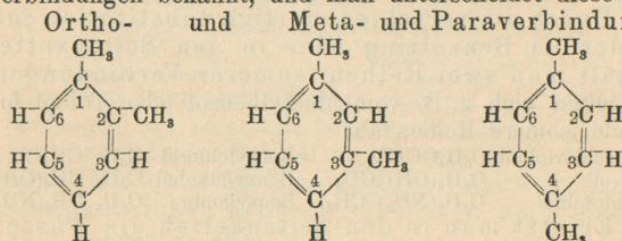
Substitution im Kern wird auch mit *endo-*, Substitution in der Seitenkette mit *exo-* bezeichnet, z. B. $C_6H_4Cl-CH_3$, Endochlortoluol, $C_6H_4-CH_2Cl$, Exochlortoluol; ω - bedeutet Substitution am letzten C-Atome der Seitenkette (z. B. $C_6H_5-CH_2-CH_2Cl$, ω -Chloräthylbenzol), von welchem aus dann mit α -, β - etc. weitergezählt wird (z. B. $C_6H_5-CH_2-CHCl-CH_3$ α -Chlorpropylbenzol).

Isomerie.

Wir sahen schon im Vorstehenden, daß die durch Substitution in den Seitenketten entstehenden Verbindungen isomer mit denen sind, welche durch Substitution

im Benzolreste entstehen. Ergiebt sich nun hieraus schon eine große Mannigfaltigkeit der Benzolderivate, so wird deren Zahl noch größer durch die in der Struktur des Benzols begründeten, von der Theorie vorauszusehenden, Isomerien. Wird im Benzolmolekül irgend ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe ersetzt, so kann jede so entstehende Verbindung nur in je einer Modifikation existieren; es giebt nur ein Chlorbenzol, ein Nitrobenzol, ein Methylbenzol etc.

Werden hingegen zwei Wasserstoffatome des Benzols durch zwei gleiche oder verschiedene, einwertige Elemente oder Atomgruppen vertreten, so lassen sich schon drei Modifikationen einer solchen Verbindung voraussehen, und in der That sind auch alle drei theoretisch möglichen Isomeren für viele Verbindungen bekannt, und man unterscheidet diese als



Nehmen wir z. B. an, daß zwei CH_3 -Gruppen für 2H-Atome eingetreten sind, so können diese Methylene folgende Stellungen einnehmen, wenn wir die C-Atome mit 1 bis 6 nummeriert denken: a) 1:2. b) 1:3. c) 1:4. Weitere Fälle sind nicht möglich, da 1:6 mit der Stellung a, 1:5 mit der Stellung b zusammenfällt.

In der Orthoverbindung sind benachbarte Wasserstoffatome substituiert (z. B. Stellung 1:2 oder 1:6).

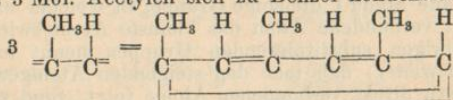
In der Metaverbindung ist zwischen den substituierten Wasserstoffatomen noch ein Wasserstoffatom vorhanden (z. B. Stellung 1:3 oder 1:5).

In der Paraverbindung sind zwei gegenüberliegende Wasserstoffatome substituiert (z. B. 1:4).

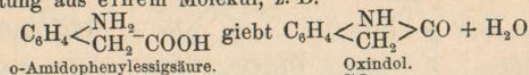
Man bezeichnet diese Verbindungen, indem man vor die Formel α -, m -, p - oder 1.2, 1.3, 1.4 setzt, z. B. $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ oder $1.4\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

ist Paradichlorbenzol, $op-C_6H_4Cl_2$ oder $1.2.4C_6H_3Cl_3$ ist Orthoparatrichlorbenzol.

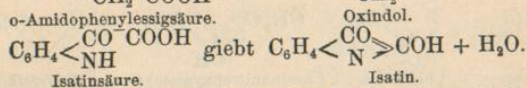
Durch verschiedene chemische Operationen, z. B. Oxydation, weitere Substitution, Kondensation etc., ist es gelungen, die relativen Stellungen der substituierenden Gruppen im Benzolkern zu ermitteln; dafs z. B. das Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ eine symmetrische Struktur besitzt, d. h. die Methylgruppen die Stellung 1:3:5 haben, ergibt sich aus der Bildung des Mesitylens durch Kondensation von 3 Molekülen Aceton. Erhitzt man nämlich Aceton, $CH_3-CO-CH_3$, mit Schwefelsäure, so werden ihm die Elemente des Wassers entzogen, und drei Reste $=C(CH_3)-CH=$ vereinigen sich zu Mesitylen, gerade wie 3 Mol. Acetylen sich zu Benzol kondensieren:



Die Orthoverbindungen sind dadurch charakterisiert, dafs sie leicht sog. innere Anhydride geben durch Wasserabspaltung aus einem Molekül, z. B.



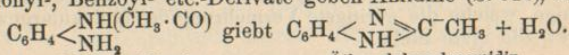
o-Amidophenyllessigsäure.



Isatinsäure.

Isatin.

Viele Abkömmlinge des Orthophenylendiamins, z. B. die Acetyl-, Propionyl-, Benzoyl- etc.-Derivate geben Amidine (S. 316), z. B.



Acetyl-*o*-Phenyldiamin.

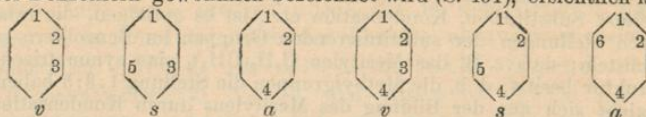
Äthylphenylamidin.

Aus den zwei ersten Prozessen ist zu ersehen, dafs die Wasserabspaltung bei *o*-Amidosäuren entweder erfolgt, indem nur ein H der NH_2 -Gruppe mit der OH-Gruppe austritt, was als Laktambildung bezeichnet wird, oder dafs beide H-Atome aus der NH_2 -Gruppe mit O austreten, was als Laktimbildung bezeichnet wird.

Werden im Benzol drei oder vier Wasserstoffatome durch gleichartige Atome oder Radikale ersetzt, so sind ebenfalls drei Isomerien möglich; bei fünf- und sechsfach substituiertem Benzol ist nur je eine Modifikation möglich; es giebt nur ein Pentachlorbenzol, C_6HCl_5 , nur ein Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , etc. Sind aber die 3, 4 etc. substituierenden Körper ungleich, so ist die Zahl der möglichen Isomerien eine weit gröfsere; so entsprechen z. B. der Dinitrobenzoesäure, $C_6H_3(NO_2)_2(COOH)$, sechs Isomere, der Chlornitrobenzoesäure, $C_6H_3(NO_2)(Cl)(COOH)$, zehn Isomere.

Die Isomerien der letzteren Tri- und Tetrasubstitutionspro-

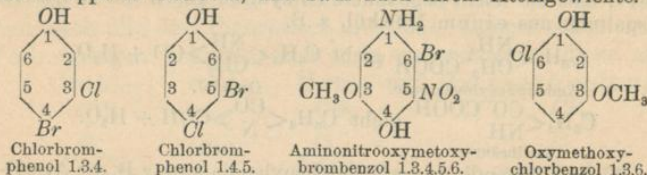
dukte bezeichnet man mit *v*- (vicinus, benachbart) *s*- (symmetrisch), *a*- (asymmetrisch), wie aus nachfolgenden Figuren, mit welchen der Benzolkern gewöhnlich bezeichnet wird (S. 451), ersichtlich ist.



Wenn die substituierenden Gruppen verschiedene sind, findet folgende, auch für die Biderivate gültige Bezeichnung statt.

Die C-Atome des Benzolkerns werden von 1 bis 6 nummeriert und erhält die Stelle 1 diejenige Gruppe, in welcher das mit dem Kern direkt verbundene Atom das kleinste Atomgewicht hat.

Die übrigen substituierenden Gruppen nennt man in der Reihenfolge weiter, daß man den steigenden Atomgewichten der mit dem Kern direkt verbundenen Atome folgt. Sind zwei gleiche Atome mit dem Kern verbunden, so zieht man die übrigen Atome der Gruppe in Betracht, und zwar nach ihrem Atomgewichte.



Sind mehrere C-haltige Seitenketten vorhanden, dann erhält diejenige, welche die geringste Vermehrung des Molekulargewichts bewirkt, die erste Stelle.

Nomenklatur.

Die Nomenklatur stimmt im allgemeinen mit derjenigen der Methanderivate überein; etwaige Abweichungen, sowie Bezeichnungen einiger bei den Methanderivaten nicht erwähnten Gruppen sind vorstehend bereits besprochen. Bedeutung der Buchstaben α -, β - etc., ω -, exo-, endo-, S. 457; von Δ S. 453; von o-, m-, p-, 1.2, 1.3, 1.4, S. 458; von s-, a-, v-, siehe oben. Das Radikal C_6H_5 heißt Phenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ Benzyl etc.; die analogen einwertigen, arom. Radikale heißen im allgemeinen „Alphyle“.

Einteilung.

Zunächst werden die Verbindungen mit einem Benzolkern nach der Anzahl der in denselben eingeführten, aliph. Kohlenwasserstoffe in einzelnen Gruppen betrachtet, wobei sich an jede Gruppe die in nahem

genetischen Zusammenhänge mit ihr stehenden Verbindungen anschließen. Hierauf folgen die Derivate mit mehreren Benzolkernen, je nach der gegenseitigen Bindung der Benzolkerne in einzelne Gruppen geteilt.

Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.

Allgemeine Formel C_nH_{2n-6} .

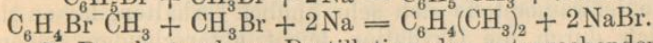
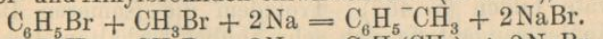
Benzol	C_6H_6 .	—	—
Toluol	$C_6H_5(CH_3)$.	—	—
Xylole	$C_6H_4(CH_3)_2$.	Äthyl- benzol.	$C_6H_5(C_2H_5)$.
Metitylen Pseudokumol Hemimellithol	$C_6H_3(CH_3)_3$.	Propyl- benzole.	$C_6H_5(C_3H_7)$.
Durol Isodurol Prehnitol		Butyl- benzole	$C_6H_5(C_4H_9)$.
			Cymol
Pentamethyl- benzol	$C_6H(CH_3)_5$.	Amyl- benzole	$C_6H_5(C_5H_{11})$.
Hexamethyl- benzol	$C_6(CH_3)_6$.	Triäthyl- benzole.	$C_6H_3(C_2H_5)_3$.

Bei diesen Homologen des Benzols unterscheiden sich die Isomeren hauptsächlich durch ihre Siedepunkte, sowie ihr Verhalten bei der Oxydation (S. 463).

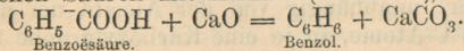
Die ungesättigten Benzolkohlenwasserstoffe leiten sich von den mehrwertigen Kohlenwasserstoffen der Olefin- und Acetylenreihe etc. ab, indem in diesen Wasserstoff durch das Radikal Phenyl, C_6H_5 , ersetzt wird, z. B. $C_6H_5-CH=CH_2$ Phenyläthylen, $C_6H_5-C\equiv CH$ Phenylacetylen. Dieselben gehen leicht durch Addition in gesättigte Verbindungen über.

Vorkommen. Benzol, Toluol und deren Wasserstoffadditionsprodukte (S. 452) finden sich neben Naphtenen (S. 454 4.) im kaukasischen Petroleum.

Darstellung. 1. Indem man Natrium auf ein Gemenge von Benzol- und Alkylbromiden einwirken läßt (S. 325 a.), z. B.



2. Durch trockene Destillation der entsprechenden, aromatischen Säuren mit Ätzkalk (S. 325. b.), z. B.



Benzoësäure.

Benzol.

3. Durch trockene Destillation verschiedener, nicht flüchtiger Kohlenstoffverbindungen, wie Holz, Harze, bituminöse Schiefer und besonders Steinkohle; auch aus flüchtigen Fettkörpern (wie Methan, Alkohol, Äther, Petroleum) bilden sie sich beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren.

4. Aus Diazoverbindungen (S. 469).

5. Im großen fast ausschließlicly aus dem bei der Gasfabrikation gewonnenen Steinkohlenteer (S. 298 a.), welcher über vierzig aromatische Körper und auch einige Methanderivate enthält.

Steinkohlenteer läßt sich durch fraktionierte Destillation in folgende vier Hauptteile zerlegen:

a. In das Leichtöl, vom spez. Gew. 0,8—0,9, enthält das bis zu 170° Siedende und besteht hauptsächlich aus Benzol, Inden, Styrol, Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Pyridin und Thiophen.

b. In das Mittelöl, vom spez. Gew. 0,9—9,8, zwischen 170° und 230° siedend und hauptsächlich aus Phenol, Kresolen, Anilin, Naphthalin und Chinolinbasen bestehend.

c. In das Schweröl, in Wasser untersinkend, zwischen 230° und 330° siedend, enthält Acenaphten, Anthrazen, Phenanthren, Pyren, Chrysen etc. Der über 270° siedende Teil heißt Anthrazenöl und dient auch unter dem Namen Karbolineum als konservierendes Anstrichmittel von Bauholz.

d. Der nach der Destillation bleibende Rückstand ist das Pech; enthält dieses noch Mittelöle, so heißt es auch Asphalt.

Eigenschaften. Durol, Penta- und Hexamethylbenzol bilden farblose Krystalle, die übrigen farblose Flüssigkeiten, welche unzersetzt flüchtig, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich sind, eigentümlichen Geruch besitzen und mit rufsender Flamme brennen. Mit Schwefelsäure geben sie Sulfonsäuren (S. 455), mit Salpetersäure Nitrokörper (S. 455), mit nasz. Wasserstoff alicyclische Verbindungen. Da die Homologen des Benzols Alkyle enthalten, so besitzen sie sowohl die Eigenschaften der aliphatischen, wie der aromatischen Verbindungen und können auch die entsprechenden Derivate bilden (S. 457). Trotzdem die isomeren Benzolkohlenwasserstoffe sich sehr ähnlich verhalten, lassen sie sich durch die Oxydation leicht unterscheiden, indem hierbei der Benzolkern unverändert bleibt, jede Seitenkette aber. unabhängig von der Anzahl der darin vorhandenen C-Atome, in je eine Karboxylgruppe übergeht.

So geben Methylbenzol, $C_6H_5-CH_3$, Äthylbenzol, $C_6H_5-C_2H_5$, Amylbenzol, $C_6H_5-C_5H_{11}$, Phenyläthyl, $C_6H_5-C_2H_5$ etc. ein und dieselbe Monokarbonsäure C_6H_5-COOH (Benzoëssäure);

Dimethylbenzol, $C_6H_4(CH_3)_2$, Diäthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)_2$, Methylpropylbenzol, $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$, etc. geben Dikarbonsäuren $C_6H_4(COOH)_2$, Trimethylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_3$ giebt $C_6H_3(COOH)_3$ etc.

Da Halogene sowohl auf den Benzolkern als auf die Seitenketten einwirken, so erhält man je nach den Umständen Isomere, welche sich ganz verschieden verhalten (S. 456). Während das Halogen in der Seitenkette, wie in allen aliphatischen Verbindungen, leicht ausgetauscht werden kann, ist dasselbe im Benzolkern sehr fest gebunden und wird weder durch alkoholische oder wässrige Kalilauge, noch durch Silbersalze oder Ammoniak, sondern nur durch Natriummetall oder naszierenden Wasserstoff abgespalten.

Substitution im Benzolkern findet statt bei der Einwirkung der Halogene in der Kälte unter Ausschluß des direkten Sonnenlichtes oder bei Gegenwart von Jod.

Substitution in der Seitenkette findet statt bei der Einwirkung der Halogene in der Hitze oder im direkten Sonnenlichte (ohne Jodzusatz).

Beim Benzol selbst hingegen findet, unabhängig von der Temperatur, im direkten Sonnenlichte stets die Bildung von Additionsprodukten (S. 452) statt, z. B. von $C_6H_5Cl_2$, $C_6H_5Cl_4$ und schließlich von $C_6H_5Cl_6$. Die Jodderivate werden nur bei Gegenwart oxydierender Körper, am besten HgO oder HJO_3 , erhalten. Je nach der Dauer der Einwirkung der Halogene wird der Wasserstoff teilweise oder ganz substituiert, z. B. C_6H_5Br , $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_3J_3$, $C_6H_2J_4$.

Phenole

heißens die im Benzolring hydroxylierten Benzolkörper, weil sie sich wesentlich von den hydroxylierten, aliphatischen Verbindungen, den Alkoholen, unterscheiden. (Wahre Alkohole der Benzolreihe S. 457 und 464). Die wichtigsten Phenole sind:

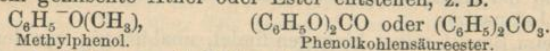
Einwertige Phenole.		Zweiwertige Phenole.	
Benzophenol	$C_6H_5(OH)$	Hydrochinon	} $C_6H_4(OH)_2$
Kresole	$C_6H_4(CH_3)(OH)$	Brenzkatechin	
Xylenole	$C_6H_3(CH_3)_2(OH)$	Resorcin	} $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$
Mesitole	} $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$	Orcin	
Pseudokumole		$C_6H_2(CH_3)_3(OH)$	Homobrenzkatechin
Durenole	$C_6H(CH_3)_4(OH)$	Dioxyxylole	} $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$
Thymol	} $C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} (OH)$	Mesorcin	
Karvakrol			Thymohydrochinon
Pentamethylphenol	$C_6(CH_3)_5(OH)$		$C_6(CH_3)_4(OH)_2$.

Mehrwertige Phenole.

Pyrogallol	}	$C_6H_3(OH)_3$
Oxyhydrochinon		
Phloroglucin		
Methylpyrogallol		$C_6H_3(CH_3)(OH)_3$
Tetraoxybenzole		$C_6H_2(OH)_4$
Hexaoxybenzol		$C_6(OH)_6$.

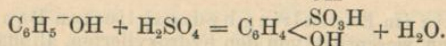
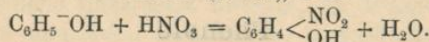
Eigenschaften. Die Phenole können nicht zu entsprechenden Aldehyden und Säuren oxydiert werden (S. 456), sind farblose, flüssige oder feste, meist charakteristisch riechende Verbindungen, löslich in Alkohol und Äther, teils schwer-, teils leichtlöslich in Wasser, meist unzersetzt destillierend; sie besitzen ferner mehr säureähnliche Eigenschaften und verbinden sich leicht mit Metall-oxyden zu salzartigen Verbindungen; so löst sich z. B. das Phenol in Natronlauge zu Natriumphenylat, $C_6H_5^-ONa$, Bleioxyd löst sich in Phenol zu Bleiphenylat, $(C_6H_5O)_2Pb$, Quecksilberoxyd zu Quecksilberphenylat, $(C_6H_5O)_2Hg$, welches als Hydrargyrum diphenylicum mediz. Verwendung findet.

Tritt in den Benzolkern neben den Hydroxylen noch Cl, Br, J oder NO_2 ein, so erhält man Verbindungen, die sich fast vollständig wie wahre Säuren verhalten. Der Hydroxylwasserstoff kann ferner durch Alkohol- oder Säurereste ersetzt werden, wodurch je nachdem gemischte Äther oder Ester entstehen, z. B.

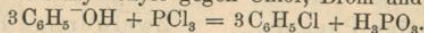


Durch Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in aromat. Kohlenwasserstoffe über: $C_6H_5^-OH + Zn = C_6H_6 + ZnO$.

Beim Behandeln der Phenole mit Salpeter- oder Schwefelsäure entstehen nicht wie bei den Alkoholen die entsprechenden Ester, z. B. $C_6H_5^-OH + HNO_3 = C_6H_5^-NO_3 + H_2O$, sondern Nitrokörper resp. Sulfonsäuren der Phenole (S. 455), z. B.



Die Phenole tauschen beim Behandeln mit Chlor-, Brom- und Jodphosphor ihre Hydroxyle gegen Chlor, Brom und Jod aus.



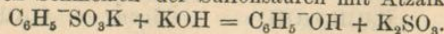
Hingegen wird bei direkter Einwirkung der Halogene der Wasserstoff des Benzolkerns substituiert; durch Einleiten von Chlor in Phenol kann man erhalten: $C_6H_4Cl^-OH$, $C_6H_3Cl_2^-OH$ etc.

Mit konz. Schwefelsäure, welche salpetrige Säure enthält, geben die Phenole intensive Färbungen (LIEBERMANN'sche Reaktion).

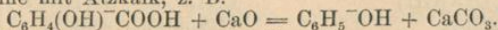
Mit Ferrichlorid geben sie blaue, grüne oder violette Färbungen, so lange der H der OH-Gruppe nicht substituiert ist.

Darstellung. a. Aus Diazoverbindungen, siehe S. 469.

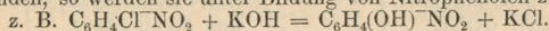
b. Durch Schmelzen der Sulfonsäuren mit Ätzalkalien, z. B.



c. Durch trockene Destillation der Salze der Oxy Säuren der Benzolreihe mit Ätzkalk, z. B.



d. Die Halogenderivate der Benzole werden durch Alkalihydroxyde nicht angegriffen (S. 463); sind aber zugleich Nitrogruppen vorhanden, so werden sie unter Bildung von Nitrophenolen zersetzt,



Aromatische Alkohole.

Dieselben (S. 457) entsprechen in ihren Eigenschaften und Darstellungen den aliphatischen Alkoholen; da sie aber andererseits Benzolderivate sind, können sie auch die meisten Umwandlungen erleiden, deren das Benzol fähig ist. Durch Eintritt von OH -Gruppen in ihren Benzolkern entstehen die Alkoholphenole.

Aromatische Alkohole.

Benzylalkohol	$C_6H_5(CH_2OH)$	oder C_7H_8O .
Tolylalkohole	$C_6H_4(CH_3)(CH_2OH)$	oder $C_8H_{10}O$.
Phenyläthylalkohole	$C_6H_5(CH_2CH_2OH)$	oder $C_8H_{10}O$.
Phenylpropylalkohol	$C_6H_5(C_2H_4CH_2OH)$	oder $C_9H_{12}O$.
Kuminalkohol	$C_6H_4(C_3H_7)(CH_2OH)$	oder $C_{10}H_{14}O$.
Tolylenalkohole	$C_6H_4(CH_2OH)_2$	oder $C_8H_{10}O_2$.

Alkoholphenole.

Oxybenzylalkohole	$C_6H_4(OH)(CH_2OH)$	oder $C_7H_8O_2$.
z. B. Saligenin		
Protocatechualkohol	$C_6H_3(OH)_2(CH_2OH)$	oder $C_7H_8O_3$.
(unbekannt).		

Ungesättigte Alkohole.

Zimtalkohol	$C_6H_5(CH=CHCH_2OH)$	oder $C_9H_{10}O$.
-------------	-----------------------	---------------------

Aromatische Säuren.

Dieselben entsprechen in ihren Eigenschaften und Darstellungsmethoden fast vollkommen den aliphatischen Säuren; da sie aber andererseits Benzolderivate sind, so können sie als solche auch die meisten Umwandlungen erleiden, deren das Benzol fähig ist. Durch Eintritt von OH -Gruppen in den Benzolkern dieser Säuren entstehen die Phenolsäuren, durch Eintritt von OH -Gruppen in die Seitenketten die Alkoholsäuren etc.

Die wichtigsten aromatischen Säuren sind folgende:

Einbasische Säuren.	Einbasische Phenolsäuren.
$C_6H_5(COOH)$ Benzoessäure	$C_6H_4(OH)(COOH)$ Oxybenzoensäuren z. B. Salizylsäure.
$C_6H_5(CH_2COOH)$ Phenyllessigsäure.	
$C_6H_4(CH_3)(COOH)$ Toluylsäuren.	$C_6H_3(CH_3)(OH)(COOH)$ Oxytoluylsäuren z. B. Kresotinsäuren.

Einbasische Säuren.	Einbasische Phenolsäuren.
$C_6H_2(CH_3)_2(COOH)$ Mesitylsäure, o-, p-Xylylsäure, $C_6H_4(C_2H_5)(COOH)$ Äthylbenzoesäuren. $C_6H_5(C_2H_4COOH)$ Phenylpropionsäuren, z. B. Hydrozimsäure.	$C_6H_2(CH_3)_2(OH)(CO_2H)$ Oxymesitylsäure. $C_6H_4(OH)(C_2H_4CO_2H)$ Oxyphenylpropionsäur. z. B. Hydrokumarsäure, und Melilotsäure.
$C_6H_4(C_2H_7)(COOH)$ Kuminsäure.	$C_6H_3(OH)_2(COOH)$ Dioxybenzoesäuren, z. B. Protokatechusäur.
	$C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$ Orsellinsäure.
	$C_6H_2(OH)_3(COOH)$ Gallussäure, Pyrogallokarbonsäure, Phloroglucinkarbons.

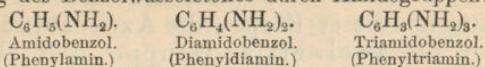
Zweibasische Säuren.	Zweibas. Phenolsäuren.
$C_6H_4(COOH)_2$ od. $C_8H_6O_4$. Phtalsäuren.	$C_6H_3(OH)(COOH)_2$ od. $C_8H_6O_5$. Oxyphthalsäuren.
$C_6H_3(CH_3)(COOH)_2$ od. $C_8H_8O_4$. Uvitinsäuren, Xylidinsäuren.	$C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$ od. $C_8H_6O_6$. Dioxyphthalsäuren.
$C_6H_2(CH_3)_2(COOH)_2$ od. $C_{10}H_{10}O_4$. Kumidinsäure.	

Drei- u. mehrbas. Säuren.	Alkohol- und Ketonsäuren.
Trimesinsäure Trimellithsäure Hemimellithsäure	$C_6H_3(COOH)_3$ od. $C_8H_6O_6$. Mandelsäuren.
Hydromellithsäur. Prehnitsäure Mellophansäure	$C_6H_2(COOH)_4$ od. $C_{10}H_6O_8$. Tropasäure.
Benzolpentakarbonsäure.	$C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2OH; \\ COOH \end{matrix}$ $C_6H_5(C_2H_5 \cdot OH \cdot COOH)$ Phenylmilchsäure.
Mellithsäure	$C_6H_5 \cdot CO(CH_2 \cdot COOH)$ Benzoylessigsäure.

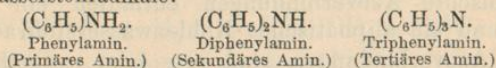
Ungesättigte Säuren.	
$C_6H_5(CH=CHCOOH)$ Zimtsäure.	$C_6H_4(OH)(CH=CHCOOH)$ Oxyzimtsäuren, (Kumarsäure).
$C_6H_5 \cdot C < \begin{matrix} CH_2 \\ COOH \end{matrix}$ Atropasäure.	$C_6H_3(OH)_2(CH=CHCOOH)$ Dioxyzimtsäuren, z. B. Kaffee- und Umbellasäure.
$C_6H_3(C \equiv CCOOH)$ Phenylpropilsäure.	$C_6H_2(OH)_3(CH=CHCOOH)$ Trioxyzimtsäuren.

Amine oder Amidoderivate.

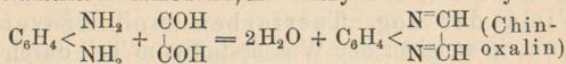
Dieselben sind sehr zahlreich und entstehen entweder durch Ersetzung des Benzolwasserstoffes durch Amidogruppen:



oder durch Ersetzung des Ammoniakwasserstoffes durch aromatische Kohlenwasserstoffradikale:



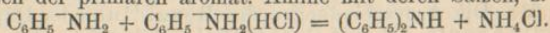
Eigenschaften. Sie sind in ihrem Verhalten den aliphatischen Aminen sehr ähnlich und bilden analoge Verbindungen; auch quaternäre Amine, z. B. $(C_6H_5)_4N^+OH^-$, sind bekannt. o-Phenyldiamin und seine Homologen geben mit Säuren unter Wasseraustritt die Amidine, mit Aldehyden die Aldehydine, z. B.



in gleicher Weise treten sie mit Aldehydsäuren, Ketonensäuren, Diketonen zusammen, wenn diese benachbarte CO-Gruppen enthalten; die Verbindungen der m- und p-Diamine sind unbeständig. Mit salpetriger Säure geben die prim. Amine Diazoverbindungen (S. 469), die sekund. Amine Nitrosoamine, z. B. $(C_6H_5)(CH_3)N^=NO$, die tert. Amine Nitrosoverbindungen, welche die NO-Gruppen im Benzolkern enthalten, z. B. $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$.

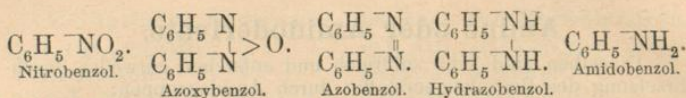
Darstellung. Die primären Monamine, die Diamine und Triamine werden aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduktion, namentlich in saurer Lösung (siehe unten), erhalten; die sekundären und tertiären Monamine, welche Alkyle enthalten, entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf primäre, aromatische Amine, z. B. $C_6H_5NH_2 + CH_3J = C_6H_5NHCH_3 + HJ$.

Rein aromatische, sekundäre und tertiäre Monamine entstehen durch Erhitzen der primären aromatischen Amine mit deren Salzen, z. B.



Azoverbindungen.

Während aromatische Nitroverbindungen durch Reduktion in saurer Lösung direkt in Amine übergeführt werden, bildet sich bei der Reduktion derselben in alkalischer Lösung (S. 297) zuerst eine Reihe von Körpern, welche zwischen den Nitro- und Amidoverbindungen stehen und in denen zwei Kohlenwasserstoffreste durch zwei Stickstoffatome verbunden sind; man unterscheidet dieselben als Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper:



Die wichtigsten dieser Körper, die Azoverbindungen, enthalten die zweiwertige Gruppe $\text{N}=\text{N}$, beiderseits mit einem Kohlenwasserstoffrest verbunden.

Gemischte Azoverbindungen enthalten ein aromatisches und ein aliphatisches Kohlenwasserstoffradikal.

Die Azoverbindungen sind rote oder rotgelbe, kristallisierte, indifferente Stoffe, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Oxydationsmittel führen sie in Azoxy-, Reduktionsmittel in Hydrazo- und schliesslich in Amidoverbindungen über.

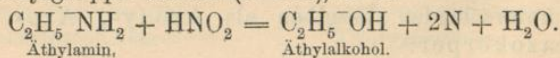
Viele der sog. Teerfarben sind Azoverbindungen, in welchen der Wasserstoff zum Teil durch OH oder NH_2 vertreten ist, wodurch Oxyazobenzole, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$, und Amidoazobenzole, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$, entstehen.

Azofarbstoffe werden fast ausschließlich durch Einwirkung von Phenolen oder Aminen auf Diazoverbindungen erhalten (S. 469 5.).

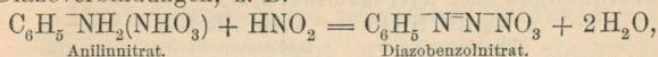
Die salzsauren Amidoazoverbindungen sind orange bis braune Farben (Anilingelb, Chrysoidin, Phenylenbraun, Manchesterbraun), die Alkali- und Ammoniums Salze der Amidoazosulfonsäuren sind orange, rote, gelbe, braune Farben (Echtgelb, Helianthin, Tropäolin), die der Oxyazosulfonsäuren sind orange oder rote Farben (Ponceau, Scharlach, Bordeauxrot). Die Azoverbindungen des Phenazins oder Induline bilden blaue, violette und schwarze Farbstoffe (Bengalin, Nigrosin, Indigoersatz), die Azoverbindungen des Naphtalins liefern zahlreiche Farbstoffe. Die Azoverbindungen des Benzidins oder Diparamidodiphenyls, $(\text{H}_2\text{N})\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$, bilden die sog. Benzidinfarbstoffe (Kongorot, Chrysamingelb), welche sich von fast allen anderen Farbstoffen dadurch unterscheiden, dass sie Baumwolle ohne Beizen färben (Substantive Farbstoffe).

Diazoverbindungen.

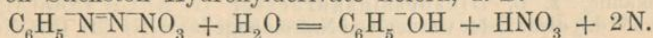
Bei den primären aliphatischen Aminen wird durch Einwirkung von salpetriger Säure ($\text{HCl} + \text{NaNO}_2$) bereits in der Kälte die Amidogruppe direkt durch die Hydroxylgruppe ersetzt (S. 366), z. B.



Die primären, aromatischen Amine hingegen geben mit salpetriger Säure in der Kälte sogenannte Diazoverbindungen, z. B.



welche erst beim Erhitzen mit Wasser unter Entweichen von Stickstoff Hydroxylderivate liefern, z. B.



Die Diazoverbindungen enthalten, wie die Azokörper, die Gruppe $\text{N}=\text{N}$, welche aber im Gegensatz zu den Azokörpern nur einerseits an einen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist, während sie andererseits mit einem anderen, einwertigen Radikale oder Elemente verbunden ist, z. B.

Salpetersaures Diazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NNO}_3$.

Schwefelsaures Diazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NHSO}_4$.

Diazobenzolchlorid

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCl}$.

Diazoamidobenzol

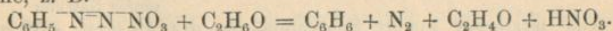
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NNH}(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Neuere Untersuchungen ergeben für Diazoverbindungen die

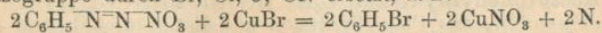
Struktur $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}$ als wahrscheinlicher.

Die Diazoverbindungen sind meist kristallinische, farblose Körper, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, und meist sehr unbeständig. Sie finden ausgedehnte Verwendung zur Herstellung der Azofarbstoffe (S. 468), wobei sie nur in Lösung dargestellt werden, da sie durch Schlag oder Erhitzen mit großer Gewalt explodieren. Die Diazogruppe $\text{N}=\text{N}$ läßt sich leicht gegen OH , H , CN , Halogene, austauschen (GRIESS'sche Reaktion), ferner gegen NO_2 , SO_3H , SCN , CNO etc.

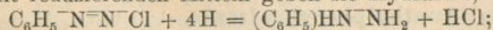
1. Beim Erhitzen mit Wasser geben sie Phenole (siehe oben);
2. Beim Erhitzen mit Alkoholen geben sie arom. Kohlenwasserstoffe, z. B.



3. Beim Erwärmen mit CuBr , CuCl , KJ , CuCN wird die Diazogruppe durch Br , Cl , J , CN ersetzt, z. B.



4. Mit reduzierenden Mitteln geben sie Hydrazine, z. B.



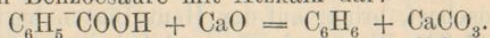
5. Beim Erhitzen mit Phenolen oder Aminen entstehen Azoverbindungen, z. B.

*C₆H₅NH₂ + HCl
NHO₂*

*Verbindungen mit sechs
untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen.*

Benzol und seine nächsten Derivate.

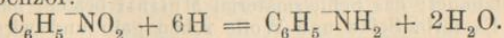
Benzol, C_6H_6 , entsteht aus den meisten organischen Körpern bei sehr hoher Temperatur, ist daher im Steinkohlenteer, sowie in geringer Menge im Leuchtgase enthalten und läßt sich aus Acetylen darstellen (S. 430); es entsteht auch bei der trockenen Destillation aller Benzolcarbonsäuren, welche nur COOH-Seitengruppen enthalten; gewöhnlich wird es aus dem bei 80—85° siedenden Teile des Steinkohlenteers durch frakt. Destillation oder Abkühlen gewonnen und heißt daher auch Teer- oder Steinkohlenbenzin im Gegensatze zum Petroleumbenzin (S. 326); rein stellt man es durch Destillation von Benzoësäure mit Ätzkalk dar:



Farblose, bei 85° siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, bei 0° kristallinisch erstarrend, leicht entzündlich, mit leuchtender Flamme brennend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; löst leicht Harze, Fette, Schwefel, Jod, Phosphor.

Halogenderivate des Benzols (siehe S. 463).

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, erhält man durch Auflösen von Benzol in rauchender Salpetersäure; fügt man zu dieser Lösung Wasser, so fällt Nitrobenzol als gelbliche, giftige, ölige Flüssigkeit aus. Es hat einen bittermandelartigen Geruch und wird deshalb in der Parfümerie unter dem Namen Mirbanöl oder künstliches Bittermandelöl verwendet. In den meisten aromatis. Nitroverbindungen ist, ebenso wie bei den aliphatischen, die NO_2 Gruppe nicht gegen andere Gruppen austauschbar. Durch reduzierende Mittel wird die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt, z. B. verwandelt sich Nitrobenzol in Amidobenzol:



Benzolsulfonsäure, $C_6H_5SO_3H$, durch Digerieren von Benzol mit konz. Schwefelsäure erhalten, bildet zerfließliche Kristalle.

Benzoldisulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)_2$, entsteht beim Erwärmen von Benzol mit Schwefelsäureanhydrid, und zwar in zwei isomeren Modifikationen; die dritte kann nur indirekt erhalten werden.

$C_6H_5NO_2 + 2ROH = C_6H_5ROH + R_2O_3 + H_2O$

a. Phenol, $C_6H_5^-OH$, und dessen Derivate.

unvollständig

Phenol, Karbolsäure, Phenylhydroxyd, $C_6H_5^-OH$, findet sich in kleiner Menge im Harn, im Bibergeil, unter den Fäulnisprodukten des Eiweißes, und ist der Hauptbestandteil des zwischen 170° und 230° destillierenden Teils des Steinkohlenteers. Dieses Produkt, welches bis 30 Proz. Phenole (S. 463) enthält, wird mit Natronlauge geschüttelt und die, die homologen Phenole enthaltende, alkalische Lösung von den aufschwimmenden Beimengungen getrennt und mit Salzsäure versetzt; die jetzt oben schwimmenden Phenole werden abgehoben und nochmals destilliert, worauf bei $178-182^{\circ}$ das reine Phenol, *Acidum carbolicum, Acidum phenylicum, übergeht, welches eine farblose, kristallinische, bei $40-42^{\circ}$ schmelzende Masse bildet, die sich leicht rötet; es besitzt charakteristischen Geruch, schmeckt brennend scharf, bringt auf der Haut Blasen hervor, löst sich in 15 Tln. Wasser, leicht in Alkohol und Äther, ist giftig und wirkt fäulniswidrig, weshalb es als Desinfektionsmittel dient. Rohe Karbolsäure S. 479.

*Acid. carbolicum liquefactum enthält 10 Proz. Wasser und bleibt daher flüssig und klar.

*Aqua carbolisata, Karbolwasser, ist eine 3proz. wässrige Lösung. Die wässrige Phenollösung wird mit Ferrisalzen violett; Bromwasser fällt selbst aus sehr verd. Lösungen weißes

Tribromphenol, $C_6H_2Br_3^-OH$, das als Bromol ebenfalls mediz. Anwendung findet. $C_6H_5OH + 3Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3HBr$

Tribromphenolwismut, $(C_6H_2Br_3O)_2^-BiOH + Bi_2O_3$, findet als Bismuthum tribromphenylicum, Xeroform, med. Anwend.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3^-OH$. Konz. Salpetersäure verwandelt Phenol je nach der Dauer der Einwirkung in Mono-, Di- oder Trinitrophenol. Trinitrophenol entsteht auch als Endprodukt der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf viele andere, der aromatischen Gruppe angehörige, oder damit verwandte Körper, wie Indigo, Anilin, Harze, Seide, Wolle, Leder, und bildet gelbe, glänzende Blättchen, giftig, geruchlos, intensiv bitter, in Wasser löslich; es brennt angezündet ohne Explosion, ist gegen Stofs unempfindlich, explodiert aber durch Knallquecksilber entzündet; das Schießmaterial Melinit besteht namentlich daraus. Es färbt Seide und Wolle schön gelb und wird in der Färberei und Mikroskopie verwendet; Pflanzenfaser (Baumwolle) färbt es nicht; es verhält sich ganz wie eine Säure und bildet wohlkristallisierte, heftig explodierende Metallderivate, wie $C_6H_2(NO_2)_3^-ONa$, und Ester, wie $C_6H_2(NO_2)_3^-OC_2H_5$.

Amidophenole, $C_6H_4(NH_2)^-OH$, entstehen durch Reduktion

der entsprechenden Nitrophenole; die p-Verbindung dient als Rodinal zum Entwickeln in der Photographie, ebenso das

Diamidophenol, $C_6H_3(NH_2)_2 \cdot OH$, und dessen Derivate.

Phenolsulfonsäuren, $C_6H_4(OH) \cdot SO_3H$. Beim Lösen von Phenol in konz. Schwefelsäure entstehen zwei isomere Phenolsulfonsäuren, welche farblose Kristalle bilden. o-Phenolsulfonsäure findet als Aseptol oder Sozolsäure med. Anwendung.

Phenolsulfonsaures Zink, *Zincum sulfocarbolicum*, $(C_6H_4 \cdot OH \cdot SO_3)_2Zn + 7H_2O$, farblose Kristalle, und

Phenolsulfonsaures Aluminium, *Sozal*, $(C_6H_4 \cdot OH \cdot SO_3)_3Al$, farblose Kristalle, finden mediz. Anwendung.

Soziodolsäure, $C_6H_3J_2(OH) \cdot SO_3H + 3H_2O$, bildet leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen, welche, wie die entsprechenden Salze, z. B. $C_6H_3J_2(OH) \cdot SO_3Na$, als Antiseptika dienen.

Phenylschwefelsäure, $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3 \cdot OH$, isomer der Phenolsulfonsäure, ist sehr unbeständig. Das Kaliumsalz, $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3 \cdot OK$, findet sich im Pflanzenfresserharn, nach dem Genusse von Phenol auch im Menschenharn.

Phenylborsäure, $C_6H_5 \cdot B(OH)_2$, *Acidum phenylboricum*, ist ein weißes, schwerlösliches, antiseptisches Pulver.

Phenolmethylläther, *Anisol*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, entsteht aus Jodmethyl und Phenolkalium. Flüssigkeit, bei 152° siedend.

Phenoläthyläther, *Phenetol*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, wird in analoger Weise hergestellt. Flüssigkeit, bei 172° siedend.

p-Phenetolkarbamid, *Dulzin*, $H_2N \cdot CO \cdot NH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)$, *Sukrol* (S. 399), ist ein Ersatzmittel des Zuckers, da es 250mal süßer als dieser ist, und bildet weißfe, schwerlösliche Nadeln.

Phenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$, entsteht durch trockene Destillation von benzoësaurem Kupfer in langen, farblosen Nadeln. *Am Kupferpulver vom Thymol*

b. Zweiwertige Phenole, $C_6H_4(OH)_2$, und ihre Derivate.

Alle drei möglichen Dioxybenzole sind bekannt:

1. Brenzkatechin, o-Dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$, findet sich unter den Produkten der trockenen Destillation des Katechuextraktes (*Catechu), mehrerer Gummiharze und des Holzes; ferner kommt es im Harn der Herbivoren vor, entstanden aus der im Pflanzenreich weit verbreiteten Protokatechusäure (S. 486). Farblose Prismen, löslich in Wasser, Alkohol und Äther, die wässrige Lösung wird mit Ferrichlorid dunkelgrün, bei Gegenwart von Alkalien färbt sie sich unter Oxydation grün, dann braun und schliesslich schwarz; es reduziert alkalische Kupferlösung beim Erwärmen, Silberlösung schon in der Kälte; es ist giftig, schmilzt bei 104° .

Guajakol, $C_6H_4(OCH_3)(OH)$, Brenzkatechinmonomethylläther, entsteht bei der trockenen Destillation des Guajakharzes

und Holzes und bildet farblose, bei 32° schmelzende Kristalle, schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich; bildet gemengt mit dem homologen Kreosol das Kreosot (S. 480).

Guajakolester finden mediz. Verwendung, so der Kohlensäureester, der Salizylsäureester, der Benzoëssäureester als Benzosol, der Zimtsäureester als Styrakol; alle diese Verbindungen sind farblose, wasserunlösliche Kristalle.

Veratrol, $C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$, findet sich in dem Samen von Veratrum Sabadilla und ist eine bei 206° siedende Flüssigkeit.

2. Resorzin, *m*-Dioxybenzol, *Resorcinum, $C_6H_4(OH)_2$, durch Schmelzen von Asa foetida, Ammoniacum, Galbanum und anderen Harzen mit Ätzkali entstehend, wird im Grofsen erhalten durch Schmelzen von benzoldisulfonsaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd:



Farblose Kristalle, bei 118° schmelzend, löslich in Wasser, Alkohol und Äther; die wässrige Lösung wird mit Ferrichlorid schwarzviolett; es löst sich nach dem Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid in Natronlauge mit grüner Fluorescenz (Fluoresceïnbildung); mit H_2O_2 oxydiert giebt es Resorzinblau oder Lackmoid, welches sich wie Lackmusfarbstoff (S. 480) verhält.

Trinitroresorzin, Styphninsäure, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Resorcin, sowie auf Galbanum und andere Harze erhalten und bildet gelbe Blättchen.

3. Hydrochinon, *p*-Dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$, wird durch trockene Destillation der Chinasäure und durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Chinon, $C_6H_4O_2$, erhalten: $C_6H_4O_2 + SO_2 + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + H_2SO_4$.

Farblose, wenig giftige Kristalle, löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Äther, bei 169° schmelzend; die wässrige Lösung, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, wird durch O-Aufnahme rasch an der Luft dunkler; durch alle Oxydationsmittel (z. B. durch Kochen mit Ferrichlorid) wird es in Chinon, $C_6H_4O_2$, verwandelt, das am Geruche kenntlich ist; Ferrichlorid färbt die wässrige Lösung vorübergehend blau. Es dient als Entwickler in der Photographie.

Chinon, $C_6H_4O_2$, entsteht durch Oxydation des Hydrochinons und vieler anderer Benzol-*p*-biderivate, kristallisiert in gelben Prismen, besitzt einen charakteristischen, jodähnlichen Geruch, ist giftig und färbt die Haut braun. Chinon ist seiner Struktur nach

ein Doppelketon, $\text{OC} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{HC} \\ \text{CH}=\text{HC} \end{array} \right\rangle \text{CO}$, und der Typus zahlreicher Verbindungen der Chinone.

Die Chinone sind starke Oxydationsmittel und vereinigen sich mit den aus ihnen durch Reduktion entstehenden Hydrochinonen zu intensiv gefärbten Verbindungen, den Chinhydronen, z. B.: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$.

Aus salpetriger Säure und Phenolen entstehen die Nitrosophenole oder Chinonoxime (S. 316), z. B. $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-(\text{N}^+\text{OH})$.

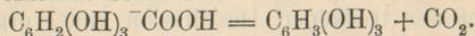
Von den Chinonen leiten sich ferner die Chinonchlorimide, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{NCl})$, und die Chinondichlorimide, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCl})_2$, ab, aus welchen durch Einwirkung von Phenolen und Anilinen die Farbstoffgruppen der Indophenole, Indoaniline und Indamine erhalten werden können (S. 478).

Tetrachlorchinon, Chloranil, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$, entsteht aus Chinon und vielen anderen Benzolverbindungen bei Chloreinwirkung und bildet gelbe, wasserlösliche Kristallschuppen.

c. Dreiwertige Phenole und ihre Derivate.

Alle drei möglichen Trioxybenzole, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, sind bekannt:

1. Pyrogallol, Pyrogallussäure, *Pyrogallolum, *Acidum pyrogallicum*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, (Hydroxylstellung 1:2:3) entsteht beim Erhitzen der Gallussäure:



Farblose, leicht in Wasser lösliche, bittere, bei 137° schmelzende Kristalle; die alkalische Lösung absorbiert unter Braunfärbung energisch Sauerstoff, weshalb dieselbe zur Bestimmung des Sauerstoffes in Gasgemengen dient. Pyrogallol reduziert rasch metallisches Silber, Gold und Quecksilber aus deren Salzen, indem es zu Essig- und Oxalsäure oxydiert wird (Anwendung in der Photographie); es färbt Haut und Haare dauernd braun; die wässrige Lösung wird mit Ferrosalzen schwarzblau, mit Ferrisalzen rot. Sein Dimethyläther kommt im Buchenholzteer vor.

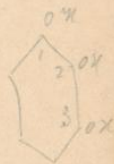
Gallacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3\text{CO})(\text{OH})_3$, ist ein gelbes Pulver, als Ersatzmittel der Pyrogallussäure in der Medizin dienend.

2. Phloroglucin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, (Stellung 1:3:5), findet sich in einigen Pflanzen, entsteht aus verschiedenen Harzen beim Schmelzen mit KOH, bildet mit 2 Mol. H_2O farblose, süße Kristalle. Die wässrige Lösung wird mit Ferrichlorid dunkelviolett.

3. Oxyhydrochinon, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, (Stellung 1:2:4) entsteht beim Schmelzen von Hydrochinon mit Kaliumhydroxyd. Die Lösung der farblosen Kristalle wird mit Ferrichlorid blaugrün.

d. Vier und mehrwertige Phenole.

1. Tetraoxybenzole, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4$. Es ist nur eines bekannt.



2. **Pentaoxybenzol**, $C_6H(OH)_5$, ist nicht bekannt, hingegen ein Hexahydroderivat (S. 452) desselben, nämlich der süßschmeckende

Quercit, $C_6H_{12}O_5$ oder $C_6H(OH)_6(H)_5$, in den Eicheln.

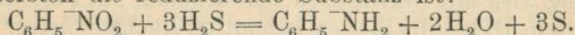
3. **Hexaoxybenzol**, $C_6(OH)_6$, bildet grauweiße Nadeln, welche sich an der Luft violett färben. Das Kaliumsalz, $C_6(OK)_6$, ist das explosive Kohlenoxydkalium, das beim Leiten von CO über erhitztes Kalium, sowie bei der Darstellung des Kaliums entsteht.

Inosit, Phasaeomannit, $C_6H_{12}O_6$ oder $C(OH)_6(H)_6$, ein Hexahydroderivat des Hexaoxybenzols, findet sich in Leber, Milz, Niere, Lunge, Gehirn, Herzmuskel und anderen Muskeln, ferner in verschiedenen Pflanzen, im Traubensaft und Weine, besonders in den unreifen Bohnen, aus welchen er durch Ausziehen mit Wasser und Füllen mit Alkohol erhalten wird. Er bildet mit 2 Mol. Wasser farblose, süße Kristalle und existiert in einer rechts-, einer linksdrehenden und einer inaktiven Modifikation.

Methylinosit, Pinit, Kathartomannit, $C_7H_{14}O_5$ oder $C_6(CH_3)(OH)_6(H)_5$, im Harze von Pinus lambertina und in den *Folia Sennae, bildet farblose, süße Kristalle.

e. Amidoderivate oder Amine.

Anilin, Amidobenzol, Phenylamin, $C_6H_5^-NH_2$, entsteht, wie alle aromatischen Amidoderivate, durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (S. 467), ferner bei der trockenen Destillation vieler organischer Körper, wie der Steinkohlen (daher es sich im Steinkohlenteer findet), der Knochen, des Indigos (unter anderem aus Indigofera Anil gewonnen, woher Anilin seinen Namen erhielt). Man stellt es ausschließlich durch Reduktion von Nitrobenzol dar, indem man dasselbe mit Eisenfeile und Salzsäure erwärmt; man kann die Reduktion auch mit Zink oder Zinn und Salzsäure, ferner mit Schwefelammonium vornehmen, wobei der Schwefelwasserstoff die reduzierende Substanz ist:



Farblose, giftige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, welche bei 184° siedet und sich an der Luft braun färbt; in Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Äther. Selbst in sehr verdünnter Lösung läßt es sich nachweisen durch die vorübergehend tiefviolette Färbung, welche es mit Chlorkalklösung giebt, sowie durch die blaue, bald verschwindende Färbung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

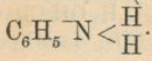
Anilin reagiert neutral, verbindet sich aber, wie alle Aminbasen, mit Säuren direkt zu wohlkristallisierten,

farblosen Salzen, z. B. $(C_6H_5 \cdot NH_2)HNO_3$, $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2H_2SO_4$; durch Alkalien wird daraus das Anilin wieder abgeschieden.

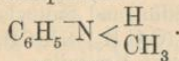
Beim Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure entsteht p-Amidobenzolsulfonsäure oder Sulfanilsäure, $C_6H_4(SO_3H)NH_2$.

Die sogen. Anilinfarbstoffe leiten sich nicht vom Anilin, sondern größtenteils vom Triphenylmethan (siehe dieses) ab und führen also eine falsche Bezeichnung.

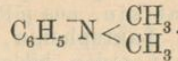
Wird im Anilin der Wasserstoff der NH_2 -Gruppe durch Alkoholradikale ersetzt, so entstehen die Aniline, deren Darstellung und Verhalten demjenigen der Amine (S. 366) entspricht.



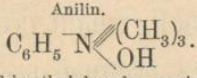
Anilin.



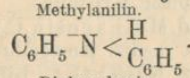
Methylanilin.



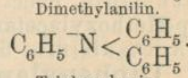
Dimethylanilin.



Trimethylphenylammoniumhydroxyd.



Diphenylamin.

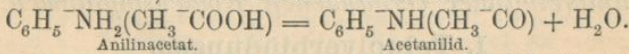


Triphenylamin.

Wird im Anilin der Wasserstoff der NH_2 -Gruppe durch Säureradikale ersetzt, so erhält man den Amidin ähnliche Verbindungen, welche wie diese (S. 355) hergestellt werden und Anilide heißen.

Wird im Anilin der Wasserstoff des Benzolrestes durch $^{\ominus}OCH_3$ ersetzt, so entstehen die Anisidine oder Methoxyaniline, tritt $^{\ominus}O \cdot C_2H_5$ ein, so entstehen die Phenetidine oder Äthoxyaniline.

Acetanilid, Antifebrin, *Acetanilidum, $C_6H_5 \cdot NH(CH_3 \cdot CO)$, bildet schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösliche, bei 113° schmelzende Blättchen. Wie Ammoniumacetat erhitzt in Acetamid und Wasser zerfällt, so Anilinacetat in Acetanilid und Wasser:



Anilinacetat.

Acetanilid.

p-Bromacetanilid, Antiseptin, $C_6H_4Br \cdot NH(CH_3 \cdot CO)$, bildet farblose, wasserunlösliche Prismen, bei 166° schmelzend.

Methylacetanilid, Exalgin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)(CH_3 \cdot CO)$, und **Formanilid**, Phenylformamid, $C_6H_5 \cdot NH(H \cdot CO)$, sowie **Gallussäureanilid**, Gallanol, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$, bilden farblose Kristalle und finden ebenfalls mediz. Anwendung.

Karbanilid, Diphenylharnstoff, $\begin{matrix} (C_6H_5)HN \\ (C_6H_5)HN \end{matrix} > CO$, entsteht

durch Eintritt von CO in 2 Mol. Anilin und ist also Harnstoff, in dem 2H-Atome durch zwei C_6H_5 -Gruppen ersetzt sind.

p-Athoxylacetanilid, *Phenacetinum, Acetphenetidid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{CH}_3\cdot\text{CO})$, bildet ein weißes, kristallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver, fast unlöslich in Wasser, bei 135° schmelzend. Wird durch Kochen von Paraamidophenetol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$, mit Essigsäure unter Wasserabspaltung erhalten.

Phenokoll, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{OC}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2)$, Glykokollparaphenetidin, dient als Ersatz des Phenacetins, weil es in Wasser lösliche Salze bildet. Sein Salicylat heißt Salokoll.

Salicylparaphenetidin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CO})$, Saliphen, findet mediz. Anwendung, ebenso

Salicylidenparaphenetidin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}^-(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CH})$, Malakin, aus p-Phenetidin und Salicylaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CHO}$.

Laktophenin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO})$, Laktylphenetidid, bildet farblose Kristalle.

p-Methoxylacetanilid, Methacetin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}(\text{CH}_3\cdot\text{CO})$, p-Acetanisidin, findet mediz. Anwendung.

Diphenylamin, $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, bildet weiße Blättchen, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich; die Lösung in Schwefelsäure wird noch durch Spuren von HNO_3 oder HNO_2 tiefblau gefärbt und dient daher zum Nachweise derselben.

Als Diphenylaminderivate können drei Gruppen blauer und grüner Farbstoffe gelten (siehe Chinone S. 474), nämlich die

Indophenole, z. B. $\text{O}\text{---}\text{H}_4\text{C}_6\text{---}\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{OH}$,

Indoaniline, z. B. $\text{O}\text{---}\text{H}_4\text{C}_6\text{---}\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{NH}_2$,

Indamine, z. B. $\text{HN}\text{---}\text{H}_4\text{C}_6\text{---}\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{NH}_2$.

Verbindungen mit sieben untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen.

1. Toluolverbindungen.

Toluol, Methylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}\text{CH}_3$, entsteht neben Benzol etc. bei der trockenen Destillation gewisser Harze, namentlich des Tolubalsams, ferner des Holzes und der Steinkohlen und wird aus dem Steinkohlenteer (S. 462) durch fraktionierte Destillation als eine dem Benzol ähnliche, bei 110° siedende Flüssigkeit gewonnen.

Chlortoluole, $C_6H_4Cl-CH_3$, sind alle drei Isomeren bekannt, ebenso die Brom- und Jodtoluole. Darstellung S. 463.

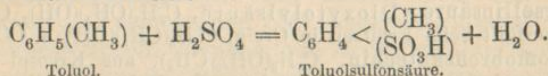
Nitrotoluole, $C_6H_4(NO_2)-CH_3$, sind alle drei Isomeren bekannt; bei Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Toluol erhält man das kristallisierende Para- und das flüssige Orthonitrotoluol.

Toluidine, Amidotoluole, $C_6H_4(NH_2)-CH_3$. Die drei Isomeren entstehen durch Reduktion der drei Nitrotoluole. Ortho- und Metatoluidin sind flüssig, Paratoluidin ist fest.

a. Einwertige Phenole, $C_6H_4(OH)(CH_3)$, und ihre Derivate.

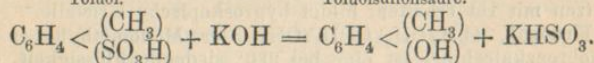
Alle drei möglichen Oxytoluole, die Kresole, sind bekannt.

Kresole, Methylphenole, $C_6H_4(OH)-CH_3$, und zwar alle drei Isomeren, finden sich im schweren Steinkohlen- und Holzteeröle neben Phenol, C_6H_5OH , und bilden als kresolschwefelsaure Alkalien den Hauptbestandteil der im Fleisch- und Pflanzenfresserharn enthaltenen Phenole. Die Kresole sind farblose, nach Phenol riechende, in Wasser schwerlösliche Prismen; m-Kresol, Kresylol, Acid. cresylicum, schmilzt schon bei 4° . Ein flüssiges Gemenge der drei Kresole, rein Trikresol, wenn 10–15 Proz. Kohlenwasserstoffe etc. enthaltend, *Cresolum crudum oder rohe Karbolsäure genannt, bildet das zwischen 187° und 210° Überdestillierende des Steinkohlenteers; dieses Gemenge läßt sich nur schwer trennen, weshalb man die reinen Kresole aus den entsprechenden drei Toluolsulfonsäuren durch Schmelzen mit Ätzkali darstellt:



Toluol.

Toluolsulfonsäure.



Toluolsulfonsäure.

Kresol.

Seifenzusatz erhöht die Wasserlöslichkeit der Kresole, weshalb Gemenge beider unter den Namen *Liquor Cresoli saponatus und Lysol (beide 50 Proz. Kresole enthaltend), Desinfektol, Kreolin, Kresolin, Phenolin, Sapokarbol als weniger giftige Desinfektionsmittel wie Karbolsäure dienen; beim sog. Solveol vermittelt kresotinsaures Natrium, beim Solutol Kresolnatrium die Löslichkeit in Wasser. *Aqua cresolica ist eine Lösung von Liquor Cresoli saponatus in 9 Tln Wasser.

Dinitroorthokresolkalium, $C_6H_3(NO_2)_2(CH_3)(OK)$, dient als Antinonin zum Vertilgen der Nonnenraupe.

Trijodmetakresol, Losophan, $C_6H_3(OH)(CH_3)$, bildet farblose, wasserunlösliche Kristalle, bei $121,5^{\circ}$ schmelzend.

Kresalol, $C_6H_4(OH)COO(C_6H_4CH_3)$, salicylsäures m-Kresol, farblose, wasserunlösliche Kristalle, bei 74° schmelzend.

Europfen, $(OCH_3)(C_6H_4)C_6H_3(C_6H_4)(CH_3)(OJ)$, Isobutylorthokresoljodid, ist gelb, amorph, wasserunlöslich.

Methylamidokresol, Amidol, $C_6H_3(NH \cdot CH_3)(CH_3)(OH)$, bildet farblose Kristalle, dient in der Photographie als Entwickler.

b. Zweiwertige Phenole, $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$ und ihre Derivate.

Alle sechs möglichen Dioxytoluole sind bekannt, von denen Orcin und Homobrenzkatechin zu erwähnen sind.

Orcin, $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$, in kleiner Menge frei in den Evernia-, Roccella- und Lecanora Flechten, kann aus einem in diesen Flechten enthaltenen Ester, dem Erythrin (siehe unten), erhalten werden. Farblose, in Wasser, Alkohol, Ammoniak, Äther lösliche, süße Kristalle; die wässrige Lösung wird mit Ferrichlorid blauviolett, mit Chlorkalklösung vorübergehend dunkelviolett.

Läuft man ammoniakalische Orcinlösung an der Luft stehen, so entsteht unter Sauerstoff- und Stickstoffaufnahme:

a. ein roter, kristallinischer Farbstoff, das **Orcin**, $C_{26}H_{24}N_2O_7$.

b. ein gelber, kristallinischer Farbstoff, $C_{21}H_{19}N_2O_5$.

c. ein blauer, amorpher Farbstoff, der Lackmus.

Gemenge dieser Farbstoffe bilden den Orseillefarbstoff (gereinigt Persio, Cudbear, roter Indigo), durch Gärung der erwähnten Flechten mit NH_3 entstehend.

Läuft man ammoniakalische Orcinlösung mit K_2CO_3 stehen, so entsteht vorwiegend der blaue Farbstoff Lackmus, welcher durch Säuren rot, durch Alkalien wieder blau wird (S. 51).

Erythrin, Diorsellin- $C_6H_3(CH_3)(OH)_2COO$ säure-Erythritester, $C_6H_3(CH_3)_2(OH)_2COO > C_4H_6(OH)_2$, zerfällt beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ in Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ und

Orsellinsäure, Dioxytolylsäure, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2COOH$; diese zerfällt beim Erhitzen in Orcin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2 + CO_2$.

Homobrenzkatechin, $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$, aus Kresol durch Erhitzen mit HJ erhalten, bildet hygroskopische Kristalle.

Kresol, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$, der Monomethyläther des Homobrenzkatechins, ist eine bei 220° siedende Flüssigkeit, dem Guajakol (S. 473) sehr ähnlich, und bildet mit diesem gemengt, das Kresot (*Kresotum), welches aus dem Buchenholztee, durch fraktionierte Destillation zwischen 200 und 220° , als gelbliche, durchdringend riechende Flüssigkeit erhalten wird.

Kresotal heißen die gemischten Guajakol- und Kresolkarbonate, welche statt des Kresots med. verwendet werden.

2. Benzyl- und Benzoylverbindungen.

Diese Verbindungen enthalten das einwertige Radikal Benzyl, $C_6H_5CH_2$, oder Benzoyl, C_6H_5CO .

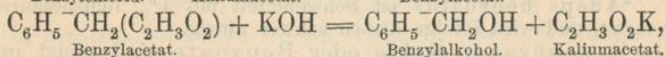
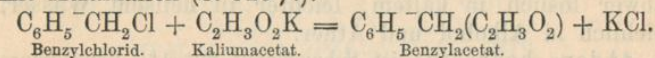
Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, sowie das Bromid und Jodid bilden farblose, stechend riechende Flüssigkeiten. Darstellung S. 463.

Benzalchlorid, $C_6H_5-CHCl_2$, und **Benzotrichlorid**, $C_6H_5-CCl_3$, entstehen bei der weiteren Chlorierung von siedendem Toluol.

Benzylamin, $C_6H_5-CH_2-NH_2$, erhält man durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Ammoniak als basische, farblose Flüssigkeit.

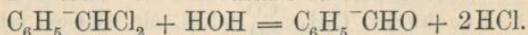
Benzilycyanid, $C_6H_5-CH_2-CN$, ist der Hauptbestandteil des äth. Öles der Kapuziner- und Gartenkresse (*Lepidium sativum*).

Benzylalkohol, $C_6H_5-CH_2OH$, findet sich als Zimtsäure- und Benzoësäure-Benzylester im Storax, Peru- und Tolubalsam und entsteht durch Erhitzen von Benzylacetat mit Ätzalkalien (S. 329 γ):



oder durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffes auf Benzaldehyd. Er bildet eine farblose, ölige, bei 207° siedende Flüssigkeit.

Benzaldehyd, Bittermandelöl, C_6H_5-CHO , *Oleum Amygdalarum aethereum*, wird analog den anderen Aldehyden durch Destillation eines benzoësauren mit einem ameisensauren Salze erhalten (S. 337 β .), ferner durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Wasser:



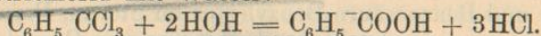
Gewöhnlich wird er aus den bitteren Mandeln durch Zerlegung des in denselben enthaltenen Glykosides Amygdalin (siehe dieses) dargestellt und enthält dann meist auch Blausäure. Farblose, bei 180° siedende Flüssigkeit, von charakteristischem Geruche, alle Reaktionen der Aldehyde zeigend und durch Oxydation in Benzoësäure, durch Reduktion (Natriumamalgam) in Benzylalkohol übergehend.

Benzoësäure, C_6H_5-COOH , findet sich in vielen Harzen, namentlich im Benzoëharz, ferner im Peru- und Tolubalsam, als Bestandteil der Hippursäure im frischen, frei im faulenden Harn der Pflanzenfresser, als Bestandteil des Glukosids Populin in der Zitterpappel.

Sie bildet sich bei der Oxydation aller Benzolderivate, welche nur ein Alkoholradikal enthalten; $C_6H_5-CH_3$, $C_6H_5-C_2H_5$, $C_6H_5-C_3H_7$, etc. geben alle bei der Oxydation C_6H_5-COOH (S. 462). Synthetisch erhält man sie aus Monobrombenzol, Natrium und Kohlendioxyd:



Gewöhnlich stellt man sie durch Erhitzen von Benzoëharz dar, wobei sie sublimiert (*Acidum benzoicum), oder durch Kochen der Hippursäure (siehe unten) mit Salzsäure, wobei erstere in Glykokoll und Benzoësäure zerfällt (Benzoësäure aus Harn), oder durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Wasser:



Grofse, glänzende, schwach aromatisch riechende Blätter, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, reichlich in Alkohol und Äther.

*Adeps benzoatus ist Schweinefett mit 1% Benzoësäure versetzt, und wird infolge dessen schwer ranzig.

Benzoësaure Salze oder Benzoate sind meist in Wasser leicht löslich; Ferrichlorid fällt aus neutralen Lösungen rötlichgelbes Ferribenzoat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Fe}$.

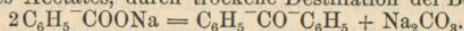
Wismutbenzoat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Bi} + \text{Bi}(\text{OH})_3$, Bismutum benzoicum, ist ein weißes, amorphes, wasserunlösliches Pulver.

Quecksilberbenzoat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$, Hydrargyrum benzoicum, bildet farblose glänzende Nadeln.

Orthosulfaminbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{SO}_2 \text{NH}_2$, liefert das

Orthosulfaminbenzoësäureanhydrid, **Orthobenzoësäure-sulfimid**, Saccharin, $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{SO}_2 > \text{NH}$, ein weißes, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösliches Pulver, 500mal süßer wie Rohrzucker, daher als Versüßungsmittel dienend. Die entsprechenden m- und p-Verbindungen besitzen keinen süßen Geschmack.

Benzophenon, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{C}_6\text{H}_5$, ist ein Keton und entsteht in analoger Weise wie Aceton durch trockene Destillation eines Acetates, durch trockene Destillation der Benzoate:

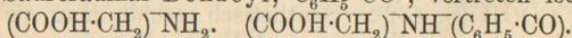


Destilliert man ein Benzoat mit einem anderen organischen Salze, so entstehen gemischte Phenone, z. B.:

Methylphenylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{CH}_3$, Acetophenon, Hypnonum, ist eine farblose Flüssigkeit, eigenartig riechend, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, bei 14° kristallisierend.

Benzoylanilin, Benzanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5)$, findet als Antipyretikum Anwendung, bildet farblose Kristalle.

Hippursäure, $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$, ist Benzoylglykokoll, d. h. Glykokoll, in dem ein H der Amidgruppe durch das Säureradikal Benzoyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, vertreten ist.

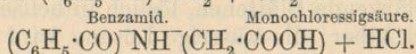


Glykokoll.

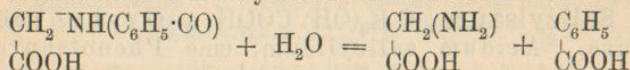
Hippursäure.

Sie findet sich reichlich im Harn der Pflanzenfresser, in

geringer Menge im Harn der Fleischfresser. Beim Durchgang von Benzoësäure, Toluol, Zimtsäure und anderen aromatischen Stoffen, welche oxydiert Benzoësäure liefern, durch den Organismus werden dieselben in Hippursäure übergeführt und als solche im Harn ausgeschieden; bei ausschließlicher Pflanzenkost ist die Menge der Hippursäure im Harn der Fleischfresser und der Pflanzenfresser gleich groß. Künstlich erhält man Hippursäure durch Erhitzen von $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH} =$



Im großen stellt man sie aus frischem Harn der Pflanzenfresser dar, indem man denselben stark eindampft und nach dem Erkalten (S. 482) mit Salzsäure versetzt; die sich hierauf ausscheidende Hippursäure wird durch Umkristallisieren gereinigt. Farblose Säulen, kaum in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Petroleumäther (Unterschied von Benzoësäure); beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Glykokoll und Benzoësäure:



Dieselbe Zersetzung erleidet sie bei der durch Micrococcus Ureae erzeugten alkalischen Harn gärung, weshalb man ausefaultem Pferdeharn nur Benzoësäure erhält.

Von den hippursäuren Salzen zeichnet sich das gelbe Ferrisalz durch seine Unlöslichkeit aus.

Viele aromatische Säuren verbinden sich unter Wasseraustritt im Organismus mit Glykokoll und es werden diese Verbindungen als sog. -ursäuren durch den Harn ausgeschieden, z. B. Salizylsäure als Salizylursäure $(\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2)\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CO})$, Tolnylsäure als Tolnylsäure, $(\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2)\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO})$, Cymol als Kuminursäure $(\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2)\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO})$, etc.

3. Oxybenzyl- und Oxybenzoylverbindungen.

Diese Verbindungen können auch als Derivate der Oxytoluole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_2)$ (S. 479) betrachtet werden. Sie leiten sich von den Benzyl- und Benzoylverbindungen ab, indem ein H des Benzolrestes durch ein OH ersetzt wird, weshalb sie zugleich Phenole sind.

Die drei Oxybenzylalkohole $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ heißen Saligenin, Meta- und Paraoxybenzylalkohol und

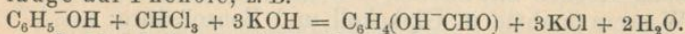
die diesen entsprechenden drei Säuren $C_6H_4(OH)COOH$, heißen Salizylsäure, Meta- und Paraoxybenzoësäure.

Die Methyläther der Paraoxybenzylreihe heißen Anisalkohol, $C_6H_4(OCH_3)CH_2OH$, Anisaldehyd, $C_6H_4(OCH_3)CHO$, und Anis- oder p-Methoxybenzoësäure, $C_6H_4(OCH_3)COOH$, da die beiden letzteren zuerst durch Oxydation von Anisöl (resp. von Anethol, S. 490) erhalten wurden.

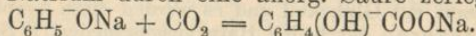
Saligenin, o-Oxybenzylalkohol, $C_6H_4(OH)CH_2OH$, ein Phenolalkohol, wird durch Zersetzung des in den Weidenrinden enthaltenen Glukosids Salizin (siehe dieses) erhalten. Glänzende Blättchen, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther; die wässrige Lösung wird mit Ferrichlorid tief blau; durch Oxydation entsteht Salizylaldehyd und Salizylsäure.

Salizylaldehyd, $C_6H_4(OH)CHO$, früher salizylige Säure genannt, ist ein Phenolaldehyd, findet sich in flüchtigen Öle der Spiraea-Arten und entsteht bei der Oxydation von Saligenin. Er bildet eine aromatische, wenig in Wasser lösliche Flüssigkeit; die Lösung wird durch Ferrichlorid tief violett.

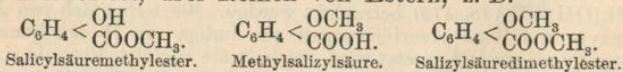
Alle aromatischen Oxyaldehyde lassen sich auch darstellen durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenole, z. B.



Salizylsäure, $C_6H_4(OH)COOH$, o-Oxybenzoësäure, *Acidum salicylicum, eine Phenolsäure, findet sich frei neben Salizylaldehyd in verschiedenen Spiraeaarten, ihr Methylester im Wintergrünöl (von Gaultheria procumbens). Man erhält sie durch Oxydation von Saligenin und Salizylaldehyd, im großen, indem man Natrium in Phenol einträgt und mit CO_2 in geschlossenen Gefäßen auf 130° erhitzt, worauf man das entstandene salizyls. Natrium durch eine anorg. Säure zerlegt.



Farblose Nadeln oder kristallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer (in 450 Tln.), in Alkohol und Äther leicht löslich; die wässrige Lösung wird, ebenso wie die ihrer Salze, mit Ferrichlorid violett. Sie dient als fäulnisverhinderndes, ungiftiges Mittel und bildet, da sie zugleich ein Phenol ist, drei Reihen von Estern, z. B.



Salizylsäuremethylester. Methylsalizylsäure. Salizylsäuredimethylester.

*Pulvis salicylicus cum Talco, Salizylsäurestreupulver, ist eine Mischung von Salizylsäure, Talk und Stärkemehl.

*Sebum salicylatum, Salizyltalg, ist Talg mit 2 Proz. Salizylsäure gemischt.

Natriumsalizylat, $C_6H_4(OH)COONa$, *Natrium salicylicum, bildet weiße, lösliche, süß-salzig schmeckende Schuppen.

Lithiumsalizylat, $2C_6H_4(OH)COOLi + H_2O$, *Lithium salicylicum, ist ein weißes, kristallinisches, wasserlösliches Pulver.

Magnesiumsalizylat, $(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO)_2Mg + 4H_2O$, bildet farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Kristalle.

Aluminiumsalizylat, $(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO)_3Al_2 + 3H_2O$, Saluminium insolubile, ist ein weißes, unlösliches, antiseptisches Pulver, Saluminium solubile ist $(C_6H_4 \cdot ONH_4 \cdot COO)_3Al_2 + 2H_2O$.

Wismutsalizylat, basisches, $C_6H_4(OH)COO \cdot BiO + BiO(OH)$ *Bismuthum subsalicylicum, bildet ein kristallinisches, weißes, unlösliches, geruch- und geschmackloses Pulver.

Salizylsäure-Phenylester, *Salolum, $C_6H_4(OH)COO \cdot C_6H_5$, bildet ein weißes, mikrokristallinisches Pulver, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, bei 42° schmelzend.

Salizylsäureparaamidophenylacetylesther, Salophen, $C_6H_4(OH)COO \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3 \cdot CO)$, wasserunlösliche Blättchen.

Salizylaceton, Salacetol, $C_6H_4(OH)COO(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)$, bildet weiße, wasserunlösliche Nadeln.

Dithiosalizylsäure, $HOOC(HO)H_3C_6S \cdot S \cdot C_6H_3(OH)COOH$. Das Natriumsalz findet als Natrium dithiosalicylicum, das basische Wismutsalz als Thioform mediz. Anwendung.

Dijodsalizylsäure, $C_6H_2J_2(OH)COOH$, ist ein farbloses, kristallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver.

4. Dioxybenzyl- und Dioxybenzoylverbindungen.

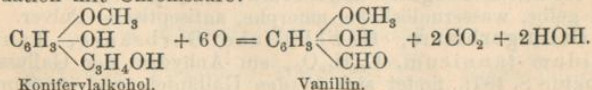
Diese Verbindungen können auch als Derivate der Dioxytoluole, $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$ (S. 480) betrachtet werden.

Protokatechualkohol, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH_2OH$, ist unbekannt.

Protokatechualdehyd, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CHO$, aus Vanillin (siehe unten), und mittels der Chloroformreaktion (S. 484) aus Brenzkatechin erhalten, bildet farblose, in Wasser lösliche Kristalle; die wässrige Lösung wird durch Ferrichlorid tiefgrün.

Vanillin, Methylprotokatechualdehyd, $C_8H_8O_3$, (Struktur unten), der wirksame und riechende Bestandteil der Vanille (*Fructus Vanilla), wird durch Ausziehen derselben mit Äther erhalten; findet sich auch in der Siambenzoë in geringer Menge.

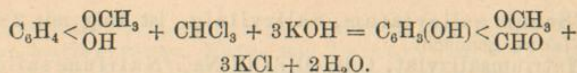
Künstlich dargestellt wird es aus dem im Glukoside Koniferin (siehe dieses) enthaltenen Koniferylalkohol (S. 490) durch Oxydation mit Chromsäure:



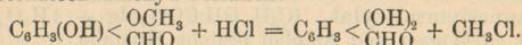
Koniferylalkohol.

Vanillin.

Ferner entsteht es aus Guajakol und Chloroform (S. 484):



Vanillin kristallisiert in langen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind und, mit Salzsäure erhitzt, in Methylchlorid und Protokatechualdehyd zerfallen:



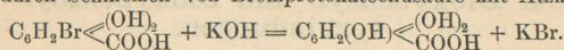
Protokatechusäure, Brenzkatechinkarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH}$, eine der sechs bekannten Oxysalizyl- oder Dioxybenzoësäuren, erhält man beim Schmelzen von Katechu, Kino, Benzoë, Asa foetida, Myrrha etc. mit Ätzkali, ferner durch Oxydation ihres Aldehyds, in farblosen, leicht in Wasser, Alkohol, Äther löslichen Nadeln; die Lösung wird durch FeCl_3 grün.

Veratrumsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{COOH}$, Protokatechusäure-dimethyläther, kommt im Sabadillsamen vor. Farblose Kristalle.

5. Höhere Oxybenzyl- und Oxybenzoylverbindungen.

Von den sechs möglichen Trioxybenzoësäuren (S. 466) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$ sind drei bekannt. Die wichtigste ist die

Gallussäure, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, Acid. gallicum, neben Tannin in den Galläpfeln, Divi-Divifrüchten, im Thee, in der Granatwurzelrinde und vielen Pflanzen vorkommend; gebunden, und zwar meist als Glykosid, findet sie sich in einigen Gerbsäuren. Man gewinnt sie aus Tannin durch Kochen mit verd. Säuren (siehe unten) oder durch Schmelzen von Bromprotokatechusäure mit Ätzkali:



Feine, weiße Nadeln, in heißem Wasser, Alkohol, Äther löslich. Ferrichlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine schwarzblaue Fällung, Leimlösung giebt keine Fällung, Cyankalium giebt rote Färbung (Unterschied von Tannin). Beim Erhitzen zerfällt sie in CO_2 und Pyrogallol (S. 475): $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + \text{CO}_2$. Sie reduziert sowohl Gold- wie Silbersalze und beruht hierauf ihre Anwendung in der Photographie. Obgleich nur einbasisch, besitzt die Gallussäure, da sie zugleich ein dreiwertiges Phenol ist, vier durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome.

Aluminium subgallicum, Gallal, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COO}^-\text{Al}(\text{OH})_2$, ist ein braunes, wasserunlösliches Pulver.

Basisch gallussaures Wismutoxyjodid, Aïrol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COO}^-\text{Bi}(\text{OJ})_2$, und

Bismutum subgallicum, Dermatol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COO}^-\text{Bi}(\text{OH})_2$, sind gelbe, wasserunlösliche, amorphe, antiseptische Pulver.

Gallusgerbsäure, Gewöhnliche Gerbsäure, Tannin, *Acidum tannicum, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$, ein Anhydrid der Gallussäure (Struktur S. 487), findet sich in den Galläpfeln und im Sumach. Sie wird durch wasserentziehende Mittel aus Gallussäure erhalten

und kann umgekehrt durch Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien in Gallussäure zerlegt werden: $C_6H_2(OH)_3^-COO^-C_9H_2(OH)_2^-COOH + HOH = 2C_6H_2(OH)_3^-COOH$. Gewöhnlich stellt man sie durch Ausziehen der Galläpfel (*Galla e) mit weingeisthaltigem Äther dar.

Farbloses, amorphes, neutrales, rechtsdrehendes Pulver, leicht löslich in Wasser, Weingeist, Glycerin, nicht in Äther; reduziert die Salze des Silbers, Kupfers etc. Ferrisalze bewirken in den Lösungen einen blauschwarzen Niederschlag, mit Jod entsteht, wie mit Gallussäure rote Färbung. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung von Pyrogallol. Weitere Eigenschaften bei „Gerbstoffe“.

Tannigen, Diacetyltannin, $C_{14}H_8(CH_3CO)_2O_9$, und

Tanniform, Methylenditannin, $CH_2(C_{14}H_8O_9)_2$, aus Formaldehyd und Gallusgerbsäure entstehend, finden med. Anwendung.

Aluminiumtannat-tartrat, $Al_2(C_4H_4O_6)_2(C_{14}H_8O_9)_2$, Tannalum solubile, ist ein braunes, wasserlösliches Pulver.

Mercurtannat, Hydrargyrum oxydulatum tannicum, farb- und geruchlose, mattgrüne, unlösliche Schuppen.

Bleitannat, aus Bleiessig und Gerbsäure entstehend, bildet mit Fett gemengt das *Unguentum Plumbi tannici.

Gerbstoffe, Gerbsäuren nennt man im Pflanzenreiche verbreitete Körper, welche in Wasser löslich sind, zusammenziehend schmecken, durch Eisensalze schwarz oder grün gefällt werden (Tinte), Leimlösungen fällen, und mit tierischen Häuten (leimgebenden Geweben) unlösliche Verbindungen bilden, in welchen die Neigung der Häute zur Fäulnis aufgehoben ist (Lederfabrikation). Dieselben bilden keine chemisch einheitliche Gruppe; die meisten sind Verbindungen der Gallussäure oder der Oxyzimtsäuren mit Traubenzucker (siehe Glukoside). Man unterscheidet nach der Herkunft Thee-, Kaffee-, Katechu, Kino-, China-, Eichengerbsäure etc.

Verbindungen mit acht

untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen.

1. Dimethylbenzolverbindungen.

Dimethylbenzole, Xylole, $C_6H_4(CH_3)_2$. Aus dem Steinkohlenteer erhält man bei der frakt. Destillation bei 140° eine farblose Flüssigkeit, welche ein Gemenge der drei isomeren Xylole ist, welche sich nicht durch fraktionierte Destillation trennen lassen, weshalb man dieselben synthetisch darstellt (S. 461).

Bei der Oxydation liefern sie, nach der Energie derselben, entweder Toluylsäuren, $C_7H_4(CH_3)COOH$, oder Phtalsäuren, $C_8H_4(COOH)_2$. Darstellung der Halogenderivate S. 463.

a. Phenole und Phenolsäuren.

Oxyxylole, Xylenole, $C_6H_3(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, zeigen alle Eigenschaften des Phenols und finden sich im Buchenholzteer. Alle

sechs Isomeren sind bekannt und vier davon durch Schmelzen der isomeren Xylolsulfonsäuren mit Ätzalkali erhalten worden.

Oxytoluylsäuren, Kresotinsäuren, $C_6H_3(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$.

Alle zehn möglichen Isomeren sind dargestellt worden.

Oxyphthalsäuren, $C_6H_3(OH) < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$. Alle 6 sind dargestellt.

Dioxyxylole, $C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, sind fünf bekannt; dieselben heißen m- und p-Xylorcin (β -Örcin), o-, m- und p-Xylhydrochinon (Hydrophloron).

Dioxytoluylsäuren, $C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$; von den bekannten Isomeren ist von Interesse die Orsellinsäure (S. 480).

Dioxyphthalsäuren, $C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$, sind sechs bekannt.

b. Alkohole und Säuren.

Es sind von allen die o-, m- und p-Verbindungen bekannt.

Tolylalkohole, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix}$.

Methylbenzoe- oder Toluylsäuren, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$.

Xylylen- oder Tolylenalkohole, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}$.

Oxymethylbenzoesäuren, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2OH \\ COOH \end{matrix}$.

Phthalsäuren, $C_6H_4(COOH)_2$. Es sind die drei möglichen isomeren Säuren bekannt. Sie entstehen bei der Oxydation der entsprechenden drei Xylole, sowie aller aromatischen Verbindungen, welche zwei Alkoholradikale enthalten.

Gewöhnliche oder Orthophthalsäure wird durch Oxydation des Naphtalins dargestellt. Hierdurch ist zugleich bewiesen, daß die Karboxyle die Stellung 1:2 einnehmen (siehe Naphtalin).

Sie bildet farblose, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther lösliche Kristalle, bei 213° schmelzend, beim weiteren Erhitzen in

Phthalsäureanhydrid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$, und Wasser zerfallend.

Iso- oder Metaphthalsäure bildet feine, bei 300° schmelzende Nadeln, ohne Zersetzung sublimierend, selbst in heißem Wasser schwer löslich.

Tere- oder Paraphthalsäure wurde zuerst durch Oxydation von Terpentinöl erhalten. Sie bildet ein in Wasser nahezu unlösliches, amorphes Pulver, beim Erhitzen sublimierend.

2. Äthylbenzolverbindungen.

Äthylbenzol, $C_6H_5(C_2H_5)$ oder $C_6H_5-CH_2-CH_3$, eine farblose, bei 134° siedende Flüssigkeit, wurde nur synthetisch erhalten.

Styrol, Cinnamol, Phenyläthylen, $C_6H_5-CH=CH_2$, ent-

steht durch Destillation von Zimtsäure mit Ätzkalk unter CO_2 -Abspaltung; es findet sich im flüssigen Storax und ist eine farblose Flüssigkeit, bei 146° siedend, welche leicht sich polymerisiert.

Phenyllessigsäure, Alphenylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COOH}$, die einzig bekannte, den Toluylsäuren isomere Säure des Äthylbenzols, findet sich im Harn und bei der Fäulnis des Eiweißes, und entsteht beim Kochen von Benzylcyanid mit Kalilauge.

Oxyphenyllessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$, findet sich im Harn und bei der Fäulnis des Tyrosins.

Oxyphenylamidoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, Glycin, dient als Entwickler in der Photographie.

Mandelsäure, Phenylglykolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$, wird durch Kochen von Benzaldehyd mit Blausäure und Salzsäure erhalten (S. 394 d.); man kennt rechts- und linksdrehende Mandelsäure, welche gemischt inaktive geben.

Verbindungen mit neun untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen.

1. Trimethylbenzolverbindungen.

Die drei Trimethylbenzole, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$, Mesitylen, Pseudokumol, Hemellithol, finden sich im Steinkohlenteer.

1. **Mesitylen**, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$, wird erhalten, wenn man Aceton mit Schwefelsäure erhitzt, woraus sich sein Aufbau (1:3:5) ergibt (S. 459). Es ist eine eigentümlich riechende, bei 163° siedende Flüssigkeit, welche durch successive Oxydation drei Säuren liefert:

Mesitylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-COOH}$, isomer den Xylylsäuren.

Uvitinsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$, isomer der Methylphtalsäure.

Trimesinsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$, isomer der Trimellithsäure.

2. **Pseudokumol**, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$, ist eine bei 169° siedende Flüssigkeit; sie giebt oxydiert zuerst zwei isomere

Xylylsäuren, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{COOH})$, bei weiterer Oxydation die

Letztere zwei isomeren Säuren **Methylphtalsäure** und **Xylidinsäure**, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

wird leicht zu

Trimellithsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$, oxydiert.

3. **Hemellithol**, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$, bei 175° siedend, giebt oxydiert

Hemellitylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{COOH})$, und schliesslich

Hemimellithsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$.

2. Allylverbindungen.

Das Radikal C_3H_5 kann dreiwertig (als Glyzeryl) und einwertig (als Allyl) funktionieren (S. 427). Wie nun die Derivate des Allyls der Fetreihe als ungesättigte Verbindungen auftreten und leicht in die gesättigten Propylverbindungen übergehen, so auch die aromatischen Derivate des Allyls; dieselben werden von naszierendem Wasserstoff in gesättigte Propylbenzolderivate übergeführt.

Allylbenzol, $C_6H_5-C_3H_5$ oder $C_6H_5-CH=CH-CH_3$, wird durch Einwirkung von Bromallyl auf Brombenzol bei Gegenwart von Natrium (S. 461) als angenehm riechende Flüssigkeit erhalten.

Anethol, Aniskampfer, $C_6H_4(O-CH_3)(C_3H_5)$, der Hauptbestandteil des Anis-, Fenchel-, Estragonöles, kristallisiert beim Abkühlen dieser Öle in farblosen Schuppen aus, bei 21° schmelzend.

Eugenol, Nelkensäure, $C_6H_3(OH)(O-CH_3)(C_3H_5)$, im Nelken- und Pimentöle enthalten (neben $C_{10}H_{16}$, S. 493), bildet eine aromatisch riechende Flüssigkeit, bei 247° siedend.

Koniferalkohol, $C_6H_3(OH)(OCH_3)(C_3H_5 \cdot OH)$, im Glukoside Koniferin, schmilzt bei 85° , giebt oxydiert Vanillin (S. 485).

Asaron, $C_6H_2(O-CH_3)_3(C_3H_5)$, neben $C_{10}H_{16}$ in Asarum europaeum enthalten, bildet bei 61° glänzende Kristalle.

Apiol, $C_6H(O-CH_3)_2(O-CH_2 \cdot O)(C_3H_5)$, im äth. Öle des Petrosilinsamens enthalten, bildet bei 32° schmelzende Kristalle.

Zimtalkohol, Cinnamylalkohol, Phenylallylalkohol, $C_6H_5-C_3H_4(OH)$ oder $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$, findet sich als Zimtsäureester im Styrax und wird daraus durch Destillation mit Natronlauge abgeschieden. Er bildet nadelförmige Kristalle, riecht hyazinthartig und ist in Wasser kaum löslich; durch Oxydation geht er in Zimtaldehyd und Zimtsäure über.

Zimtaldehyd, $C_6H_5-CH=CH-CHO$, der Hauptbestandteil des Zimt- und Cassiaöls, bildet eine farblose, nach Zimt riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche sich schon an der Luft zu Zimtsäure oxydiert.

Zimtsäure, β -Phenylakrylsäure, Acid. cinnamylicum, $C_6H_5-C_3H_3O_2$ oder $C_6H_5-CH=CH-COOH$, findet sich im Storax, Peru- und Tolubalsam, sowie in gewissen Benzoeharzen. Sie wird durch Kochen von Storax mit Natronlauge und Fällen der erhaltenen Lösung von zimtsaurem Natrium durch Salzsäure dargestellt, sowie durch Kochen von Benzaldehyd mit trockenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, welches wasserentziehend wirkt (PERKINS Reaktion): $C_6H_5-CHO + CH_3-COONa = C_6H_5-CH=CH-COONa + H_2O$. Farb- und geruchlose Kristalle, bei 133° schmelzend, schwer in kaltem Wasser löslich; Ferrichlorid erzeugt in der Lösung einen gelben Niederschlag von Ferricinnamat; durch Oxydation entsteht Benzaldehyd und dann Benzoësäure (S. 462).

Atropasäure, α -Phenylakrylsäure, $CH_2=C(C_6H_5)(COOH)$, entsteht aus Atropin beim Kochen mit Säuren oder Alkalien.

Allozimtsäure, stereoisomer der Zimtsäure, wird aus Isocinnamylkokain erhalten, schmilzt bei 57° , ist in Wasser löslich und geht leicht in gewöhnliche Zimtsäure über.

Cinnamon, $C_6H_5-CH=CH-COO(C_6H_5-CH_2)$, Benzylcinnamat, findet sich im Peru- und Tolubalsam.

Styracin, $C_6H_5-CH=CH-COO(C_6H_5-C_3H_4)$, Cinnamylcinnamat, ein Bestandteil des Storax, bildet farblose Nadeln.

o-Oxyzimtsäure, Kumarsäure, $C_6H_4(OH)-CH=CH-COOH$ oder $C_9H_8O_3$, findet sich im Steinklee (*Melilotus officinalis*), kristallisiert in farblosen Nadeln, wird aus Kumarin erhalten.

Kumarsäureanhydrid, Kumarin, $C_6H_4 < \overset{O}{\parallel} C_2H_2 > CO$ oder $C_9H_6O_2$, findet sich im Waldmeister, in den Tonkabohnen, im Steinklee, Ruchgras, sowie anderen Pflanzen und kristallisiert in farblosen Prismen, die den Geruch des Waldmeisters besitzen. Synthetisch erhält man es durch Erhitzen von Salizylaldehyd mit Essigsäureanhydrid: $C_6H_4(OH)COH + (CH_3CO)_2O = C_6H_4 < \overset{O}{\parallel} C_2H_2 > CO + CH_3COOH + H_2O$. Beim Kochen mit Ätzalkalien geht es unter Wasseraufnahme in Kumarsäure über.

Umbelliferon, $C_9H_6O_3$, ist ein Oxykumarin, findet sich im Seidelbaste und bildet sich bei der trockenen Destillation vieler Umbelliferenharze, z. B. von *Asa foetida*, Galbanum etc.

Daphnetin und Askuletin, $C_9H_6O_4$, sind Dioxykumarine, aus den Glukosiden Daphnin und Askulin abspaltbar.

Dioxyzimtsäuren, $C_9H_6O_4$ oder $C_6H_3(OH)_2CH=CHCOOH$. Kaffeesäure wird aus dem im Kaffee vorkommenden Glukoside Kaffeegerbsäure in gelben Blättchen erhalten. Die isomere Umbellsäure entsteht aus Umbelliferon durch Wasseraufnahme.

3. Propylverbindungen.

Durch naszierenden Wasserstoff werden die Allylderivate in die Propylderivate übergeführt (S. 489).

Kumol, Isopropylbenzol, $C_6H_5-C_3H_7$, im Öle des römischen Kümmels, ist eine farblose, bei 151° siedende Flüssigkeit.

Phenylpropylalkohol, $C_6H_5-C_2H_4-CH_2OH$, entsteht durch naszierenden Wasserstoff (Natriumamalgam) auf Zimtalkohol.

β -Phenylpropionsäure, $C_6H_5-C_2H_4COOH$, Hydrozimsäure, durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffs aus Zimtsäure erhalten, ist ein Fäulnisprodukt des Eiweißes.

Tropasäure, $C_6H_5-C_2H_3(OH)COOH$, isomer den Phenylmilchsäuren, entsteht bei der Spaltung von Atropin und Hyoscyamin.

β -Phenylamidopropionsäure, $C_6H_5-C_2H_3(NH_2)COOH$, ein Spaltungsprodukt des Eiweißes, findet sich in Pflanzenkeimen.

Melilotsäure, $C_6H_4(OH)C_2H_4COOH$, o-Hydrokumarsäure, eine der existierenden sechs Oxyphenylpropionsäuren, findet sich neben Kumarin im Steinklee. Bei 38° schmelzende Nadeln.

p-Hydrokumarsäure, isomer der Melilotsäure, findet sich im Harn und bei der Fäulnis des Tyrosins.

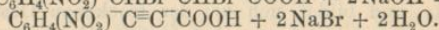
p-Oxyhydrokumarsäure, $C_6H_4(OH)C_2H_3(OH)COOH$, findet sich im Harn bei akuter Leberatrophie und Phosphorvergiftung.

Tyrosin, $C_6H_4(OH)C_2H_3(NH_2)COOH$ oder $C_9H_{11}NO_3$, Amidhydrokumarsäure, p-Oxyphenylamidopropionsäure, findet sich nur bei pathologischen Zuständen im Organismus, fast stets in Begleitung von Leuzin. Es ist ein Spaltungsprodukt der Hornsubstanzen und Eiweißkörper (nicht des Leims) bei Einwirkung von Pankreasflüssigkeit, beim Kochen mit Säuren oder Schmelzen mit

Alkalihydrat, sowie bei Fäulnis und findet sich daher auch im alten Käse (*τυρός*). Kann auch synthetisch dargestellt werden. Es kristallisiert in feinen, charakteristisch gruppierten Nadeln, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther, bei 235° schmelzend.

Phenylpropioisäure, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COOH$, bildet lange, glänzende Nadeln. (Propioisäure S. 433).

Orthonitrophenylpropioisäure, $C_6H_4(NO_2) \cdot C \equiv C \cdot COOH$, entsteht aus dem Dibromid der o-Nitrozimtsäure durch alkoholische Alkalilauge: $C_6H_4(NO_2) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH + 2NaOH =$



Sie kristallisiert in farblosen Nadeln und geht beim Erwärmen mit alkalischen Reduktionsmitteln in Indigoblau über.

*Verbindungen mit zehn
untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen.*

1. Tetramethylbenzolverbindungen.

Tetramethylbenzole, $C_6H_2(CH_3)_4$. Dieselben heißen Durool, Isodurool, Prehnitol. Ersteres findet sich im Steinkohlenteere.

Tetrakarbonsäuren, $C_6H_2(COOH)_4$. Es sind alle drei theoretisch möglichen bekannt, nämlich die Pyromellithsäure (S. 499), die Prehnitsäure und die Mellophansäure.

2. Methylpropylbenzolverbindungen.

p-Methylisopropylbenzol, Cymol, $C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_4(C_3H_7)(CH_3)$, eines der zahlreichen, isomeren Methylpropylbenzole, Struktur S. 493, findet sich im römischen Kümmelöle und entsteht beim Erhitzen der Terpene $C_{10}H_{16}$ mit Jod und des Kampfers $C_{10}H_{16}O$ mit P_2O_5 (siehe S. 497). Es ist eine bei 175° siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation p-Toluylsäure, $C_6H_4(CH_3)(COOH)$ (S. 487), und dann Terephtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, liefert (S. 463 und 488).

Kuminaldehyd oder Kuminol, $C_6H_4(C_3H_7)(CHO)$, im römischen Kümmelöl und Cicutäole, eine farblose Flüssigkeit, dient zur Herstellung von **Kuminalkohol**, $C_6H_4(C_3H_7)(CH_2OH)$, einer farblosen Flüssigkeit, und **Kuminsäure**, $C_6H_4(C_3H_7)(COOH)$, bei 116° schmelzende Blättchen.

Thymol, $C_6H_3(OH)(CH_3)(C_3H_7)$, *Thymolum, Thymiankampfer, **Thymiansäure**, eines der 20 möglichen, isomeren Phenole $C_6H_3(OH)(CH_3)(C_3H_7)$, findet sich im Thymianöle, bildet farblose Kristalle von thymianartigem Geruche und brennendem Geschmacke, bei 51° schmelzend; dient als ungiftiges Antiseptikum.

Thymolquecksilberacetat, Hydrargyrum thymico-aceticum, $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Hg}^+\text{O}^-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$, ist ein mikrokristallinisches, weißes, schwerlösliches Pulver.

Dithymoldijodid, $(\text{C}_9\text{H}_7)(\text{CH}_3)(\text{JO})\text{H}_2\text{C}_6\text{C}_6\text{H}_2(\text{OJ})(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$, Aristol, entsteht beim Versetzen einer alkalischen Thymollösung mit Jodlösung als rötliches, geruchloses, unlösliches Pulver.

Karvakrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, isomer dem Thymol, im äth. Öle von Origanum- und Saturejaarten, bildet bei 0° schmelzende, farblose Kristalle. Es entsteht beim Erhitzen von Kampfer mit Jod (S. 447), sowie beim Erhitzen von Phosphorsäure mit dem isomeren

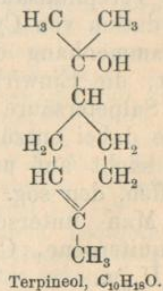
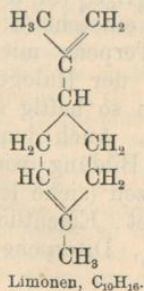
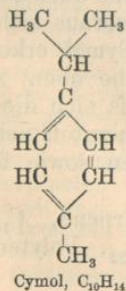
Karvol oder **Karvon**, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, welches in äth. Kümmelöle vorkommt und zu den Kampferarten gehört.

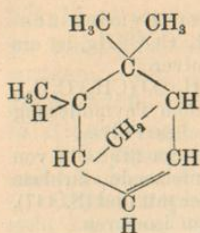
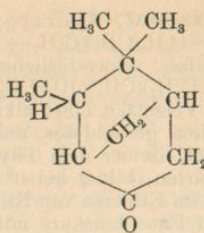
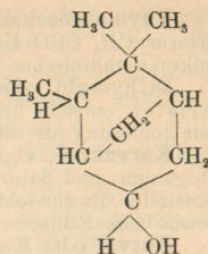
3. Terpene und Kampferarten.

In enger Beziehung zu den Methylpropylbenzolen, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, steht eine Anzahl von isomeren Körpern der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, und Polymeren derselben, die Terpene; dieselben enthalten einen Benzolring, in welchem die doppelte Bindung teilweise oder ganz in eine einfache verwandelt ist, so daß sich an den Benzolring mehr wie sechs einwertige Atome oder Atomgruppen anlagern konnten (jedoch nicht über 12 derselben, siehe S. 452).

Die Terpene sind also alicyclische Verbindungen und die Kampferarten sind keton- oder alkoholartige Derivate derselben; im Gegensatz zu den isocyclischen Verbindungen sind bei den Terpenen etc. die Atome in sehr labilem Gleichgewichtszustande, so daß sie unter geeigneten Bedingungen leicht wieder in isocyclische Verbindungen übergehen.

Aus nachstehenden, allerdings noch nicht mit voller Sicherheit erforschten Strukturformeln sind die Beziehungen zum Cymol ersichtlich:



Pinen, $C_{10}H_{16}$.Jankampfer, $C_{10}H_{16}O$.Borneokampfer, $C_{10}H_{16}O$.

Terpene finden sich zum Teil in vielen Harzen und ätherischen Ölen (siehe diese), zum Teil sind sie synthetisch erhalten worden. Sie sind mit Ausnahme des Kampfers und der Polyterpene farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeiten, einander chemisch sehr ähnlich und unterscheiden sich namentlich durch ihre Fähigkeit 1 oder 2 Mol. HCl oder Br_2 , einige dadurch nur N_2O_3 zu binden, sowie durch ihre physikalischen Eigenschaften. Sie besitzen verschiedene Schmelz- resp. Siedepunkte (bei $150-180^\circ$), verschiedene Dichte, große Verschiedenheit in ihren Gerüchen und sind meistens optisch aktiv. Fast jedes Terpen ist in einer rechts- und linksdrehenden Modifikation bekannt, aus denen durch Vermischen gleicher Teile die optisch inaktive Form hervorgeht (S. 304); auch durch wiederholte Destillation oder Schütteln mit geringen Mengen konz. Schwefelsäure werden sie inaktiv oder gehen in polymere Modifikationen über. Beim Erhitzen mit Jod geben viele Cymol: $C_{10}H_{16} + 2J = C_{10}H_{14} + 2HJ$, bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure entsteht namentlich Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$ (S. 488), welche auch bei der Oxydation von Cymol entsteht (S. 492), woraus sich der Zusammenhang der Terpene mit dem Cymol erkennen läßt; die Einwirkung der Halogene (siehe oben) sowie der Salpetersäure kann so heftig sein, daß sich die Terpene dabei entzünden. Auch den Luftsauerstoff nehmen sie leicht auf unter Bildung von Säuren sowie festen Stoffen, den sog. Harzen (siehe letztere).

Man unterscheidet Eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$, Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, Diterpene, $C_{20}H_{32}$, Polyterpene ($C_{10}H_{16}$)^x.

a. Eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$.

Dieselben sieden bei 160—190° und werden nach ihrem chem. Verhalten eingeteilt in folgende drei Gruppen:

α. Kamphangruppe, umfassend die ein Molekül HCl, HBr, H oder Brom bindenden Terpene:

Pinen, (Struktur S. 494), bei 156° siedend, findet sich als Linkspinen oder Terepenten im deutschen, französischen und venetianischen Terpentingöle (siehe unten), im Kanadabalsam, Weihrauch und vielen äth. Ölen; Rechtspinen oder Australen findet sich im englischen und amerikanischen Terpentingöle und ebenfalls in vielen äth. Ölen. Pinenbromid schmilzt bei 107°.

Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in Pinen und bildet nach Kampfer riechende, flüchtige Kristalle, „künstlicher Kampfer“ genannt.

Terpentingöl, *Oleum Terebinthinae, besteht je nach seinem Ursprunge namentlich aus Rechts- oder Linkspinen und ist eine farblose, eigentümlich riechende, bei 160° siedende Flüssigkeit von 0,86 spez. Gew., unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, fetten Ölen; es löst Schwefel, Phosphor, Harze, Kautschuk; durch Destillation mit Kalkwasser erhält man es säure- und harzfrei (*Oleum Terebinthinae rectificatum); an der Luft nimmt es Sauerstoff auf und verharzt (Anwendung zur Bereitung von Harzfirnissen und Ölfarben).

Tereben, ein Gemenge von Terpenen und deren Zersetzungsprodukten, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentingöl und nachfolgende Destillation mit Wasserdämpfen.

Kampfen, entsteht durch Einwirkung von Alkalien auf Pinenhydrochlorid als farblose, kristallinische nach Kampfer riechende Masse; es schmilzt gegen 50° und siedet gegen 160°. Je nach der Natur des angewandten Pinenhydrochlorids entstehen Kampfene von verschiedenem Drehungsvermögen.

Fenchen, aus Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, entstehend, ist dem Kampfen sehr ähnlich, aber flüssig und siedet gegen 160°.

β. Terpangruppe, umfassend die zwei Moleküle HCl, HBr, H oder Brom bindenden Terpene:

Limonen, Citren, Karven, Hesperiden, Struktur S. 493, siedet bei 175°. Rechtslimonen findet sich im Dill-, Kümmel-, Pomeranzen, Bergamottöl, neben Pinen im Zitronenöl, Linkslimonen neben Linkspinen im Fichtennadelöle.

Inakt. Limonen, Dipenten, Cinen, siedet bei 180°, findet sich im schwed. und russ. Terpentingöle neben Sylvestren, im Kampferöle und Ol. Cinae; entsteht beim Erhitzen der aktiven Limonene auf 300° oder durch H_2O -Abspaltung aus Terpinhydrat.

Terpinolen, durch Kochen von Terpinhydrat, Terpeneol, Cineol mit verd. Schwefelsäure entstehend, siedet bei 185°.

Sylvestren, der Hauptbestandteil des schwed. Terpentingöles, siedet bei 176°, ist als Rechts- und Linkssylvestren bekannt; inakt. Sylvestren oder Karvestren wurde synthet. erhalten.

γ. Kein Br oder HCl, aber N_2O_3 bindende Terpene.

Phellandren, in äth. Fenchel-, Wasserfenchel- und Eukalyptus-öle, siedet bei 170° , die Verbindung mit N_2O_3 schmilzt bei 102° .

Terpinen, entsteht fast aus allen Terpenen beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, siedet bei 180° .

b. Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$.

Dieselben finden sich im äth. Kubeben-, Sadebaum- und Pat-schoulyöle und sieden bei $250-280^\circ$.

c. Diterpene, $C_{20}H_{32}$.

Sie finden sich im Kopaiyabalsam, entstehen bei der Destillation von Kolophonium (als Kolophen, Retinol) und sieden über 300° .

d. Polyterpene, $(C_{10}H_{16})_n$.

Kautschuk, der eingetrocknete Milchsaft tropischer Euphorbiaceen, Apocynen etc. und

Guttapercha, der eingetrocknete Milchsaft tropischer Sapota-ceen. Beide Körper sind kaum löslich in Alkohol, löslich in CS_2 , $CHCl_3$, C_6H_6 und Terpentinöl, bei gewöhnlicher Temperatur sind sie zähe und elastisch, in der Kälte werden sie hart. Die Elasticität des Kautschuks wird durch Einverleibung von Schwefel (sog. Vulkanisieren) erhöht; vulkanisierte Kautschukwaren (Schläuche, Bälle etc.) enthalten 2—4% Schwefel; wird der Schwefelgehalt erhöht, so wird der Kautschuk hart, hornartig und als Ebonit oder Vulkanit zu Kämmen, Sonden, Elektrisiermaschinen etc. verarbeitet; gewalzte Guttapercha dient als Guttaperchapapier (*Percha lamellata) zu Unterlagen, Eisbeuteln, Verbänden etc.; gereinigte Guttapercha ist weiß und meist in Stangenform gegossen (Guttapercha depurata).

Kampfer sind keton- oder alkoholartige Derivate der Terpene und ebenfalls in den Pflanzen, namentlich in den ätherischen Ölen derselben, sehr verbreitet; auch die Cholesterine gehören wahrscheinlich hierher. Die Kampfer bilden meistens farblose Kristalle, seltener Flüssigkeiten, sind optisch aktiv, durch eigen-tümlichen Geruch charakterisiert und enthalten zehn Atome Kohlenstoff; sie zeigen die Eigenschaften des Hauptrepräsentanten, des Japankampfers, und sind wahr-scheinlich durch Oxydation der stets mit ihnen in der Natur vorkommenden Terpene entstanden; dementsprechend lassen sich viele Kampferarten auch durch Oxydation bestimmter Terpene darstellen.

a. Kampferarten, $C_{10}H_{16}O$.

Japankampfer, Laurineen- oder gewöhnlicher Kampfer, *Camphora (Struktur S. 494) findet sich im Kampferbaume und

wird daraus durch Sublimation gewonnen. Er bildet weiße, kristallinische Massen von charakteristischem Geruche und brennendem Geschmacke, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, bei 175° schmelzend und bei 204° siedend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (**Spiritus camphoratus*), in Äther, Essigsäure, ätherischen und fetten Ölen; eine Lösung in Olivenöl ist das **Oleum camphoratum*; er ist rechtsdrehend und mit rufsender Flamme brennbar. Eine linksdrehende Modifikation findet sich im ätherischen Öle von *Matricaria Parthenum*.

Erwärmt man eine Lösung des Kampfers mit Natrium, so bildet sich Natriumkampfer und Natriumborneol: $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO$, welche durch Wasser in Ätznatron, Kampfer und Borneol, $C_{10}H_{18}O$, zersetzt werden.

Durch wasserentziehende Substanzen (P_2O_5 , $ZnCl_2$, P_2S_5) wird Kampfer in Cymol verwandelt: $C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14}O + H_2O$.

Mit Jod erhitzt, geht er in das Cymolphenol Karvákrol (S. 493) $C_{10}H_{14}O$, über: $C_{10}H_{16}O + 2J = C_{10}H_{14}O + 2HJ$.

Hieraus folgt die Zugehörigkeit zur Cymolgruppe (S. 493).

Kampfersäure, **Acidum camphoricum*, $C_{10}H_{16}O_4$ oder $C_8H_{14}(COOH)_2$, entsteht neben Kampforonsäure, $C_9H_{14}O_6$, beim Kochen von Kampfer mit HNO_3 , bildet farb- und geruchlose Kristalle, bei 178° schmelzend, schwer löslich in kaltem Wasser.

Monobromkampfer, $C_{10}H_{15}BrO$, und **Dibromkampfer**, $C_{10}H_{14}B_2O$, entstehen durch Einwirkung von Brom auf Kampfer und bilden farblose, kaum in Wasser lösliche Kristalle.

Alantkampfer, Alantol in der **Radix Inulae*.

Fenchon im äth. Fenchelöle und Thujaöle.

Wermutkampfer, Absinthol im äth. Wermutöle.

Pulegon im äth. Puleiöle, farblose Flüssigkeit.

Myristikol im äth. Muskatnufsöle.

Karon und **Pinol** wurden synthetisch erhalten.

Thujon, **Tanacetol**, im äth. Thuja- und Rainfarnöle.

b. Kampferarten, $C_{10}H_{16}O$.

Borneokampfer, **Rechtsborneol** (Struktur S. 494), findet sich in dem Baume *Dryobalanops Camphora*, unterscheidet sich vom Japankampfer durch andere Kristallform, größere Härte, den Schmelzpunkt (208°) und Siedepunkt (212°). Er ist der dem Japankampfer entsprechende Alkohol, entsteht aus diesem durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff oder von Natrium (siehe oben) und geht durch gemäßigte Oxydation wieder in Japankampfer über. Auch linksdrehendes Borneol ist bekannt.

Cineol, Eukalyptol, **Kajeputol**, im äth. Eukalyptus-, **Kajeput**-, **Wurmsamenöle** etc., ist eine farblose Flüssigkeit.

Fenchylalkohol, entsteht durch Reduktion des Fenchons,

Menthon entsteht durch Oxydation von Menthol, $C_{10}H_{20}O$.

Terpineol (Struktur S. 493) bei 37° schmelzend, in verschiedenen äth. Ölen enthalten, entsteht durch Einwirkung kochender, verd. Schwefelsäure auf Terpin neben einer flüssigen Form und neben

Terpenol, welches bei 76° schmilzt.

Ein Gemenge von Terpeneol mit Terpinen, Terpinolen und Dipenten entsteht beim Kochen von Terpinhydrat (siehe unten) mit verd. Schwefelsäure und findet als Terpinol med. Anwendung.

c. Kampferarten $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{20}O_2$.

Menthol, Mentholkampfer, *Mentholum, $C_{10}H_{20}O$, aus dem äth. Pfefferminzöle bei starker Abkühlung sich ausscheidend, bildet farblose, bei 43° schmelzende Kristalle, aus denen durch Pressen die Migränestifte dargestellt werden; giebt oxydiert den Keton Menthon, $C_{10}H_{18}O$.

Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, schmilzt bei 108° und entsteht durch Wasser-
austritt beim Erwärmen von Terpinhydrat, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$;
dieses entsteht in farblosen und geruchlosen, bei 116° schmelzenden
Kristallen beim Stehen von Pinen, Terpeneol oder Linalool (siehe
unten) mit verd. Mineralsäuren.

d. Den Kampferarten nahestehende Fettkörper sind:

Linalool, $C_{10}H_{18}O$, ein optisch aktiver, tertiärer Alkohol, welcher mit verd. Säuren leicht übergeht in

Geraniol, Reuniol, Rhodinol, $C_{10}H_{18}O$, einen optisch aktiven, primären Alkohol, der bei vorsichtiger Oxydation in

Geranial, Citral, $C_{10}H_{16}O$, seinen Aldehyd, übergeht.

Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, ist ein Aldehyd der Akroleinreihe.

Diese Körper finden sich einzeln oder nebeneinander in vielen äth. Ölen, z. B. im Geranium-, Rosen-, Lavendel-, Linalool-, Zitronenöle etc. Linalool und Geraniol gehen leicht in Terpinhydrat, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, über, welches andererseits leicht aus Pinen erhalten wird, wodurch das gleichzeitige Vorkommen dieser drei Fettkörper neben Terpenen in vielen Pflanzen verständlich wird.

Verbindungen mit mehr als zehn unter sich verbundenen Kohlenstoffatomen

sind nur wenige bekannt, von denen zu erwähnen sind:

Pentamethylbenzol, $C_6H(CH_3)_5$, und **Hexamethylbenzol**, $C_6(CH_3)_6$, beide sind farblose Kristalle. Darstellung S. 461.

Mellithsäure, Honigsteinsäure, $C_6(COOH)_6$, findet sich als Mellith oder Honigstein, $C_6(COO)_6Al_2 + 18H_2O$ in hellgelben Kristallen in Braunkohlenlagern. Mellithsäure kristallisiert in weißen Nadeln, in Wasser und Alkohol löslich; beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich bei höherer Temperatur zu Pyromellithsäure, $C_6H_2(COOH)_4$, und $2CO_2$. Mit naszierendem H giebt sie Hydromellithsäure, $C_6H_6(COOH)_6$ (S. 452).

Trinitrobutyltoluol, $C_6H(NO_2)_3(CH_3)(C_4H_9)$, bildet weiße Nadeln, welche als künstlicher Moschus in den Handel kommen.

Verbindungen mit mehreren Benzolkernen.

Die Benzolkerne besitzen im hohen Grade die Fähigkeit, sich unter Austritt von Wasserstoff teils direkt, teils

durch Vermittelung von C-Atomen zu verbinden. Von den so entstehenden Kohlenwasserstoffen leiten sich, ganz wie vom Benzol, zahlreiche Derivate ab.

Man kann folgende vier Gruppen unterscheiden:

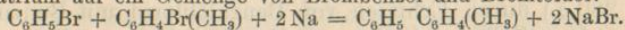
1. Mit direkt verbundenen Benzolkernen, z. B. $C_6H_5-C_6H_5$ Diphenyl, $C_6H_4(C_6H_5)_2$ Diphenylbenzol.
2. Mit durch 1 C-Atom verbundenen Benzolkernen, z. B. $C_6H_5-CH-C_6H_5$ Diphenylmethan, $C_6H_5-CH(C_6H_5)_2$ Triphenylmethan.
3. Mit durch 2 C-Atome verbundenen Benzolkernen, z. B. $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ Diphenyläthan, $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$ Diphenylacetylen.
4. Mit durch verschiedene Atome verb. Benzolkernen.
5. Mit kondensierten Benzolkernen. (S. 503).

1. Verbindungen mit direkt verbundenen Benzolkernen.

Diphenyl, $C_{12}H_{10}$ oder $H_5C_6-C_6H_5$, wird durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol erhalten, kristallisiert in farblosen Blättern und bildet wie das Benzol den Ausgangspunkt zahlreicher Derivate. Durch Einwirkung der Halogene, der Salpeter- oder Schwefelsäure entstehen Mono- und Disubstitutionsprodukte, wie $C_{12}H_9Br$, $C_{12}H_9SO_3H$, $C_{12}H_8(SO_3H)_2$, $C_{12}H_9NO_2$, etc.; durch Reduktion der Nitrodiphenyle erhält man Amidodiphenyl, $C_{12}H_9(NH_2)$ und Diamidodiphenyle, $C_{12}H_8(NH_2)_2$.

p-Diamidodiphenyl, Benzidin entsteht durch molekulare Umlagerung aus dem isomeren Hydrazobenzol (S. 468) und bildet die Muttersubstanz der Benzidinfarbstoffe (S. 468).

Phenyltolyl, $C_6H_5-C_6H_4(CH_3)$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Bromtoluol:



Es bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei der Oxydation in

Diphenylkarbonsäure, $C_6H_5-C_6H_4-COOH$, übergeht.

Ditolyl, $(CH_3)_2C_6H_3-C_6H_4(CH_3)$, durch Einwirkung von Natrium auf Bromtoluol erhalten, bildet bei der Oxydation

Diphenyldikarbonsäure, $(COOH)_2C_6H_3-C_6H_4(COOH)$.

Ebenfalls vom Diphenyl können abgeleitet werden:

Diphenylenimid, Karbazol, $C_{12}H_9N$ oder $\langle C_6H_4 \rangle NH$, entsteht aus o-Diamidodiphenyl: $C_{12}H_8(NH_2)_2 = C_{12}H_9N + NH_3$.

Diphenylenoxyd, $C_{12}H_8O$ oder $\langle C_6H_4 \rangle O$, leitet sich vom Dioxydiphenyl, $C_{12}H_8(OH)_2$, ab.

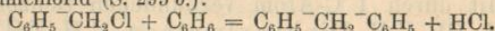
Diphenylensulfid, $C_{12}H_8S$ oder $\langle C_6H_4 \rangle S$, leitet sich vom Dithiodiphenyl, $C_{12}H_8(SH)_2$, ab.

2. Verbindungen mit durch ein C-Atom verbundenen Benzolkernen.

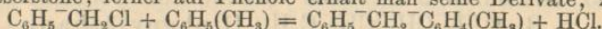
a. Diphenylmethanverbindungen

enthalten zwei Benzolreste, durch ein C-Atom verkettet.

Diphenylmethan, $C_{13}H_{12}$ oder $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub oder Aluminiumchlorid (S. 295 δ):

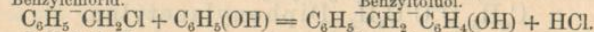


Es bildet nach Orangen riechende, farblose Nadeln. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Toluol, Xylol und andere Kohlenwasserstoffe, ferner auf Phenole erhält man seine Derivate, z. B.



Benzylchlorid.

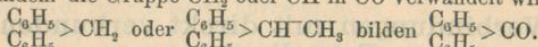
Benzyltoluol.



Benzylchlorid.

Benzylphenol.

Bei der Oxydation gehen diese Kohlenwasserstoffe in Ketone über, indem die Gruppe CH_2 oder CH in CO verwandelt wird, z. B.

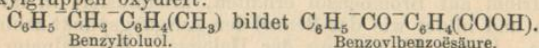


Diphenylmethan.

Diphenyläthan.

Diphenylketon.

Enthält der Benzolkern noch Alkyle, so werden diese zu Carboxylgruppen oxydiert:



Benzyltoluol.

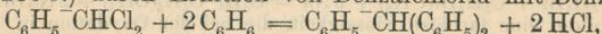
Benzoylbenzoesäure.

Diphenylenmethan, Fluoren, $< \begin{array}{c} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{array} > CH_2$, im Steinkohlenteer vorkommend, bildet violett fluoreszierende Blättchen.

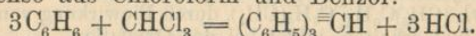
b. Triphenylmethanverbindungen

enthalten drei Benzolreste, durch ein C-Atom verkettet.

Triphenylmethan, $C_{19}H_{16}$ oder $(C_6H_5)_3CH$, entsteht bei Gegenwart von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid (S. 280 δ) durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Benzol:



oder ebenso aus Chloroform und Benzol:



Farblose Blättchen, bei 93° schmelzend, bei 360° siedend, unlöslich in Wasser, bei der Oxydation in

Triphenylkarbinol, $(C_6H_5)_3C-OH$ übergehend.

Triphenylmethan und seine Homologen bilden prachtvoll gefärbte, meist als Anilinfarben bezeichnete Derivate. Die unrichtige Bezeichnung als Anilinfarben (S. 477) rührt von der Anwendung des Anilins zur Darstellung einiger dieser Farbstoffe her.

Alle Farbstoffe dieser Gruppe, aber auch Indigo,

Methylenblau etc. können durch Reduktionsmittel in ungefärbte Leukoverbindungen übergeführt werden, welche bei der Oxydation wieder die Farbstoffe liefern. Die Leukobasen enthalten ein O-Atom weniger oder meistens zwei H-Atome mehr als die betr. Farbstoffbasen; Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$ und Paraleukanilin, $C_{19}H_{19}N_3$, sind die Leukobasen des Rosanilins und Pararosanilins.

Man unterscheidet folgende Triphenylmethanderivate:

- α. Triamidoderivate oder Gruppe des Rosanilins;
- β. Diamidoderivate oder Gruppe des Malachitgrüns;
- γ. Trioxyderivate oder Gruppe der Rosolsäure;
- δ. Triphenylmethankarbonsäurederivate oder Phtaleine.

Die künstlichen organischen Farbstoffe, Teer- oder Anilinfarben genannt, gehören fast alle zu den aromatischen Verbindungen, und kann man dieselben einteilen in 1. Triphenylmethanfarbstoff, 2. Azofarbstoffe (S. 468 und 506), 3. Anthrazenfarbstoffe (S. 508), 4. Nitroso- und Nitrofarbstoffe (S. 472 und 505), 5. Chinolinfarbstoffe, 6. Chinonimidfarbstoffe (Phenazin- und Diphenylaminderivate (S. 515 und 499)). Solche Farben finden sich auch in der Natur; die Molluske *Aplysia depilans* sondert eine Lösung von Anilinrot ab; auch das Rot- und Blauwerden von Speisen ist jedenfalls der Bildung von Anilinfarben durch Bakterien zuzuschreiben (blutendes Brot, blaue Milch etc.).

α. Triamidoderivate oder Gruppe des Rosanilins.

Rosanilin, Triamidodiphenyltolylkarbinol, $C_{20}H_{21}N_3O$ oder $(H_2N \cdot H_4C_6)_3C(OH)C_6H_3(CH_3)(NH_2)$, und

Pararosanilin, Triamidotriphenylkarbinol, $C_{19}H_{19}N_3O$ oder $(H_2N \cdot H_4C_6)_3C(OH)(C_6H_4 \cdot NH_2)$, die Basen der Rosanilinfarben, entstehen, wenn man ihre Salzlösungen mit Alkalilaugen versetzt, als weisse Nadeln, welche sich mit Säuren unter Wasseraustritt zu rot gefärbten Salzen verbinden, und sich selbst durch CO_2 der Luft röten.

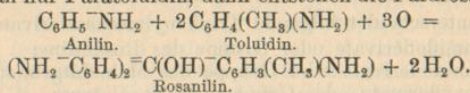
Rosanilinsalze, z. B. $C_{20}H_{19}N_3(HCl)$ und

Pararosanilinsalze, z. B. $C_{19}H_{17}N_3(C_2H_4O_2)$ etc., bilden metallglänzende Kristalle, welche in Wasser und Alkohol meist löslich sind und als Fuchsin und Anilinrot in den Handel kommen. Ihre Lösungen sind karmoisinsrot und färben tierische Faser direkt violettrot, pflanzliche Faser aber erst mit Hilfe von Beizen.

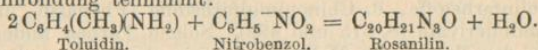
Indem der Wasserstoff der Amidgruppen in den Rosanilin- und Pararosanilinsalzen durch Alkyle oder Phenyle ersetzt wird, erhält man die verschieden gefärbten

Rosanilinfarbstoffe, welche sich beim Färben wie die Fuch sine verhalten, so z. B. Alkaliblauf, Wasserblauf, Lichtblauf, Diphenylaminblauf und nachstehende Farbstoffe.

Darstellung der Rosanilin- und Pararosanilinsalze. Durch Oxydation eines Gemenges von Anilin und o- und p-Toluidin (sog. Anilinöl) mit Arsensäure oder anderen Oxydationsmitteln unter Erhitzen, bis die Masse metallglänzend geworden ist. Nimmt man nur Paratoluidin, dann entstehen die Pararosanilinsalze.



Die Arsensäure wird hierbei zu arseniger Säure reduziert, und diese bildet arsenigsaures Rosanilin. Dieses wird mit Wasser aus der Schmelze ausgelaugt und die Lösung mit Kochsalz versetzt, worauf salzsaures Rosanilin auskristallisiert. Da dem Produkte Arsen anhaftet, so wendet man neuerdings zur Oxydation Nitrobenzol an, welches dabei reduziert wird und zugleich an der Rosanilinbildung teilnimmt:



Anilinblauf, Lyonerblauf, Pariserblauf, ist salzsaures Triphenylrosanilin, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3\text{-HCl}$.

Methylviolett, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}(\text{CH}_3)_6\text{N}_3\text{-HCl}$, wird auch in der Mikroskopie, sowie im reinen Zustande unter dem Namen

Pyoktaninum coeruleum als Antiseptikum verwendet.

Methylgrün, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}(\text{CH}_3)_6\text{N}_3\text{-HCl} + \text{CH}_3\text{Cl}$, Lichtgrün, wird auch in der Mikroskopie angewendet.

β. Diamidoderivate oder Gruppe des Malachitgrüns.

Malachitgrün, Bittermandelölgrün, leitet sich ab von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(OH) < C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2$, welche Base gebunden an Chlorzink Kristalle bildet, Wolle und Seide färbend. Homologe desselben sind Brillant-, Viktoria-, Helvetia-, Lichtgrün.

γ. Trioxyderivate oder Gruppe der Rosolsäure.

Aurin, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$ oder $(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-O}$, das Anhydrid des Trioxytriphenylkarbinols, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2\text{-C(OH)-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$, bildet metallglänzende Kristalle, in Alkohol und Säuren gelbrot löslich, in Alkalien fuchsinrot. Darstellung bei Rosolsäure.

Rosolsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ oder $(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2\text{-C-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-O}$, löst sich in Alkohol gelb, in Alkalien rot, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin und Zersetzung der entstehenden Diazoverbindung durch Wasser (S. 469); ebenso kann Aurin aus Pararosanilin erhalten werden.

Koralline heißen rote (Päonin) und gelbe Farbstoffe, namentlich aus Gemengen von Aurin und Rosolsäure bestehend.

δ. Triphenylmetankarbonsäurederivate oder Phtaleine.

Phenolphtalein, $C_{20}H_{14}O_4$ oder $(C_6H_4 \cdot OH)_2 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot COO$, durch

Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol und Schwefelsäure erhalten, bildet ein gelbliches Pulver, in Alkohol gelb, in Alkalien prachtvoll rot löslich; Säuren entfärben diese Lösung vollständig, weshalb es als Indikator beim Titrieren dient.

Tetrajodphenolphtalein, $C_{20}H_{10}J_4O_4$, Nosophen, ist ein gelbliches, fast geruchloses Pulver, als Ersatz des Jodoforms dienend. Sein Wismutsalz heißt Eudoxin, sein Natriumsalz Antinosin.

Fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$ oder $O < C_6H_3(OH) > C \cdot C_6H_4 \cdot COO$.

Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorzin entsteht Resorzinphtalein, welches durch Wasserabspaltung Fluorescein giebt. Dieses bildet ein dunkelrotes Pulver, in Alkohol gelbrot, in Alkalien dunkelrot mit grüner Fluorescenz löslich.

Tetrabromfluorescein, Eosin, $C_{20}H_8Br_4O_5$, löst sich in Alkohol gelb, Spuren von Alkalien rufen sofort prachtvolle, gelbgrüne Fluorescenz hervor. Das Kaliumsalz $C_{20}H_6K_2Br_4O_5$, Eosin, färbt Seide und Wolle tief morgenrot, ähnlich wie Kochenille, wird auch in der Mikroskopie verwendet. Andere Eosine sind Primrose, Erythrosin, Rose Bengale, Phlagin, Safrosin.

Gallein, $C_{20}H_{10}O_7$, durch Erhitzen von Pyrogallol mit Phtalsäureanhydrid erhalten, löst sich in Alkalien blauviolett.

Coerulein, Anthrazengrün, $C_{20}H_6O_6$, entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Gallein und gehört zu den Anthrazenfarben.

3. Verbindungen mit durch zwei C-Atome verbundenen Benzolkernen.

Dibenzyl, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, symm. Diphenyläthan, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid, bildet große Prismen bei 52° schmelzend; auf 500° im geschlossenen Rohre erhitzt, bildet es Stilben und Toluol.

Hydrobenzoin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, giebt oxydiert **Benzoin**, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$; beide farblose Kristalle.

Stilben, Diphenyläthylen, Tolylen, $H_5C_6 \cdot CH=CH \cdot C_6H_5$, entsteht z. B. bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylaldehyd.

Tolan, Diphenylacetylen, $H_5C_6 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$, entsteht aus Stilbenbromid beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge.

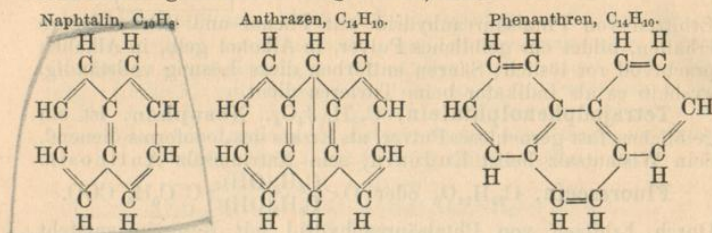
Triphenyläthylen, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$, und

Tetraphenyläthylen, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH(C_6H_5)_2$, sind synthetisch dargestellt und bilden farblose Kristalle.

4. Verbindungen mit kondensierten Benzolkernen.

Die hierher gehörenden Verbindungen enthalten zwei oder mehrere Benzolkerne in der Art miteinander ver-

bunden, daß je zwei Kernen zwei benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam angehören, z. B.

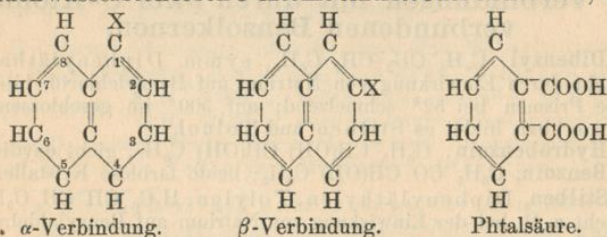


Ähnliche Strukturen besitzen Fluoranthren, $C_{15}H_{10}$, Pyren, $C_{16}H_{10}$, Chrysen, $C_{18}H_{12}$, Picen, $C_{22}H_{14}$, welche alle in den hochsiedenden Teilen des Steinkohlenteers enthalten sind.

Reten, $C_{15}H_{18}$, Methylisopropylphenanthren, kommt vor im Teer der Nadelhölzer, Perhydroreten, $C_{18}H_{22}$, kommt als Fichtelit in der Natur vor. Diese Verbindungen liefern eine noch größere Anzahl von Isomeren als das Benzol.

a. Naphtalinverbindungen.

Diese Verbindungen enthalten zwei Benzolkerne mit zwei gemeinsamen C-Atomen. Naphtalin kann schon zwei Reihen von Monosubstitutionsderivaten (α - und β -) liefern, je nachdem der substituierende Körper in der Nähe der beiden wasserstofflosen C-Atome eintritt oder entfernter, z. B.



Sind im Naphtalin zwei Wasserstoffatome durch den gleichen Körper substituiert, so sind bereits 10 Isomere denkbar, nämlich, wenn wir wie in der Figur numerieren, folgende: 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 2:3; 2:6; 2:7; hingegen sind identisch 2:4 und 1:3; 2:5 und 1:6; 2:8 und 1:7. Bei der Substitution durch ungleiche Körper ist die Zahl der Isomeren noch größer.

Naphtalin, *Naphtalinum, $C_{10}H_8$, bildet sich bei der trockenen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen, namentlich wenn man deren Dämpfe durch glühende Röhren leitet. Künstlich erhält man es, analog dem

Anthrazen, wenn man Phenylbutylendämpfe über glühendes Bleioxyd leitet: $C_6H_5-C_4H_7 = C_{10}H_8 + 4H$. Es ist ein Hauptbestandteil des Steinkohlenteers und scheidet sich aus dem zwischen 180° und 220° siedenden Anteile beim Abkühlen aus, worauf es durch Sublimation gereinigt wird. Es kristallisiert in glänzenden, farblosen Blättern, schmilzt bei 80° und siedet bei 218° , ist aber schon bei geringerer Temperatur, namentlich mit Wasserdämpfen flüchtig, riecht eigentümlich, schmeckt brennend, ist in Wasser unlöslich, löslich in Weingeist, Äther, Chloroform, fetten Ölen. Von verd. Salpetersäure wird es zu einer Phtalsäure (S. 488) oxydiert, woraus sich für diese Säure die Orthostellung ergibt (S. 504).

Mit konz. Salpetersäure erhält man je nach der Dauer der Einwirkung Mono-, Di- oder Trinitronaphthalin, welche durch Reduktion leicht in die entsprechenden Amidonaphthaline (Naphtylamine) verwandelt werden. Durch konz. Schwefelsäure entstehen die Naphthalinsulfonsäuren, z. B. $C_{10}H_7-SO_3H$, welche beim Schmelzen mit KOH die Naphtole, $C_{10}H_7(OH)$ geben. Chlor wirkt zuerst addierend, indem es die doppelte Bindung der C-Atome löst, und erst dann substituierend.

Tetrahydro- β -Naphtylamin, Thermin, $C_{10}H_7(NH_2)(H_4)$, bildet weiße, leicht lösliche, bei 237° schmelzende Kristalle.

Salicylsäure- β -Naphtylester, $C_6H_4(OH)-COO(C_{10}H_7)$, Naphthalol, Betol, ist ein weißes, selbst in heißem Wasser unlösliches, bei 95° schmelzendes, kristallinisches Pulver.

Naphtole, $C_{10}H_7(OH)$. Erhitzt man Naphthalin mit Schwefelsäure, so entstehen zwei isomere Naphthalinsulfonsäuren $C_{10}H_7-SO_3H$, welche, mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, die entsprechenden Naphtole liefern. *Naphtolum, Iso- oder β -Naphtol, bildet farblose Blättchen, schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich, bei 123° schmelzend; die Lösung wird mit Ferrichlorid grün.

α -Naphtol ist bedeutend giftiger, schmilzt bei 95° . β -Naphtolnatrium, $C_{10}H_7-ONa$, findet als Mikrocidin med. Anwendung.

β -Naphtolbenzoat, Benzonaphtol, $C_6H_5-COO(C_{10}H_7)$, und **β -Naphtolmonosulfonsaures Calcium**, $(C_{10}H_7-OH-SO_3)_2Ca + 3H_2O$, Asaprol, bilden farblose, wasserlösliche Kristalle.

β -Naphtolsulfonsaures Aluminium, $(C_{10}H_7-OH-SO_3)_3Al$, AlumnoI, bildet farblose, wasserlösliche Kristalle.

Nitroso- β -Naphtol- β -Sulfonsäure, $C_{10}H_7(OH)(NO)(SO_3H)$. Das Eisennatriumsalz ist das Solidgrün der Farbenfabriken.

Amidonaphtolmonosulfonsäure, $C_{10}H_7(OH)(NH_2)(SO_3H)$, bildet als Natriumsalz den photogr. Entwickler Eikonogen.

β -Naphtholdisulfonsaures Calcium, $C_{10}H_6(OH)(SO_3)_2Ca$, Abrastol, dient als ungiftiges Konservierungsmittel.

Dinitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2(OH)$, kristallisiert in gelben Nadeln; das Calcium- und Natriumsalz dienen als ausgezeichnete gelbe Farbstoffe (Naphthalin gelb oder Martius gelb).

Naphtoesäuren, $C_{10}H_7COOH$, erhält man aus den Cyan-naphtalinen (S. 331 b.) in farblosen Nadeln.

α -Oxynaphtoesäure, $C_{10}H_6(OH)COOH$, α -Naphtolkarbonsäure, bildet schwerlösliche Nadeln, als Desinfiziens dienend.

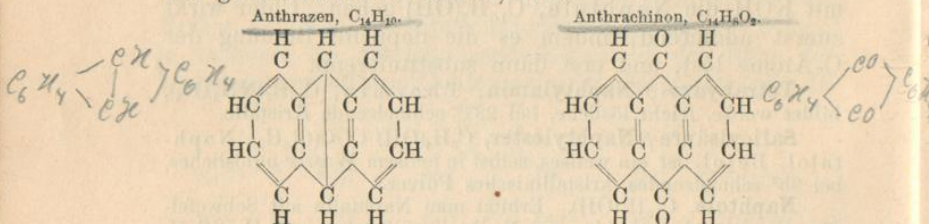
Naphtalinfarbstoffe. Die Naphtole, Naphtylamine und deren Sulfonsäuren dienen zur Darstellung der roten, rotblauen und braunen Azofarbstoffe, welche unter verschiedenen Namen wie Echtrot, Bordeaux, Ponceau, Biebricher Scharlach etc. in den Handel kommen; so ist z. B. das Echtrot Naphtolazonaphtalinsulfonsäure: $(HO)C_{10}H_6N=N-C_{10}H_6(SO_3H)$.

Iron, $C_{13}H_{20}O$, den Geruch des *Rhizoma Iridis bedingend, und **Jonon**, $C_{13}H_{20}O$, ein künstliches Ersatzmittel des Veilchenaromas, sind komplizierte Derivate des Naphtalins.

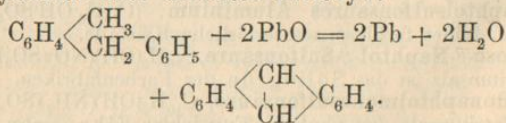
Acenaphten, $C_{10}H_6=C_2H_4$, findet sich im Steinkohlenteer, bildet farblose Prismen.

b. Anthrazenverbindungen.

Diese Verbindungen enthalten drei Benzolkerne mit vier gemeinsamen C-Atomen, z. B.



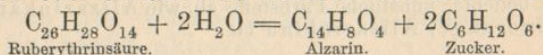
Anthrazen, $C_{14}H_{10}$, isomer dem Phenanthren (S. 504), bildet sich aus vielen Kohlenstoffverbindungen bei Glühhitze und findet sich im höchstsiedenden Teile des Steinkohlenteers, aus welchem es im großen gewonnen wird; entsteht auch durch Destillation von Alizarin oder Purpurin mit Zinkstaub und kann synthetisch nach vielen Methoden erhalten werden, so z. B. durch Leiten von o-Benzyltoluol über erhitztes Bleioxyd:



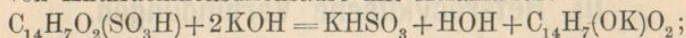
Farblose Schuppen, blau fluoreszierend, bei 213° schmelzend, bei 351° siedend.

Anthrachinon, Diphenylketon, $C_{14}H_8O_2$, entsteht durch Oxydation des Anthrazens, bildet gelbe Nadeln, giebt mit rauchender Schwefelsäure Anthrachinonsulfonsäure, $C_{14}H_7O_2(SO_3H)$ und Anthrachinondisulfonsäure, $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$.

Alizarin, Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_4$ oder $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_2(OH)_2$. *Vorkommen und Darstellung.* Alizarin ist, wie Indigoblau, ein Farbstoff, welcher nicht in den Pflanzen fertig vorkommt, sondern erst aus einem in der Krappwurzel enthaltenen Glukoside, der Ruberythrinsäure, gewonnen wird, indem dieselbe beim Gären oder Behandeln mit verd. Säuren oder Alkalien in Alizarin und Zucker zerfällt:



Jetzt gewinnt man Alizarin fast nur durch Schmelzen von Anthrachinonsulfonsäure mit Ätzalkalien:



aus letzterer Verbindung scheidet HCl Alizarin ab.

Eigenschaften. Technisches Alizarin ist ein gelbbrauner Brei, rein bildet es rotgelbe Nadeln, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther mit gelber Farbe löslich; es verhält sich, da es ein substituiertes Diphenol ist, wie eine Säure (S. 464); in Alkalien löst es sich purpurrot; Thonerde und Zinnsalze fallen aus der Lösung schöne rote, Ferrisalze schwarzviolette Verbindungen (Krapplacke). In der Kattundruckerei werden die Muster mit den erwähnten Metallsalzen auf das Zeug gedruckt und dieses in die Alizarinlösung getaucht, worauf sich die gefärbte Verbindung des Alizarins mit dem Metalle auf der gebeizten Stelle niederschlägt. Beizt man Baumwolle mit Alaun und Öl, so erzeugt Alizarin auf ihr das schöne Türkischrot.

Frangulinsäure, $C_{14}H_8O_4$, isomer dem Alizarin, entsteht neben Zucker aus dem Glukoside Frangulin der Faulbaumrinde.

Anthrarobin, $C_{14}H_{10}O_3$ oder $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C(OH) \\ | \\ CH \end{smallmatrix} > C_6H_2(OH)_2$, ent-

steht durch Wasserstoff auf Alizarin als gelbweißes, wasserunlösliches Pulver; die alkalische Lösung absorbiert rasch Sauerstoff.

Methyldioxyanthrachinon, Chrysophansäure, $C_{15}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_9(CH_3)(OH)_2O_2$, findet sich in den Senneblättern, der Rhabarberwurzel sowie in einigen Flechten und bildet goldgelbe Nadeln, die in Alkalien mit purpurroter Farbe löslich sind.

***Chrysarobinum**, *Araroba depurata*, $C_{30}H_{26}O_7$, der wirksame Bestandteil einer Goa- oder Ararobapulver genannten Droge, ist ein gelbes, kristallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser und Ammoniak, gelblöslich in ätzenden Alkalien; schüttelt man die alkalische Lösung mit Luft, so wird sie rot und enthält dann Chrysophansäure: $C_{30}H_{26}O_7 + 4O = 2C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O$.

Purpurin, Trioxyanthrachinon, $C_{14}H_9(OH)_3O_2$, kommt neben Alizarin in den Krappwurzeln vor, aus Alizarin durch Oxydation sich bildend, färbt Wolle ähnlich wie Alizarin.

Methyltrioxyanthrachinon, Emodin, $C_{14}H_4(OH)_3(CH_3)O_2$, in der Rhabarberwurzel und Faulbaumrinde. Orangegelbe Nadeln.

Anthrazenfarben. Vom Alizarin leiten sich durch Substitution mehrere beliebige, künstliche Farbstoffe ab, wie Alizarinkarmin, Alizarinorange, Alizarinblau etc.

III. Heterocyklische Verbindungen.

Heterocyklische Verbindungen heißen solche Verbindungen mit ringförmig geschlossener Kette, welche außer C-Atomen im Ringe noch andere Atome enthalten. Diese Verbindungen sind in ihrem Verhalten den isocyclischen Verbindungen sehr ähnlich.

Sechsgliedrige heterocyklische Verbindungen.

1. Verbindungen neben C-Atomen ein anderes Atom im Ringe enthaltend.

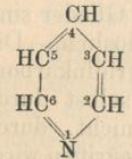
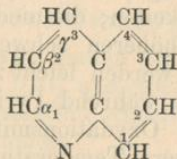
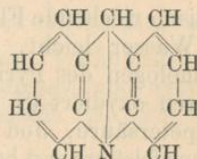
Hierher gehört Pyron $C_5H_4O_2$ (S. 513), Pentiophen C_5H_6S (S. 513), sowie Pyridin C_5H_5N , Chinolin C_9H_7N , und Akridin $C_{13}H_9N$ (S. 509).

Indem in diesen Kohlenwasserstoffen der Wasserstoff durch Alkyle ersetzt wird, leiten sich von ihnen eine Reihe von homologen Verbindungen ab, z. B. $C_5H_4(CH_3)N$, $C_5H_3(CH_3)_2N$ etc., aus welchen, wie aus den entsprechenden Benzolderivaten, durch Oxydation der Alkylgruppen Karbonsäuren entstehen, z. B. Pyridinmono-, Pyridindi-, Pyridintri-, Pyridintetrakarbonsäuren und Pyridinpenta-

karbonsäure; aus diesen Säuren werden durch Abspaltung der Karboxylgruppen wieder die beständigen Stammkohlenwasserstoffe regeneriert.

Die Pyridin-, Chinolin- und Akridinderivate bilden ferner den Benzolderivaten ähnliche Additionsprodukte, indem sich unter ganzer oder teilweiser Lösung der Doppelbindung einwertige Atome oder Radikale an sie anlagern können (S. 452); z. B. entsteht aus Pyridin ein Hexahydrür, $C_5H_5NH_6$, welches durch Oxydation wieder in Pyridin übergeht. Dieses, den Benzolkernen analoge, Verhalten erklärt sich durch die Konstitution des Pyridins, Chinolins und Akridins.

Das Pyridin kann als Benzol aufgefasst werden, in welchem eine dreiwertige =CH (Methin-) Gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist, während das Chinolin sich in gleicher Weise vom Naphtalin ableitet:

Pyridin, C_5H_5N .Chinolin, C_9H_7N .Akridin, $C_{13}H_9N$.

Ferner leitet sich durch Ersatz einer =CH Gruppe durch =N vom Phenanthren $C_{14}H_{10}$ das Naphtochinolin $C_{13}H_9N$, vom Chrysen $C_{18}H_{12}$ das Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N$, ab, welche sich ganz ähnlich wie Chinolinbasen verhalten und entsprechende Derivate bilden können. Die Anzahl der Isomeren ist noch größer als bei den Benzolderivaten, da auch die Stellung der eintretenden Gruppen zum Stickstoff in Betracht kommt (S. 510). In allen diesen Verbindungen ist das =N Atom mit allen drei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, weshalb dieselben als tertiäre Amine zu betrachten sind; sie besitzen dementsprechend den Charakter starker Basen, vereinigen sich wie Ammoniak direkt mit Säuren zu Salzen, mit Alkyljodiden direkt zu den Ammoniumjodiden analogen Verbindungen (S. 367).

Die meisten Alkaloide (S. 522) genannten, stick-

tertiäre

stoffhaltigen Pflanzenbasen sind Hydroderivate des Pyridins, Chinolins und Isochinolins.

a. Pyridinverbindungen.

Pyridinbasen finden sich zugleich mit den Chinolinbasen und den isomeren Anilinen im Steinkohlenteer und im Knochenteeröle (siehe unten), bilden sich bei der Zersetzung vieler Alkaloide und entstehen beim Erhitzen aliphatischer Aldehyde mit Ammoniak (S. 337 k), z. B.: $4C_2H_4O + NH_3 = C_5H_2(CH_3)_3N + 4H_2O$. Die wichtigsten homologen Glieder sind:

Pyridin C_5H_5N (Struktur S. 509).

Pikolin C_6H_7N (Methylpyridin isomer mit Anilin).

Lutidin C_7H_9N (Dimethylpyridin isomer mit Toluidin).

Kollidin $C_8H_{11}N$ (Trimethylpyridin isomer mit Xylidin).

Parvolin $C_9H_{13}N$ (Tetramethylpyridin isomer mit Kumidin).

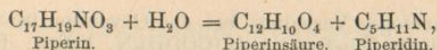
Es sind unzersetzt flüchtige, farblose, giftige charakteristisch riechende Flüssigkeiten; die niederen Glieder sind in Wasser leicht, die höheren schwerer löslich. Die Homologen des Pyridins werden leicht zu Pyridinkarbonsäuren oxydiert (S. 508), während Pyridin selbst durch Salpetersäure, Jod und Oxydationsmittel nicht, durch Schwefelsäure erst bei höherer Temperatur angegriffen wird.

Von isomeren Verbindungen sind bereits drei Methylpyridine möglich, welche, je nachdem die Substitution näher oder entfernter vom N-Atom, also bei 2 oder 6, 5 oder 3, oder bei 4 geschieht, als α -, β - oder γ -Pikolin unterschieden werden. Ferner sind sechs Dimethylpyridine möglich, und wenn zwei verschiedene Radikale 2H-Atome ersetzen, steigt die Anzahl der möglichen Isomeren bereits auf zehn.

Die Konstitution des Pyridins wird aus seiner Bildung aus Chinolin erschlossen; letzteres giebt bei der Oxydation, indem ähnlich wie beim Naphtalin (S. 504) der eine Benzolkern zerstört wird, eine Pyridindikarbonsäure, aus welcher durch Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd Pyridin entsteht (siehe S. 461).

Knochenteeröl, Hirschhornöl, Tieröl (Oleum animale Dippeli) wird durch Rektifikation des durch trockene Destillation der Knochen und anderer Tiersubstanzen erhaltenen rohen Tieröls (Oleum animale foetidum) dargestellt; es enthält namentlich Pyridinbasen, ferner Chinolinbasen, Pyrrol und dessen Homologe (S. 515), Nitrile der Fettsäuren und Benzole.

Piperidin, $C_5H_5(H)_6N$ oder $H_2C < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > NH$, Hexahydropyridin, entsteht aus dem Pfefferalkaloide Piperin:



ferner durch naszierenden H auf Pyridin. Alkalische Flüssigkeit, von pfefferartigem Geruche.

Propylpiperidin, $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}(\text{H})_2$, entsteht durch naszierenden H auf Allylpyridin, ist optisch inaktiv, löst sich in eine rechts- und eine linksdrehende Modifikation spalten.

Koniin, (S. 523) ist rechtsdrehendes Propylpiperidin.

Tropin, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ oder $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\cdot\text{CHOH})(\text{H}_3)$, enthält die Atome im Ringe in einfacher Bindung, und entsteht durch Spaltung der Alkaloide Atropin und Hyoscyamin.

Ekgonin, $\text{C}_9\text{H}_{14}(\text{COOH})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\cdot\text{CHOH})(\text{H}_3)$ oder $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$, enthält die Atome im Ringe in einfacher Bindung und entsteht aus Kokaïn, welches beim Kochen mit Säuren in Ekgonin, Benzoesäure und Methylalkohol zerfällt.

Kokaïn, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, das Alkaloid der Kokablätter, ist Benzoyl-ekgoninmethylester; dasselbe wurde synthetisch dargestellt aus Benzoylchlorid und Ekgoninmethylester.

Hyoscyamin, Hyoscin, Atropin, Spartein, Veratrin, Cystin, Nikotin (siehe Alkaloide), sind komplizierte Pyridinderivate.

b. Chinolin- oder Benzopyridinverbindungen.

Chinolinbasen finden sich neben Pyridinbasen im Knochenteeröle (S. 510) und Steinkohlenteer, und werden leicht durch Destillation vieler Alkaloide (S. 522) mit Alkalihydroxyd erhalten.

Die wichtigsten, homologen Glieder sind:

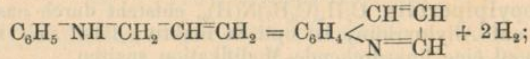
Chinolin	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (N-Atom dem C-Atom benachbart).
Isochinolin	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (N-Atom dem C-Atom nicht benachbart).
Chinaldin	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ (α -Methylchinolin).
Lepidin	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ (γ -Methylchinolin).
Kryptidin	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ (Dimethylchinolin).

Es sind in Wasser schwer lösliche, eigentümlich riechende Flüssigkeiten; Oxydationsmittel, Jod und Salpetersäure wirken nur auf den Benzolkern (wie bei den Benzolderivaten), nicht auf den Pyridinkern ein.

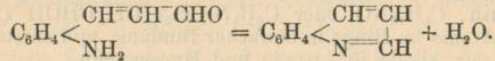
Von isomeren Verbindungen sind bereits für Chinolin selbst zwei möglich und bekannt, je nachdem das N -Atom in α - oder β -Stellung (siehe Naphtalin, S. 504) sich befindet. Ferner sind schon sieben isomere Monochinolinderivate möglich. Die substituierten Wasserstoffatome des Chinolins im Benzolring werden als: Bz. 1, 2, 3, 4 oder o-, m-, p-, a- (ana), im Pyridinring als: Py. 1, 2, 3 oder α -, β -, γ - bezeichnet (S. 509).

Die Konstitution des Chinolins ist durch zahlreiche synthetische Bildungsweisen festgestellt, ferner durch sein dem

Naphtalin analoges Verhalten bei der Oxydation (S. 504), indem es die Pyridinkarbonsäure, $C_6H_5(COOH)_2N$, liefert; ferner bildet es sich z. B. beim Leiten von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd (analog wie Naphtalin aus Phenylbutylen):



sowie aus Ortho-Amidozimtaldehyd durch Wasserabspaltung:



Chinolinum tartaricum, $3(C_9H_7N) + 4(C_4H_6O_6)$ und **Chinolinum salicylicum**, $C_9H_7N(C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH)$, bilden kristallinische, leicht lösliche Pulver.

Karbostyrile heißen diejenigen Oxychinoline $C_9H_8(OH)N$, bei denen die Hydroxylgruppen sich im Pyridinkern befinden.

Kynurensäure, $C_9H_5(OH)(COOH)N$, eine Oxychinolinkarbonsäure, findet sich im Hundeharn, bildet farblose Kristalle.

Oxychinaseptol, $C_9H_4(OH)SO_3H + 2C_6H_5(OH)N$, Diaph-
terin, bildet gelbe, wasserlösliche Kristalle.

Oxychinolinsulfonsaures Kalium, $C_9H_5(OH)(SO_3K)N$, Chin-
nosol, bildet gelbe, wasserlösliche Kristalle.

Jodoxychinolinsulfonsäure, Loretin, $C_9H_4J(OH)(SO_3H)N$,
bildet ein gelbes, kristallinisches, wasserunlösliches Pulver.

Methyltrihydroxychinolinkarbonsaures Natrium,
 $C_9H_4(OH)(CH_3)(COONa)N(H_2)$, Thermifugin, bildet leicht lös-
liche, farblose Kristalle.

Oxychinolintrihydroäthyl, $C_9H_6(OH)N(C_2H_5)(H_3)$, bildet ge-
bunden an Salzsäure das Fiebermittel Käirin.

Parachinolin tetrahydromethoxyl, Tetrahydroparachi-
nonanisol, $C_9H_6(OCH_3)N(H_4)$, bildet als Sulfat das *Thallinum
sulfuricum, $(C_{10}H_{13}NO)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, ein gelbweißes, kristal-
linisches Pulver, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich; die
Lösung wird durch Ferrichlorid grün, daher der Name.

Äthoxybenzoylamidochinolin, $C_9H_5(O \cdot C_2H_5)(NH \cdot C_6H_5 \cdot CO)N$,
Analgen, bildet farblose, wasserunlösliche Kristalle.

Berberin, **Papaverin**, **Narkotin**, **Narzein**, **Hydrastin**,
Kodein, **Thebain**, (siehe Alkaloide) sind komplizierte Derivate
des Isochinolins.

Chinin, **Chinidin**, **Cinchonin**, **Cinchonidin**, **Strychnin**, **Brucin**,
(siehe Alkaloide) sind komplizierte Derivate des Chinolins.

c. Akridin- oder Dibenzopyridinverbindungen.

Akridin, $C_{13}H_9N$ (Struktur S. 509) findet sich im Steinkohlen-
teer, bildet farblose, heftiges Hautjucken erzeugende Nadeln und
ist nebst seinen Homologen eine schwächere Base wie die Chi-
nolin- und Pyridinbasen. Es bildet die Stammsubstanz einiger
Farbstoffe, wie Chrysanilin oder Phosphin, Akridingelb etc.

d. Pyronverbindungen.

α -Pyron, Kumalin, $C_8H_4O_2$ oder $O \langle \begin{smallmatrix} CO-CH \\ CH=CH \end{smallmatrix} \rangle CH$ ist eine farblose, neutrale, bei 209° siedende Flüssigkeit.

γ -Pyron, Pyrokoman, $O \langle \begin{smallmatrix} CH-CH \\ CH=CH \end{smallmatrix} \rangle CO$, bildet farblose, neutrale, bei 32° schmelzende Kristalle. Beide sind die Stammsubstanzen nachstehender Verbindungen und gehen leicht in Pyridin über.

Komansäure und **Kumalinsäure**, beide $C_8H_6(COOH)_2$. Erstere entsteht aus Chelidonsäure (siehe unten), letztere aus Äpfelsäure beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure.

Chelidonsäure, $C_8H_6(COOH)_2$, im Kraute von Chelidonium majus, geht erhitzt in Komansäure, dann in Pyron über.

Mekonsäure, $C_8H_6(OH)(COOH)_2$, findet sich im Opium, geht beim Kochen mit Wasser unter CO_2 Abspaltung über in

Komensäure, Oxypyronkarbonsäure, $C_8H_6(OH)(COOH)_2$; diese spaltet beim Erhitzen nochmals CO_2 ab und giebt

Pyromekonsäure, Oxypyron, $C_8H_6(OH)O_2$.

e. Penthiophenverbindungen.

Penthiophon, C_6H_6S oder $S \langle \begin{smallmatrix} CH-CH \\ CH=CH \end{smallmatrix} \rangle CH_2$, ist nur in seinen Derivaten bekannt, welche sich wie Thiophenderivate verhalten.

2. Verbindungen, neben C-Atomen mehrere andere Atome im Ringe enthaltend.

Die stickstoffhaltigen Verbindungen der sechsgliedrigen Ringe werden nach der Anzahl der N-Atome im Ringe als Azine, Di-, Tri-, Tetrazine bezeichnet; Oxazine enthalten ein N- und ein O-Atom, Thiazine ein N- und ein S-Atom im Ringe etc.

a. Diazinverbindungen.

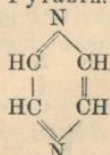
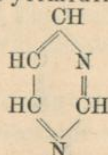
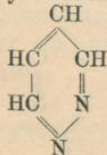
α . Wird im Pyridin abermals eine $=CH^-$ -Gruppe durch $=N^-$ ersetzt, so entstehen drei isomere Körperklassen, welche sich von folgenden drei isomeren Stammsubstanzen $C_4H_4N_2$ ableiten, von denen nur das Pyridazin als farblose Flüssigkeit und das Pyrazin oder Aldin in farblosen Kristallen frei bekannt sind.

Orthodiazin oder **Metadiazin** oder **Paradiazin** oder

Pyridazin.

Pyrimidin.

Pyrazin.



Arnold, Repetitorium. 8. Aufl.

33

Durch Reduktion entstehen aus den Pyrazinverbindungen Hexahydroderivate, die Piperazine, deren Stammsubstanz das

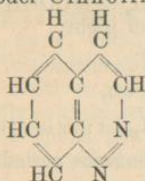
Piperazin, $C_4H_{10}N_2$ oder $HN < \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} > NH$, Diäthylendiamin ist. Dasselbe wird aus Äthylenbromid und Äthylendiamin erhalten und bildet farblose, wasserlösliche Kristalle, bei 106° schmelzend, welche große Mengen von Harnsäure lösen können.

Lycetol ist ein weinsaures Dimethylpiperazin.

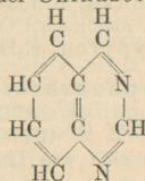
Spermin, SCHREINERSche Base, im Sperma vorkommend, scheint dem Piperazin nahe zu stehen.

β . Wird im Chinolin abermals eine $=CH^-$ -Gruppe durch $=N^-$ ersetzt, so entstehen drei isomere Körperklassen, welche sich von drei isomeren Stammsubstanzen $C_8H_8N_2$ ableiten, von denen nur Cinnolin und Chinoxalin frei bekannt sind.

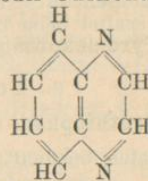
Benzorthodiazin
oder Cinnolin.



Benzometadiazin
oder Chinazolin.



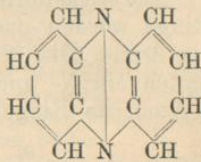
Benzoparadiazin
oder Chinoxalin.



Phenyldihydrochinazolin, $C_8H_5(C_6H_5)_2N_2(H_2)$. Die Verbindung mit $HCl + 2H_2O$ findet als *Orexin* mediz. Verwendung.

γ . Wird im Akridin abermals eine $=CH^-$ -Gruppe durch $=N^-$ ersetzt, so entsteht:

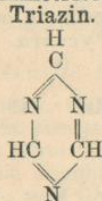
Dibenzoparadiazin, Phenazin, Azophenylen, $C_{12}H_8N$. Dasselbe ist im Steinkohlenteer enthalten und bildet die Stammsubstanz der als Eurhodine, Safranine, Induline und Nigrosine bezeichneten Farbstoffe, z. B. von Magdalarot, Mauveïn, Indoinblau, Anilinschwarz.



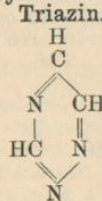
b. Triazinverbindungen.

Wird im Ringe der Diazine abermals eine $=CH^-$ -Gruppe durch $=N^-$ ersetzt, so entstehen drei Körperklassen, welche sich von folgenden drei isomeren Stammsubstanzen $C_3H_3N_3$ ableiten:

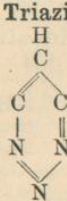
Symmetrisches Triazin.



Unsymmetrisches Triazin.



Benachbartes Triazin.



Das unsymmetrische Triazin oder Kyanidin ist unbekannt und würde dem Tricyanwasserstoff entsprechen; dasselbe ist die Stammsubstanz der Cyanverbindungen (S. 371).

c. Oxazinverbindungen.

Wird im Pyronringe (S. 513) die CO -Gruppe durch NH ersetzt, so entsteht das frei bekannte

p-Oxazin, Morpholin, $\text{HN} < \begin{matrix} \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ | & | \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{O}$, welches vielleicht die Stammsubstanz des Morphiums ist.

Vom Phenazin (S. 514) leitet sich folgende Verbindungen ab:

Phenoxazin, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH} \\ | \\ \text{O} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_4$, die Stammsubstanz der Farbstoffe Nilblau, Gallocyanin etc.

d. Thiazinverbindungen.

Vom Phenazin (S. 514) leitet sich folgende Verbindung ab:

Phenthiazin, Thiodiphenylamin, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH} \\ | \\ \text{S} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_4$, die Stammsubstanz der sog. Thioninfarbstoffe, z. B. des LAUTSCHEN Violetts und Methylenblaus.

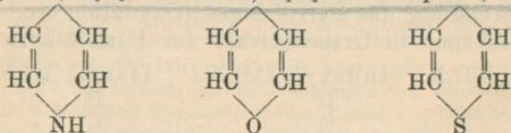
Thiooxyphenthiazin, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$, Sulfaminol, Dithiooxydiphenylamin, ist ein geruch- und geschmackloses, wasserunlösliches, antiseptisches Pulver.

Fünfgliedrige, heterocyklische Verbindungen.

1. Verbindungen, neben C-Atomen ein anderes Atom im Ringe enthaltend.

Dieselben enthalten die Gruppe C_4H_4 (Tetrolgruppe), welche mit der Imidgruppe, mit Sauerstoff oder Schwefel eine geschlossene Kette bildet, wobei folgende Körper entstehen:

Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$. Furan, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$. Thiophen, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$.

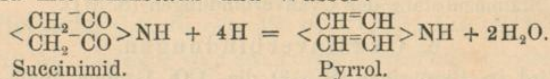


Die Darstellungen und Eigenschaften der Derivate dieser Körper sind analoge, wie die der entsprechenden Benzolderivate.

a. Verbindungen des Pyrrols.

Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (Struktur oben), im Steinkohlenteer

und Knochensteeröle, entsteht durch Erhitzen von Succinimid mit Zinkstaub und Wasser:



Farblose, chloroformähnlich riechende, basische, bei 130° siedende Flüssigkeit, in Wasser wenig löslich, von chemisch dem Pyridin ähnlichem Verhalten; seine Dämpfe färben mit Salzsäure befeuchtete Fichtenspäne purpurrot.

Indem im Pyrrol der Wasserstoff an einem Kohlenstoffatom oder am Stickstoffatom durch Alkyle vertreten wird, erhält man Homologe des Pyrrols, die Pyrrolbasen, welche sich gleichfalls im Tieröle finden und schwachbasische Flüssigkeiten sind, z. B. Methylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}^-\text{CH}_3$. Homopyrrol, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{CH}_3)^-\text{NH}$. Äthylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^-\text{C}_2\text{H}_5$. Dimethylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{CH}_3)_2\text{N}^-\text{H}$.

Tetraiodpyrrol, Jodol, $\text{C}_4\text{J}_4\text{NH}$, bildet ein gelbes, kristallinisches, geruchloses Pulver, welches als Antiseptikum dient.

Pyrrolin, Dihydropyrrol, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ oder $\text{< } \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{>} \text{NH}$, und

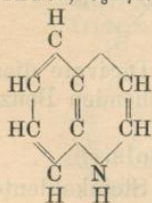
Pyrrolidin, Tetrahydropyrrol, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ oder $\text{< } \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{>} \text{NH}$, entstehen durch Wasserstoffaddition aus Pyrrol.

Nikotin, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$, (S. 523) ist ein Kondensationsprodukt von Pyridin mit Methylpyrrolidin.

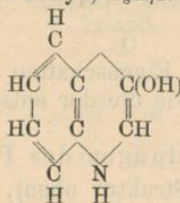
b. Verbindungen des Indols oder Benzopyrrols.

Dieselben enthalten einerseits einen Benzolkern, anderseits eine aus vier Kohlenstoffatomen (wovon zwei dem Benzolkern angehören) und aus einem Stickstoffatom bestehende geschlossene Kette, wie sie auch im Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, enthalten ist; man kann daher deren Stammsubstanz das Indol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, auch als Benzolpyrrol bezeichnen, wie aus nachstehender Formel zu ersehen ist. Durch Sprengung des Pyrrolringes (Oxydation etc.) gehen die Indolkörper in Orthoderivate der Benzoësäure über.

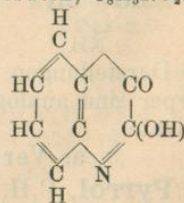
Indol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$.



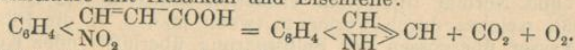
Indoxyl, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$.



Isatin, $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$.



Indol, Benzopyrrol, C_8H_7N , wird durch Destillation von Oxindol mit Zinkstaub erhalten, ferner durch Erhitzen von Ortho-nitrozimtsäure mit Ätzalkali und Eisenfeile:



Es bildet sich ferner beim Schmelzen der Eiweißkörper mit Ätzalkalien, sowie bei der Fäulnis derselben und findet sich auch in den Fäces. Farblose, schwach basische, nach Fäces riechende Blättchen, mit Wasserdampf leicht flüchtig; es kann aus den Fäces nebst den in diesen vorhandenen Skatol und Phenolen durch Destillation mit Wasser erhalten werden; es färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot. Durch Ozon wird es in Indigoblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ verwandelt.

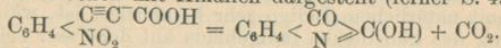
Oxindol, C_8H_7NO , (siehe S. 459) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Isatin in saurer Lösung entstehend, bildet farblose Nadeln, geht durch weitere Reduktion in Indol, C_8H_7N , über, oxydiert sich an der Luft zu Dioxindol (siehe unten).

Indoxyl, Harnindikan, C_8H_7NO , isomer dem Oxindol, kommt als Indoxylschwefelsäure, $C_8H_6N(O \cdot SO_2 \cdot OH)$, in geringer Menge im Harn der Fleischfresser, in größerer in dem der Pflanzenfresser vor. Versetzt man Harn vorsichtig mit oxydierenden Substanzen, so wird die Indoxylschwefelsäure zu Indigoblau oxydiert, welches beim Schütteln des Harns mit Chloroform dieses blau färbt. Bei starker Oxydation bildet sich Isatin. Reines Indoxyl ist eine unbeständige, ölige Flüssigkeit, welche sich in alkalischer Lösung schon an der Luft zu Indigoblau oxydiert (S. 518. c.). Prozeß und Synthese des Indoxyls beim künstlichen Indigoblau.

Indoxylsäure, $C_9H_7NO_3$, oder $C_8H_5(OH)N \cdot COOH$, wird aus Orthonitrophenylpropionsäureester erhalten, geht oxydiert in Indigoblau über, zerfällt beim Erhitzen in Indoxyl und CO_2 .

Dioxindol, $C_8H_7NO_2$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf alkalische Isatinlösung, bildet farblose Prismen und oxydiert sich in wässriger Lösung leicht zu Isatin.

Isatin, $C_8H_5NO_2$, durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure entstehend, bildet gelbrote, in heißem Wasser und Alkohol lösliche Prismen. Wird künstlich aus Orthonitrophenylpropionsäure durch Kochen mit Alkalien dargestellt (ferner S. 459):



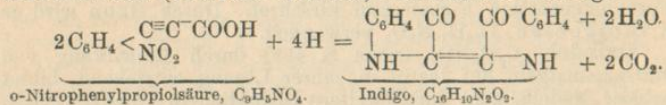
Skatol, β -Methylindol, C_9H_9N , kommt als Skatoxylschwefelsäure, $C_9H_8N \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$, im Menschenharn vor und entsteht bei allen Bildungsweisen des Indols neben diesem und kristallisiert in farblosen, bei 94° schmelzenden Blättchen, welche in Wasser viel schwerer löslich sind als Indol und einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan nicht färben. Der Geruch der Exkremente rührt jedenfalls hauptsächlich vom Skatol her.

Indigoblau, Indigo, Indigotin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$. (Strukturformel S. 518.) *Vorkommen.* Nicht fertig gebildet; es ist der Hauptbestandteil des käuflichen Indigos und kann auch in kleinerer Menge aus Harn erhalten werden (siehe Indoxyl).

Darstellung käuflichen Indigos. Verschiedene Indigoferarten Ostindiens und Amerikas, ferner *Isatis tinctoria* (Waid), Polygonum- und Nerium tinctorium enthalten das Glukosid Indikan (S. 533), welches durch Fermente (wenn man z. B. die Pflanzen mit Wasser übergossen der Selbstgärung überläßt) oder Kochen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Zucker in Indigoblau zerfällt, welches sich als blaues Pulver absetzt.

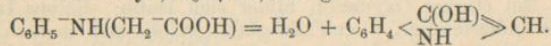
Darstellung reinen Indigos. a. Durch vorsichtige Sublimation von käuflichem Indigo oder aus Indigoweiß (S. 519).

b. Aus Orthonitrophenylpropionsäure (S. 492) mit Reduktionsmitteln (Traubenzucker etc.) in alkalischer Lösung:

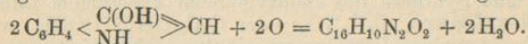


Man kann demnach Indigoblau als Doppelverbindung der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} > \text{C}^=$ betrachten und findet daher bei seiner Bildung aus Indolkörpern eine Verkettung zweier Indolgruppen statt.

c. Aus Anilin und Chloressigsäure entsteht Anilidoessigsäure (Phenylglykokoll, welche beim Schmelzen mit ätzenden Alkalien in Indoxyl, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$, übergeht.



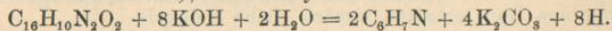
Indoxyl geht schon durch den Luftsauerstoff in Indigoblau über.



d. Aus Nitrobenzaldehyd beim Erwärmen mit Aceton in alkalischer Lösung: $2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHO} + 2 \text{CH}_3^-\text{CO}^-\text{CH}_3 = \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

e. Außerdem kann Indigoblau noch auf verschiedene Art erhalten werden (z. B. aus den meisten Indolkörpern), jedoch ist das Produkt noch zu teuer, um das natürliche beim Färben zu verdrängen. Hingegen wird im Kattundruck der natürliche Indigo durch den künstlichen verdrängt, da die Herstellung von Druckartikeln mit natürlichem Indigo sehr kompliziert ist, während die Herstellung des künstlichen Indigoblaus auf der Faser selbst stattfindet und äußerst einfach ist, indem die Zeuge z. B. mit einem Gemenge von Orthonitrophenylpropionsäure und einem alkalischen Reduktionsmittel bedruckt und dann gedämpft werden.

Eigenschaften. Dunkelblaues, rötlich schimmerndes Pulver, das bei 300° verdampft und in kupferroten, metallisch glänzenden Prismen sublimiert; es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in Chloroform, Anilin, Terpentinöl, Paraffin, Phenol, Benzol. Mit Kalihydrat geschmolzen entsteht Salizyl- und Anthranilsäure (o-Amidobenzoessäure); mit Kalihydrat Anilin:



Oxydiert bildet es Isatin, reduziert Indigoweiß. In sehr konzentrierter oder besser in rauchender Schwefelsäure löst es sich zu

Indigomonosulfonsäure, $C_{16}H_9N_2O_2(SO_3H)$, und

Indigodisulfonsäure, $C_{16}H_9N_2O_2(SO_3H)_2$, welche in der Wollfärberei verwendet werden. Das Natriumsalz $C_{16}H_9N_2O_2(SO_3Na)_2$, in Wasser mit blauer Farbe löslich, heißt Indigokarmin.

Indirubin, Indigopurpurin, $C_{15}H_{10}N_2O_2$, isomer dem Indigoblau, findet sich im käuflichen Indigoblau und entsteht neben Indigoblau beim Zersetzen der Indoxylschwefelsäure im Harn durch Salzsäure. Es bildet braunrote glänzende Nadeln.

Indigoweiß, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, entsteht durch Reduktion aus dem Indigoblau mit Ferrosulfat oder Traubenzucker in alkalischer Lösung, indem man den Indigo mit diesen Substanzen und Wasser in einer ganz damit angefüllten und geschlossenen Flasche mischt und stehen läßt (Indigoküpe der Färber). Die entstandene gelbe Lösung wird bei Luftabschluß mit Salzsäure versetzt, worauf Indigoweiß als weißes, kristallinisches Pulver ausfällt, das sich an der Luft zu Indigoblau oxydiert. (Darstellung reinen Indigoblaus aus käuflichem). Indigoweiß löst sich im Gegensatz zum Indigoblau in Alkohol, Äther und Alkalien; letztere Eigenschaft bedingt seine Anwendung in der Färberei.

Das Färben geschieht nach zwei Methoden: Man taucht entweder die Zeuge in eine wässrige Lösung der Indigosulfonsäure (Sächsischblau-Färberei), oder man taucht sie in Indigoküpe und setzt sie dann der Luft aus, worauf das Indigoweiß zu Indigoblau oxydiert wird, welches sich in dem Gewebe niederschlägt.

c. Verbindungen des Furans oder Furfurans.

Furan, Furfuran, Tetrol, C_4H_4O oder $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}^-\text{CH} \\ \text{CH}^-\text{CH} \end{array} \right\rangle \text{O}$,

im Vorlaufe (dem ersten Destillate) des Fichtenholzteeeres, entsteht bei der Destillation der Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$, mit Natronkalk. Neutrale, in Wasser unlösliche, bei 32° siedende, eigentümlich riechende Flüssigkeit; einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan grün färbend.

Furanalkohol, $C_4H_5(CH_2OH)O$, wurde aus seinem Aldehyd dargestellt. Farblose Flüssigkeit, bei 169° siedend.

Furol, Furanaldehyd, Furfurol, Fukusol, $C_4H_3(CHO)O$, ein Zersetzungsprodukt der Eiweißkörper, findet sich im Bier und Brantwein, entsteht durch Destillation von Kleie (Furfur, daher der Name), Seetangen, sowie der meisten Kohlenhydrate (S. 437) und Glukoside mit verd. Schwefelsäure. Farblose, aromatische, bei 162° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt; Silberoxyd oxydiert es zu

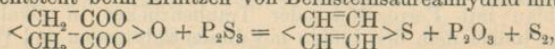
Brenzschleimsäure, Furankarbonsäure, $C_4H_3(COOH)O$, bei 134° schmelzende Nadeln, auch bei der trockenen Destillation der Schleimsäure, $C_6H_{10}O_6$, entstehend.

Benzofurfuran, Kumaron, $C_8H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ O \end{smallmatrix} > CH$, steht zum Furfuran in Beziehung wie Indol zum Pyrrol, findet sich nebst seinen Homologen im Steinkohlenteer und ist eine ölige Flüssigkeit.

d. Verbindungen des Thiophens.

Thiophen, C_4H_4S oder $< \begin{smallmatrix} CH-CH \\ CH-CH \end{smallmatrix} > S$, findet sich nebst seinen Homologen in geringer Menge im leichten Steinkohlenteeröle (S. 462) und daher auch im Rohbenzol.

Es entsteht beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit P_2S_3 :



oder wenn man Acetylen durch kochenden Schwefel leitet:

$2C_2H_2 + S = C_4H_4S$. Farblose, bei 84° siedende, neutrale Flüssigkeit, welche mit Isatin und Schwefelsäure blaues Indophenin, $C_{12}H_7NOS$, giebt (scharfe Reaktion auf Thiophen).

Thiophendijodid, $C_4H_4J_2S$, bildet wasserunlösliche Kristalle, als Ersatzmittel des Jodoforms dienend, bei $40,5^\circ$ schmelzend.

Benzothiophen, Thionaphten, $C_8H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ S \end{smallmatrix} > CH$, verhält sich zum Thiophen wie Benzofurfuran zum Furfuran. Farbl. Kristalle.

2. Verbindungen, neben C-Atomen mehrere andere Atome im Ringe enthaltend.

Die stickstoffhaltigen Verbindungen der fünfgliedrigen Ringe werden nach der Anzahl der N-Atome im Ringe als Di-, Tri-, Tetrazole bezeichnet. Oxazole enthalten ein N- und ein O-Atom, Thiazol ein N- und ein S-Atom im Ringe etc.

a. Diazolverbindungen.

α . Wird im Pyrrol eine $=CH-$ Gruppe durch $=N-$ ersetzt, so entstehen zwei weitere isomere Körperklassen, welche sich von folgenden zwei isomeren Stammsubstanzen $C_3H_4N_2$ ableiten, welche beide bekannt sind und farblose Kristalle bilden, nämlich

Metadiazol, Glyoxalin, Imidazol $< \begin{smallmatrix} CH-CH \\ N=CH \end{smallmatrix} > NH$, und

Orthodiazol, Pyrrazol, $< \begin{smallmatrix} CH-CH \\ CH=N \end{smallmatrix} > NH$.

Dihydropyrrazol, Pyrrazolin, $< \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH=N \end{smallmatrix} > NH$, ist frei bekannt und die Stammsubstanz von Jodmethylphenylpyrrazolin, Mydrol, welches pupillenerweiternd wie Atropin wirkt

Tetrahydropyrrazol, Pyrrazolidin, $< \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-NH \end{smallmatrix} > NH$, ist nur in seinen Derivaten bekannt.

Methyl-dihydroimidazol, Äthylenäthyldiamin, Ly-sidin, $\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \rangle \text{NH}$, bildet farblose, nach Schierling riechende Kristalle und dient als harnsäurelösendes Mittel.

Pyrazolon, $\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \rangle \text{NH}$, ist frei bekannt und die Stammsubstanz von

Phenyl-dimethylpyrazolon, *Antipyrinum, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ oder $\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \rangle \text{CO}$ $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Dieses entsteht durch Erwärmen von Methylphenylhydrazin mit Acetessigester:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 = \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.
Methylphenylhydrazin. Acetessigester. Alkohol.
Es ist ein weißes, kristallinisches, bei 113° schmelzendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, antipyretisches Pulver.

Salipyrin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}\text{COOH})$, salizylsaurer Antipyrin, bildet farblose, bei 92° schmelzende Kristalle.

Hypnal, Chloralantipyrin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} + \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, bildet farblose, leicht lösliche Kristalle, bei 67° schmelzend.

Tolpyrin, p-Tolyl- $\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \rangle \text{CO}$ $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$, bildet farblose, wasserlösliche Kristalle.

Tolysal, salizylsaurer Tolpyrin; schwerlösliche Kristalle.
Tussol, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}\text{COOH})$, mandelsaurer Antipyrin, dient gegen Keuchhusten.

Jodopyrin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{JN}_2\text{O}$, entsteht aus Chlorjod und Antipyrin.

b. Triazolverbindungen.

Wird im Ringe der beiden Diazole abermals eine CH -Gruppe durch N ersetzt, so entstehen zwei weitere Körperklassen, welche sich von folgenden zwei frei bekannten Stammsubstanzen $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ ableiten, die farblose Kristalle bilden.

Ostotriazol, $\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \rangle \text{NH}$, symmetr. Triazol.

Triazol, $\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \rangle \text{NH}$, Pyrroldiazol.

c. Oxazolverbindungen.

Werden im Furanringe CH -Gruppen durch N ersetzt, so entstehen drei Körperklassen, welche sich von folgenden, frei nicht bekannten Stammsubstanzen ableiten:

Oxazol, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$. **Isoxazol**, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$. **Azooxazol**, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$.

$\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \rangle \text{O}$.

$\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \rangle \text{O}$.

$\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \rangle \text{O}$.

d. Thiazolverbindungen.

Wird im Thiophen eine CH -Gruppe durch N ersetzt, so entsteht eine Körperklasse, welche sich von dem frei bekannten

Thiazol, $\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \rangle \text{S}$ ableitet, einer farblosen Flüssigkeit.

IV. Kohlenstoffverbindungen meist unvollkommen bekannter Konstitution.

Verbindungen, deren Zusammensetzung man zwar kennt, deren Konstitution aber nicht genügend erforscht ist, betrachtet man noch in einer Gruppierung, die zur Zeit aufgestellt wurde, wo die organische Chemie wenig entwickelt war. Die Körper dieser einzelnen Gruppen sind sich daher häufig in sehr wenigen, meist nur physikalischen Eigenschaften ähnlich, und sobald die Konstitution eines dieser Körper erkannt ist, kann er aus diesen Gruppen ausgeschieden werden und seine Einreihung in das System finden. Daher sind z. B. viele in die nachfolgenden Gruppen einzureihende Verbindungen schon vorhergehend beschrieben worden, und mit der Zeit werden alle nacherwähnten Verbindungen bei den Gruppen bekannter Konstitution untergebracht werden können.

Alkaloide

nennt man alle in den Pflanzen vorkommenden, stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen von ausgeprägt basischem (alkaliähnlichem) Charakter; sie bilden meistens den wirksamen Bestandteil der officinellen Pflanzen und Pflanzenteile und sind grösstenteils heftige Gifte. Mehrere, z. B. Kaffein, Neurin, Cholin, Betaïn, Asparagin, Theobromin, wurden schon bei den Aminen, Amidosäuren, Karbamiden etc. abgehandelt. Von den nachfolgend besprochenen Alkaloiden sind die meisten näher untersucht als Derivate der Pyridin- und Chinolinbasen (S. 509) erkannt worden und zeigen daher im Gesamtverhalten viel Übereinstimmung. Die sauerstofffreien Alkaloide sind farblos, flüssig und flüchtig, die sauerstoffhaltigen sind meist farblos, alle geruchlos, kristallisierbar, nicht flüchtig, in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und meistens auch in Äther; die Lösungen schmecken bitter und reagieren alkalisch. Sie haben den Charakter von Aminbasen und verbinden sich wie diese direkt mit Säuren zu gut kristallisierenden Salzen. Sie sind meistens optisch aktiv.

Aus ihren Lösungen werden sie alle durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumkadmiumjodid gefällt, viele auch durch Jod; ihre salzsauren Verbindungen werden durch Platinchlorid als kristallisierte Platindoppelsalze gefällt, gerade wie Ammoniumsalze (S. 189) und Aminbasen.

Zur Darstellung zieht man die zerkleinerten Pflanzenteile mit verd. Salzsäure aus. Aus dieser Lösung können die flüchtigen Alkaloide durch Destillation mit Ätzalkalien gewonnen werden. Zur Abscheidung der nichtflüchtigen Alkaloide fällt man die Lösung meist zuerst mit neutralem oder basischem Bleiacetat, um Gerbstoffe, Farbstoffe und Glukoside zu entfernen, befreit das Filtrat vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff, fällt hierauf die Alkaloide durch Ätzalkalien, löst den Niederschlag in Alkohol und kristallisiert mehrmals um.

1. Sauerstofffreie Alkaloide.

Koniin, $C_8H_{17}N$, rechtsdrehendes Propylpiperidin (S. 511), im Schierling (*Herba Conii) enthalten, ist eine farblose, schwer in Wasser lösliche, betäubend riechende, sehr giftige Flüssigkeit, welche sich an der Luft unter Braunfärbung allmählich zersetzt. Erhitzt man eine Spur Koniin mit Metaphosphorsäure, so nimmt die Mischung eine schöne blaugrüne Färbung an.

Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$, Struktur S. 516, findet sich in den Blättern (*Folia Nicotianae) und Samen der Tabakpflanzen und zwar im ordinären Tabak 7–8 Proz., im Havannatabak etwa 2 Proz., und bildet eine farblose, tabakähnlich riechende, sehr giftige, rechtsdrehende Flüssigkeit, welche auch in Wasser leicht löslich ist und an der Luft braun wird. Erhitzt man eine Spur Nikotin mit Metaphosphorsäure, so tritt orangegelbe Färbung ein.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$, im Besenginster (Spartium scoparium), ein Pyridinderivat, bildet eine farblose, anilinartig riechende Flüssigkeit, welche infolge leichter Oxydierbarkeit bald dunkel wird. Sparteïnsulfat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot H_2SO_4$, findet mediz. Anwendung.

2. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

a. Alkaloide verschiedener Herkunft.

Arekolin, $C_8H_{13}NO_2$, das giftige, wirksame Prinzip der Arekanüsse (*Semen Arecae), ist eine geruchlose Flüssigkeit.

Aspidospermin, $C_{20}H_{30}N_2O_2$, das wirksame Prinzip der Rinde von Aspidosperma Quebracho, bildet farblose Kristalle.

Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$, gehört zu den wenigen Alkaloiden, die sich in verschiedenen Pflanzenfamilien finden. Es kommt vor in den Berberisarten, in der Rinde von Geoffroya

jamaicensis, von Xanthoxylum clava, von Evodia glauca und anderen zum Färben benutzten Pflanzen, in der Kolombowurzel (*Radix Colombo), in der Wurzel von Podophyllum peltatum etc. Bitter schmeckende, gelbe Nadeln. Isochinolinderivat.

Bebeerin, Buxin, Pelosin, $C_{18}H_{21}NO_3$, in Buxus sempervirens, Cissampelos Pareirae etc.

Chelidonin, $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$, im Schöllkraute.

Cephaëlin, $C_{14}H_{20}NO_2$, in der Brechwurzel (Cephaëlis Ipecacuanha), farblose Kristalle; Chinolinderivat; bewirkt Erbrechen.

Cytisin, Ulexin, $C_{11}H_{14}N_2O$, in der Gattung Cytisus und in Ulex europaeus vorkommend, ist ein Pyridinderivat.

Emetin, $C_{15}H_{22}NO_2$, in der Brechwurzel, *Radix Ipecacuanhae, bildet ein gelbliches, amorphes, brechenerregendes Pulver.

Ergotinin, $C_{35}H_{40}N_4O_8$, im Mutterkorn (*Secale cornutum).

Eserin, Physostigmin, $C_{17}H_{21}N_3O_2$, in den Kalabarbohnen, eine hygroskopische, amorphe, pupillenverengernde, giftige Masse.

*Physostigminum salicylicum, $(C_{15}H_{21}N_3O_2)C_7H_5O_3$, farblose Kristalle, in Wasser schwerlöslich; leichtlöslich ist

*Physostigminum sulfuricum, $(C_{15}H_{21}N_3O_2)_2H_2SO_4$.

Eseridin, $C_{15}H_{23}O_3$, ebenfalls in den Kalabarbohnen, ist nur wenig pupillenverengernd und weniger giftig wie Eserin.

Karpain, $C_{14}H_{25}NO_2$, findet sich in Carica Papaya.

Kokain, $C_{17}H_{21}NO_4$ (S. 511). Man kennt rechts- und linksdrehendes Kokain. Letzteres ist der wirksame Bestandteil der Kokablätter und bildet farblose Prismen, wenig in Wasser, leicht in Äther oder Alkohol löslich. Die Lösung bringt auf Schleimhäuten vorübergehende Gefühllosigkeit hervor. Synthese S. 511.

*Cocainum hydrochloricum, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, leicht löslich.

Pelletierin, Punicin, $C_8H_{13}NO$, der wirksame Bestandteil der *Cortex Granati, ist eine bei 195° siedende Flüssigkeit.

Pilokarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, findet sich in den echten *Folia Jaborandi von Policarpus pennatifolius und in den unechten von Piper reticulatum. Klebrige Masse, welche stark schweiß- und speicheltreibend wirkt. Ist rechtsdrehend und ein Pyridinderivat. *Pilocarpinum hydrochloricum, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$, bildet leicht in Wasser lösliche Kristalle.

Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, in den Pfefferkörnern und im langen Pfeffer, bildet farblose Kristalle (S. 511).

Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, frei nicht bekannt, ist als Sulfoeyanat im weißen Senfsamen enthalten; zerfällt durch Alkalien in Neurin S. 388) und Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$.

b. Alkaloide des Opiums.

Im *Opium, dem eingetrockneten Milchsafte der Samenkapseln des Mohns, finden sich gegen 20 verschiedene Alkaloide, gebunden an Mekonsäure, $C_7H_7O_7$. Die wichtigsten sind:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$.	Papaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$.
Kodein	$C_{18}H_{21}NO_3$.	Narkotin	$C_{22}H_{23}NO_7$.
Thebain	$C_{16}H_{21}NO_3$.	Narzein	$C_{28}H_{37}NO_8$.

Dieselben sind Isochinolinderivate. Der Morphingehalt des *Opiums muß 10 Proz. betragen, der Narkotingehalt beträgt 4—8 Proz., die anderen Alkaloide sind nur in geringer Menge vorhanden.

Morphin, Morphium, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$, bildet kleine Prismen und ist das einzige im Überschuf von Alkalien (aber nicht von Ammoniak) lösliche Alkaloid. Ist linksdrehend. Die Lösungen des Morphins und seiner Salze werden durch Ferrichloridlösung tief blau gefärbt; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure blutrot gefärbt.

*Morphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$, weiße Nadeln oder würfelförmige Stücke, löslich in 25 Tln. Wasser.

Peronin, salzsaures Benzoylmorphin, $C_{17}H_{18}(C_6H_5CO)NO_3 \cdot HCl + H_2O$, bildet farblose Kristalle.

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$, entsteht, wenn Morphin längere Zeit mit rauchender Salzsäure auf 150° erhitzt wird, wodurch ein Molekül Wasser abgespalten wird. Amorphes, brechenenerregendes, weißes Pulver, das sich an der Luft rasch grün färbt.

*Apomorphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$, löslich in 40 Tln. Wasser, reduziert Silbernitratlösung bei Gegenwart von NH_3 sofort. Salpetersäure löst es mit roter Farbe.

Kodein, Methyilmorphin, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$, findet sich in den Mutterlaugen des Morphins und bildet farblose Kristalle; die mit etwas Ferrichlorid versetzte Lösung in konz. Schwefelsäure nimmt eine dunkelblaue Farbe an. Ist linksdrehend.

*Codeinum phosphoricum, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4 + 2H_2O$, weiße, bittere Nadeln, löslich in 4 Tln. Wasser.

Thebain, $C_{19}H_{21}NO_3$, bildet farblose Kristalle und ist ein heftiges Gift, das schon in kleinster Dosis Starrkrampf erzeugt.

Narzeinnatrium - Natriumsalizylat, Antispasmin, $C_{23}H_{26}NO_8Na + 3C_6H_4(OH)COONa$, leicht lösliche Kristalle.

c. Alkaloide der Cinchonaceen.

Die Rinden der Cinchonaarten (*Cortices Chinae) enthalten außer einer Gerbsäure und Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, noch mehrere Basen, von denen folgende näher untersucht sind:

Chinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$.	Chinidin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$.
Cinchonin	$C_{19}H_{22}N_2O$.	Cinchonidin	$C_{19}H_{22}N_2O$.

Alle Umsetzungsprodukte dieser vier Basen zeigen, daß sie substituierte Dichinoline, $NH_3C_9C_6H_5N$ sind. Chinin und Chinidin sind in Äther leicht löslich, Cinchonin und Cinchonidin darin fast unlöslich. Fügt man zu einer wässrigen Lösung der Chinin- oder Chinidinsalze Chlorwasser und dann Ammoniak, so erhält man eine schön smaragdgrüne Färbung; Cinchonin- und Cinchonidinsalze geben keine Färbung. Der Gehalt der Chinarinden an diesen Alkaloiden soll mindestens 5 Proz. betragen.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, bildet mit 3 Mol. Wasser seideglänzende, bittere, linksdrehende Nadeln, schwer in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich; bildet primäre und sekundäre Salze, von denen die letzteren im Wasser schwer löslich sind.

*Chininum bisulfuricum, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 7H_2O$, ist in 10 Tln. Wasser löslich.

*Chininum sulfuricum, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$, ist leicht löslich in Wasser bei Zusatz von etwas Schwefelsäure.

*Chininum hydrochloricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$, weiße Kristallnadeln, löslich in 34 Tln. Wasser.

*Chininum ferrocitricum, ist leicht löslich.

*Chininum tannicum, gelblich, amorph, ist schwer löslich.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, bildet weiße, glänzende Prismen von bitterem Geschmack. Vom Chinin ist es leicht zu trennen infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und Unlöslichkeit in Äther. Cinchoninsulfat in Verbindung mit HJ und J findet als Antiseptol Verwendung; rotbraunes, wasserunlösliches Pulver.

Chinoidin heißen die bei der Chinindarstellung erhaltenen, harzigen Rückstände aus amorphem Chinin und Chinidin; enthält oft auch amorphes Cinchonin und Cinchonidin.

d. Alkaloide der Strychneen.

Strychnin, $C_{21}H_{33}N_3O_2$, findet sich in den Krähenaugen (*Semen Strychni), den Ignatiusbohnen und dem Schlangenhölze (von Strychnos colubrina), zugleich mit Brucin, bildet farblose Kristalle von intensiv bitterem Geschmacke und erzeugt in kleinsten Dosen Starrkrampf. Ist linksdrehend und jedenfalls ein Chinolinderivat. Die kleinste Menge Strychnin giebt mit konz. Schwefelsäure und etwas Kaliumhydrat versetzt eine intensiv blauviolette Lösung, welche allmählich rot und dann gelb wird.

*Strychninum nitricum, $C_{21}H_{33}N_3O_2 \cdot HNO_3$, bildet farblose Nadeln von höchst bitterem Geschmacke, löslich in 90 Tln. Wasser.

Bruzin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, findet sich auch in der falschen Angusturarinde (von Strychnos Nux vomica) und bildet farblose Kristalle, welche mit Salpetersäure (Reagenz auf diese) rot, beim Erwärmen gelb werden; auf Zusatz von $SnCl_2$ wird die gelbe Farbe violett. Ist linksdrehend und ein Pyridinderivat.

Kurarin, $C_{18}H_{35}N(?)$ ist der wirksame Bestandteil des als Kurari oder Urari bezeichneten Extraktes verschiedener Strychnosarten, welches bei den Indianern als Pfeilgift Anwendung findet. Farblose Kristalle, an der Luft unter Braunfärbung zerfließend und durch Schwefelsäure und Kaliumdichromat blau werdend.

e. Alkaloide der Kolchicaceen.

Kolchicin, $C_{22}H_{25}NO_9$, findet sich in allen Teilen der Herbstzeitlose, am reichlichsten in den Samen (*Semen Colchici) und Knollen, und bildet eine amorphe, gelbliche Masse, welche durch konz. Schwefelsäure intensiv gelb, durch konz. Salpetersäure intensiv violett gelöst wird. Ist linksdrehend.

*Veratrin, $C_{32}H_{40}NO_9$, findet sich in den Sabadillsamen und bildet eine amorphe, weiße Masse, welche ein inniges Gemenge eines in Wasser unlöslichen, kristallisierbaren (Cevadin) und eines in Wasser löslichen, amorphen Alkaloids (Veratridin), beide von obiger Zusammensetzung, darstellt. Mit konz. Schwefelsäure

verrieben wird es gelb, dann orange und kirschrot; es ist sehr giftig, und die geringste Menge in die Nase gebracht, bewirkt heftiges Niesen. Ist ein Pyridinderivat.

Jervin, $C_{25}H_{37}NO_3 + 2H_2O$, in den Rhizomen von *Veratrum album und Veratrum viride enthalten, bildet farblose Kristalle.

f. Alkaloide der Solaneen.

In den Solaneen kommen namentlich die vier sehr giftigen Alkaloide Atropin, Belladonnin, Hyoscyamin, Skopolamin vor, welche Pyridinderivate sind, und schon in kleinster Menge Pupillenerweiterung bewirken; erwärmt man eine Spur dieser Körper mit konz. Schwefelsäure und setzt etwas Wasser und Kaliumpermanganat hinzu, so entsteht bittermandelölarziger Geruch; löst man eine Spur dieser Körper in konz. Schwefelsäure und setzt etwas Natriumnitrit hinzu, so entsteht orange Färbung, welche durch alkoholische Kalilauge rotviolett, dann blaßrosa wird.

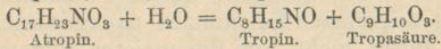
Belladonnin, $C_{17}H_{21}NO_2$, findet sich im rohen Atropin.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, namentlich in den *Folia Belladonnae und *Folia Stramonii und in Solanum nigrum, kristallisiert in farblosen Prismen, bei 114° schmelzend. Natürliches Atropin ist inaktiv, jedoch hat man aus rechts- oder links-Tropasäure die betr. aktiven Atropine erhalten (siehe unten).

*Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$, bildet farblose, kristallinische Massen, löslich in 1 Tl. Wasser.

Hyoscyamin, Daturin, $C_{17}H_{23}NO_3$, im Bilsenkraute (*Folia Hyoscyami) und in den Blättern von Duboisia myoporoides, ferner neben Atropin in der Tollkirsche und im Stechapfel; kristallisiert in feinen Nadeln, bei 109° schmelzend; es ist linksdrehend und kann in Tropin und Linkstropasäure gespalten werden.

Atropin und Hyoscyamin zerfallen beim Erhitzen mit Barythydrat in Tropin (S. 511) und Tropasäure (S. 491):



Beim Erwärmen von Tropin- und Tropasäure mit verdünnter Salzsäure entsteht wieder Atropin bezw. Hyoscyamin.

Wie mit Tropasäure vereinigt sich Tropin auch mit anderen Oxy Säuren zu Verbindungen, welche Tropeine heißen, und von denen das aus Tropin und Mandelsäure (S. 489) entstehende

Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, an Stelle des Atropins verwendet wird, da es ebenso starke, aber weit kürzere Zeit dauernde Pupillenerweiterung bewirkt wie das Atropin.

*Homatropinum hydrobromicum, $C_{16}H_{21}NO_3 \cdot HBr$, bildet leicht in Wasser lösliche, farblose Kristalle.

Skopolamin, Hyoscin, Duboisin, $C_{17}H_{21}NO_4$, findet sich in der Skopoliawurzel und im Bilsenkrautsamen.

*Skopolaminum hydrobromicum, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr$, bildet farblose Kristalle, leicht löslich in Wasser.

Nikotin, $C_{10}H_{12}N_2$. Siehe S. 516 und 523.

Solanidin, $C_{26}H_{41}NO_2$, in dem Glukoside Solanin (S. 535).

g. Alkaloide der Ranunculaceen.

Akonitin, $C_{34}H_{47}NO_{11}$, findet sich gebunden an Akonitsäure neben Pikoakonitin, $C_{32}H_{45}NO_{10}$, besonders im Kraute und den *Knollen von Aconitum Napellus, in geringer Menge auch in anderen Aconitumarten. Farblose Kristalle von äußerst scharfem, brennendem, jedoch nicht bitteren Geschmacke; eine Spur Akonitin mit einigen Tropfen sirupdicker Phosphorsäure erwärmt, giebt intensiv violette Lösung. (Diese Reaktion zeigt auch Delphinin und Digitalin.) Ist linksdrehend und ein Chinolinderivat.

Aconitinum nitricum, $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HNO_3$, bildet farblose, schwer in Wasser lösliche Kristalle.

Pseudoakonitin, $C_{30}H_{49}NO_{12}$, bildet den Hauptbestandteil der Alkaloide aus den Knollen von Aconitum ferox, unterscheidet sich fast nur durch seine grössere Giftigkeit vom Akonitin.

Delphinin, $C_{22}H_{25}NO_6$, der Hauptbestandteil der Alkaloide der Stephanskörner (Samen von Delphinium Staphisagria), bildet farblose Kristalle; löst man eine Spur in Schwefelsäure und setzt einen Tropfen Bromwasser hinzu, so entsteht violette Färbung.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, im *Rhizoma Hydrastis. Farblose Prismen, unlöslich in Wasser, mit verd. HNO_3 Opiansäure und

Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_9$, gebend. Das wasserlösliche Chlorid findet med. Verwendung. Beide sind Isochinolinderivate.

Ptomaine.

Ptomatine, Septicine, Leichenalkaloide, nennt man eine Anzahl basischer, stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen, welche zuerst in faulenden Kadavern ($\pi\tau\tilde{\omega}\mu\alpha$, Leichnam), später aber sowohl in tierischen wie pflanzlichen, eiweißhaltigen, durch Fäulnismikroben in Zersetzung begriffenen Substanzen nachgewiesen wurden. Ptomaine geben nicht nur die meisten allgemeinen Reaktionen der Pflanzenalkaloide, sondern sind sogar in ihrem Verhalten häufig bestimmten Alkaloiden sehr ähnlich, so daß sie schon mit letzteren verwechselt wurden und hierdurch Unschuldige in den Verdacht des Giftmordes gerieten. Während aber die Pflanzenalkaloide meistens Chinolin- und Pyridinderivate sind, sind die Ptomaine Aminbasen.

Einzelne dieser Ptomaine sind giftig und heißen Toxine, andere nicht; einige sind flüchtig und flüchtig, andere nicht flüchtig, flüssig oder kristallisierbar. Die Einzelkenntnis der Ptomaine ist in Anbetracht der Verschiedenartigkeit, die sie, je nach den Bedingungen, unter denen sie entstanden sind, in chemischer, physikalischer und physiologischer Hinsicht zeigen, noch eine unvollständige. Zunächst entsteht bei der Eiweißfäulnis das Cholin,

dann Trimethylamin, sowie Neurin oder Neuridin, Kadvlerin und Saprin (S. 387); ferner giftiges Mydatoxin, $C_6H_{13}NO_2$, Mydin, $C_8H_{11}NO$, und Putrescin, $C_4H_{12}N$ (S. 387); Mytilotoxin, $C_9H_{16}NO_2$, ist das Gift gewisser Miesmuscheln; auch das sogenannte Wurstgift und Käsegift dürften ptomainähnliche Körper sein. Ferner gehört hierher Betain (S. 388), Muskarin (S. 388), Tetanin und Tetanotoxin, $C_9H_{11}N$, aus Kulturen von Bacillus Tetani, Typhotoxin, $C_7H_{17}NO_2$, aus Typhusbacillus-Kulturen, Samandrin, das Gift des Salamanders.

Den Ptomainen ähnliche basische Stoffe, welche regelmäßig und unaufhörlich als Zersetzungsprodukte der Eiweißstoffe im lebenden Organismus entstehen und daher als physiologische Stoffwechselprodukte anzusehen sind, nennt man zum Unterschiede von den durch Mikroorganismen erzeugten Ptomainen Leukomaine, und es giebt auch unter ihnen solche, welche in kleiner Menge giftig sind, so daß, wenn sie sich im Körper anhäufen, eine sogenannte Autointoxikation stattfinden kann.

Ätherische Öle

nennt man eine große Anzahl organischer Verbindungen, welche in den Pflanzen vorkommen, in Folge ihrer Flüchtigkeit durch Destillation der Pflanzenteile mit Wasser erhalten werden können, chemisch indifferent sind, einen starken Geruch und brennenden Geschmack besitzen, bei Zimmertemperatur meist flüssig und in Wasser unlöslich sind. Mit den wirklichen Ölen (Fetten) haben sie nichts wie ihre Unlöslichkeit in Wasser gemeinsam und bilden keine chemisch zusammengehörige Gruppe (mit Ausnahme der Terpene), da sie aus den verschiedenartigsten Substanzen, wie Aldehyden, Alkoholen, Estern, Phenolen etc. zusammengesetzt sind (siehe unten).

Der Hauptbestandteil vieler äther. Öle wird von Estern oder Äthern eigentümlicher Alkohole, der Oleole, gebildet; bei der Gewinnung der äther. Öle durch Destillation mit Wasserdampf werden diese Ester verseift, so daß die gewonnenen Öle nur noch die Alkohole enthalten. Die Zahl der nachgewiesenen Alkohole oder nahestehender Verbindungen ist schon jetzt eine große, so z. B. das Borneol, Eugenol, Menthol, Linalool, Geraniol, Methylheptenol, Thymol, Karvakrol, Diosphenol, Koriandrol, Lavendol, Auranliol. Die aus den äth. Ölen beim Abkühlen ausscheidenden, festen, meist aus Kampferarten bestehenden Stoffe hießen früher Stearoptene, die flüssig bleibenden Eläoptene.

Fast alle ätherischen Öle lenken den polarisierten Lichtstrahl ab und machen Papier und Zeuge vorübergehend durchscheinend. Von letzterer Eigenschaft, von ihrer häufig ölartigen Konsistenz, sowie von ihrer Flüchtigkeit leitet sich der Name ätherische Öle ab.

Sie sind in Alkohol, Äther, Chloroform und fetten Ölen leicht löslich und mit rufsender Flamme brennbar. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und verdicken sich dabei, indem sie in Harze übergehen, oder sie verwandeln sich durch Oxydation in Säuren.

Verreibungen von je 1 Tropfen eines äther. Öles mit 2 g Zuckerpulver heißen Ölzucker (**Elaeosacchara*).

1. Sauerstofffreie, ätherische Öle.

Dieselben sind fast ausschließlich Terpene (S. 393). Hierher gehören: Terpentinöl (**Oleum Terebinthinae*), Sadebaumöl (Ol. *Sabinae*), Bergamottöl, Lavendelöl (*Ol. *Lavandulae*); Rosmarinöl (*Ol. *Rosmarini*), Bernsteinöl (Ol. *Succini*), Pomeranzenblütenöl (Ol. *Aurantii Florum*), Kalmusöl (*Ol. *Calami*), Wachholderbeeröl (*Ol. *Juniperi*) etc.

2. Sauerstoffhaltige, ätherische Öle.

a. Nur sauerstoffhaltige Öle. Dieselben bestehen aus Aldehyden, Alkoholen, Phenolen, zusammengesetzten Äthern, Kampferarten etc. und wurden meist schon bei diesen besprochen. Bittermandelöl (Ol. *Amygdalarum amararum*) enthält Benzaldehyd, Zimtöl (*Ol. *Cinnamomi*) enthält Zimtaldehyd, Gaultheriaöl enthält Salizylsäuremethylester, Rautenöl Methylnonylketon etc.

b. Die meisten sauerstoffhaltigen ätherischen Öle enthalten größere oder kleinere Mengen von Terpenen beigemischt, z. B.

Anisöl (*Ol. *Anisi*), Fenchelöl (*Ol. *Foeniculi*) und Estragonöl enthalten Anethol, Kajeputöl (Ol. *Cajeputi*) enthält Kajeputol, $C_{10}H_{18}O$, Muskatblütenöl (*Ol. *Macidis*). Kümmelöl (*Ol. *Carvi*) enthält Carvol, $C_{10}H_{14}O$, Nelkenöl (*Ol. *Caryophyllorum*) enthält Eugenol, Pfefferminzöl (*Ol. *Menthae piperitae*) enthält Menthol, Thymianöl (*Ol. *Thymi*) enthält Thymol etc., Rosenöl (*Ol. *Rosae*) enthält Geraniol, Zitronenöl (*Ol. *Citri*) enthält Citral und Citronellal.

3. Schwefelhaltige, ätherische Öle.

Dieselben sind Verbindungen der Alkoholradikale mit NCS oder mit Schwefel, z. B. Senföl (*Ol. *Sinapis*) enthält Isosulfocyanallyl, Knoblauchöl und Zwiebelöl enthalten Schwefelallyl etc.

Harze

nennt man eine Anzahl fester Stoffe, welche C, H, O, selten N enthalten, den Terpenen (S. 393) nahestehen, zugleich mit diesen in den sogenannten Harzgängen der Pflanzen vorkommen und durch Oxydation der Terpene an der Luft sich bilden. Die natürlichen Harze bestehen, abgesehen von einem etwaigen Gehalt an ätherischem Öl etc., aus Gemengen verschiedener Harze, die schwer zu trennen sind; chemisch verhalten sie sich wie schwache

Säuren, lösen sich in Alkalien zu sogenannten Harzseifen, welche wie die echten Seifen schäumen, und aus welchen durch Säuren das Harz wieder abgeschieden wird; sie sind nicht ohne Zersetzung destillierbar und mit leuchtender Flamme brennbar.

Beim Schmelzen mit Ätzkali bilden die meisten Harze Protocatechusäure, Phloroglucin, Paraoxybenzoesäure, Brenzkatechin, Resorzin neben flüchtigen Fettsäuren; mit heißer Salpetersäure entsteht Pikrinsäure, Phtalsäure und zuletzt Oxalsäure; beim Destillieren mit Reduktionsmitteln Toluol, Xylol, Methylantrazen, Methylnaphtalin etc.

Die Hauptbestandteile der Harze sind die Harzester (Resine) oder deren Spaltlinge, die Harzsäuren (Resinolsäuren) und indifferente, noch wenig gekannte, aromatische Körper (die Resene). Die Harzester werden gebildet von aromatischen Säuren und eigenartigen Alkoholen, den Harzalkoholen. Letztere werden eingeteilt in die farblosen Resinole und in die gefärbten Resinotannole, welche die Gerbstoffreaktion geben. Nur wenige Harze enthalten Resine, Resinolsäuren und Resene zugleich.

1. Hartharze (Resinae).

Dieselben sind amorph, bei gewöhnlicher Temperatur fest, hart und spröde, leicht pulverisierbar, wenig oder gar kein ätherisches Öl enthaltend, löslich in Alkohol, meist auch in Äther und ätherischen Ölen; diese Lösungen bilden die sogen. Harzfirnisse. Hierher gehören *Koloophonium; Benzoeharz (*Resina Benzoes); enthält auch Benzoesäure; Dammarharz (*Resina Dammar); Jalapenharz (*Resina Jalapae); das Harz der Wurzel vom Podophyllum peltatum (*Podophyllin); *Aloë enthält auch den Bitterstoff Aloin (S. 532); Gummilack (im Handel als Stocklack, Körnerlack und Schellack unterschieden); Bernstein (Succinum) enthält auch äther. Öl und Bernsteinsäure; Guajakharz (Resina Guajaci), enthält auch Guajaksäure und Guajakharzsäure etc.

2. Weichharze oder Balsame.

Dieselben sind weich oder halbflüssig und Gemenge oder Lösungen von ätherischen Ölen und Harz. Da die ätherischen Öle an der Luft Sauerstoff aufnehmen (verharzen), so werden auch die Balsame beim Stehen an der Luft allmählich hart. Zu erwähnen sind Kopaiwabalsam (*Balsamum Copaivae); Terpentin (*Terebinthina); Perubalsam (*Bals. Peruvianum), enthält Zimtsäure, Styracin und Cinnamein (S. 490); Storaxbalsam (*Styrax liquidus) enthält Styracin, Cinnamein, Zimtsäure, Storesin ($C_{38}H_{38}O_3$) und Styrol (C_8H_8); Tolubalsam (*Bals. Tolutanum), enthält Cinnamein, Zimt- und Benzoesäure, Vanillin, Tolen etc.

3. Gummi- oder Schleimharze.

Dieselben (Gummi-Resinae) sind amorphe Gemenge von Gummi, Pflanzenschleim, Harz und ätherischen Ölen. Sie sind in

Wasser (das Gummi) und in Alkohol (das Harz) nur zum Teil löslich. Hierher gehören: Ammoniakgummi (*Ammoniacum); *Galbanum oder Mutterharz; Stinkasant oder Teufelsdreck (*Asa foetida), enthält auch schwefelhaltiges ätherisches Öl und Ferulasäure; Gummigutt (*Gutti), *Euphorbium, Weihrauch (Olibanum), *Myrrha; Myrrholin ist eine Lösung von Myrrhenharz in fetten Ölen.

4. Fossile Harze

sind Asphalt (Erdharz) und Bernstein, letzterer namentlich aus einem Resinolester der Bernsteinsäure bestehend.

Bitterstoffe

heissen eine große Anzahl stickstoffreier, aus C, H und O bestehender, bitterschmeckender, farbloser oder nur schwach gefärbter Körper, welche fertig gebildet im Pflanzenreiche vorkommen. Sie verhalten sich gegen chemische Agenzien sehr indifferent, nur wenige verbinden sich mit Säuren oder Basen; die meisten werden bei deren Einwirkung zersetzt. Einige Bitterstoffe finden als solche arzneiliche Anwendung, andere bedingen die Wirksamkeit vieler arzneilich angewandter Pflanzen.

Absinthiin, $C_{15}H_{28}O_4$, im Wermutkraute (*Herba Absinthii), ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Agaricin, Agaricinsäure, $C_{16}H_{30}O_5 + H_2O$, *Agaricinum, wird aus dem Harze des Lärchenschwammes als weißes amorphes oder kristallinisches, bei 142° schmelzendes Pulver erhalten.

Aloin, $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, in der *Aloe enthalten, in warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, wirkt purgierend.

Angelicin, Hydrokarotin, $C_{18}H_{20}O$, in der Engelwurzel (*Radix Angelicae), neben Angelikasäure; in der Mohrrübe.

Arnicin, $C_{20}H_{20}O_4$, in den Wohlverleihblüten (*Flores Arnicae), ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich.

Akorin, Akoretin, $C_{30}H_{60}O_6$, im *Rhizoma Calami.

Alpinin, $C_{17}H_{12}O_6$, ist in der Galgantwurzel (*Rhizoma Galangae) nebst zwei anderen Bitterstoffen, dem

Bryonin, $C_{48}H_{80}O_9$, in der Wurzel von Bryonia alba.

Cetrarin, Cetrarsäure, $C_{18}H_{16}O_8$, im Isländischen Moose (*Lichen islandicus), ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.

Euphorbon, $C_{15}H_{24}O$, im *Euphorbiumharze.

Erythrocentaurin, $C_9H_{14}O_5$, in den *Herba Centaurii.

Galangin, $C_{15}H_{20}O_5$, und dem **Kämpferid**, $C_{16}H_{12}O_6$, enthalten.

Gentiopikrin, Enzianbitter, $C_{20}H_{30}O_{12}$, ist neben

Gentianin, $C_{14}H_{10}O_3$, in der Enzianwurzel (*Radix Gentianae) enthalten. Letzteres bildet gelbe Nadeln.

Helenin, $C_{16}H_{20}O_3$, in der *Radix Inulae. Naphtalinderivat.

Hopfenbitter, $C_{29}H_{40}O_{18}$, in den Hopfendrüsen (dem Lupulin) enthalten, bildet eine hellgelbe amorphe Masse.

Kamalin, Rottlerin, Mallatoxin, $C_{11}H_{10}O_8$, ist der wirksame Bestandteil des BandwurmmitteIs *Kamala.

Kanharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, findet sich in den spanischen Fliegen (*Cantharides) und einigen anderen Insekten und wird durch Äther ausgezogen; es löst sich ferner in Alkohol, fetten und ätherischen Ölen, nicht in Wasser; auf der Haut zieht es Blasen. Es bildet farblose, giftige Kristalle und geht beim Erhitzen mit Alkalien in Salze der unbeständigen

Kanharidinsäure, $C_{10}H_{14}O_5$, über. Kanharidinsaures Kalium, $C_{10}H_{12}K_2O_5 + 2H_2O$, findet mediz. Anwendung.

Kapsicin, $C_9H_{14}O_2$, der wirksame Bestandteil des spanischen Pfeffers (*Fructus Capsici); brennend schmeckende Kristalle.

Kaskarillin, $C_{15}H_{16}O_4$, in der *Cortex Cascariillae.

Knicin, $C_{42}H_{56}O_{15}$, in den *Folia Cardui benedicti.

Kolombin, $C_{21}H_{22}O_7$, in der *Radix Colombo.

Kosin, Kussin, $C_{31}H_{38}O_{10}$, der wirksame Bestandteil des BandwurmmitteIs *Flores Koso, bildet gelbe Kristalle.

Kubebin, $C_{20}H_{26}O_8$, in den Kubebenfrüchten (*Cubebae).

Ostruthin, $C_{14}H_{17}O_2$, im jungen *Rhizoma Imperatoriae.

Peucedanin, $C_{15}H_{14}O_4$, in der Wurzel von Peucedanum officinale und im *Rhizoma Imperatoriae.

Pikrotoxin, $C_{16}H_{20}O_{19}$, das schwindelerregende, giftige Prinzip der Kokkelkörner (Früchte von Menispermum Cocculus).

Quassiin, $C_{38}H_{48}O_{10}$, im Quassiaholze (*Lignum Quassiae).

Santonin, $C_{15}H_{18}O_8$, (*Santoninum), der wirksame Bestandteil des Wurmsamens (*Flores Cinae), bildet bei 170° schmelzende Kristallblättchen, ist ein Naphtalinderivat.

Glukoside,

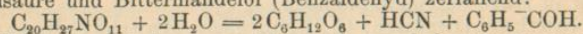
Glykoside, Saccharide, heißen im Pflanzen-, selten im Tierreiche, sehr verbreitete Substanzen, welche beim Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien, zuweilen schon beim Kochen mit Wasser, ferner durch geformte und ungeformte Fermente, in Glukosen und eine oder mehrere andere, meist aromatische Verbindungen zerfallen und dann FEHLINGSche Lösung reduzieren. Sie sind daher als ätherartige Verbindungen zu betrachten, entstanden durch Vereinigung der Glukosen mit anderen organischen Hydroxylverbindungen unter Austritt von Wasser, welches sie bei der Spaltung wieder aufnehmen (S. 437).

Achillein, $C_{20}H_{38}NO_{15}$, in den *Herba Millefolii.

Adonidin, der dem Digitalin ähnlich wirkende Bestandteil von Adonis vernalis; bildet bitterschmeckende Kristalle.

Aeskulin, $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$, in der Rofskastanie, zerfällt in Glukose und Aeskuletin, $C_9H_8O_4$ (S. 491). Bittere Prismen.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$, kommt vor in den bitteren Mandeln (**Amygdalae amarae*), den Kirschlorbeerblättern, den Kernen der Kirschen, Pfirsiche, Aprikosen, Äpfel und Birnen, ferner in vielen anderen Rosifloren. Farblose, schwach bittere, linksdrehende Kristalle, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder in Berührung mit Wasser durch die Wirkung des in den bitteren und süßen Mandeln enthaltenen Fermentes Emulsin in Glukose, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) zerfallend:



Bittermandelwasser, **Aqua Amygdalarum amararum*, wird durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser und etwas Alkohol dargestellt, so daß infolge des Alkohols das Bittermandelöl gelöst bleibt; es ist eine klare, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, 1 pro Mille Blausäure enthaltend. Ebenso wird *Aqua Laurocerasi* aus den Kirschlorbeerblättern erhalten.

Antiarin, $C_{14}H_{20}O_5$, der giftige Teil des als Pfeilgift verwendeten Milchsaftes des javanischen Giftbaumes *Antiaris toxicaria*, zerfällt in Zucker und harzartige Substanz.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, namentlich in den Blättern der Bärentraube (**Folia Uvae Ursi*) und anderer Ericaceen, zerfällt in Glukose und Hydrochinon, schmilzt bei 170° .

Cerebrin, $C_{17}H_{33}NO_3$, (S. 423) spaltet Laktose ab.

Chitin, $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$, bildet die Schale der Krustaceen, und spaltet mit Mineralsäuren Glukosamin, $C_6H_{11}(NH_2)O_5$, (S. 439 b.) ab.

Daphnin, $C_{15}H_{16}O_6 + 2H_2O$, isomer dem Aeskulin in den Seidelbastarten, zerfällt in Zucker und Daphnetin (S. 491).

Digitalin. Das Digitalin der Apotheken, welches das wirksame Prinzip der Fingerhutblätter (**Folia Digitalis*) enthält, ist nach der Darstellungsmethode verschieden zusammengesetzt, weshalb auch seine Eigenschaften verschieden sind; dasselbe enthält die Glukoside Digitalein, $C_4H_7O_2$, Digitalin, $C_6H_8O_2$, Digitonin, $C_{27}H_{46}O_{14}$, und das nicht glykosidische Digitoxin, $C_{28}H_{46}O_{10}$. Löst man Digitalin in Schwefelsäure und setzt einen Tropfen Bromwasser zu, so entsteht violetrötliche Färbung.

Frangulin, $C_{20}H_{32}O_{10}$, der gelbe Stoff der Faulbaumrinde (**Cortex Frangulae*), zerfällt in Zucker und Frangulinsäure.

Glycyrrhizin, $C_{44}H_{83}NO_{18}$, in der **Radix Glycyrrhizae seu Liquiritiae*, zerfällt in Zucker und Glycyrrhetin, $C_{32}H_{47}NO_4$.

Helleborein, $C_{26}H_{44}O_{15}$, und **Helleborin**, $C_{26}H_{44}O_6$, in den Wurzeln von **Helleborus niger*, foetidus und viridis.

Hesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$, in Apfelsinen, Zitronen, Pomeranzen.

Indikan, $C_{26}H_{31}NO_{17}$, Glukosid des Indigos, brauner, bitterer Sirup, durch Kochen mit verd. Säuren oder durch Fermente in eine Indigglucin genannte Zuckerart und in Indigoblau (S. 125) zerfallend: $2C_{26}H_{31}NO_{17} + 4H_2O = C_{16}H_{16}N_2O_2 + 6C_6H_{10}O_6$.

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, in der Veilchenwurzel (**Rhizoma Iridis*), zerfällt in d-Glukose und Irogenin.

Jalapin, $C_{34}H_{56}O_{16}$, im Jalapenharze (*Resina Jalapae).

Kannabin, Haschischin, findet sich im indischen Hanfe.

Kathartinsäure, der wirksame Bestandteil der Senesblätter (*Folia Sennae) und der Faulbaumrinde (*Cortex Frangulae), bildet eine amorphe, braunschwarze Masse, wirkt stark purgierend.

Kolocynthin, $C_{56}H_{84}O_{23}$ (?), der wirksame Stoff der Koloquinten (*Fructus Colocynthis), bildet eine gelbe, amorphe Masse.

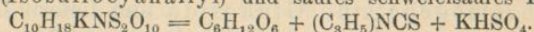
Koniferin, $C_{16}H_{22}O_8$, im Kambialsafte der Koniferen, scheidet sich beim Eindampfen desselben in farblosen Kristallen ab. Durch Emulsin zerfällt es in Glukose und Koniferylalkohol: $C_{16}H_{22}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{12}O_3$ (S. 485).

Konvallamarin, $C_{23}H_{44}O_{12}$, in der Wurzel von Convallaria majalis, zerfällt in Zucker und Konvallamaretin.

Konvolvulin, $C_{31}H_{50}O_{16}$, der wirksame Bestandteil des Harzes (*Resina Jalapae) der Jalapenwurzel (*Radix Jalapae), bildet eine gummiartige, stark purgierende Masse, unlöslich in Äther.

Menyanthin, $C_{32}H_{50}O_{14}$, in den *Folia Trifolii fibrini.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$, ist als Kaliumsalz im schwarzen Senfsamen (*Semen Sinapis) enthalten; dieses bildet farblose Nadeln und zerfällt bei Einwirkung des sowohl im schwarzen wie im weißen Senfsamen enthaltenen Fermentes Myrosin in Zucker, Senföl (Isosulfocyanallyl) und saures schwefelsaures Kalium:



Ononin, $C_{20}H_{24}O_{12}$, in der Hauhechelwurzel (*Radix Ononidis).

Phloridzin, $C_{23}H_{34}O_{10} + 2H_2O$, in der Wurzelrinde der Kirschen, Äpfel-, Birn- und Pflaumenbäume, zerfällt in Glukose und Phloretin, $C_{15}H_{14}O_5$. Bewirkt Meliturie (Phloridzindiabetes).

Polychroit, Krozin, $C_{45}H_{68}O_{18}$, der Farbstoff des Safrans (*Crocus), bildet eine rote, amorphe Masse, durch konz. Schwefelsäure indigoblau, dann violett, zuletzt braun werdend.

Populin, Benzoylsalicin, $C_{13}H_{17}(C_6H_5^-CO)O_7 + 2H_2O$, in der Zitterpappel, zerfällt beim Kochen mit Kalkwasser in Salizin und Benzoessäure. Ist linksdrehend, bildet farblose Kristalle.

Ruberythrinssäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, in der Krappwurzel, bildet gelbe, glänzende Nadeln, welche in Alizarin und Zucker zerfallen (S. 507).

Salizin, $C_{13}H_{18}O_7$, in der Weidenrinde und in der Rinde mehrerer Pappelarten enthalten, bildet farblose, kleine Prismen. Durch Fermente (Emulsin, Speichel) wird es in Zucker und Saligenin (S. 484) gespalten. $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH)CH_2OH$.

Saponin, Senegin, heißen eine Reihe von Verbindungen der Formel $C_nH_{2n-8}O_{10}$ (n = 17 bis 26), welche in der gewöhnlichen Seifenwurzel (von Saponaria officinalis), der levantinischen Seifenwurzel (von Gypsophila Struthium), der Senegawurzel (*Radix Senegae), der Seifenrinde (*Cortex Quillajae), in Arnica montana und etwa 130 anderen Pflanzen enthalten sind. Dieselben bilden weiße, amorphe, kratzend schmeckende Pulver, deren Staub zum Niesen reizt und deren wässrige Lösung beim Schütteln noch in der Verdünnung von 1:1000 wie Seifenwasser schäumt. Beim

Kochen mit verd. Säuren zerfallen einige in Zucker und kristallisierendes Sapogenin, $C_{14}H_{22}O_2$.

Scillain, Scillitoxin, in der Meerzwiebel (**Bulbus Scillae*).

Smilacin, $C_{20}H_{32}O_{10}$, in der **Radix Sarsaparillae*, ist in heißem Wasser zu einer schäumenden Flüssigkeit löslich.

Solanin, $C_{42}H_{72}NO_{15}$, ist in den meisten Teilen der Kartoffelpflanze (*Solanum tuberosum*), besonders in den Keimen derselben, sowie in einigen anderen Solaneen enthalten; zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in Dextrose und das Alkaloid Solanidin.

Strophanthin, $C_{20}H_{34}O_{10}$, in den **Semen Strophanthi*.

Xanthorhamnin, Rhamnün, Rhamnegin, $C_{48}H_{86}O_{29}$, in den Kreuzdornbeeren (**Fructus Rhamni catharticae*).

Natürliche Farbstoffe

nennt man im Gegensatz zu den künstlichen Farbstoffen oder Teerfarben (S. 500) diejenigen Farbstoffe, welche teils tierischen, teils pflanzlichen Ursprungs sind. Sie kommen entweder fertig gebildet in den Pflanzen und Tieren vor (Pigmente), oder sie werden erst aus Stoffen, die an sich ungefärbt sind (Chromogenen) erhalten; die Chromogene sind Glukoside und liefern bei der Einwirkung von Fermenten, verdünnten Säuren oder Alkalien den betreffenden Farbstoff. Die Farbstoffe haben meist den Charakter einer schwachen Säure und gehören alle zu den aromatischen Verbindungen. Ein Teil dieser Farbstoffe vermag sich direkt auf der pflanzlichen oder tierischen Faser zu fixieren, d. h. dieselbe unmittelbar dauernd zu färben (substantive Farben), ein anderer Teil hingegen bedarf, um sich auf der Faser dauernd zu fixieren, noch eines Fixierungsmittels, welches sich sowohl mit der Faser, als auch mit dem Farbstoffe, zu verbinden vermag. Letztere Farben nennt man adjektive, und die Fixierungsmittel Beizen oder Mordants. Als Beizen dienen z. B. Aluminium-, Zinn-, Blei-, Eisen- und Quecksilbersalze. Ist die auf der Faser erzeugte Farbstoffverbindung widerstandsfähig gegen den Einfluss der Luft, des Seifenwassers, verdünnter Säuren und Alkalien, so heißt sie echt, im anderen Falle unecht.

Die meisten nat. Farbstoffe enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, nur wenige auch Stickstoff.

Durch oxydierende Mittel werden die Farbstoffe zerstört, z. B. durch das H_2O_2 der Luft (Rasenbleiche) oder

durch Chlor (Chlorbleiche). Auch Reduktionsmittel, wie H_2S , SO_2 , naszierender Wasserstoff, bleichen manche Farbstoffe, jedoch findet hierbei meist keine Zerstörung des Farbstoffes statt, sondern es bilden sich Verbindungen, die leicht wieder zerfallen unter Regeneration des Farbstoffes. Beim Schütteln mit Tierkohle werden die Lösungen der meisten Farbstoffe entfärbt. Die Mehrzahl der Lösungen der Farbstoffe zeigt im Spektroskope charakteristische Absorptionsstreifen. Verschiedene der natürlichen Farbstoffe können bereits künstlich hergestellt werden.

Alkannin, Alkannarot, $C_{15}H_{14}O_4$, in der Alkannawurzel (von *Alkanna tinctoria*), ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Chloroform und fetten Ölen mit schön roter Farbe, in Ammoniak und ätzenden Alkalien mit blauer Farbe löslich.

Bixin, $C_{28}H_{34}O_5$, findet sich im Orellin oder Orlean, welches durch Gärung aus dem Fruchtfleische des in Ost- und Westindien wachsenden Orleanbaumes, *Bixa Orleana*, gewonnen wird.

Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, im Rot- und Fernambukholze und im Brasilienholze enthalten, bildet gelbe, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Kristalle. Färbt sich durch eine Spur NH_3 oder ätzende Alkalien intensiv karminrot.

Chlorophyll, Blattgrün, der grüne Farbstoff der Pflanzen, enthält C, H, O, N, P und Fe, und ist wahrscheinlich eine Verbindung der Phylloeyaninsäure, $C_{24}H_{28}N_2O_4$, welche ein Pyrrol-derivat ist, mit einem noch unbekanntem farblosen Körper. Rein wurde es in schwarzgrünen Tropfen erhalten, löslich in Alkohol, Äther, Benzin, Fetten und ätherischen Ölen. Es läßt sich in eisenfreies Phylloporphyrin, $C_{16}H_{18}N_2O$, überführen, welches dem aus Blutfarbstoff erhaltenen Hämatoporphyrin nahe steht.

Gallenfarbstoffe. Die eigentümliche Färbung, welche die Galle verschiedener Tiere zeigt, wird hauptsächlich durch zwei Farbstoffe, Bilirubin und Biliverdin, erzeugt, außerdem finden sich noch andere Farbstoffe in geringer Menge, welche nicht näher bekannt sind (z. B. Bilifuscin, Bilihumin, Biliprasin). Die Gallenfarbstoffe sind in Wasser unlöslich und geben alle die **GMEIENSche Reaktion**: Schichtet man die zu prüfende Flüssigkeit auf Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, so entsteht an der Trennungsschicht zu unterst eine gelbrote, darüber rote, dann violette, darüber blaue und zu oberst grüne Färbung.

Bilirubin, $C_{27}H_{38}N_4O_6$, findet sich auch in den Gallensteinen, in alten Blutextravasaten, im ikterischen Harn, im Dünndarminhalte und stammt wahrscheinlich aus dem Farbstoffe des Blutes; es bildet dunkelrote Kristalle, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in Chloroform; es ist eine schwache Säure und löst sich in Alkalien mit gelbroter Farbe; die alkalische Lösung geht an der Luft in Biliverdin über;

naszierender Wasserstoff führt es in Hydrobilirubin, $C_{32}H_{40}N_4O_6$, über, das sich auch im Darminhalte findet.

Biliverdin, $C_{32}H_{36}N_4O_8$, vorwiegend in den grünen Gallen, bildet unvollkommene, grüngefärbte Kristalle, in Wasser, Äther und Chloroform unlöslich, in Alkohol leicht löslich.

Hämatin, $C_{34}H_{35}N_4FeO_5$, das Spaltungsprodukt des Oxyhämoglobins und Hämoglobins (S. 547), erhält man in Lösung, wenn man den durch Alkohol oder durch Kochen aus einer Hämoglobin-haltigen Lösung erhaltenen Niederschlag (von Hämatin und koaguliertem Eiweiß) mit warmem, H_2SO_4 -haltigem Alkohol auszieht. Hämatin besitzt ein charakteristisches Absorptionsspektrum, welches jedoch von dem der Hämoglobine ganz verschieden ist (S. 548).

Hämin, salzsaures Hämatin, auch TEICHMANNSCHE Blutkristalle genannt, $C_{34}H_{35}N_4FeO_5 \cdot HCl$, dient zum Nachweis kleinster Mengen Blutes; man zieht die auf Blut zu prüfenden Gegenstände mit wenig kaltem Wasser aus, läßt diesen Auszug tropfenweise auf einer Glasplatte verdunsten, bringt einen winzigen Kochsalzkristall und einige Tropfen Eisessig dazu. Hierauf erwärmt man sehr vorsichtig, bis die Essigsäure Blasen zu werfen beginnt. Nach dem Erkalten sieht man unter dem Mikroskope das ganze Gesichtsfeld mit kleinen, rhombischen, im durchfallenden Lichte braunen Kristallen von Hämin bedeckt. Auch die Exkremente der Wanzen, Flöhe, Fliegen geben Häminkristalle!

Hämatoporphyrin, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, ist ein Spaltungsprodukt des Hämatins, findet sich zuweilen im Harn.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, im Blau- oder Kampechenholze, bildet blaßgelbe Prismen, in Ammoniak und ätzenden Alkalien violettblau löslich. Ist daher ein empfindliches Reagenz auf freies Ammoniak und alkalisch reagierende Körper.

Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, S. 517.

Karminsäure, $C_{17}H_{18}O_{10}$, in den Blüten von *Monarda didyma*, in der Kochenille (der Schildlaus *Coccus Cacti*), in den Kermesbeeren (*Coccus Ilicis*). Rote, amorphe Masse, in Alkohol und Wasser löslich, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Karminrot, $C_{11}H_{12}O_7$, und eine reduz. Substanz (keine Zuckerart) zerfallend.

Karmin ist eine Verbindung der Karminsäure mit Thonerde, durch Fällen eines wässrigen Kochenillenauszuges mit Alaun erhalten, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Alkalien. Die Lösungen werden als rote Tinte und in der Mikroskopie benutzt. Zu letzterem Zwecke dient auch eine Mischung von karmin- und pikrinsaurem Ammonium (RANVIERS Pikrokarmin).

Karotin, $C_{18}H_{24}O$, bedingt die Färbung der gelben Rüben.

Karthamin, $C_{14}H_{16}O_7$, im Safflor (Blüten von *Carthamus tinctorius*), dunkelrotes Pulver, in Alkalien gelbrot löslich.

Kurkumin, $C_{21}H_{20}O_6$, der gelbe Farbstoff des Kurkumarhizoms, bildet orangegelbe Kristalle. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; in Alkalien löst es sich mit braunroter Farbe. Mit Kurkumalösung getränktes Papier wird durch alkalisch reagierende Körper braun gefärbt; Säuren regene-

rieren die gelbe Farbe; durch Borsäurelösung wird es nach dem Austrocknen orangefarbt.

Lackmus, Orseille und Persio wurden S. 480 besprochen.

Luteine, Lipochrome, nennt man die gelben Farbstoffe des Eidotters und der Corpora lutea; auch der Farbstoff in den Maiskörnern, in vielen Staubfäden und Blüten scheint mit Lutein identisch zu sein. Sie sind löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und fetten Ölen und kristallisieren aus diesen Lösungen in gelb-rotten Kristallen. Mit Salpetersäure werden sie blau gefärbt.

Melanine nennt man mehrere verschiedenartige, in Haut, Haaren, Epithelzellen der Retina, gewissen pathologischen Neubildungen, im Harn und Blut bei Krankheiten vorkommende, amorphe, schwarze oder braune Pigmente, welche in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und verdünnten Säuren unlöslich sind.

Orzin, $C_8H_8O_5$, siehe S. 480.

Phlobaphane heißen braune Rindenfarbstoffe, welche sich durch Oxydation der Gerbsäuren bilden.

Polychroit, siehe Glukoside S. 535.

Purpur der Alten bildet sich aus dem gelblichen Sekrete der Purpurschnecken durch Einfluß des Lichtes. Zieht man das Sekret mit Ätheralkohol aus, so scheidet sich nach dem Verdunsten im Lichte ein kristallinisches, purpurfarbenes Pulver ab.

Pyocyanin, der blaue Farbstoff des Eiters, rührt von einer Bazillenart her, die sich von einer Eiterfläche auf die andere verpflanzen läßt. Es ist löslich in Wasser und Alkohol; kristallisiert aus den Lösungen in mikroskopischen Nadeln.

Sehpurpur, Erythrospin, ist der rote Farbstoff der Stäbchenschicht der Retina, welcher durch Lichteinwirkung verblaszt.

Santalin, $C_{15}H_{14}O_5$, im Sandelholze, bildet rote Kriställchen.

Urobilin, $C_{32}H_{40}N_4O_7$, ist der hauptsächlichste Farbstoff des normalen menschlichen Harns; im Harn von Fieberkranken findet sich ein ähnlicher Farbstoff, der die meist in solchen Urinen vorhandenen Niederschläge von harnsauren Salzen ziegelrot färbt. Es ist bis jetzt nur als amorphe, in dünnen Schichten rosarote, in Alkohol oder Chloroform lösliche Masse erhalten worden. Natriumamalgam führt es in farbloses Urobilinogen über. Beide lassen sich durch Reduktion von Bilirubin (S. 537) erhalten.

Xanthokarotin und **Xanthophyll** sind kristallinische, stickstofffreie Körper, welche nebeneinander den gelben Farbstoff der Blätter und wahrscheinlich auch der Blüten bilden.

Eiweißkörper oder Albuminsubstanzen.

Dieselben bilden mit den Albuminoiden die Gruppe der gewebebildenden Substanzen oder Proteinstoffe (so genannt, weil alle dasselbe Radikal Protein enthalten sollten!). Sie finden sich in jedem Organismus, ja in jeder Tier- und Pflanzenzelle und enthalten Kohlenstoff,

Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, die Proteide der Nuklein- und Paranukleinsäuren außerdem auch noch Phosphor. In den Pflanzen sind sie nur in geringer Menge enthalten; es überwiegen hier die stickstofffreien Kohlenhydrate, besonders die gerüstbildende und formbedingende Zellulose; hingegen finden sie sich in größter Ausbreitung im Tierreich, wo sie die Hauptmasse der festen Stoffe des Blutes, aller festen Gewebe etc. ausmachen. Frei von eigentlichen Eiweißstoffen im normalen Zustande sind nur der Harn, der Schweiß, die Galle und die Thränen. Sie entstehen ausschließlich im Organismus der Pflanzen und erleiden im tierischen Organismus, dem sie durch die Pflanzennahrung zugeführt werden, bei der Assimilation nur geringe Veränderungen. Sie kommen entweder gelöst vor (in pflanzlichen und tierischen Flüssigkeiten), oder ungelöst in halbweichem, feuchten Zustande, und zwar entweder als histologisch organisierte Gewebsteile oder vollkommen amorph als Gerinnsel in Flüssigkeiten.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Eiweißstoffe schwankt innerhalb ziemlich enger Grenzen und beträgt für die aschefreie Substanz berechnet in Prozenten:

Kohlenstoff	50 — 55,	Stickstoff	15 — 18,
Wasserstoff	6,9 — 7,3,	Sauerstoff	21 — 23,5,
		Schwefel	0,3 — 2,0.

Sie enthalten, mit Ausnahme des durch Reinigung dargestellten aschefreien Albumins, stets anorganische Salze.

Wegen des gering ausgeprägten chemischen Charakters und der leichten Zersetzbarkeit konnten bis jetzt keine sicheren Molekularformeln aufgestellt werden; sie scheinen jedoch der von einigen Forschern für das Albumin angenommenen Formel $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$ nahezukommen. Aus den Zersetzungen der Eiweißstoffe war die Konstitution noch nicht zu erschließen, aber es scheint, daß aromatische Gruppen neben solchen der Fettkörper in den Molekülen enthalten sind, und daß die Moleküle ähnlichen der Harnstoff- oder Guanidin- oder Hydantoinderbindungen aufgebaut sind. Eiweißähnliche Stoffe wurden synthetisch durch Zusammenschmelzen von Leuzin mit Harnstoff bei Gegenwart von P_2O_5 erhalten.

Eigenschaften. Sie sind im festen Zustande weiß,

flockige oder klumpige, geruch- und geschmacklose Massen, getrocknet, gelb, durchscheinend, hornartig spröde. Aufser den natürlich vorkommenden Albuminkristallen der Samen von Hanf, Hafer, Bertholletia und Rizinus hat man auch künstlich Eier- und Serumalbumin kristallinisch erhalten. Nur wenige sind in Wasser löslich, aber alle lösen sich in Kalilauge und in konz. Mineralsäuren unter teilweiser Zersetzung, worauf sie an Säuren gebunden als Acidalbumine, an Basen gebunden als Albuminate oder Alkaliaalbuminate bezeichnet werden. Beim Neutralisieren dieser Lösungen fällt unlösliches Eiweiß aus; andere werden beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien vollkommen zerlegt. Die Eiweißstoffe sind unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol; in Alkohol sind nur einige Eiweißstoffe des Klebers löslich; mit vielen Aldehyden geben sie, mit Ausnahme der Peptone, unlösliche Verbindungen. Die Lösungen aller Eiweißstoffe drehen die Polarisationssebene nach links.

Farbenreaktionen. a. Beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure werden Eiweißstoffe oder deren Lösungen gelb, die Farbe wird auf Zusatz von Ammoniak tief orange (Xanthoproteinreaktion). b. Beim Kochen mit MILLON'schem Reagenz (Lösung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$) nehmen sie purpurrote Färbung an, oder wenn sie in geringerer Menge in Lösung enthalten sind, wird die Flüssigkeit rot (MILLON's Probe.) c. Fügt man zur Lösung eines Eiweißstoffes in Eisessig konz. Schwefelsäure, so färbt sie sich violett und zeigt im Spektrum einen bestimmten Absorptionsstreifen. (ADAMKIEWICZ's Reaktion). d. Versetzt man eine Eiweißstofflösung mit Kalilauge und einem Tropfen Cuprisulfatlösung, so entsteht eine blaue Färbung mit einem Stich ins Violette (Biuretreaktion); andere Stoffe geben diese Reaktion meistens erst nach dem Kochen mit NaOH.

Fällungsreaktionen. Die Eiweißstoffe werden aus ihren Lösungen gefällt: a. Durch Ferrocyankalium nach dem Ansäuern mit Essigsäure. b. Durch Salpetersäure, wenn man dieselbe der kochendheifsen Lösung bis zur stark sauren Reaktion zusetzt. c. Durch Tannin, Bleiessig und die meisten Metallsalze. (Eiweiß als Gegengift bei Metallvergiftungen.) d. Durch Versetzen der essigsäuren Lösung mit dem gleichen Volumen gesättigter Natriumsulfatlösung und Erhitzen zum Kochen, oder durch Sättigen der essigsäuren Lösung mit Chlornatrium. e. Schwachsaure, besonders essigsäure Lösungen gerinnen leicht beim Kochen, namentlich bei Anwesenheit von anorg. Salzen der Alkalien. Die Gerinnungstemperatur ist für die einzelnen Eiweißkörper verschieden und kann zu deren Erkennung und Abscheidung dienen. f. Tri-

chloressigsäure, Metaphosphorsäure und viele der sog. Alkaloidreagenzien (siehe Alkaloide) fällen die Eiweißstoffe.

Zersetzungen. Feucht aufbewahrt erleiden die Eiweißstoffe bald tiefgehende Zersetzung, d. h. sie faulen; es bildet sich Kohlendioxyd, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Leuzin, Tyrosin, Hydroparakumarsäure, Phenylpropionsäure, Indol, Skatol, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und Diamine (die alkaloidähnlichen Ptomaine) etc. Bei der trockenen Destillation entstehen Sulfide, Karbonate und Cyanide des Ammoniums sowie Pyridin und Anilin. Beim Kochen mit anorg. Säuren entsteht H_2S , NH_3 , sowie Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure (sämtliche sind Amidosauren), ferner Lysatin, $C_6H_{13}N_3O_2$, und Lysatinin, $C_6H_{11}N_3O$, beide unbekannter Konstitution und Pyridinderivate. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Leuzin, Tyrosin, Oxalsäure, Essigsäure, H_2S , NH_3 , CO_2 . Beim Schmelzen mit Ätzalkali entstehen dieselben Produkte neben Indol, Skatol und Ameisensäure. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung entsteht Oxyprotosulfosäure und dann Oxyprotosäure, den Eiweißkörpern nahestehende Verbindungen. Mit saurem Magensaft (oder mit Pepsin), sowie mitschwach alkalischem Pankreassaft (oder mit Trypsin) bei 30–40° digeriert, gehen alle Eiweißstoffe zuerst in Peptone und Albumosen über (Verdauung), bei fortgesetzter Einwirkung entstehen Amidosäuren und bei der Trypsinverdauung des Fibrins auch Lysin, $C_6H_{14}N_2O_2$, und Lysatinin, (siehe oben). Durch verd. Mineralsäuren entstehen Furfurol, Leuzin, Asparagin- und Glutaminsäure, Tyrosin und Phenylamidopropionsäure. Beim Kochen mit $SnCl_2 + HCl$ entsteht Arginin, $C_6H_{14}N_2O_2$, eine Base, welche mit Barytwasser gekocht Harnstoff liefert.

Einteilung. Dieselbe kann von verschiedenen Gesichtspunkten aus stattfinden; die gebräuchlichste ist nachstehende.

1. Albumine.

Dieselben lösen sich in Wasser, Säuren, Alkalien; die wässrige Lösung gerinnt beim Erwärmen, wenn sie Neutralsalze, z. B. $NaCl$, $MgSO_4$, enthält; beim Sättigen derselben bei Zimmertemperatur mit Ammoniumsulfat, oder, jedoch nur bei Gegenwart von Essigsäure, durch Sättigen mit $NaCl$ oder $MgSO_4$, werden die Albumine aus ihren Lösungen vollkommen gefällt.

Eieralbumin. Dasselbe wird aus seinen Lösungen durch Äther gefällt und gerinnt bei 56°. Gefällt löst es sich in überschüssigen Säuren schwerer als Serumalbumin. *Albumen Ovi iccum ist getrocknetes Hühnereiweiß.

Serumalbumin findet sich im Blutserum, tierischen Samen, Chylus, in der Lymphe und in allen serösen Flüssigkeiten; pathologisch im Harn. Wird durch Äther nicht gefällt, die Fällung ist in Säureüberschuß leicht löslich; gerinnt bei 72 bis 75°, je nach der Natur der Lösungsmittel aber bei 40–90°.

Muskelalbumin scheint identisch mit Serumalbumin zu sein.

Milchalbumin in der Milch und im Colostrum, gerinnt je nach dem Lösungsmittel bei 72—84°.

Pflanzenalbumin, in fast allen Pflanzensäften enthalten, verhält sich wie Serumalbumin.

2. Globuline.

Dieselben sind unlöslich in reinem Wasser, löslich bei Gegenwart von Neutralsalzen. Die wässrigen Lösungen gerinnen beim Kochen und werden schon in der Kälte durch Sättigen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder MgSO_4 vollkommen, mit NaCl unvollkommen gefällt.

Myosin, Fleischofibrin, bildet den Hauptbestandteil des Muskelplasmas; nach dem Tode erstarrt das Muskelplasma, indem, ähnlich wie im Blutplasma, die Bildung eines festen Eiweißstoffes stattfindet; dieser abgeschiedene Eiweißkörper, welcher also die Ursache der Totenstarre bildet, ist das Myosin; seine Lösungen in verd. Salzlösungen (siehe oben) trüben sich bei 40—43°, und bei etwa 55° scheidet es sich in Flocken ab.

Auch in vielen Pflanzenteilen, namentlich im weißen Senfsamen, finden sich Globuline, welche sich wie Myosin verhalten.

Muskulin, ebenfalls im Muskelplasma enthalten und bei dessen Gerinnung abgeschieden werdend, gerinnt bei 47—51°.

Kristallin, das lösliche Eiweiß der Kristalllinse, ist als α -Kristallin bei 72°, und β -Kristallin bei 63° gerinnend, abscheidbar.

Serumglobulin, Blutkasein, Paraglobulin, fibrinoplastische Substanz, in Blutserum, Chylus, Lymphe und fast allen frischen Transsudaten, auch in eiweißhaltigem Harn neben Serumalbumin; seine neutralen Lösungen gerinnen bei 72—75°.

Fibrinogen, Metaglobulin, ist in allen tierischen Flüssigkeiten enthalten, welche entweder beim ruhigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur von selbst gerinnen unter Bildung von Fibrin, oder welche zur Gerinnung gebracht werden, wenn ihnen einige Tropfen der aus frisch geronnenem Blute ausgepressten Flüssigkeit hinzugefügt werden; es gerinnt beim Erwärmen seiner neutralen Lösungen je nach deren Salzgehalt bei 53—56°.

Konglutin, Pflanzenglobulin, findet sich in den Lupinen, Mandeln, Pfirsichkernen, Erbsen, Saubohnen etc.

Vitelline finden sich, gebunden an Paranukleoproteide, in tierischen und pflanzlichen Organen als Bestandteil der Protoplasmen sehr verbreitet; Ovovitellin im Eidotter gerinnt bei etwa 75°, die übrigen Vitelline sind noch wenig gekannt.

3. Proteide

sind in Eiweißstoffe und nicht eiweißartige Körper spaltbar.

a. Nukleinsäuregruppe.

α . **Nukleinsäuren** sind als Bestandteile junger entwickelungsfähiger Zellen sehr verbreitet, entweder frei, oder in Verbindung mit Eiweißkörpern als Nukleine und Nukleoproteide. Beim Kochen der Nukleinsäuren mit Wasser oder mit verd. Säuren entsteht neben Phosphorsäure eine Reihe von Basen, nämlich Ade-

nin, Guanin, Hypoxanthin und Xanthin (S. 404), welche daher Nucleinbasen heißen.

β. Nucleoproteide sind Verbindungen der Nucleinsäuren mit viel Eiweiß und finden sich namentlich in den Zellkernen, oft auch im Protoplasma und in tierischen Flüssigkeiten. Sie hinterlassen bei der Pepsinverdauung Nuclein (siehe unten) werden durch Alkalien in Eiweißstoffe und Nucleinsäuren, durch Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in Eiweißstoffe und Nucleinbasen (siehe oben) gespalten. Sie haben den Charakter von Säuren, und zersetzen sich, im Gegensatz zu den Nucleinen, beim Erhitzen ihrer neutralen Lösungen unter Abscheidung von Eiweiß.

γ. Nucleine sind Verbindungen von Nucleinsäuren mit wenig Eiweiß und enthalten auch Eisen; sie finden sich in den Zellkernen der Tiere und Pflanzen und werden aus den Nucleoproteiden bei der Verdauung mit Pepsin-Salzsäure abgeschieden (S. 546). Sie sind wenig löslich oder unlöslich in Wasser, verd. Mineralsäuren und neutralen Salzlösungen, hingegen leicht löslich in Alkaliläugen. Man kennt schwefelhaltige und schwefelfreie Nucleine, auch Eisen wurde in einigen nachgewiesen. Durch Fällen der Lösung gewisser Eiweißkörper mit Metaphosphorsäure entstehen den Nucleinen ähnliche Stoffe. Beim Kochen mit Alkalien geben sie Alkalialbuminate und Nucleinsäuren; beim Kochen mit verd. Säuren werden die Nucleinsäuren weiter zerlegt in Nucleinbasen etc. (siehe α).

b. Paranucleinsäuregruppe.

α. Paranucleinsäuren bilden in Verbindung mit Eiweißkörpern die Paranucleoproteide und Paranucleine und sind bis jetzt im reinen Zustande noch nicht erhalten worden. Ihre Spaltungsprodukte sind Eiweiß und Phosphorsäure aber keine Nucleinbasen.

β. Paranucleoproteide, Nucleoalbumine, sind Verbindungen der Paranucleinsäuren mit viel Eiweiß und werden bei der künstlichen Verdauung oder durch Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in diese Produkte gespalten. Sie finden sich vor allem in zellenreichen Organen, bilden den Hauptbestandteil des Protoplasmas, kommen aber auch in Sekreten und anderen Flüssigkeiten vor. Sie verhalten sich wie Säuren, sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber leicht bei Anwesenheit von Spuren von Ätzalkalien; diese Lösungen gerinnen beim Kochen nicht; durch NaCl werden sie unvollkommen, durch MgSO₄ vollkommen gefällt. Sie werden vielfach mit den Nucleoproteiden verwechselt, von denen sie sich dadurch unterscheiden, daß sie beim Sieden mit verd. Säuren keine Xanthinkörper geben.

Kaseine. Dieselben werden durch Erhitzen aus ihren Lösungen erst bei 130—150° gefällt, hingegen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch gewisse Fermente, sowie durch vorsichtigen Zusatz von Säuren. Das durch Labferment abgeschiedene Kasein ist von dem in Lösung befindlichen oder durch Säuren gefällten verschieden. Käse ist ein Fäulnisprodukt des Kaseins.

Argonin, eine Verbindung von Kasein mit Silbernitrat, wirkt bakterientötend ohne zu ätzen, Nitrose das saure Natriumsalz des Kaseins und Eukasin, eine Verbindung von NH_3 mit Kasein, dienen als leichtverdauliche Nahrungsmittel.

Milchkasein, in der Milch aller Säugetiere, kann durch Labferment, Ansäuern, sowie Sättigen mit Magnesiumsulfat abgetrennt werden. Fügt man zu Milch einige Tropfen Essigsäure oder etwas Lab, so scheidet sich alles Kasein zugleich mit den Fettkügelchen aus (Käse, gekäste Milch); in Lösung bleiben Milchzucker, Albumin und die Salze; die Lösung heißt süße Molken. Läßt man Milch längere Zeit stehen, so gerinnt sie gleichfalls, indem aus dem Milchzucker Milchsäure entsteht. Die abfiltrierte Lösung enthält außer Milchzucker, Albumin und Salzen auch Milchsäure und heißt saure Molken (Serum Lactis); Serum Lactis acidum wird durch Aufkochen der Milch mit Weinstein erhalten, Serum Lactis aluminatum, Alaunmolken, durch Aufkochen mit Alaun, Serum Lactis tamarindatum, Tamarindenmolken, mit Tamarindenmus.

Pflanzenkasein. Hierher gehört das Legumin, welches sich hauptsächlich in den Samen der Hülsenfrüchte findet, und das Glutenkasein, in den Gramineen vorkommend.

Bindergallenmucin gehört, da es phosphorhaltig ist, hierher.

Jchthulin in den Karpfeneiern und **Helikoproteid** in Helixpromatia spalten neben Parankleinen auch noch Zuckerkörper ab.

γ . **Paranukleine** sind Verbindungen der Paranukleinsäuren mit wenig Eiweiß und enthalten auch Eisen. Sie bilden sich aus den Paranukleoproteiden, welche beim Kochen mit Alkalien oder verd. Säuren unter Zerfall der Paranukleinsäuren Eiweiß und Phosphorsäure liefern, jedoch keine Nukleinbasen.

c. Chromoproteide. (Farbstoffe abspaltend.)

Oxyhämoglobin, **Hämoglobin** und **Methämoglobin** sind die Farbstoffe des Blutes; sie lassen sich leicht in koaguliertes Eiweiß und in den eisenhaltigen Farbstoff Hämochromogen zerlegen, welches bei Gegenwart von Sauerstoff leicht zu Hämatin (S. 538) oxydiert wird.

Oxyhämoglobin und Hämoglobin bilden die Hauptmasse der roten Blutkörperchen der Wirbeltiere, finden sich gelöst in einigen Muskeln von Säugetieren in geringer Menge, ebenso in den Muskeln und im Blute einiger Avertebraten. Hämoglobin findet sich neben Oxyhämoglobin vorwiegend im venösen Blute, Oxyhämoglobin im arteriellen Blute, Methämoglobin ist ein Umsetzungsprodukt des Oxyhämoglobins. Diese Verbindungen sind löslich in Wasser und Salzlösungen; erhitzt man ihre Lösungen, so entsteht schon unterhalb der Siedetemperatur ein braunroter Niederschlag von koaguliertem Eiweiß und Hämatin (S. 538); Alkohol, Alkalien und Säuren (selbst CO_2) erzeugen schon in der Kälte diese Spaltung. Bei diesen Zersetzungen bleiben die Produkte in Lösung oder erscheinen als Niederschläge.

Hämoglobin verbindet sich mit verschiedenen Elementen zu

eigenartigen Substanzen, die in ihren Eigenschaften vom Hämoglobin abweichen und unter dem Namen Hämole mediz. Verwendung finden, so Brom- und Jodhämol, Metallhämole, Hämogallol.

Oxyhämoglobin wird aus den Blutkörperchen gewonnen und bildet mikroskopische Kristalle. Aus dem Blute verschiedener Tierarten erhalten, besitzt es etwas verschiedene Zusammensetzung, verschiedenen Kristallwassergehalt, verschiedene Löslichkeit in Wasser und meist verschiedene Kristallform. Die Kristalle und ihre Lösungen haben blutrote Farbe.

Bringt man eine Lösung von Oxyhämoglobin oder arteriellem Blute vor den Spektralapparat, so erhält man, selbst bei sehr großer Verdünnung, ein für das Oxyhämoglobin charakteristisches, aus zwei Streifen bestehendes Absorptionsspektrum. Dieses Spektrum ist bei dem Blute aller Tierarten genau dasselbe.

Hämoglobin kann man, da es an der Luft schnell in Oxyhämoglobin verwandelt wird, nicht aus dem Blute direkt, sondern nur durch Reduktion des Oxyhämoglobins mit Wasserstoff, Schwefelammonium oder ammoniakalischer Lösung von Ferrotartrat darstellen. Setzt man diese Reduktionsmittel in geringer Menge zu einer Oxyhämoglobin- oder Blutlösung, so wird deren Farbe dunkler, und bei Untersuchung im Spektrum zeigt sich, daß die beiden für das Oxyhämoglobin charakteristischen Streifen verschwunden sind und ein neues für Hämoglobin charakteristisches Spektrum entstanden ist. Dasselbe zeigt einen breiten, dunklen Streifen an anderer Stelle, wie die beiden Streifen des Oxyhämoglobins. Schüttelt man die reduzierten Lösungen mit Luft oder Sauerstoff, so entsteht wieder Oxyhämoglobin, und die zwei Streifen desselben treten im Spektrum wieder auf. Reines Hämoglobin wurde bis jetzt nur als amorphes Pulver erhalten.

Wie mit Sauerstoff giebt das Hämoglobin leicht mit Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Blausäure und Acetylen kristallisierende, dem Oxyhämoglobin isomorphe Verbindungen; leitet man durch eine Oxyhämoglobininlösung oder Blut diese Gase, so verdrängen dieselben den Sauerstoff und verbinden sich mit dem Hämoglobin; leitet man durch die entstandenen Verbindungen wiederum Sauerstoff, so wird nur das Kohlendioxydhämoglobin wieder in Oxyhämoglobin verwandelt; die anderen Verbindungen verändern sich nicht. Hierauf beruht die giftige Wirkung dieser Gase, indem dieselben das Hämoglobin unfähig machen, dem Organismus den nötigen Sauerstoff zuzuführen. Auf ähnlichen Ursachen scheint auch die Schädlichkeit von H_2S zu beruhen.

Methämoglobin, dem Oxyhämoglobin isomer, findet sich zuweilen in pathologischen Flüssigkeiten, sowie bei Vergiftungen in Harn und Blut und bildet braunrote Kristalle. Das Absorptionsspektrum der wässrigen oder angesäuerten Lösung ähnelt dem des Hämatins in saurer Lösung, wird aber leicht dadurch unterschieden, daß es auf Zusatz von Alkali und einer reduzierenden Substanz in das Spektrum des Hämoglobins übergeht.

Nachweis des Blutes. Derselbe kann durch die Spektral-

analyse stattfinden, da Flüssigkeiten, welche Blut, Blutkörperchen oder die Blutfarbstoffe enthalten, selbst noch bei großer Verdünnung die Spektren des Oxyhämoglobins oder des Hämoglobins geben. Kohlenoxydhämoglobin giebt fast das gleiche Spektrum wie Oxyhämoglobin, seine beiden Absorptionsstreifen verschwinden aber nicht durch Reduktionsmittel. Nachweis von Blut durch die Häminkristalle siehe S. 538.

d. Glykoproteide (Zuckerartige Körper abspaltend).

Muzine, Schleimstoffe, nennt man Kolloidsubstanzen, deren Lösungen schleimig-fadenziehend sind, meist mit Essigsäure einen im Überschusse der Säure unlöslichen Niederschlag geben (im Gegensatz zu allen anderen Albuminsubstanzen und den Mukoiden) und beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren einerseits ein alkalische Kupferlösung reduzierendes Kohlenhydrat, andererseits Eiweißstoffe liefern. Sie finden sich als Bestandteile vieler Sekrete und Exkrete (Menschengalle, Speichel, Schleim, Synovia, Fäces, Harn etc.), ferner im Bindegewebe, sowie in allen wesentlich aus Zellen zusammengesetzten Organen (Drüsen etc.), namentlich reichlich in der Weinbergschnecke. Zu erwähnen ist Schneckenmucin, Sehnenmucin, Submaxillarismucin, die sog. Hyalogene in den Gerüstsubstanzen niederer Tiere, die Muzinogene etc.

Mukoide, Muzinoide, die durch Essigsäure nicht fällbaren Schleimstoffe, finden sich als Pseudomucin (Paralbumin) in der Ascites- und Ovarialcystenflüssigkeit, Chondromukoïd in der Knorpelmasse der Trachea und des Kehlkopfes, Kolloïd in Krebsgeschwülsten, Ovomukoid in den Eiern; aus den Kulturen von *Bac. tuberculosis* wurde ein Toxomucin (S. 551) erhalten; Chondromukoid, im Knorpelgewebe enthalten, ist eine Verbindung von Eiweiß mit Chondroitinschwefelsäure, $C_{18}H_{27}NSO_{17}$, welche weiter in Chondroitin, $C_{18}H_{27}NO_{14}$, und Schwefelsäure zerlegbar ist.

4. Koagulierte Eiweißstoffe.

Diese entstehen durch Erhitzen neutraler oder schwachsaurer Lösungen der Albumine und Globuline oder durch Einwirkung gewisser Fermente. Sie sind unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, löslich in Pepsinsalzsäure unter Peptonbildung (S. 547), von ihren Muttersubstanzen verschieden und nicht in dieselbe zurückzuverwandeln.

Die durch Ausfällung erhaltenen Eiweißstoffe (z. B. durch Neutralsalze oder Neutralisierung der Alkali- oder Acidalbuminate) besitzen hingegen die gleichen Eigenschaften wie in ihren Lösungen und sind nicht mit den koagulierten Eiweißstoffen zu verwechseln.

Außer den bereits im vorstehenden betrachteten, koagulierten Eiweißstoffen sind noch zu erwähnen:

Tierfibrin, Faserstoff, ist in Wasser und Salzlösungen unlöslich, quillt in Kochsalzlösung, in verd. Säuren und Alkalien, ohne sich zu lösen, bildet feucht eine weiße, amorphe, elastische Masse, welche beim Erwärmen auf 75° oder durch Ein-

wirkung von Alkohol hart und spröde wird. Es findet sich nicht fertig im Organismus, sondern bildet sich in fibrinogenhaltigen Flüssigkeiten, wenn diese dem Einflusse der lebenden, normalen Gefäßwandungen entzogen werden. Das Fibrinogen wird beim Austritt seiner Lösungen (z. B. des Blutes) aus dem Organismus durch einen, dann sofort durch Zerfall der farblosen Blutkörperchen entstehenden, chemischen Körper (das wenig gekannte sogenannte Fibrinferment) in Fibrin verwandelt.

Fibrinogenhaltige Transsudate, wie z. B. Pleura-, Perikardial- und Hydroceleflüssigkeit, welche nicht von selbst gerinnen, enthalten keine farblosen Blutkörperchen; setzt man letztere solchen Flüssigkeiten zu, so erfolgt Abscheidung von Fibrin.

Pflanzenfibrin, Kleber, Gluten, in den Pflanzensamen, namentlich in den Getreidekörnern, erhält man beim Kneten der gemahlten Samen mit Wasser, wobei das lösliche Pflanzenalbumin und die Stärkekörner ausgewaschen werden und der Kleber als zähe, klebrige Masse zurückbleibt; getrocknet bildet dieselbe ein gelbliches Pulver, das als Aleuronat Verwendung findet. Wie Tierfibrin scheint sich auch Pflanzenfibrin nicht präformiert zu finden; dasselbe entsteht wahrscheinlich aus Pflanzenglobulin bei Gegenwart von Wasser durch ein noch nicht isoliertes Ferment. Es ist ein Gemenge von Gluteinkasein mit den Fibrinen Glutenfibrin, Gliadin und Muzedin; die drei letzteren sind dadurch charakterisiert, daß sie sich in 60—70proz. Alkohol auflösen.

5. Acidalbumine und Alkalialbuminate.

Durch Einwirkung von Säuren oder Basen auf Eiweißstoffe entstehen gallertartige Verbindungen, die Acidalbumine und die Alkalialbuminate, beide unlöslich in Wasser, löslich in verd. Säuren und Alkalien; die Lösungen gerinnen beim Kochen nicht, werden hingegen beim Neutralisieren und durch Sättigen mit Neutralsalzen gefällt. Bei der Einwirkung von Basen findet N-Abspaltung als Ammoniak, sowie Entziehung von Schwefel statt.

Syntonin heißt das aus Muskeln mit verdünnter Salzsäure erhaltene Acidalbumin. **LIEBERKÜHNS Alkalialbuminat** wird aus Eieralbumin durch Einwirkung starker Kalilauge erhalten. ***Liquor Ferri albuminati** ist ein aus Eiweißlösungen mit Ferrioxychloridlösung gefälltes, in verd. Natronlauge gelöstes und aromatisiertes Eisenalbuminat. **Ferratin, Hämatogen, Hämalbumin** sind ähnliche Präparate.

6. Albumosen und Peptone

nennt man die bei der Verdauung der Eiweißkörper entstehenden Zwischen- und Endprodukte, sofern dieselben noch wahre Eiweißkörper sind (siehe Peptone).

Albumosen, Hemialbumosen, Proteosen, Propeptone, sind die bei der Verdauung entstehenden Zwischenprodukte zwischen den Eiweißkörpern und den Peptonen; ebenso wie die Stärke durch eine Reihe von Dextrinen in Zucker übergeht, so findet beim Über-

gang des Eiweißes in Pepton als Übergangsstufe die Bildung einer Reihe von Albumosen statt, die in ihren Eigenschaften sich immer mehr von denen der eigentlichen Eiweißkörper entfernen und je nach der Natur des verwendeten Eiweißes weitere Abweichungen in ihren Eigenschaften zeigen; sie finden sich auch im Harn bei Osteomalacie. Ihre Lösungen gerinnen nicht beim Kochen und die Fällungen durch Salpetersäure, sowie durch Ferrocyankalium und Essigsäure verschwinden beim Erwärmen, treten aber beim Erkalten wieder auf. Sie geben schon in der Kälte die Biuretreaktion (violettrote Färbung mit $\text{KOH} + \text{CuSO}_4$). Aus ihren Lösungen werden sie durch Sättigen mit Ammoniumsulfat gefällt.

Somatose wird ein mediz. verwendetes Albumosenpräparat genannt, welches ein gelbliches, wasserlösliches Pulver bildet.

Peptone. Sämtliche Eiweißstoffe, mit Ausnahme der amyloiden Substanz, des Metalbumins und Nukleins, werden durch sauren Magensaft oder bei ziemlich neutraler Reaktion, durch Pankreasauszug in Peptone verwandelt; ebenso geben sie bei der Fäulnis und bei der Behandlung mit starken Säuren oder Basen neben anderen Produkten Peptone. Die Bildung von Peptonen ist stets ein Durchgangsstadium, dem die Bildung von Leuzin, Tyrosin und anderen Amidosäuren folgt. Die Bildung der Peptone aus den anderen Eiweißstoffen beruht auf einer Aufnahme der Elemente des Wassers als chemische Verbindung.

Die Peptone unterscheiden sich von allen anderen Eiweißkörpern durch folgende Reaktionen: a) Während alle anderen Albuminsubstanzen im gelösten Zustande sehr schwer oder gar nicht durch tierische Membran diffundieren, thun dies Peptone mit Leichtigkeit. b) Sie lösen sich in Wasser in jedem Verhältnisse, die Lösungen gerinnen nicht beim Kochen (siehe „Albumosen“). c) Sie werden aus ihren Lösungen weder durch Essigsäure + Ferrocyankalium, noch durch Säuren oder Alkalien, noch durch Essigsäure und Neutralsalze, noch durch Sättigen mit Ammoniumsulfat gefällt; durch die letztere Methode oder durch Kochen mit Ferriacetat in schwach essigsaurer Lösung werden alle Albuminstoffe von den Peptonen getrennt. d) Erkannt wird Pepton in der von anderen Albuminen befreiten Lösung durch die Biuretreaktion, welche es, wie das Propepton, schon in der Kälte giebt, sowie seine Fällbarkeit durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure.

Quecksilberpeptonlösung, Hydrargyrum peptonatum, Eisenpeptone, Ferrum peptonatum und Eisenmanganpeptone, durch Einwirkung der betr. Metallsalze auf Peptonlösungen erhalten, finden med. Verwendung.

Den Eiweißstoffen nahestehende Verbindungen.

1. Ungeformte Fermente oder Enzyme.

Die ungeformten Fermente (S. 299) scheinen alle eiweißähnliche, besonders den Peptonen nahestehende

Verbindungen zu sein. Dieselben sind in schwach saurem oder schwach alkalischem Wasser, sowie in Glycerin leicht lösliche Körper, welche aus ihren Lösungen nicht durch Kochen, wohl aber durch Alkohol gefällt werden. Ihre Lösungen verlieren ihre Wirkung meist schon bei 60°, sämtliche bei 100°; im trockenen Zustande jedoch können manche über 100° erhitzt werden, ohne ihre Wirkung zu verlieren. Man stellt sie meist durch Ausziehen des betreffenden Körpers mit Glycerin und Fällen des Auszuges mit Alkohol dar. Allen Enzymen gemeinschaftliche charakteristische Reaktionen giebt es nicht.

a. Eiweißstoffe verdauende oder proteolytische Enzyme. Das Optimum der Wirkung liegt bei etwa 40°.

Ingluvin ist das pepsinartige Ferment des Hühnerkropfes.

Pepsin, (*Pepsinum), das eiweißverdauende Ferment des Magensaftes, bildet ein weißes Pulver, nur wirksam in schwach sauren Lösungen. Eine solche Lösung in Wein ist *Vinum Pepsini.

Papain, Papayotin, findet sich im Saft der in Südamerika wachsenden *Carica Papaya*, und ist am wirksamsten in schwach sauren, aber auch nicht unwirksam in neutralen und schwach alkalischen Flüssigkeiten. Ein gelbliches, wasserlösliches Pulver.

Trypsin, Pankreatin, das eiweißverdauende Ferment der Bauchspeicheldrüse, ist am wirksamsten in schwach alkalischen (2 Proz. Soda), weniger in sauren (0,2 Proz. HCl) Flüssigkeiten.

b. Diastatische oder saccharifizierende oder amylytische Enzyme (d. h. Stärke, Glykogen etc. in Maltose verwandelnde Enzyme).

Animalische Diastase findet sich hauptsächlich und konstant in der Bauchspeicheldrüse, ferner im Speichel (hier Ptyalin genannt), in geringer Menge in der Leber, Galle; dem Blute, Chylus, Gehirn, den Nieren und in der Magen- und Darmschleimhaut. Optimum der Wirkung bei 40°.

Vegetabilische Diastase findet sich ganz allgemein verbreitet in den höheren und niederen Pflanzen. Malzdiastase ist das beim Keimen der Getreidekörner aus dem Kleber entstehende Ferment. Optimum der Wirkung bei 50–55°.

c. Eiweißstoffe koagulierende Enzyme.

Labferment, Chymosin, Gerinnung der neutralen Kaseinlösungen bewirkend, findet sich im Magensaft des Kalbes und Schafes. Optimum der Wirkung bei etwa 40°. In verschiedenen Ficusarten und anderen Pflanzen findet sich ein Labferment, das erst gegen 100° die beste Wirkung besitzt.

Fibrinferment, führt Fibrinogen bei Anwesenheit von Neutralsalzen in Fibrin (S. 545) über.

Kleberferment (?), führt die Eiweißstoffe der Mehlsorten in Kleber über.

d. Rohrzucker in Lävulose und Dextrose spaltendes

Enzym (**Invertin**) in den Pflanzen sehr verbreitet, läßt sich leicht aus Hefe mit Wasser ausziehen. Auch im Darminhalt der Tiere findet sich ein solches Ferment, scheint aber durch die Nahrung hineinzukommen. Optimum der Wirkung bei 30—50°.

e. Fette in Glycerin und freie Fettsäuren zerlegende oder steatolytische Enzyme. Dieselben sind in Fetten löslich und behalten ihre Wirksamkeit oft noch nach dem Kochen des Fettes. Sie finden sich bei Tieren (Pankreas) und bei Pflanzen.

f. Glykoside in Zucker und andere Körper spaltende Enzyme. Dieselben sind nur wenig bekannt; manche der bereits erwähnten Fermente besitzen gleichfalls diese Wirkung.

Emulsin, Synaptase, in den süßen und bitteren Mandeln, wirkt auf die Glykoside Amygdalin und Salicin zerlegend.

Myrosin, in dem Samen des weißen und schwarzen Senfs enthalten, wirkt auf das Glykosid Myronsäure zerlegend.

g. Zucker in Weingeist und Kohlendioxyd spaltendes Enzym (**Zymase**), wird durch Auspressen der vorher zertrümmerten Hefezellen erhalten.

2. Toxalbumine.

In verschiedenen Pflanzen und Tieren finden sich Stoffe, welche in ihrem chemischen Verhalten keine abweichenden Eigenschaften von den Nahrungseiweißstoffen zeigen, sich in ihren Reaktionen einerseits an diese, andererseits an die Enzyme anschließen, aber mehr oder minder giftig sind.

Zu erwähnen sind **Abrin** in den Jequiritysamem, **Rizin** in den *Rizinussamen, **Lupinotoxin** in gewissen Lupinensorten, **Sapotoxin** in der Seifen- und Senegawurzel, das **Gift der Schlangen**, Spinnen und gewisser Fische etc. Auch aus den Reinkulturen gewisser Bakterien können ähnliche Körper durch Fällern mit Alkohol etc. erhalten werden, z. B. **Tuberkulin** und **Tuberkulocidin** aus den Tuberkelbazillen, ferner **Anticholerin** aus den Cholerabazillen, **Mallein** aus den Rotzbazillen, **Peptotoxine** bei der Verdauung entstehend, etc.

3. Albuminoide

sind stickstoffhaltige Bestandteile des Tierkörpers, welche eine nahe Beziehung zu den Eiweißstoffen nicht nur durch die elementare Zusammensetzung, sondern auch durch die Übereinstimmung vieler Reaktionen bekunden; sie kommen im allgemeinen im ungelösten Zustande vor, sind integrierende Bestandteile von Geweben, und zeichnen sich durch ihre Resistenz gegen die eiweißlösenden und chemischen Reagenzien aus.

a. Schwefelhaltige Albuminoide.

Kollagen, leimgebende Substanz, im Tierreich sehr verbreitet, bildet den Hauptbestandteil der Bindegewebsfibrillen und organischen Substanz des Knochengewebes (hier *Ossein* genannt), auch im Knorpelgewebe bildet es die Grundsubstanz, gemengt mit anderen Stoffen und wurde früher als besonderer Körper *Chondrin* oder *Chondrigen*, welcher die Knorpelsubstanz bilden sollte, betrachtet. Kollagen ist unlöslich in Wasser, Salzlösungen, verd. Säuren oder Alkalien. Beim anhaltenden Kochen geht es in Leim über. In verd. Säuren quillt es auf und ist dann durch Pepsin und Trypsin verdaulich. Die leimgebenden Gewebe verbinden sich mit Gerbsäure und werden dann beim Trocknen nicht hart und spröde, sondern bleiben geschmeidig und widerstehen der Fäulnis; die so veränderten Gewebe sind das Leder.

Leim, **Glutin**, entsteht beim Kochen des Kollagens mit Wasser und ist rein eine farblose, durchsichtige, amorphe Masse. Setzt man das Kochen mit Wasser lange fort, so verliert der Leim seine Fähigkeit sich zu gelatinieren und giebt sog. *Leimpepton*. **Glutin** ist in der Kälte in verd. Essigsäure und anderen Säuren, sowie in Alkalien löslich; aus seinen Lösungen wird es weder durch Säuren noch Bleiessig oder Alaun gefällt; durch Gerbsäure und durch Alkohol wird es gefällt. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure giebt es *Glykokoll* und *Leuzin*. Unreines Glutin bildet den *Tischlerleim* (*Colla*) und wird aus Tierhäuten dargestellt, welche von Fett, Blut etc. befreit und enthaart wurden. Die besten Leimsorten sind farblos und heißen *Gelatine*.

**Leimkapseln*, *Capsulae gelatinosae*, dienen als Umhüllung schlecht schmeckender Arzneistoffe.

Glutol durch Einwirkung von Formaldehyd auf *Gelatine* erhalten, ist ein weißes Pulver, als Wundheilmittel dienend.

Keratin, *Hornstoff*, ist der Hauptbestandteil des Fischbeins, der Horngewebe, *Epidermis*, *Nägel* (*Klauen*, *Hufe*), *Haare* (*Federn*, *Stacheln*, *Schildpatt*), *Hörner*. Wenn man diese Gebilde feingepulvert mit kochendem Wasser, Alkohol, Äther und *Pepsinsalzsäure* nacheinander behandelt, so bleibt ein Körper von wechselnder Zusammensetzung übrig, welchen man *Keratin* nennt. *Keratin* fault nicht, verbrennt mit charakteristischem Geruche, löst sich in *Ätzalkalien*, *Ammoniak* und kochender *Essigsäure*. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure giebt es *Leuzin* und wenig *Tyrosin* und *Asparaginsäure*. Durch Eindampfen der essigsäuren Lösung erhaltenes, pulverförmiges **Keratinum* dient zum Überziehen von *Pillen*, damit sich diese erst im alkalischen Darmsafte lösen.

Der Schwefel ist in dem *Keratin* zum Teil so lose gebunden, daß *keratinhaltige Gewebe* durch *Blei- und Silber-salze* geschwärzt werden, indem sich deren *Sulfide* bilden (*Haarfärbemittel*). *Hornspäne* entwickeln schon im feuchten Zustande H_2S .

Amyloid, *amyloide Substanz*, wird eine *Eiweißsubstanz* genannt, welche sich in der *Milch* und pathologisch in schaligen *Körnchen* oder als *glasglänzende Infiltration* in verschiedenen

Organen findet; dieselbe färbt sich, abweichend von den anderen Eiweißstoffen mit Jodlösung rötlich, durch Jod und Schwefelsäure violett bis blau. Wird von Verdauungsflüssigkeiten nur schwer verändert. Giebt beim Erhitzen mit Säuren Leuzin und Tyrosin.

b. Schwefelfreie Albuminoide.

Elastin bildet das bei den höheren Tieren ziemlich verbreitete und besonders in den Bindegeweben auftretende, histologisch gut charakterisierte, elastische Gewebe. Es besitzt die Struktur des zu seiner Darstellung verwendeten Materials, ist gelblichweiß und im feuchten Zustande sehr elastisch; es ist selbst in kochender, konzentrierter Essigsäure unlöslich und in konzentrierten Ätzalkalien löst es sich erst nach langem Kochen unter Zersetzung; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, giebt es Leuzin. Fein gepulvert, wird es von Pepsinsalzsäure oder Trypsin gelöst.

Spongin, die Hauptmasse der Badeschwämme, giebt keinen Leim und beim Kochen mit verd. Säuren nur Leuzin und Tyrosin.

Conchiolin in den Schalen der Muscheln, und

Byssussubstanz in der Byssusmuschel, geben nur Leuzin.

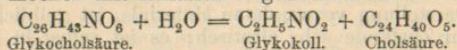
Fibroin und **Serizin** sind die zwei Hauptbestandteile der Rohseide. Beim Kochen mit verd. Säuren liefert Fibroin Glykokoll und viel Tyrosin, Serizin kein Glykokoll, aber Leuzin und kristallisierendes Serin (Amidoäthylenmilchsäure S. 397).

Chol- oder Cholalsäuren.

Dieselben bilden mit dem Taurin (S. 390) die schwefelhaltigen Taurocholsäuren, mit dem Glykokoll (S. 356) die schwefelfreien Glykocholsäuren; diese zusammengesetzten Säuren heißen Gallensäuren und finden sich gebunden an Alkalien in den Gallen der verschiedenen Tiere. Freie Cholsäuren finden sich im Darminhalt und im Harn bei Ikterus. Die gew. Cholsäure der Menschen- und Rindergalle (S. 554), der Schweinegalle (*Hyo-cholsäure*), der Gänsegalle (*Chenocholsäure*), sowie die neben der gew. Cholsäure sich findende *Cholein-* und *Fellinsäure* haben verschiedene Eigenschaften und Zusammensetzung; letztere ist meist nicht sicher festgestellt; die Cholsäuren sind einbasische, bittere, farblose, in Wasser und Äther schwer, in Alkohol leicht lösliche, in der Lösung rechtsdrehende Kristalle; beim Kochen mit Säuren, bei der Fäulnis im Darne und beim Erhitzen verlieren sie Wasser und gehen in amorphe, in Wasser und Alkalien unlösliche Körper, die *Dyslysine*, über.

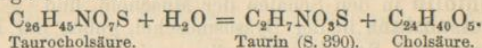
Cholsäuren und ihre Verbindungen, die Gallensäuren, geben die **PETTENKOFERSCHE** Reaktion: Man versetzt die Lösung so langsam mit $\frac{2}{3}$ Volumen konz. Schwefelsäure, daß sie sich nicht über 60° erwärmt und dann mit 3—5 Tropfen Rohrzuckerlösung, oder besser mit einer Spur Furol, worauf schön violette Färbung eintritt.

Glykocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$, in der Rinder- und Menschengalle, bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln; zerfällt beim Kochen mit Alkalien folgendermaßen:



Hyoglykocholsäure, $C_{27}H_{45}NO_5$, findet sich in der Schweinegalle.

Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NO_5S$, in der Rinder- und Menschengalle, bildet seidenglänzende, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln; zerfällt beim Kochen mit Alkalien, sogar schon mit Wasser folgendermaßen:



Chenotaurocholsäure, $C_{29}H_{49}NSO_6$, findet sich in der Gänsegalle.

Cholesterine oder Cholestearine

heissen in der Tier- und Pflanzenwelt sehr verbreitete, rechts- oder linksdrehende, einwertige Alkohole der Formel $C_{25}H_{42}O$, $C_{26}H_{44}O$, $C_{27}H_{46}O$, welche den Terpenen nahe stehen. Sie bilden geruch- und geschmacklose Kristalle, von verschiedenem Schmelzpunkt, unlöslich im Wasser, verd. Säuren und selbst konz. Kalilauge; reichlich löslich in siedendem Alkohol, Äther und fetten Ölen; fügt man zur Lösung in Chloroform konz. Schwefelsäure, so färbt sich das Chloroform purpurrot, während die darunter befindliche Schwefelsäure grünlichgelb fluoresziert; verdunstet man die rote Chloroformlösung, so wird sie blau, dann grün und zuletzt gelb (**SALKOWSKI'S** Reaktion).

1. Cholesterine der Tiere.

Gewöhnliches Cholesterin, $C_{27}H_{46}O$, ist linksdrehend, findet sich in geringer Menge in allen Fetten, im Blute, in fast allen tierischen Flüssigkeiten und in den Fäces, jedoch nur selten im Harn und zuweilen in der Galle in kugeligen Massen (Gallensteine); reichlich ist es im Gehirn, dem Eidotter und der Nervensubstanz enthalten; mit den Fettsäuren bildet es den Fetten entsprechende Verbindungen, welche in den tierischen Hautgebilden (Haare, Federn, Hufe, Haut etc.), namentlich in größerer Menge im Woll-

fett, vorkommen. **Isocholesterin** findet sich ebenfalls im Wollfett, **Koproesterin** in den Fäces gesunder Menschen etc.

Cholesterinfettsäureester werden aus dem Wollfett hergestellt und bilden gereinigt, da sie nicht ranzig werden und viel Wasser binden, das als Salbengrundlage dienende *Adeps Lanae* und *Alapurin* (*Adeps Lanae purissimus*), gemischt mit 25 Proz. Wasser das *Lanolin*; *Thilandin* ist Wollfett mit chemisch gebundenem Schwefel.

2. Cholesterine der Pflanzen

oder *Phyosterine* finden sich in geringer Menge in allen Pflanzenfetten, **Paracholesterin** in der Gerberlohe, **Kaulosterin** in etiolierten Lupinenkeimen, das **Onocerin** in der **Rad. Ononidis* etc. Außer diesen Körpern giebt es noch eine Reihe hochmolekularer Alkohole, die wegen der Übereinstimmung ihrer Farbenreaktion, trotz ihrer abweichenden Zusammensetzung, zu den Cholesterinen gezählt werden, z. B. das *Cynanchol*, *Quebrachol*, *Kupreol*, *Laktucerin*, *Amyrin*, *Lupeol*, die Harzalkohole etc.

Humussubstanzen.

Unterliegen organische Körper, insbesondere abgestorbene Pflanzen, der Verwesung oder Vermoderung, oder wirken starke Säuren oder Ätzalkalien auf Kohlenhydrate ein, so bilden sich vor Auftreten der Endprodukte (Wasser, Kohlendioxyd und event. Ammoniak) die Humussubstanzen, eigentümliche unkristallisierbare Zwischenprodukte von brauner oder schwarzer Farbe, geruch- und geschmacklos, aus der Luft begierig Feuchtigkeit und Ammoniak absorbierend, und daher wichtige Nährmittel für die Pflanzen. Viele Humussubstanzen scheinen den Kohlenhydraten nahe zu stehen.

Diese Humussubstanzen finden sich in den oberen Schichten der Ackererde, im Torfe, in der Braunkohle, im faulen Holze, in vielen Quellwässern und deren gelbbraunem Bodensatze etc.; sie sind zum Teil stickstoffhaltig, besitzen den Charakter schwacher Säuren, können leicht den erwähnten Substanzen durch verdünnte Ätzkalilösung entzogen und aus den so erhaltenen, braunen Lösungen zum Teil wieder gefällt werden.

Über das chemische Verhalten ist sehr wenig bekannt, einige sind als **Humin**, $C_{40}H_{30}O_{15}$, **Ulmin**, $C_{20}H_{16}O_7$, **Huminsäure**, $C_{20}H_{12}O_6$, **Ulmensäure**, $C_{20}H_{13}O_6$, **Geinsäure**, $C_{20}H_{13}O_7$, **Quellsäure**, $C_{12}H_{12}O_8$, **Quellsatzsäure**, $C_{24}H_{12}O_{12}$ bezeichnet worden.