

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 Molekül 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.

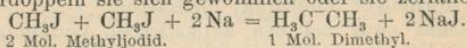
**Radikale.** Ungesättigte Atomgruppen, welche in einer größeren Anzahl sich von einander ableitender Verbindungen unverändert wiederkehren, werden Radikale



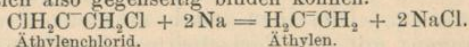
genannt (S. 49). Die wichtigsten Radikale sind die von den gesättigten Kohlenwasserstoffen  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  etc. (S. 277) sich ableitenden; entzieht man denselben mehr oder weniger Wasserstoff, so erhält man Radikale verschiedener Wertigkeit, welche sich wieder mit Atomen oder Atomgruppen bis zur Erreichung der Grenzform  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  vereinigen können. Denkt man von dem Äthan,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , ein H weggenommen, so bleibt das einwertige Radikal  $\text{C}_2\text{H}_5$ , nimmt man zwei H weg, so entsteht das zweiwertige Radikal  $\text{C}_2\text{H}_4$ , bei Wegnahme von drei H das dreiwertige Radikal  $\text{C}_2\text{H}_3$  etc. Man bezeichnet diese Radikale folgendermaßen:

		Moleküle	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
Radikale.	{	einwertige (Endung auf -yl)	$\text{CH}_3$ Methyl.	$\text{C}_2\text{H}_5$ Äthyl.	$\text{C}_3\text{H}_7$ Propyl.	$\text{C}_4\text{H}_9$ Butyl.
		zweiwertige (Endung auf -ylen)	$\text{CH}_2$ Methylen.	$\text{C}_2\text{H}_4$ Äthylen.	$\text{C}_3\text{H}_6$ Propylen.	$\text{C}_4\text{H}_8$ Butylen.
		dreiwertige (Endung auf -enyl)	$\text{CH}$ Methenyl.	$\text{C}_2\text{H}_3$ Äthenyl. (Vinyl.)	$\text{C}_3\text{H}_5$ Propenyl. (Glyceryl.)	$\text{C}_4\text{H}_7$ 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 abgeschieden werden, in denen die freiwertenden Affinitäten zwei benachbarten Kohlenstoffatomen angehören, sich also gegenseitig binden können.



Hingegen kann z. B. aus der Verbindung  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  das Radikal  $\text{CH}_3\text{CH}^-$  nicht abgeschieden werden, da die beiden freien Affinitäten nicht im Molekül selbst gebunden werden können.

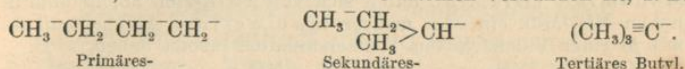
Man bezeichnet diese Radikale auch als ein-, zwei-, etc. -wertige Alkoholradikale nach ihren wichtigsten Verbindungen, den Alkoholen, und zwar die einwertigen Radikale als Alkyle, die zweiwertigen als Alkylene, die dreiwertigen als Alkenyle.

Aus der Annahme von Radikalen leitet sich auch eine besondere Benennungsweise organischer Körper ab. So kann man Methan,  $\text{CH}_4$ , als Verbindung des Radikals Methyl mit Wasserstoff betrachten und



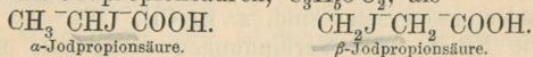
als Methylwasserstoff  $\text{CH}_3\text{-H}$ , Monochlormethan  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  als Methylchlorid, Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{=Cl}_2$  als Methylenchlorid, Trichlormethan  $\text{CH=Cl}_3$  als Methenylchlorid, Methylalkohol  $\text{CH}_3\text{-OH}$  als Methylhydroxyd bezeichnen etc.

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.

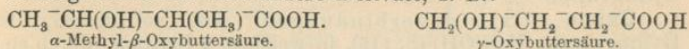


Durch Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen an die freie Valenz dieser Radikale entstehen die primären, sekundären und tertiären Verbindungen (S. 319. 320. 334).

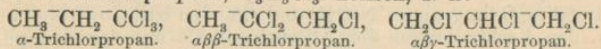
**Griechische Buchstaben** werden den Namen gewisser isomerer Verbindungen vorgesetzt, um die gegenseitige Stellung von bestimmten Atomen oder Radikalen im Moleküle zu bezeichnen. Befinden sich diese an benachbarten C-Atomen, so nennt man dies  $\alpha$ -Stellung, sind sie durch ein oder zwei C-Atome getrennt,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -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.

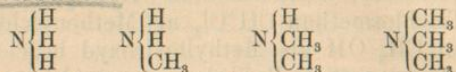
**Gesättigte Kohlenwasserstoffe** enden auf an, z. B. Methan, Äthan. Bezeichnung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe siehe „Radikale“ S. 314.

**Gruppen.** Die Gruppe  $\text{-OH}$  heißt Hydroxyl,  $\text{-COOH}$  Karboxyl,  $\text{-O(CH}_3\text{)}$  Methoxyl,  $\text{-O(C}_2\text{H}_5\text{)}$  Äthoxyl,  $\text{-SH}$  Hydrosulfyl oder Sulfhydryl,  $\text{-S(CH}_3\text{)}$  Sulfmethyl,  $\text{=COH}$  Karbinol,  $\text{-NO}_2$  Nitro-,  $\text{-NH}_2$  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,

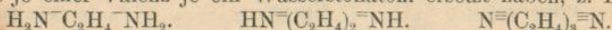


sekundäre Amine oder Imidbasen, tertiäre Amine oder Nitrilbasen.



Ammoniak. Methylamin. Dimethylamin. Trimethylamin.

Diese Amine heißen, da sie sich von einem Mol.  $\text{NH}_3$  ableiten, Monamine. Diamine leiten sich von  $2\text{NH}_3$ -Mol. ab, in dem in jedem  $\text{NH}_3$ -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- $\text{NO}$  Gruppe ersetzt ist. Z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-(\text{NO})$ , Dimethylnitrosamin.

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

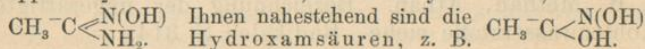
**Imine**, Iminbasen, entstehen, wenn zwei H-Atome in einem Moleküle Ammoniak durch ein zweiwertiges Alkoholradikal ersetzt werden, z. B.  $\text{C}_3\text{H}_6^-\text{NH}$ .

**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.  $\text{CH}_3^-\text{C}^-\text{N}$ .

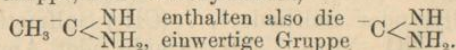
Die Nitrile sind Verbindungen der Alkyle mit der Cyangruppe  $\text{C}^-\text{N}$ , (siehe diese).

**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  $\text{NO}$  isomer, weshalb sie auch Isonitrosoverbindungen heißen; z. B.  $\text{CH}_2^-\text{NOH}$ , Formoxim isomer mit  $\text{CH}_3^-\text{NO}_2$ , Nitrosomethyl.

**Amidoxime** besitzen die Oximgruppe  $\text{N}(\text{OH})$  und die Amidogruppe  $\text{NH}_2$  an einem C-Atom, z. B. Äthylamidoxim,



**Amidine** besitzen an einem C-Atom sowohl eine  $\text{NH}$  als eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe, z. B. Äthylamidin,

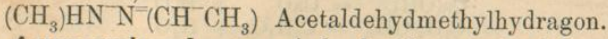


**Hydrazine** entstehen, indem der Wasserstoff des Hydrazins,  $\text{H}_2\text{N}^-\text{NH}_2$  (S. 102) durch Alkoholradikale ersetzt wird, z. B.  $(\text{CH}_3)^-\text{HN}^-\text{NH}_2$ , Methylhydrazin,  $(\text{CH}_3)_2^-\text{N}^-\text{NH}_2$ , Dimethylhydrazin.

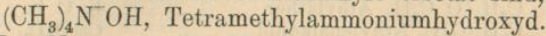
**Hydrazone** sind aufzufassen als Hydrazine, in



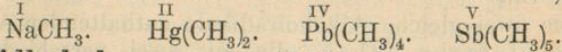
welchen 2 H-Atome durch ein zweiwertiges Alkoholradikal vertreten sind, z. B.



**Ammoniumbasen** sind als (das noch nicht dargestellte) Ammoniumhydroxyd,  $\text{NH}_4^+\text{OH}^-$ , 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.



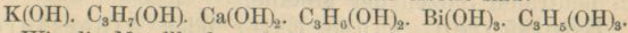
**Alkohole** nennt man Kohlenwasserstoffe, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen,  $\text{OH}^-$ , vertreten sind. Ihr Namen enden auf —alkohol

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.

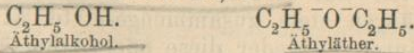
Da Körper mit mehr als einem Hydroxyl an einem C-Atom unbeständig sind, so kennt man nur zweiwertige Alkohole mit mindestens 2 C-Atomen, dreiwertige mit mindestens 3 C-Atomen etc.

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).

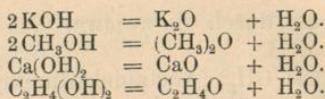
**Äther** lassen sich im allgemeinen als Alkohole betrachten, in welchen der Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.



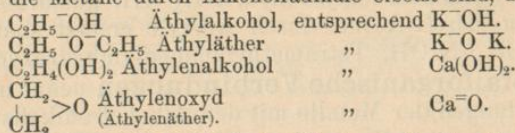
Die Äther sind die Anhydride der Alkohole.

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:

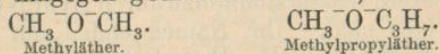




Die Äther können auch als Metalloxyde betrachtet werden, in welchen die Metalle durch Alkoholradikale ersetzt sind, z. B.

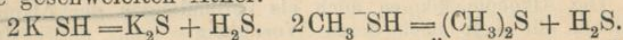


Die zwei gleiche Alkoholradikale enthaltenden Äther heißen einfache Äther, die mit zwei verschiedenen Radikalen hingegen gemischte Äther, z. B.



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

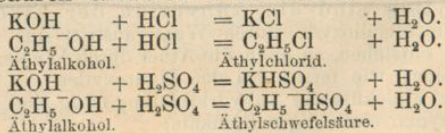
**Sulfäther** oder Thioäther verhalten sich zu den Mercaptanen wie Äther zu den Alkoholen oder die Sulhydrate der Metalle zu den Sulfiden; es sind also die geschwefelten Äther.



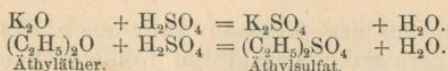
**Ester** oder zusammengesetzte Äther entsprechen den neutralen Salzen der Metalle.

**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.





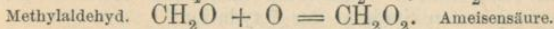
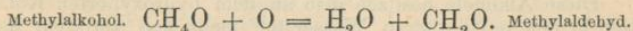


**Primäre, sekundäre, tertiäre Alkohole.** Die isomeren Alkohole lassen sich nach ihrem chemischen Verhalten, das durch die Lagerung der Hydroxylgruppen bedingt ist, als primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole unterscheiden.

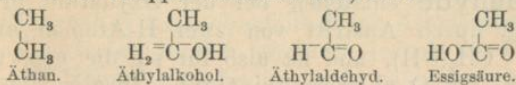
Wir sahen S. 282, dass bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein einwertiges Element oder Radikal (z. B. durch OH) bei dem Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) zwei Isomere möglich sind, nämlich  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{OH})$  und  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ ; ferner daſs bei den zwei bekannten Butanen ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) 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.



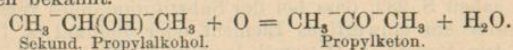
**Primäre Alkohole** enthalten die einwertige Gruppe  $\text{-CH}_2(\text{OH})$ .

**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.

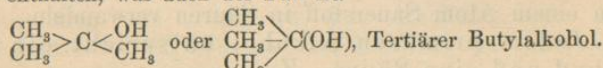
Dieses Verhalten erklärt sich durch die Annahme, daß die sekundären Alkohole das Hydroxyl an Stelle eines Wasserstoffes der Gruppe  $\text{CH}_2$  besitzen; da nun die  $\text{CH}_2$ -Gruppe nur in solchen gesättigten Verbindungen enthalten sein kann, die mindestens drei C-Atome besitzen, so muß der niedrigste sekundäre Alkohol drei Atome Kohlenstoff besitzen, und in der That ist keiner mit weniger C-Atomen bekannt.



Sekundäre Alkohole enthalten die zweiwertige Gruppe  $\text{---CH(OH)}$ , 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  $\text{CH}$ -Gruppe; da nun die  $\text{CH}$ -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.

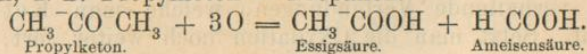


Diese Alkohole besitzen also an dem hydroxylierten Kohlenstoff keinen oxydierbaren Wasserstoff mehr und zerfallen daher schon sofort im ersten Stadium der Oxydation.

Tertiäre Alkohole enthalten die dreiwertige Gruppe  $\text{---C---OH}$ , 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  $\text{---CH---O}$  charakteristisch. Ihre Namen enden auf  $\text{---aldehyd}$  oder  $\text{---al}$ , z. B. Äthylaldehyd = Äthanal.

**Ketone** entstehen bei der Oxydation sekundärer Alkohole durch Austritt von zwei H-Atomen aus der Gruppe  $\text{---CH(OH)}$ , und ist also für sie die zweiwertige Gruppe  $\text{---CO---}$  charakteristisch. Ihre Namen enden auf  $\text{---on}$ , 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  $\text{COOH}$ -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.

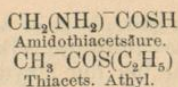
$\text{CH}_3\text{COOH}$ Essigsäure. Einwertig und einbasisch.	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ Glykolsäure. Zweiwertig, aber einbasisch.	$\text{HOOC}\text{COOH}$ Oxalsäure. Zweiwertig und zweibasisch.
$\text{CH}_3\text{COOK}$ Kaliumacetat.	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOK}$ Kaliumglykolat.	$\text{KOOC}\text{COOK}$ 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.

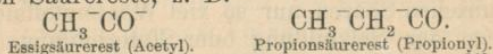
**Thiosäuren.** Der Sauerstoff der  $\text{COOH}$ -Gruppe der Säuren kann durch Schwefel ersetzt werden, und von den so entstandenen Säuren leiten sich wieder viele Verbindungen ab, z. B. von der Essigsäure,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



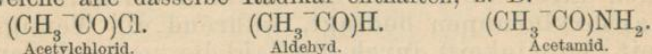


**Imidoäther und Imidothioäther.** Wird ein Sauerstoffatom der COOH-Gruppe einer Säure durch  $\text{=NH}$  ersetzt, so entstehen (frei nicht bekannte) Derivate, z. B.  $\text{CH}_3\text{-C(NH)OH}$ , welche den Amiden isomer sind und die Imidoäther bilden, z. B.  $\text{CH}_3\text{-C(NH)O(CH}_3\text{)}$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



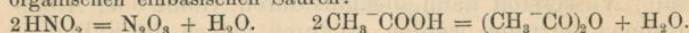
Wie die Alkoholradikale bilden die Säureradikale den Ausgangspunkt für eine große Gruppe von Verbindungen, welche alle dasselbe Radikal enthalten, z. B.



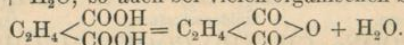
**Anhydride organischer Säuren** lassen sich auffassen als Säuren, in welchen der Carboxylwasserstoff durch dasselbe Säureradikal ersetzt ist, welches die Säure bereits enthält. Z. B. Essigsäureanhydrid  $\text{CH}_3\text{-COO}^-(\text{CO-CH}_3)$  oder  $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$ .

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:



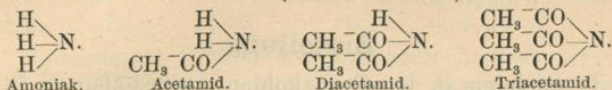
Wie hingegen bei den mehrbasischen anorganischen Säuren schon aus einem Molekül Wasser abgespalten werden kann, z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , so auch bei vielen organischen Säuren. Z. B.



**Amidosäuren, Aminosäuren, Alanine, Glykoll,** entstehen, indem an Stelle eines intraradikalischen Wasserstoffatoms (S. 319) der Säure die einwertige Gruppe  $\text{NH}_2$  (Amidogruppe) eintritt; sie sind nicht zu verwechseln mit den Säureamiden.



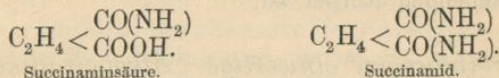
**Säureamide** oder Amide sind zu betrachten als Ammoniak, in welchem der Wasserstoff teilweise oder ganz durch einwertige Säureradikale vertreten ist. Ihre Namen enden auf -id. (Amine S. 315).



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 2H 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  $\text{HN}_2$  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 NH<sub>2</sub> und OH, Amidoketone mit den Gruppen NH<sub>2</sub> und CO, Amidoaldehyde mit den Gruppen NH<sub>2</sub> 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<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>,

können frei nicht existieren (S. 314). Substituiert man in den gesättigten Kohlenwasserstoffen C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> ein Atom Wasserstoff, so verhalten sich die Kohlenwasserstoffreste C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> 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<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>.

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

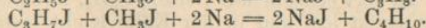
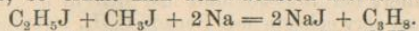
Die niederen Glieder sind farblose Gase, die mittleren farblose Flüssigkeiten, die höheren (von  $C_{14}H_{30}$  an) feste, farblose Körper, in Wasser fast oder vollkommen unlöslich; in Weingeist sind die gasförmigen etwas, die flüssigen leicht löslich, die höheren Glieder mit zunehmendem C-Gehalt immer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

Im gewöhnlichen Leben nennt man nur die festen Grenzkohlenwasserstoffe Paraffine.

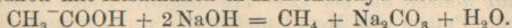
Chlor wirkt substituierend, indem sich Chlorwasserstoff und je nach der Dauer der Einwirkung etc. Mono-, Di-, Trichloride etc. bilden, z. B.  $CH_4 + 2Cl = CH_3Cl + HCl$ ; weniger energisch wirkt Brom; über die Einwirkung von Jod S. 296 b.; vermittelt der Halogenderivate lassen sich dann leicht andere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



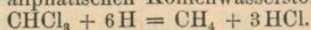
b. Die Fettsäuren (S. 329) zerfallen bei der Elektrolyse oder beim Glühen mit Ätzalkalien in Kohlendioxyd und Paraffine, z. B.



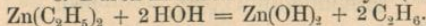
c. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bilden mit naszierendem Wasserstoff Paraffine, z. B.  $H_2C=CH_2 + 2H = H_3C-CH_3$ .



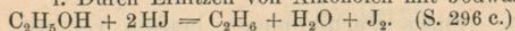
d. Durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffs auf die Halogenderivate der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, z. B.



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  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , 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,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 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	$C_{30}H_{62}O$ .



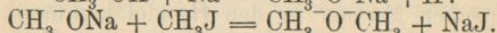
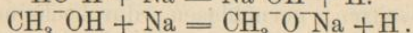
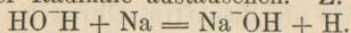
*Eigenschaften.* Die niederen Glieder sind farblose, wasserlösliche, die mittleren Glieder ölartige, nur noch wenig in Wasser lösliche Flüssigkeiten, von weingeistigem oder fuseligem Geruche und brennendem Geschmacke. Die höheren Glieder von  $C_{12}H_{26}O$  an sind fest, in Wasser unlöslich und meistens 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:  $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$ .

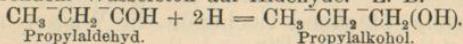
*Vorkommen und Bildung.* Verschiedene einw. Alkohole finden sich in der Natur in äth. Ölen und Wacharten, selten frei, meist als Ester. Der Äthylalkohol (siehe



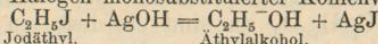
diesen) und einige Homologen desselben bilden sich bei der Gärung des Traubenzuckers.

*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  $\text{CH}_2(\text{OH})$ .

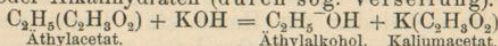
b. Man erhält primäre Alkohole:  $\alpha$ . Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Aldehyde. Z. B.



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



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

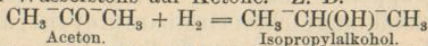


$\delta$ . Durch Behandeln primärer Amine mit salpetriger Säure. Z. B.



*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:  $\alpha$ . Durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffs auf Ketone. Z. B.



$\beta$ . 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:  $\alpha$ . Aus tertiären Jodiden (S. 334) schon beim Kochen mit Wasser.

$\beta$ . Aus Zinkalkylen und Säurechloriden, z. B.



#### 4. Einbasische Säuren oder Fettsäuren.

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

Ameisensäure	$\text{CH}_2\text{O}_2$	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:*  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{C} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{COOH} = \text{acetylum 2.7.429}$   
*Handwritten notes on the right margin:*  
 die in wasser lösliche primäre pro  
 Alkohole sind alle



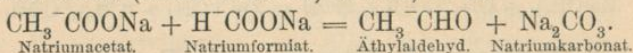
*Eigenschaften.* Diese Säuren heißen Fettsäuren, da ihre höheren Glieder in den Fetten enthalten sind und auch frei fettähnliche Eigenschaften besitzen. Von der Buttersäure an kennt man isomere Fettsäuren, welche verschiedene Siede- resp. Schmelzpunkte besitzen.

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.

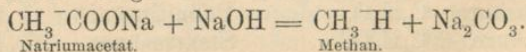
Sämtliche Glieder der Reihe sind leicht löslich in Alkohol und Äther; durch Oxydationsmittel werden sie, mit Ausnahme der Ameisensäure, nur schwer angegriffen.

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  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -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.

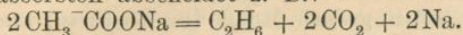


Durch trockene Destillation fettsaurer Kalksalze entstehen Ketone:  $(CH_3^-COO)_2Ca = CH_3^-CO^-CH_3 + CaCO_3$ .

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.:

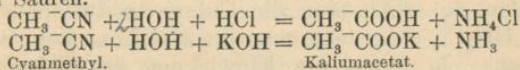


Aus diesem Verhalten sowie aus ihren Bildungsweisen ergibt sich, daß die Fettsäuren Alkoholradikale und eine Karboxylgruppe enthalten.

*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.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

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,  $\text{CH}_4$ . *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.

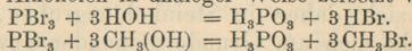
*Darstellung.* Indem man Schwefelkohlenstoff gemischt mit Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer leitet:  $CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S$ .

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  $-82^\circ$  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  $-25^\circ$  verdichtet; angezündet verbrennt es mit schön grüner Flamme. Es kommt flüssig in Glasröhren in den Handel und dient als Kälteanästheticum.

**Methyljodid**,  $CH_3J$  (Siedep.  $44^\circ$ ), 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:

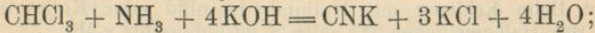


**Trichlormethan**, Chloroform,  $CHCl_3$ , \*Chloroformium. *Darstellung.* Durch Einwirkung von 3 Vol. Chlor auf 1 Vol. Methan:  $CH_4 + 3Cl_2 = CHCl_3 + 3HCl$ . Im großen durch Destillation von Äthylalkohol oder Aceton mit Chlorkalk oder durch Einwirkung von Ätzalkalien auf



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,  $\text{CHJ}_3$ , (\*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,  $\text{CHBr}_3$ , wird analog dem Jodoform erhalten und ist eine dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit, bei 152° siedend.

**Tetrachlormethan**, Kohlenstofftetrachlorid, Chlorkohlenstoff,  $\text{CCl}_4$ , 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 H<sub>2</sub>O*

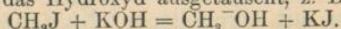


an Stelle des feuergefährlichen Schwefelkohlenstoffs, Äthers etc. dienend.

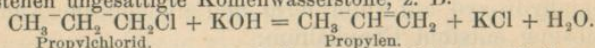
*Allgemeines über die Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe.* a. In allen Chloriden, Bromiden und Jodiden werden durch naszierenden Wasserstoff die Halogene wieder Atom für Atom verdrängt und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhalten.

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.

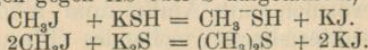


d. Bei der Einwirkung von Ätzalkalien in alkoholischer Lösung entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B.



Propylchlorid. Propylen.

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



f. Ammoniak führt die Amidogruppe  $\text{NH}_2$  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.*  $\alpha$ . 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).

$\beta$ . Sekundäre Derivate (S. 315) erhält man bei Einwirkung von Halogensäuren auf die sekundären Alkohole, ferner auf die Alkylene von  $\text{C}_3\text{H}_6$  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.

$\gamma$ . 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  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (siehe Olefine).



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

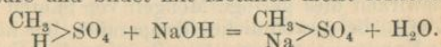
**Methylhydroxyd**, Methylalkohol, Holzgeist, Karbinol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . *Vorkommen*. Neben Essigsäure, Aceton etc. in den wässrigen Destillationsprodukten des Holzes (dem sog. rohen Holzessig); gebunden an Salicylsäure bildet es das in *Gaultheria procumbens* vorkommende ätherische Öl (das 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  $100^\circ$  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  $67^\circ$  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,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , wird wie Äthyläther erhalten, als farbloses, ätherartig riechendes Gas, bei  $-21^\circ$  flüssig werdend, leichtlöslich in Wasser.

**Methylaldehyd**, Formaldehyd, Methylal,  $\text{CH}_2\text{O}$  oder  $\text{HCH}=\text{O}$ . *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  $-21^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit verdichtbar, leicht in Wasser löslich.

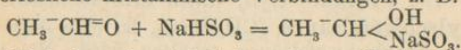
Formaldehyd giebt beim Erhitzen mit verd. Alkalilauge Methylalkohol und Ameisensäure:  $2\text{CH}_2\text{O} + \text{KOH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}^+\text{COOK}$ , beim Stehen mit Ammoniak Hexamethylentetramin:  $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , beim Stehen mit Calciumhydrat entsteht ein Gemenge von Zuckerarten der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (Loeys 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  $154^{\circ}$  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.



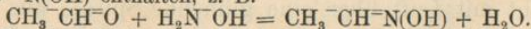
c. Die Aldehyde gehen leicht in polymere Verbindungen über, namentlich bewirken dies geringe Mengen von Säuren oder Salzen (namentlich  $\text{ZnCl}_2$ ) bei gewöhnlicher Temperatur; bei höherer Temperatur findet Kondensation statt (siehe S. 295 und „Äthylaldehyd“).

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

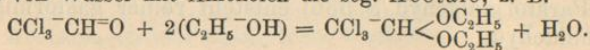
e. Oxydiert geben sie die entsprechenden Säuren.

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.

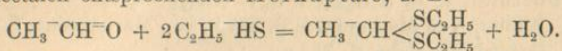


h. Durch Addition mit Alkoholen geben sie sog. Alkoholate z. B.  $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CCl}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , unter Austritt von Wasser mit Alkoholen die sog. Acetale, z. B.





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.

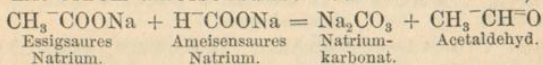
l. Mit 1 Molekül Phenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-HN-NH}_2$ , vereinigen sich die Aldehyde und Ketone unter Wasseraustritt zu meist unlöslichen Verbindungen, den Hydrazonen, z. B.:



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



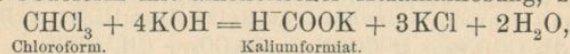
die Sulfäther zuerst Sulfoxyde, z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , dann Sulfone, z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ .

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

**Ameisensäure**,  $\text{CH}_2\text{O}_2$  oder  $\text{H}^-\text{COOH}$ . *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.

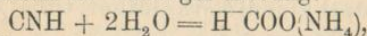
*Darstellung und Bildung*. Bei der Oxydation des Methylalkohols, des Zuckers und der Stärke mit Chromsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure; ameisenensaure Salze entstehen durch Zersetzung von Chloroform, Bromoform und Jodoform mit alkoholischer Ätzalkalilösung, z. B.



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.



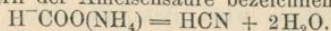
Schwefelsäure erwärmt, zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser:  $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

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.  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$  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  $\text{HgO}$  in Formamid.

## 6. Äthylverbindungen.

**Äthylwasserstoff**, Äthan,  $\text{C}_2\text{H}_6$  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  $4^\circ \text{C}$ . 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  $12^\circ$  siedende Flüssigkeit und infolgedessen als Kälte-Anästhetikum dienend.

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

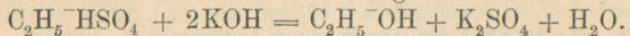
**Jodäthyl**,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , Aether jodatus, siedet bei  $72^\circ$ .



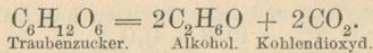
**Äthylhydroxyd**, Äthylalkohol, Alkohol, Wein-  
geist, Spiritus Vini,  $C_2H_5OH$ . *Vorkommen*. In geringer  
Menge frei oder als Ester in einigen Pflanzen und auch  
in tierischen Organen; neben Aceton im Harne mancher  
Diabetiker; es bildet sich in kleiner Menge bei der  
trockenen Destillation 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  $79^\circ$  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 Fermente<sup>4)</sup>) 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



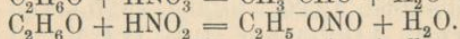
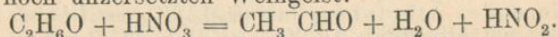
Wasser, wobei die Diastase das Stärkemehl in löslichen Zucker (Maltose) und in Dextrin überführt.

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  $18^\circ$  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:

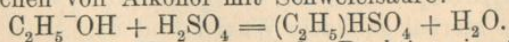


Das so erhaltene Destillat, eine Auflösung von Äthylnitrit in Alkohol, ist der \**Spiritus Aetheris nitrosi*.

**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  $\beta$ ). 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,  $CO(NH_2)_2 + 2HNO_3 = 3H_2O + CO_2 + 4N$ , und man erhält dann reines Äthylnitrat als farblose, bei  $86^\circ$  siedende Flüssigkeit, angenehm, aber anders wie Äthylnitrit riechend.

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

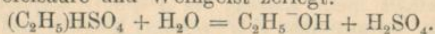


Das gebildete Wasser setzt der Reaktion eine Grenze,

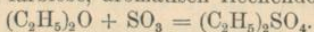


weshalb die Mischung stets freie Schwefelsäure und unveränderten Alkohol enthält, sowohl wenn man die Gewichte gleicher Moleküle, als wenn man Schwefelsäure oder Alkohol im Überschufs anwendet. Eine solche mit viel Alkohol hergestellte Mischung heisst \*Mixtura sulfurica acida, HALLERSches Sauer.

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.

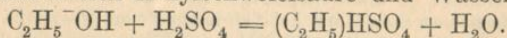
Monoäthylphosphorsäure,  $(C_2H_5)H_2PO_4$ , und

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

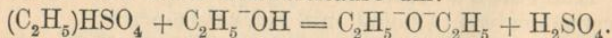
Normales Äthylphosphat,  $(C_2H_5)_3PO_4$ , entsteht aus Silberphosphat mit Äthyljodid:  $Ag_3PO_4 + 3C_2H_5J = (C_2H_5)_3PO_4 + 3AgJ$ .

**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 Thl. Schwefelsäure auf  $140^\circ$  (mit mehr Schwefelsäure entsteht Äthylen), wobei zwei Reaktionen stattfinden; zuerst bildet sich Äthylschwefelsäure und Wasser:



Die Äthylschwefelsäure setzt sich dann bei  $140^\circ$  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.

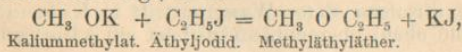
*Allgemeines über die Äther.* a. Es sind neutrale, sehr beständige Körper, welche sich nicht wie Alkohole mit Säuren verbinden und durch Halogene nicht oxydiert, sondern substituiert werden. Methyläther ist ein Gas, die folgenden sind flüchtige, charakteristisch „ätherartig“ riechende Flüssigkeiten,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

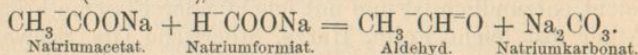




oder durch Erhitzen von Schwefelsäure mit zwei verschiedenen einwertigen Alkoholen, z. B.



**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  $21^\circ$  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  $124^\circ$  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  $0^\circ$  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  $15^\circ$  stehen läßt:



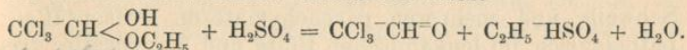
Eine dicke, geruchlose, sich leicht polymerisierende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen unter Wasseraustritt in Krotonaldehyd,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ , (siehe oben) übergeht. Aldol ist ein Aldehydalkohol,



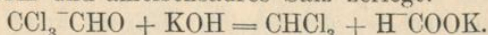
der sich theoretisch von dem betreffenden zweiwertigen Alkohol ableitet und auch  $\beta$ -Oxybutylaldehyd (siehe diesen) heißt.

**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.

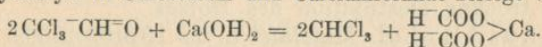
Läßt man Chlor auf Aldehyd einwirken, so findet keine Substitution des intraradikalen Wasserstoffs statt, sondern es entsteht Acetylchlorid,  $CH_3-COCl$ ; läßt man hingegen Chlor auf Alkohol einwirken, so erhält man kristallinisches Chloralalkoholat (S. 336 h.), aus welchem Schwefelsäure Chloral frei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



Chloral ist eine eigentümlich riechende, bei  $98^\circ$  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  $57^\circ$  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  $114^\circ$  schmelzend.

*Ca<sub>3</sub>ex-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  $\text{H}_2\text{O}$ -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.

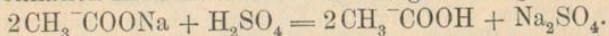
Reiner Alkohol wird an der Luft weder für sich, noch mit Wasser verdünnt oxydiert, hingegen führen alle Oxydationsmittel auch Luft oder Sauerstoff, bei Gegenwart von Platinmohr (S. 273), den Alkohol zunächst in Aldehyd, dann in Essigsäure



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. Pflanzenauszüge, 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 aceticum, 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 aceticum, 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.

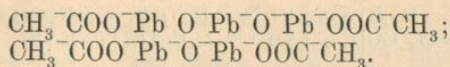
**Basisches Aluminiumacetat**,  $HO^-Al^-(C_2H_3O_2)_2$ , ist nur in Lösung bekannt; \*Liquor Aluminiumi aceticum, Aluminium aceticum solutum, Liquor Burowii, ist eine 8 Proz. des Salzes enthaltende wässrige Lösung.

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

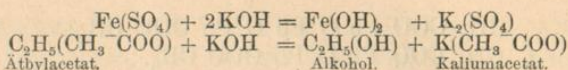
**Cupriacetoarsenit**, Arsenig-essigsäures Kupfer, Schweinfurter Grün,  $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 + \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , ist ein prachtvoll grünes, in Wasser unlösliches Pulver, welches als Malerfarbe dient, aber äußerst giftig ist.

**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  $74^\circ$  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.

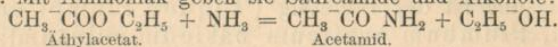
b. Durch Kochen mit Alkalihydraten werden sie analog den anorganischen Salzen zerlegt, indem die Säure an das Alkali gebunden und das Alkoholradikal als Alkohol in Freiheit gesetzt wird:





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).

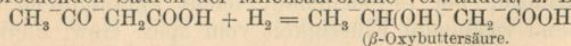
d. *Darstellung.* *α.* Mischt man Säuren mit Alkoholen, so findet Esterbildung statt:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COO C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Das hierbei abgeschiedene Wasser setzt der Reaktion jedoch eine Grenze, wie wir schon bei den Estern 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  $\text{CH}_3\text{CO}$ , ersetzt ist. Man erhält dieselbe aus ihren Estern (siehe unten) als dicke, saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, beim Erwärmen sofort in  $\text{CO}_2$  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  $\text{COOH}$  noch die Gruppe  $\text{CO}$  enthalten. Ketonsäuren haben daher sowohl den Charakter einer Säure als eines Ketons. Je nachdem die  $\text{CO}$ -Gruppe der  $\text{COOH}$ -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.  $\text{CH}_3\text{CO CN} + 2\text{HOH} = \text{CH}_3\text{CO COOH} + \text{NH}_3$ .

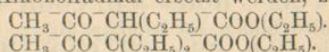


**Acetylessigsäureäthylester, Acetessigester,**  
 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)$ . Natrium löst sich in Äthyl-  
 acetat unter Bildung von Natriumäthylat und Natrium-  
 acetylessigsäureäthylester:  $2\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5) + 2\text{Na}$   
 $\equiv \text{CH}_3\text{COCHNaCOO}(\text{C}_2\text{H}_5)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

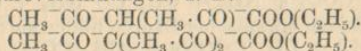
Aus dieser Natriumverbindung scheidet Essigsäure den  
 angenehm riechenden, bei  $181^\circ$  siedenden Ester ab.

*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.

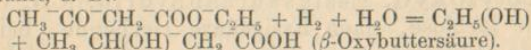
a. Läßt man z. B. Jodäthyl einwirken, so wird das Na durch  
 Äthyl ersetzt und in dieser Verbindung kann dann der zweite  
 Wasserstoff wieder durch Natrium verdrängt und letzteres noch-  
 mals durch ein Alkoholradikal ersetzt werden, z. B.



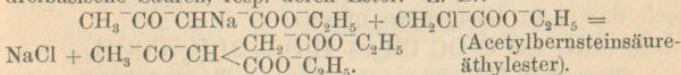
b. Durch Einwirkung von Säurechloriden entstehen die ent-  
 sprechenden Säureverbindungen, z. B.:



c. Durch naszierenden Wasserstoff werden die Acetessigester  
 in die entsprechenden  $\beta$ -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.

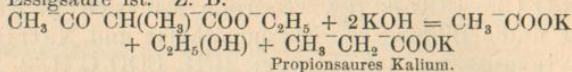
f. Die Zersetzung der Acetessigester durch Kalilauge erfolgt  
 nach drei Richtungen:  $\alpha$ . Durch wässrige verd. Kalilauge entstehen in  
 der Kälte die betr.  $\beta$ -Ketonsäuren, z. B.  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5) +$   
 $\text{KOH} = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOK}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

durch Versetzen mit Schwefelsäure wird die  $\beta$ -Ketonsäure frei  
 gemacht und durch Ausschütteln mit Äther isoliert.

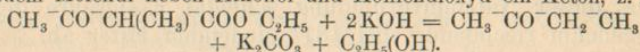
$\beta$ . Beim Kochen mit konz. alkoholischer Kalilauge entstehen



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.



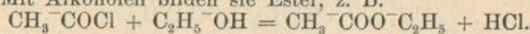
g. *Darstellung.* Analog wie Acetessigester können auch dessen Homologe erhalten werden.

**Acetylchlorid**,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , 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  $55^\circ$  siedende Flüssigkeit.

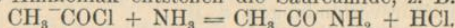
*Allgemeines über Säurechloride, -bromide, -jodide.* a. Es sind stechend riechende, rauchende Flüssigkeiten, welche ihr Halogen leicht gegen andere Elemente oder Radikale austauschen.

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.

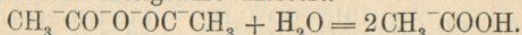


e. Mit den Salzen organischer Säuren bilden sie Säureanhydride, z. B.  $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{CH}_3\text{COONa} = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{NaCl}$ .

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

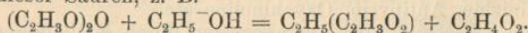
g. *Darstellung.* Analog dem Acetylchlorid.

**Acetyloxyd**, Essigsäureanhydrid,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , ist eine farblose, nach Essigsäure riechende, bei  $180^\circ$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sondern durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Alkalisalze der Säuren; siehe „Säurechloride“ bei e.

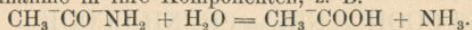
**Acetamid**,  $\text{CH}_3\text{CO-NH}_2$ , bildet farblose Kristalle, schmilzt bei  $78^\circ$  und siedet bei  $222^\circ$ .



*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.  $\text{CH}_3\text{CO}\text{NH}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CN}$ .

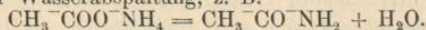
acetamid.

Acetonitril.

d.  $\text{HNO}_2$  zerlegt primäre Amide wie Amidosäuren (S. 356 c.).

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

$\beta$ . 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  $62^\circ$  schmelzend.

Dichloressigsäure,  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ , über  $0^\circ$  flüssig.

Trichloressigsäure,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , \*Acidum trichloroaceticum, leichtlösliche, bei  $55^\circ$  schmelzende Kristalle, gewöhnlich durch Oxydation von Chloral dargestellt. Diese Verbindungen wirken stark ätzend und werden durch Wasserstoff wieder in Essigsäure verwandelt.

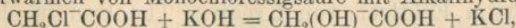
*Allgemeines über die halogensubstituierten Fettsäuren.* a. Es sind Körper, die mit den betr. Säuren große Ähnlichkeit haben aber noch stärkeren Säurecharakter als diese besitzen.

b. Sie tauschen ihre Halogene leicht gegen andere Elemente oder gegen Radikale aus, dienen daher zur Darstellung von Säuren, welche  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NaSO}_3$  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  $\alpha$ -,  $\beta$ - 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,  $\text{CH}_3\text{COSH}$ , entsteht aus Essigsäure und  $\text{P}_2\text{S}_5$ , ist eine farblose, bei  $100^\circ$  siedende Flüssigkeit, nach Essigsäure und  $\text{H}_2\text{S}$  riechend und mit Wasser in diese zerfallend. Wird bei der chem. Analyse statt  $\text{H}_2\text{S}$  verwendet.

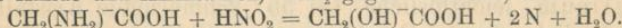
**Amidoessigsäure**, Glykokoll, Glycin, Leimzucker,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , erhält man durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit Ammoniak.

$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{NH}_3 = \text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH} + \text{HCl}$ ;  
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  $170^\circ$  schmelzend, beim weiteren Erhitzen sich zersetzend, in Wasser mit süßem Geschmack löslich.

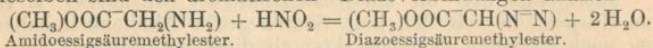
*Allgemeines über Amino- oder Amidosäuren.* a. Dieselben sind farblos, meist kristallisierbar, neutral, sowohl mit Säuren wie mit Basen salzartige Verbindungen gebend. Viele entstehen bei der Fäulnis des Leims und der Eiweißkörper, z. B. Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure, Asparaginsäure etc.

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)  $\text{NH}_2$  gegen  $\text{OH}$  aus, z. B.

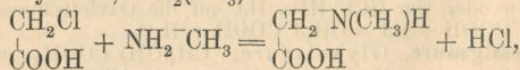


d. Läßt man auf Ester der Amidosäuren salpetrige Säure einwirken, so erhält man Ester der Diazofettsäuren, d. h. Fettsäureester, in denen zwei H-Atome durch  $\text{N}=\text{N}$  ersetzt sind; dieselben sind den aromatischen Diazoverbindungen ähnlich.



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  $215^{\circ}$  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  $96^{\circ}$  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  $49^{\circ}$  siedende Flüssigkeit.

**Propionsäure**,  $C_3H_6O_2$  oder  $CH_3-CH_2-COOH$ , findet sich im Schweifse, 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  $141^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser; aus der wässrigen Lösung wird sie durch Calciumchlorid als ölige Flüssigkeit abgeschieden; wegen dieser Eigen- schaft, und weil sich ihre Salze fettig anfühlen, erhielt sie ihren Namen (*πρωτον*, das erste, *πιον*, Fett).

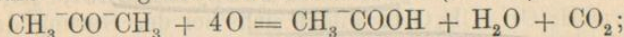
**β-Acetylpropionsäure**, **Lävulinsäure**,  $C_5H_8O_3$  oder  $CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$  (S. 352) entsteht beim Kochen der meisten Kohlenhydrate mit verd. Salz- oder Schwefelsäure in farb- losen, leichtlöslichen Blättchen, bei  $33^{\circ}$  schmelzend.



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

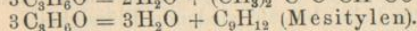
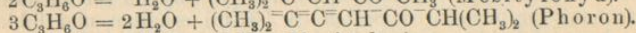
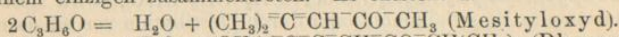
**Dimethylketon**, Aceton,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , findet sich in kleiner Menge im Harn des Menschen und der Haustiere, im Blute, in Transsudaten und Exsudaten, in größerer Menge im diabetischen Harne. Außer nach den allgemeinen Darstellungsmethoden (siehe 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  $56^\circ$  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):



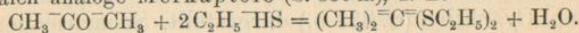
durch naszierenden Wasserstoff (Natriumamalgam) wird es in sekundären Propylalkohol verwandelt, mit Jodlösung und Kalilauge behandelt, giebt es Jodoform (S. 353).

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 Merkaptanen geben sie unter Wasseraustritt den Merkaptalen analoge Merkaptole (S. 336 h.), z. B.



c. Mit Hydroxylamin bilden sie unter Wasseraustritt Oximid- oder Isonitrosoverbindungen, welche Acetoxime heißen, z. B.  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{NH}_2\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}^-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (S. 336 g.).

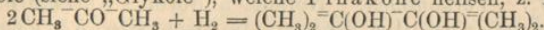
d. Sie können sich wie die Aldehyde mit Blausäure und sauren Sulfiten verbinden, aber nicht polymerisieren.

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

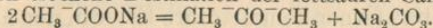


je 2 Moleküle des Ketons aneinander lagern, zweiwertige, ditertiäre Alkohole (siehe „Glykole“), welche Pinakone heißen, z. B.

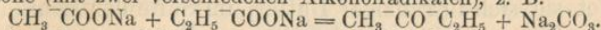


g. Darstellung.  $\alpha$ . Durch Oxydation sekundärer Alkohole.

$\beta$ . Durch trockene Destillation der fettsauren Salze, z. B.

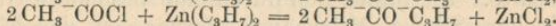
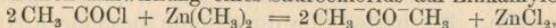


Nimmt man ein Gemenge zweier Salze, so erhält man gemischte Ketone (mit zwei verschiedenen Alkoholradikalen), z. B.



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

$\gamma$ . Durch Einwirkung eines Säurechlorids auf Zinkalkyle, z. B.



$\delta$ . Aus den Acetessigestern mit Kalilauge (S. 354 f.  $\gamma$ ).

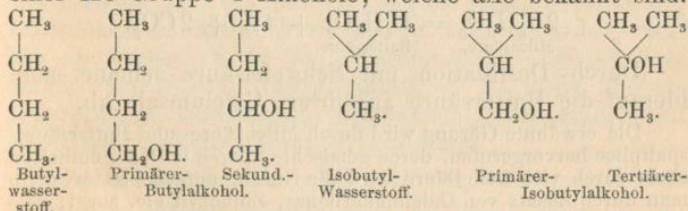
**Disulfonäthylmethylmethan**, \*Sulfonalum,  $(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{SO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , durch Oxydation des entsprechenden Merkaptols, welches aus Aceton und Merkaptan erhalten wird (S. 358 b.), entstehend, bildet farblose Kristalle schwer löslich in Wasser und Alkohol.

**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.

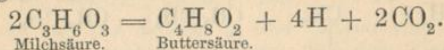
**Normaler** oder **primärer Butylalkohol**,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ , entsteht nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Alkohole (S. 329), ferner aus Glycerin durch Spaltpilzgärung, sowie bei der Weinhefegärung, als farblose, angenehm riechende, bei  $117^\circ$  siedende Flüssigkeit.

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



**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 schließlich 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 Verhältnis 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  $170^\circ$  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  $154^\circ$  siedend, erst in 5 Tln. Wasser löslich; Calciumisobutyrat,  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , ist in heißem Wasser löslicher als in kaltem.

## 9. Pentylverbindungen.

**Pentane**,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , 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  $132^\circ$  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  $127^\circ$ , 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**, Äthal,  $C_{18}H_{38}O$ , bildet als Cetylpalmitat den Hauptbestandteil des Walrats, findet sich in der Bürzeldrüse der Gänse und Enten, ist weiß, kristallinisch, bei  $50^\circ$  schmelzend.

Walrat, Cetin, Spermaceti, \*Cetaceum, kristallisiert aus dem in Höhlungen des gewaltigen Schädels des Potwalfisches vorhandenen flüssigen Fette beim Erkalten aus und bildet eine grofsblättrige, kristallinische, bei  $50^\circ$  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  $70^\circ$  schmelzend.

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

#### 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  $-2^\circ$ , 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.

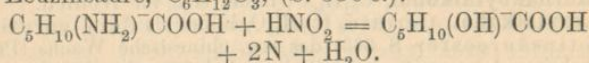
**Kapronsäure**,  $C_6H_{12}O_2$ , normale Hexylsäure, findet sich als Ester im Fruchtfleische von *Gingko biloba*, in den Samen von *Heracleum spondylium*, in den Blüten von *Satyrrium hircinum*, im Schweifse, Käse, im Fuselöl aus Rübenzuckermelasse, in den Fäces; als Glycerinester in der Butter, im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

**Amidokapronsäure**, Leuzin,  $C_6H_{10}(NH_2)^-COOH$ , der Struktur nach  $\alpha$ -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

*C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>COOH*



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, schweißartig riechende, bei  $16^\circ$  schmelzende Masse.

**Kaprinsäure**,  $C_{10}H_{20}O_2$ , ist eine bei  $30^\circ$  schmelzende, schweißartig 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 Önanthäter, (*oïvov*, 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  $44^\circ$  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  $53^\circ$  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  $62^\circ$  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  $69^\circ$  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  $75^\circ$ .

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

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

**Cerotinsäure**,  $C_{27}H_{54}O_2$ , schmilzt bei  $78^\circ$ ; 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  $88^\circ$ .

**Theobromsäure**,  $C_{34}H_{70}O_2$ , schmilzt bei  $72^\circ$ , 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.

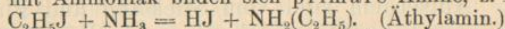
*Darstellung.* a. Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Nitrile (Cyanalkyle):  $\text{CH}_3\text{CN} + 4\text{H} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

Acetonitril.

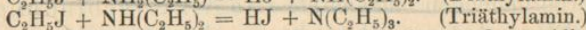
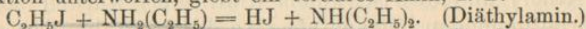
Äthylamin.

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

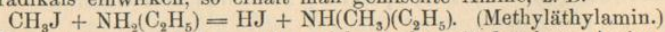
c. Durch Erhitzen der Chloride, Bromide, Jodide der Alkoholradikale mit Ammoniak bilden sich primäre Amine, z. B.



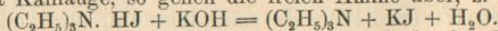
Wird das so erhaltene primäre Amin wieder mit Alkyljodid erhitzt, so erhält man ein sekundäres Amin, und dieses derselben Reaktion unterworfen, giebt ein tertiäres Amin, z. B.



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  $-6^{\circ}$  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  $12^{\circ}$ ; die Lösung zeigt alle Eigenschaften des Ammoniaks, fällt Metallsalze, löst im Überschusse Kupfer- und Silbersalze, hingegen nicht Kobalt-, Nickel- und Cadmiumsalze.

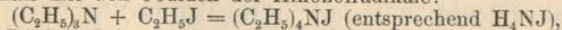
**Trimethylamin**,  $N(CH_3)_3$ , isomer dem Propylamin,  $NH_2C_3H_7$ , findet sich in den Blüten des Weifsdorns, Birnbaums, Vogelbeerbaums, stinkenden Gänsefußes, im Mutterkorn, Knochenöl, Steinkohlenteeröl, sowie in der Heringslake, deren Geruch vom Trimethylamin herrührt; ferner bildet es sich bei 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  $3^{\circ}$  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 Trimethylphosphinoxid 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  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{X}_2$ . ( $\text{X}_2 = \text{O}, \text{S}$  oder  $\text{Cl}_2$ ) 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.

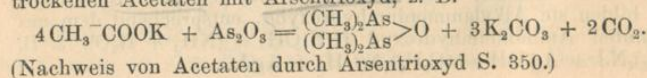
**Trimethylarsin**,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ , ist eine farblose, bei  $220^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche man aus Zinkmethyl mit Arsenchlorid erhält:  $2\text{AsCl}_3 + 3\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = 3\text{ZnCl}_2 + 2\text{As}(\text{CH}_3)_3$ .

Es verbindet sich mit Sauerstoff zu Trimethylarsinoxid,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{O}$ , mit den Halogenen zu  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$  etc. Mit Methyljodid verbindet es sich direkt zu Tetramethylarsoniumjodid,  $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ , 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  $\text{As}_2\text{H}_4$  ab. (S. 139).

**Diarsendimethyl**, **Kakodyl**,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}^-\text{As}^+(\text{CH}_3)_2$ , ist eine farblose, höchst übelriechende, bei  $170^\circ$  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  $150^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche äußerst widerlich riecht. Beide Verbindungen entstehen bei der Destillation von trockenen Acetaten mit Arsentrioxyd, z. B.





**Kakodylsäure**,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ , leitet sich von Arsensäure,  $\text{AsO}(\text{OH})_2$ , durch Eintritt von  $2\text{CH}_3$  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  $153^\circ$  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  $185^\circ$  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	$\text{C}_9\text{H}_{20}$ .	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.

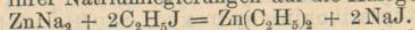
(Metallorganische Verbindungen.)

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.

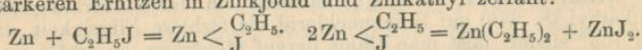
*Darstellung.* a. Durch direkte Einwirkung der betreffenden Metalle oder ihrer Natriumlegierungen auf die Halogenalkyle, z. B.



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,  $\text{NC}^-\text{CN}$ .

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.

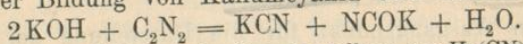
Die Theorie läßt zwei einwertige Cyanradikale existenzfähig erscheinen, nämlich je nachdem der Stickstoff in dieser Gruppe als dreiwertiges Element die sog. Nitrilgruppe  $\text{N}^-\text{C}$ , oder als fünfwertiges Element die sog. Isonitrilgruppe  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  bildet, so daß die von 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.  $\text{N}^-\text{C}$  oder  $\text{C}^-\text{N}$ . Vom Cyan und dessen Verbindungen mit  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{NH}_2$ , 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,  $\text{C}_2\text{N}_2$ . *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  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme wieder in Ammoniumoxalat.

*Eigenschaften.* Farbloses, stechend riechendes, giftiges Gas, das bei  $-25^\circ$  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**,  $\text{C}_3\text{N}_3$ , bei der Cyandarstellung aus  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in geringer Menge entstehend, ist ein amorphes, braunes Pulver, das erhitzt Cyan liefert.

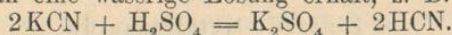
**Cyanwasserstoffsäure**, Blausäure, NCH, Acidum hydrocyanicum. *Vorkommen und Bildung.* Frei in *Pangium edule*, einigen Aroideen und *Hydrocarpus*-arten auf Java; sie entsteht beim Stehen solcher Pflanzenteile, welche das Glukosid Amygdalin enthalten (Kirschkern, bittere Mandeln, Kirschchlorbeerblätter 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.

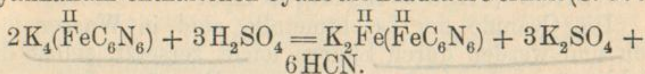
Gewöhnlich stellt man sie durch Destillation



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  $27^\circ$  siedet und bei  $-15^\circ$  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:  $\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CHKO}_2 + \text{NH}_3$ .

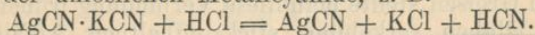
**Silbercyanid**,  $\text{AgCN}$  (oder  $\text{AgNC}$ , S. 380 b.), wird aus Silber-  
salzen durch Cyankalium als weißer, käsiger Niederschlag gefällt,  
dem Chlorsilber ähnlich, sich aber nicht am Lichte schwärzend.

**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).

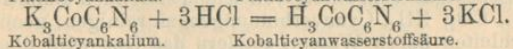
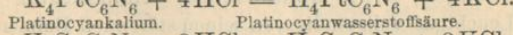
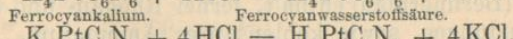
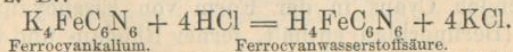
**Quecksilberzinkcyanid**,  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Zn}(\text{CN})_2$ , Hydrargyro-  
Zincum cyanatum, ist ein weißes, krystallinisches Pulver.

#### 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.:



**Ferrocyanwasserstoffsäure**,  $\text{H}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$ . (In sechs kondensierten Blausäuremolekülen sind zwei Wasserstoff-

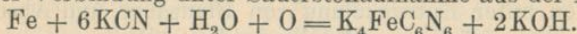


atome durch ein zweiwertiges Eisenatom vertreten.) Setzt man zu einer kalten, konz., wässrigen Lösung von Ferrocyanium eine anorganische Säure, so scheidet sie sich als weißes, kristallinisches Pulver aus.

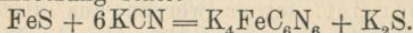
Von ihren Salzen, den Ferrocyaniden, ist nächst dem Kaliumsalz das Ferri- und das Cuprisalz wichtig, da in dieser Form die Ferri- und Cupriverbindungen nachgewiesen werden.

**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-

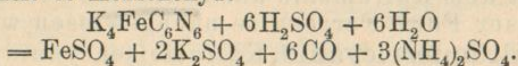
Quecksilber auf  
 Ferrosalz:  $FeS_2 + 3K_2Fe(CN)_6$   
 =  $Fe_4(Fe(CN)_6)_3 + 12KCN$



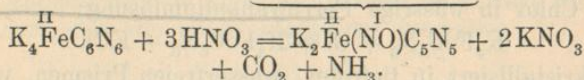
salzen befreite Gasreinigungsmasse wird durch Erhitzen mit  $\text{Ca(OH)}_2$  in Ferrocyanalcium und dieses dann durch Kaliumchlorid in Ferrocyankalium übergeführt.

*Eigenschaften.* Es bildet mit 3 Mol. Wasser große gelbe in Wasser lösliche Prismen. Beim Glühen zerfällt es in Stickstoff, Kaliumcyanid und Kohleneisen (S. 374).

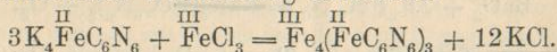
Erhitzt man es mit verd. Schwefelsäure, so entsteht Blausäure (siehe diese); mit heißer konz. Schwefelsäure entwickelt es Kohlenoxyd:



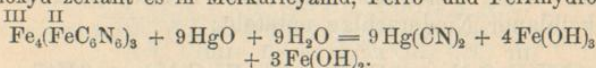
Salpetersäure führt es in Nitroprussidkalium (S. 378) über



**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 Ferrocyankalium sich als dunkelblauer Niederschlag abscheidet:



Durch Alkalihydroxyde wird es in Ferrocyankalium 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 Ferrocyankaliumlösung, 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 Ferrocyankalium (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 Ferrocyankalium versetzt.

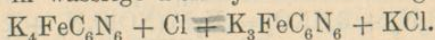
**Cupri-ferrocyanid**,  $\overset{\text{II}}{\text{Cu}}_2(\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\overset{\text{II}}{\text{C}_6}\overset{\text{II}}{\text{N}_6})$ , wird beim Vermischen einer Cuprisalzlösung mit Ferrocyankaliumlösung als rotbrauner, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag erhalten.



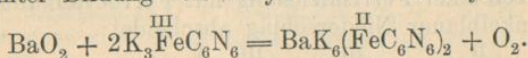
**Ferricyanwasserstoffsäure**,  $\text{H}_3\text{FeC}_6\text{N}_6$ . (In sechs kondensierten Blausäuremolekülen sind drei Wasserstoffatome durch ein dreiwertiges Eisenatom vertreten). Dieselbe scheidet sich beim Versetzen einer kalten, konz. Ferricyankaliumlösung mit einer anorganischen Säure in bräunlichen, zerfließlichen Kristallen ab.

Von ihren Salzen, den Ferricyaniden, ist nächst dem Kaliumsalz das Ferrosalz wichtig, da in dieser Form Ferrosalze nachgewiesen werden.

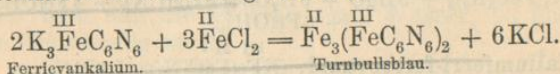
**Kaliumferricyanid**, Kaliumeisencyanid, rotes Blutlaugensalz,  $\text{K}_3\text{FeC}_6\text{N}_6$ , entsteht durch Einleiten von Chlor in wässrige Ferricyankaliumlösung:



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,  $\text{Fe}_3(\text{FeC}_6\text{N}_6)_2$ , dient zur Erkennung der Ferrosalze, da es beim Versetzen einer Ferrosalzlösung mit Ferricyankalium als dunkelblauer Niederschlag entsteht:

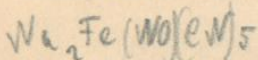


Nach neueren Untersuchungen ist Turnbullsblau ein Ferriferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure, welche durch die reduz. Wirkung des Ferrosalzes sich bildet. Dementsprechend wird es durch Kalilauge in Ferricyankalium, Ferri- und Ferrohydroxyd zerlegt.

#### c. Nitroprussidverbindungen.

Dieselben entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferricyanverbindungen (Prozess S. 377) und leiten sich von der

**Nitroprussidwasserstoffsäure**,  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{NO})\text{C}_5\text{N}_5$ , 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.

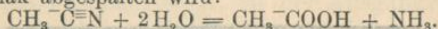
Wie durch Metalle kann der Wasserstoff der Blausäure auch durch Alkoholradikale vertreten werden. Wir sahen S. 371, daß sich vom Cyan zwei Reihen isomerer Verbindungen ableiten können, jedoch für die Blausäure und Metallcyanide nicht bekannt sind; bei den Cyaniden der Alkoholradikale hingegen sind beide 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.

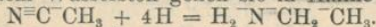
### a. Nitrile.

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  $100^\circ$ , 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:

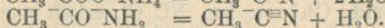
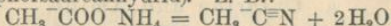


Mit naszierendem Wasserstoff gehen sie in Amine über:



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,  $\text{NC}^-\text{CH}_3$ , 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,  $\text{NC}^-\text{CH}_2(\text{NO}_2)$ ,

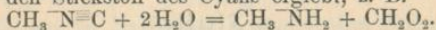


explodiert weniger heftig, dient zum Füllen der Zündhütchen und Sprengkapseln. Man erhält beide Verbindungen als Niederschläge, wenn die Lösung des betreffenden Metalles in Salpetersäure allmählich mit überschüssigem Alkohol versetzt wird.

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.

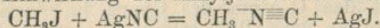
Beim Erhitzen mit Wasser auf  $180^\circ$ , ferner durch verd. Säuren schon in der Kälte, werden sie unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Amine gespalten, woraus sich die Bindung der Alkoholradikale an den Stickstoff des Cyans ergibt, z. B.



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.



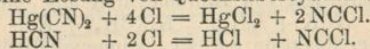
(Nach dieser Reaktion enthält Silbercyanid die Isocyangruppe.)

### 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**, Chlore cyan,  $NC \cdot Cl$ , erhält man durch Leiten von Chlor in eine Lösung von Quecksilbercyanid oder in wässrige Blausäure:



Es bildet eine ölige, farblose, bei  $15^\circ$  siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe stechend riechen und zu Thränen reizen.

**Cyanurchlorid**, festes Chlore cyan,  $N_3C_3Cl_3$ , bildet sich beim Aufbewahren von flüssigem Chlore cyan sowie durch Einleiten von Chlor in wasserfreie Blausäure bei direktem Sonnenlichte. Glänzende, bei  $145^\circ$  schmelzende, giftige Kristalle.

**Cyanamid**,  $NC \cdot NH_2$ , erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Cyanchlorid in farblosen, bei  $40^\circ$  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  $205^\circ$  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  $150^\circ$  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.

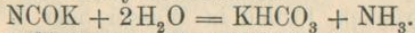
**Cyansäure**, Karbimid, vielleicht  $\text{NCOH}$ , wird durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure erhalten und bildet eine sehr flüchtige, stechend riechende Flüssigkeit, welche nur unter  $0^\circ$  beständig ist, und sich, sobald sie aus der Kältemischung, in welcher die Dämpfe verdichtet wurden, herausgenommen wird, in

**Cyanmelid**, eine weiße, porzellanartige, ebenfalls polymere Modifikation, verwandelt.

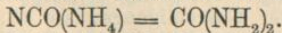
Aus ihren Salzen läßt sich Cyansäure nicht durch stärkere Säuren abscheiden, indem sie im Augenblicke des Freiwerdens entweder durch Aufnahme von Wasser in Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt oder in ihre polymere Modifikation übergeht.

**Kaliumcyanat**,  $\text{NCOK}$ , 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:  $\text{N}_3\text{C}_3\text{Cl}_3 + 3\text{HOH} =$

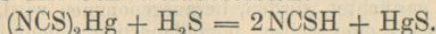


$N_3C_3O_3H_3 + 3HCl$ . Fügt man zu einer Lösung von cyansaurem Kalium Essigsäure, so scheidet sich allmählich primäres cyanursaures Kalium,  $N_3C_3O_3H_2K$ , ab, aus welchem Mineralsäuren Cyanursäuren abscheiden. Cyansäure bildet mit 2 Mol. Wasser große, farblose Kristalle, beim Erhitzen in Cyansäure 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  $N\equiv C^{\ominus}SH$ , 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  $170^\circ$  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  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ .

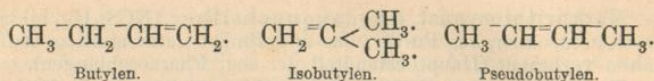
	Siedepunkt.			Siedepunkt.	
Äthylen $\text{C}_2\text{H}_4$	Gas.		Oktylen $\text{C}_8\text{H}_{16}$	125°	
Propylen $\text{C}_3\text{H}_6$	Gas.		Diamylen $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	160°	
Butylen $\text{C}_4\text{H}_8$	+ 3°		Ceten $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	275°	
Pentylen $\text{C}_5\text{H}_{10}$	39°		Ceroten $\text{C}_{27}\text{H}_{54}$	fest.	
Hexylen $\text{C}_6\text{H}_{12}$	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  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  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  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (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,  $\text{CH}_2$ , ist nicht existenzfähig, da Kohlenstoff gegen Wasserstoff stets vierwertig auftritt; hingegen hat man durch Substitution aus Sumpfgas einige seiner Verbindungen, wie z. B. Methylenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , erhalten. Bei allen Reaktionen, wo sich Alkylene bilden können, entsteht nicht freies Methylen, sondern seine Polymeren, wie Äthylen,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Propylen,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 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,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , hingegen schon drei, nämlich:





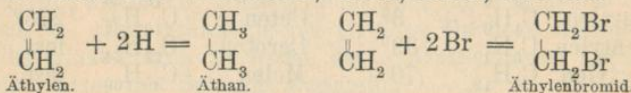
Butylen.

Isobutylen.

Pseudobutylen.

Von der Formel  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  sind schon fünf Isomere möglich; die Zahl der Isomeren ist also noch größer 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.

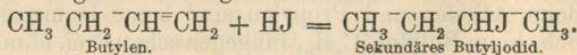


Bei diesen Additionsprodukten sind bereits zwei Isomere der Formel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$  möglich, nämlich  $\text{XH}_2\text{C-CH}_2\text{X}$  und  $\text{H}_3\text{C-CHX}_2$ . Erstere enthalten die Gruppe  $\text{H}_2\text{C-CH}_2$  und heißen Äthylenverbindungen, letztere enthalten die 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.

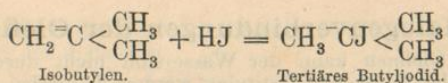
Die Olefine vereinigen sich direkt mit HCl, HBr und HJ; hierbei zeigt sich die Gesetzmäßigkeit, daß das Halogenatom sich fast stets an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom anlagert und so sekundäre oder tertiäre Verbindungen einwertiger Alkoholradikale entstehen:



Butylen.

Sekundäres Butyljodid.





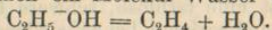
Mit wässriger unterchloriger Säure bilden sie sog. Chlorhydrine:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{ClOH} = \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{OH}$ .

Äthylen. Äthylchlorhydrin.

Die Olefine sind durch  $\text{KMnO}_4$  oder  $\text{CrO}_3$ , nicht durch kalte  $\text{HNO}_3$ , 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).

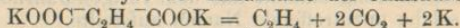
*Vorkommen und Bildung.* Bei der trockenen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen entstehen Olefine, daher sie z. B. in geringen Mengen im Leuchtgas und in den Teerölen aus Holz, Braun- und Steinkohlen enthalten sind. Die den Olefinen isomeren Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  des kaukasischen 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.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ .

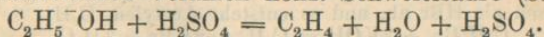
c. Durch Elektrolyse der Alkalisalze der Oxalsäurereihe, z. B.



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,  $\text{C}_2\text{H}_4$  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  $-103^\circ$  flüssig werdend.

**Trimethyläthylen**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$ , Pental, Äthylenum, ist eine bei  $37^\circ$  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.

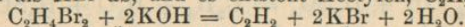
**Methylenchlorid**,  $CH_2Cl_2$ , (S. 334), eine dem Chloroform ähnliche, bei  $41^\circ$  siedende Flüssigkeit, dient als Narkotikum.

**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  $200^\circ$  erhalten, ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, chloroformähnlich riechend und wirkend, bei  $85^\circ$  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  $130^\circ$  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.

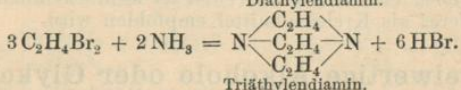
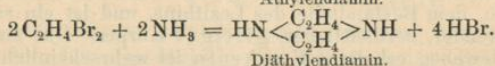
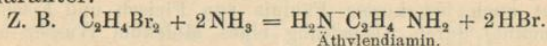
**Äthylidenchlorid**,  $C_2H_4Cl_2$  oder  $CH_3-CHCl_2$  entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Äthan, oder durch Destillation von Aldehyd mit Phosphorpentachlorid (Prozess oben) als farblose, angenehm riechende, bei  $60^\circ$  siedende Flüssigkeit.



**Äthylentetraiodid**, 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.

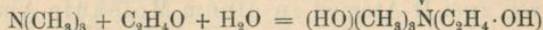
**Pentamethylendiamin**, Kadaverin,  $H_2N \overset{\text{C}_5H_{10}}{\underset{|}{C_5H_{10}}} NH_2$  oder  $C_5H_{14}N_2$ , wurde aus Leichen abgeschieden, ist giftig.

**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, Baumwollsamens, 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.

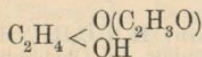
**Muskarin**, Oxycholin,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , das Gift des Fliegenschwammes, entsteht auch bei der Oxydation von Cholin mit Salpetersäure und bildet farblose, zerfliessliche Kristalle.

**Neurin**, Trimethylvinylammoniumhydroxyd,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}$  oder  $(\text{HO})(\text{CH}_3)_3\overset{\text{V}}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_3)$  (einwert. Radikal Vinyl  $\text{CH}_2=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{H}$ ), 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 krebserkrankten Geweben erhaltene Kankroin ist wahrscheinlich Neurin, weshalb letzteres als Krebsheilmittel empfohlen wird.

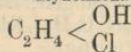
#### 4. Zweiwertige Alkohole oder Glykole.

Allgemeine Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ .

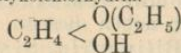
Lagern sich an den zweiwertigen Kohlenwasserstoffen nach Aufhebung der Doppelbindung der C-Atome zwei HO-Gruppen an, so erhält man eine Reihe zweiwertiger Alkohole, welche nach ihrem süßen Geschmack auch Glykole heissen, z. B. Äthylenglykol,  $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ . 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.



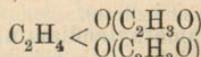
Glykolmonacetat.



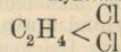
Glykolchlorhydrin.



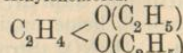
Glykoläthyläther.



Glykoldiacetat.

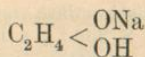


Äthylenchlorid.

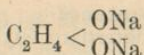


Glykoldiäthyläther.



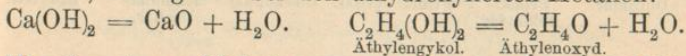


Mononatriumglykolat.



Dinatriumglykolat.

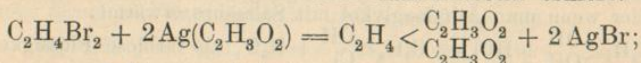
Die Anhydride der Glykole oder Alkylenoxyde entsprechen den Anhydriden (Äthern) der einwertigen Alkohole. Da die Glykolemoleküle zwei Hydroxylgruppen besitzen, so kann schon aus einem Moleküle Wasser abgespalten werden, analog wie bei den dihydroxylierten Metallen:



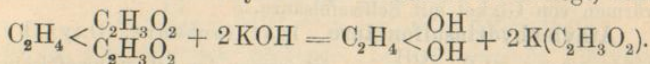
Man kennt nur Glykole von zwei C-Atomen an (S. 317).

*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.:



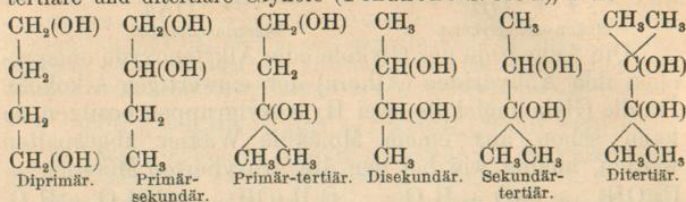
b. Durch Oxydation der Olefine bei Gegenwart von Wasser, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

*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 sieden 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

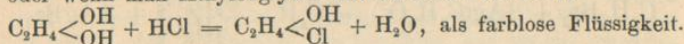


noch primär-sekundäre, primär-tertiäre, diskundäre, sekundär-tertiäre und ditertiäre Glykole (Pinakone S. 359 f.), z. B.



### 5. Ester und Äther zweiwertiger Alkohole.

**Äthylchlorhydrat**, Äthylchlorhydrin,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{OH})\text{Cl}$ , bildet sich durch direkte Vereinigung von  $\text{HClO}$  mit Äthylen, oder wenn man Äthylglykol mit Salzsäure erwärmt:

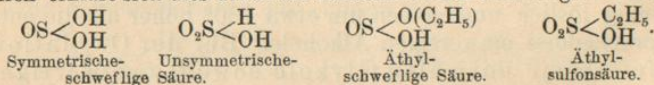


**Glykolschwefelsäure**,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{OH})_2\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$  entsteht beim Erwärmen von Glykol mit Schwefelsäure.

**Äthylhydrinsulfonsäure**, Isäthionsäure, Oxyäthylsulfonsäure,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{OH})\text{SO}_2\cdot\text{OH}$  ist isomer der Äthylschwefelsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ , bildet zerfließliche Kristalle, wird durch Erhitzen von Äthylchlorhydrat mit Kaliumsulfid erhalten.

**Taurin**, Amidoäthylsulfonsäure,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$  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  $\text{SO}_3\text{H}$  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.

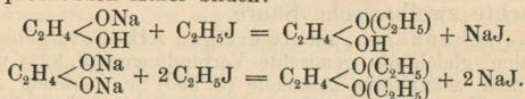
Sulfinsäuren, die einwertige Gruppe  $\text{SO}_2\text{H}$  enthaltend, sind ebenfalls bekannt, z. B. Äthylsulfinsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$ .

**Äthyläthyläther**, Glykoläthyläther,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{OH})\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$ , bildet eine farblose, bei  $127^\circ$  siedende Flüssigkeit.

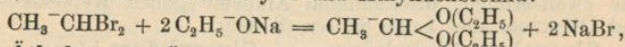


**Äthylendiäthyläther**, Glykoldiäthyläther,  $C_2H_4 \begin{matrix} O(C_2H_5) \\ \diagdown \\ O(C_2H_5) \end{matrix}$ , bildet eine farblose, bei  $127^\circ$  siedende Flüssigkeit.

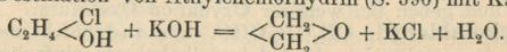
Natriummetall löst sich in der Kälte in Glykol zu Natriumglykol,  $C_2H_4 \begin{matrix} ONa \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$ , beim Erhitzen zu Dinatriumglykol,  $C_2H_4 \begin{matrix} ONa \\ \diagdown \\ ONa \end{matrix}$ , beides farblose, krystallinische Körper, welche mit den Alkylhaloiden die entsprechenden Äther bilden:



**Äthylidendiäthyläther**, Acetal,  $CH_3-CH \begin{matrix} O(C_2H_5) \\ \diagdown \\ O(C_2H_5) \end{matrix}$ , S. 336 h.) isomer dem Äthylendiäthyläther, findet sich im Vorlauf der Branntweindestillation, ist eine farblose, bei  $104^\circ$  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:

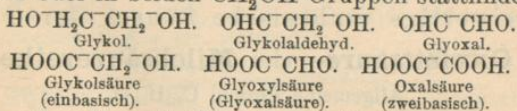


Es ist eine ätherisch riechende, bei  $14^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser mischt und sich damit allmählich wieder zu Äthylenglykol verbindet. Obgleich von neutraler Reaktion, besitzt es doch stark basischen Charakter, fällt aus Metallsalzlösungen die Metallhydroxyde und vereinigt 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 Zuckerkörper (siehe diese) und reduziert daher FEHLINGSche 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  $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n}\text{O}_3$ .

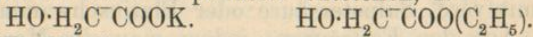
Kohlensäure	$\text{CH}_2\text{O}_3$ .	Oxybuttersäuren	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ .
Glykolsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ .	Oxyvaleriansäuren	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ .
Milchsäuren	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ .	Oxykapronsäuren	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ etc.

Das niederste Glied, die Kohlensäure oder Oxy-

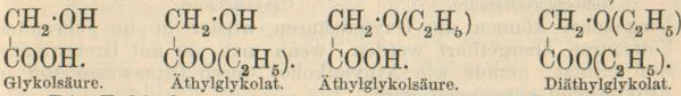


ameisensäure  $\text{HO}^-\text{CO}^-\text{OH}$ , zeigt wegen ihrer symmetrischen Struktur keine Verschiedenheit zwischen den beiden OH-Gruppen; sie ist daher zweibasisch und bildet den Übergang zu den wahren zweibasischen Dikarbonsäuren, weshalb ihre noch zu betrachtenden, organischen Verbindungen erst 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.

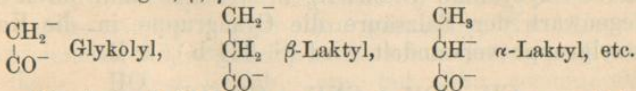


Die  $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ -Gruppe verhält sich wie in den Alkoholen, ihr Wasserstoff kann durch Alkalimetalle und durch Alkohol- oder Säureradikale ersetzt werden, z. B.



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  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - 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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  etc. stattfindet.

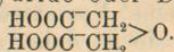


Die Anhydridbildung kann folgendermaßen stattfinden:

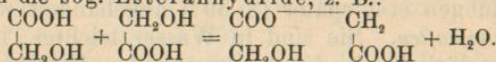
a. Durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Austritt aus den Karboxylgruppen zweier Säuremoleküle entstehen die wahren Anhydride, z. B.  $\text{O} < \begin{matrix} \text{OC}^-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{OC}^-\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ .



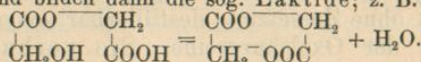
b. Durch  $H_2O$ -Austritt aus den Alkoholhydroxylen entstehen die sog. Alkoholanhydride oder Diglykolsäuren, z. B.:



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.:

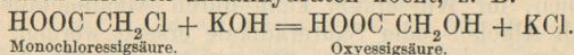


e. Durch Anhydridbildung innerhalb eines Moleküls entstehen sog. Laktone, z. B.:  $\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CO} \end{array} \rangle$ , Butyrolakton.

(Laktam- und Laktimbildung siehe aromat. Orthoverb.).

*Darstellung.* a. Durch gemäßigte Oxydation der Glykole mit verd. Salpetersäure oder Platinschwamm.

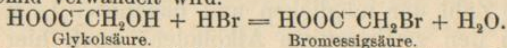
b. Aus den Fettsäuren, indem man die Monochlorfettsäuren mit den Alkalihydraten kocht, z. B.



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.

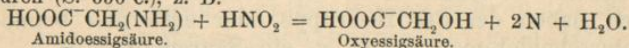


Glykolsäure.

Bromessigsäure.

Erhitzt man hingegen mit Jodwasserstoff, so erhält man Fettsäuren (S. 331 e.):  $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{HJ} = \text{HOOC}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}.$

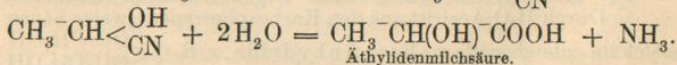
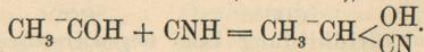
c. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidosäuren (S. 356 c.), z. B.



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.



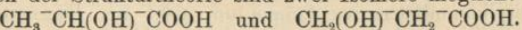
Ebenso entstehen aus den Chlorhydrinen die, eine Äthylen-  
gruppe enthaltenden, Säuren (siehe Äthylenmilchsäure).

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**,  $\alpha$ -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.

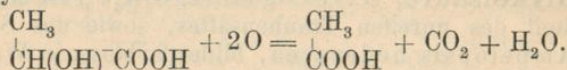
b. Durch Oxydation des sekundären Propylenglykols,  
 $CH_3-CH(OH)-CH_2OH$ , sowie durch Einwirkung von Salz-  
säure auf Aldehyd und Blausäure (Prozess S. 394 d.).

*Eigenschaften.* Farb- und geruchlose Kristalle, bei  
 $18^\circ$  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.

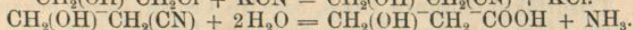
2. Linksdrehende Milchsäure wird durch Einwirkung eines bestimmten Spaltpilzes auf Zuckerlösungen, analog wie die inaktive Modifikation, erhalten.

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.

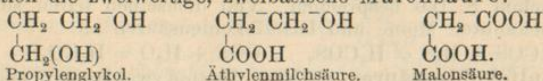
Die beiden optisch aktiven Modifikationen stimmen mit der Gärungsmilchsäure in allen ihren Eigenschaften überein, hingegen kristallisieren ihre Zinksalze mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , und ihre Calciumsalze lösen sich in Alkohol.

**Äthylmilchsäure**,  $\beta$ -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.  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert.

**$\alpha$ -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  $\beta$ -Oxybuttersäure bei den Ketonsäuren S. 352 b. kennen. Diese kommt in einer linksdrehenden Form bei manchen Krankheiten im Harn und Blut vor.

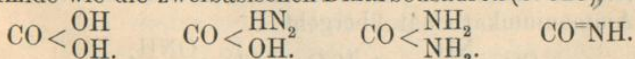
**Leuzinsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ , entsteht durch Einwirkung von salptryger Säure auf Amidokapronsäure (Prozess S. 364).

**Lanopalminsäure**,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_3$ , findet sich an Cholesterin gebunden im Wollfett.

## b. Kohlensäure und deren Derivate.

**Kohlensäure**, Oxyameisensäure,  $\text{CH}_2\text{O}_3$  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.

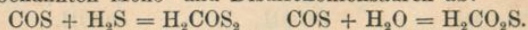


Kohlensäure. Karbaminsäure (S. 389). Karbanid (S. 399). Karbimid (S. 323).

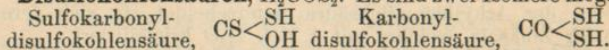


**Trisulfokohlensäure**,  $\text{CH}_2\text{S}_3$  oder  $\text{HS}^-\text{CS}^-\text{SH}$ , ist frei bekannt (S. 160). Ihre primären Ester sind nicht bekannt, ihre sekundären Ester entstehen bei der Behandlung des Kaliumsalzes mit Alkyljodiden:  $\text{K}_2\text{CS}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_3 + 2\text{KJ}$ .

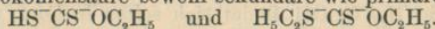
**Kohlenoxysulfid**,  $\text{COS}$ , steht zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  und wurde schon S. 160 besprochen. Von denselben leiten sich die frei unbekanntenen Mono- und Disulfokohlensäuren ab:



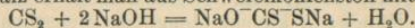
**Disulfokohlensäuren**,  $\text{H}_2\text{COS}_2$ . Es sind zwei Isomere möglich:



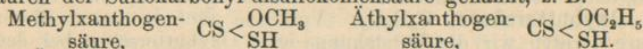
Beide Säuren sind frei nicht bekannt, hingegen von der Karbonyl-disulfokohlensäure sekundäre Ester, von der Sulfokarbonyl-disulfokohlensäure sowohl sekundäre wie primäre Ester, z. B.



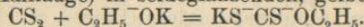
Ihr Natriumsalz erhält man aus Schwefelkohlenstoff mit Natronlauge:



**Xanthogensäuren** werden die primären Ester oder Äthersäuren der Sulfokarbonyl-disulfokohlensäure genannt, z. B.

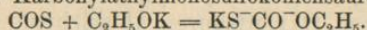


**Äthylxanthogensaures Kalium**,  $\text{KS}^-\text{CS}^-\text{OC}_2\text{H}_5$ , scheidet sich beim Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit Kaliumäthylat (alkoholischer Kalilauge) in seideglänzenden, gelben Nadeln ab:

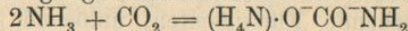


Versetzt man dieses Salz mit verd. Schwefelsäure, so scheidet sich Äthylxanthogensäure als ölige Flüssigkeit ab.

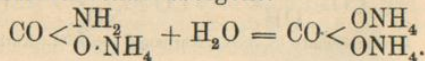
**Monosulfokohlensäuren**,  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$ . Wie bei der Disulfokohlensäure sind auch hier zwei Isomere möglich:  $\text{HO}^-\text{CS}^-\text{OH}$  und  $\text{HO}^-\text{CO}^-\text{SH}$ . Die freien Säuren, die primären Salze und Ester sind nicht bekannt, sondern nur die sekundären Salze und Ester. Leitet man  $\text{COS}$  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,  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ,

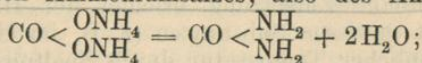
**Neurodin**, Oxyphenylacetylurethan,  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ,

**Thermodin**, Äthoxyphenylacetylurethan,  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

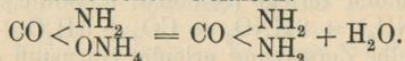
**Karbamid**, Harnstoff,  $\text{CN}_2\text{H}_4\text{O}$  oder  $\text{H}_2\text{N}^-\text{CO}^-\text{NH}_2$ .

*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.

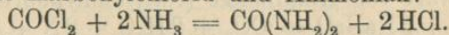
*Darstellung.* a. Wie alle Amide beim Erhitzen des entsprechenden Ammoniumsalzes, also des Ammoniumkarbonats:



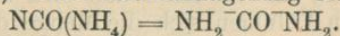
ferner beim Erhitzen des karbaminsauren Ammoniak auf 130° in verschlossenen Gefäfsen:



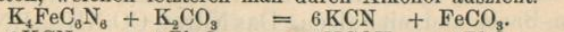
b. Aus Karbonylchlorid und Ammoniak:



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

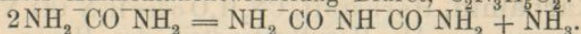


man mit Baryumkarbonat, wodurch sich Baryumnitrat und freier Harnstoff bildet, und zieht aus dem eingedampften Rückstande den Harnstoff mit Alkohol aus.

e. Ferner entsteht Harnstoff als Spaltungsprodukt des Guanins, Xanthins, Kreatins und der Harnsäure.

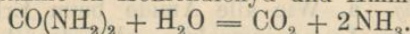
*Eigenschaften.* Harnstoff bildet lange, neutrale, nadel-förmige, gestreifte Kristalle, salpeterähnlich schmeckend, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

a. Bei 132° schmilzt er, bei höherer Temperatur gibt er unter Ammoniakentwicklung Biuret,  $C_2N_3H_5O_2$ :



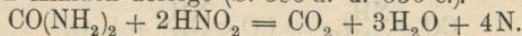
Löst man die Schmelze in Wasser und setzt Natronlauge und einige Tropfen verdünnter Cuprisulfatlösung hinzu, so erhält man eine violette Färbung (Biuretreaktion).

b. Beim Erhitzen mit Wasser über 100°, ferner beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zersetzt er sich unter Wasseraufnahme in Kohlendioxyd und Ammoniak:

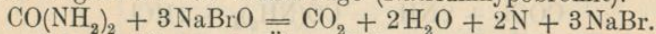


c. Dieselbe Zersetzung erleidet der Harnstoff bei Gegenwart gewisser Substanzen (z. B. im Harn schnell bei gewöhnlicher Temperatur durch Spaltpilze).

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.

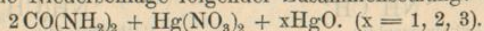
g. Harnstoff verbindet sich durch direkte Addition mit Säuren, Basen und mit Salzen. Das Nitrat,  $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ , ist leicht löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Salpetersäure; das Oxalat  $(CO \cdot N_2H_4)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 2H_2O$ , ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich. (Qualitativer 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.

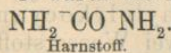
**Hydrargyrum bichloratum carbamidatum solutum**, Quecksilberchloridharnstofflösung, ist eine wässrige Lösung von 1 Tl. Harnstoff und 5 Tln. Merkurichlorid in Wasser.

**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  $170^\circ$  in das isomere Sulfokarbamid über.

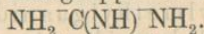
$\text{OCN}(\text{NH}_2) = \text{NH}_2^-\text{CO}^-\text{NH}_2$ .  $\text{SCN}(\text{NH}_2) = \text{NH}_2^-\text{CS}^-\text{NH}_2$ . Farblose Nadeln oder Prismen, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind; es verbindet sich wie Harnstoff direkt mit Säuren und bildet gleichfalls zusammengesetzte 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**,  $\text{CH}_5\text{N}_3$  oder  $\text{NH}_2^-\text{C}(\text{NH})^-\text{NH}_2$ , Imidoharnstoff, leitet sich vom Harnstoff ab, indem man dessen  $\text{=O}$  durch die zweiwertige Imidgruppe  $\text{=NH}$  ersetzt.

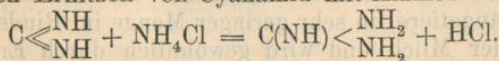


Harnstoff.



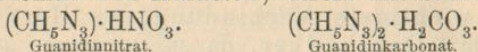
Imidoharnstoff.

Guanidin entsteht bei der Oxydation des Guanins (S. 405), daher seine Benennung; synthetisch erhält man es durch Erhitzen von Cyanamid mit Ammoniumchlorid:

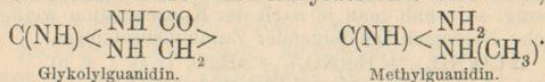




Es bildet farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Kristalle, ist eine starke, einsäurige Base und verbindet sich, wie Ammoniak und Harnstoff, direkt mit Säuren, z. B.



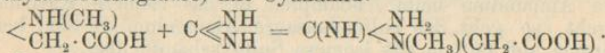
Ähnlich wie beim Harnstoff (S. 403) können auch beim Guanidin Säure- und Alkylderivate eintreten, z. B.



**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.

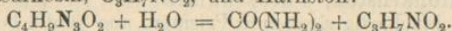
**Kreatin**,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$  oder  $\text{C}(\text{NH}) < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}) \end{array} >$ , Methylguanidinessigsäure, Methylglykocyamin, findet sich hauptsächlich im Muskelsafte der Wirbeltiere, in geringer 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.  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 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, ( $\bar{C}H(OH)CO^-$  Glyoxyl), entsteht durch Oxydation von Hydantoin und Allantoin (S. 404); ferner aus Uroxansäure (S. 407).  $CO < \begin{matrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CH(OH) \end{matrix}$ .

**Glykolylharnstoff**, Hydantoin ( $\bar{C}O \cdot CH_2^-$ , Glykolyl), entsteht durch HJ aus Allantoin oder Alloxansäure.  $CO < \begin{matrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CH_2 \end{matrix} >$ .

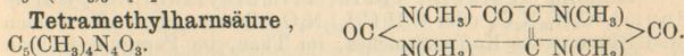
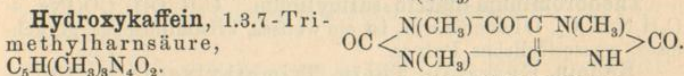
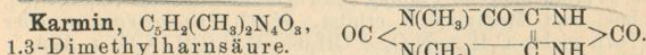
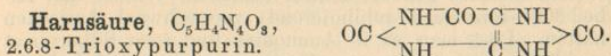
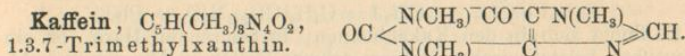
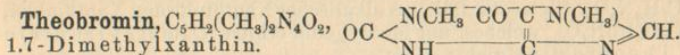
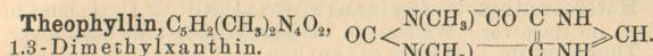
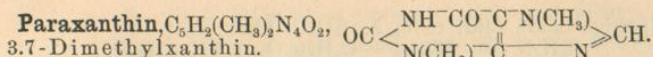
**Hydantoinensäure**, Glykolarsäure, entsteht aus Hydantoin beim Kochen mit  $Ba(OH)_2$ .  $CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$ .

**Parabansäure**, Oxalylharnstoff, ( $\bar{C}O \cdot CO^-$ , Oxalyl), entsteht durch energische Oxydation von Harnsäure und Alloxan.  $CO < \begin{matrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{matrix} >$ .





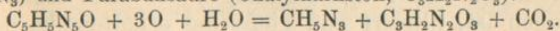




**Hypoxanthin**, Sarkin,  $C_5H_4N_4O$  (Struktur S. 404) und **Xanthin**,  $C_5H_4N_4O_2$  (Struktur S. 404) finden sich fast stets zusammen in vielen tierischen Geweben und Flüssigkeiten, so in den Muskeln, der Milz, Leber, Niere, dem Gehirn, Harn, Pankreas, ferner in den Malz- und Lupinenkeimen, dem 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,  $C_5H_2N_2O_3$ ):









Kalium in verd. Salzsäure, worauf sich die Harnsäure niederschlägt; oder man löst Guano in konz. Schwefelsäure und fällt die Harnsäure aus durch Eingießen der Lösung in viel Wasser.

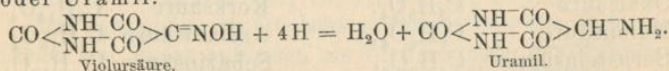
b. Versetzt man etwas konz. Harn mit  $\frac{1}{10}$  offizineller Salzsäure und läßt etwa 48 Stunden an einem kühlen Orte stehen, so wird alle Harnsäure abgeschieden.

c. Durch Erhitzen von Harnstoff mit Glykokoll auf  $200^\circ$ :  
 $C_2H_5(NH_2)O_2 + 3CO(NH_2)_2 = C_5H_4N_4O_3 + 3NH_3 + 2H_2O$ .

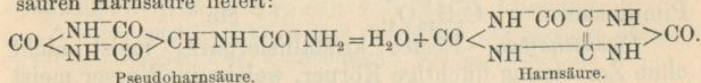
d. Aus Acetessigester und Harnstoff.

e. Durch Erhitzen von Trichlormilchsäureamid mit Harnstoff:  
 $CCl_3\text{-CH(OH)-CO(NH}_2) + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_4N_4O_3 + 3HCl$   
 $+ NH_3 + H_2O$ .

f. Harnstoff mit Malonsäure erhitzt gibt Malonylharnstoff (S. 404), dieser mit  $HNO_2$  die Isonitrosoverbindung Violursäure, und diese bei der Reduktion Amidomalonylharnstoff oder Uramil:

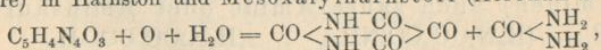


Uramil giebt, mit Kaliumcyanat geschmolzen, das Kaliumsalz der Pseudoharnsäure, welche beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren Harnsäure liefert:



*Eigenschaften.* Weiße, kleine, schuppenförmige, bei langsamer Ausfällung wetzsteinförmige Kristalle, geruch- und geschmacklos, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Harnsäure ist eine schwache, zweibasische Säure, bildet aber vorwiegend primäre Salze; ihre Salze, die Urate, sind meist schwer löslich, am löslichsten ist harnsaurer Piperazin und Lithium.

Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxyd, Ammoniak, Harnstoff, Cyanursäure; durch gemäßigte Oxydation (kalte Salpetersäure) in Harnstoff und Mesoxalylharnstoff (Alloxan S. 404)



Bei weiterer Oxydation (Erwärmen mit Salpetersäure) zerfällt das Alloxan in Oxalylharnstoff (Parabansäure S. 403).

In alkalischer Lösung oxydiert sich Harnsäure an der Luft zu Uroxansäure:  $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_2N_4O_6$ , durch  $KMnO_4$  zu Allantoin:  $C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = C_4H_6N_4O_3 + CO_2$ .

*Erkennung.* Verdampft man die Lösung der Harnsäure in Salpetersäure vorsichtig zur Trockne, so bleibt



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, Fohrkastanie, des Ahorns, und bildet glänzende Prismen, welche durch Alkalien in Harnstoff und Allantursäure (S. 404) zerfallen.

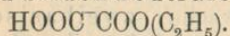
c. Zweiwertige, zweibasische Säuren der Glykole.

### Oxalsäurereihe.

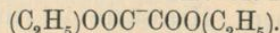
Allgemeine Formel  $C_nH_{2n-2}O_4$ .

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.

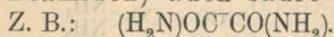


Primärer oder saurer Ester.

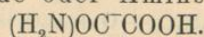


Sekundärer oder neutraler Ester.

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.

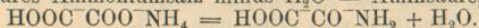
Durch Ersetzung zweier H-Atome in einem Molekül Ammoniak durch ein zweiwertiges Säureradikal entstehen

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:

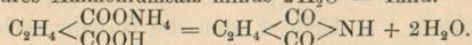


a. Saures Ammoniumsalz minus  $H_2O =$  Aminsäure, z. B.



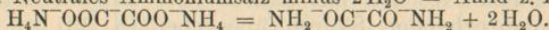
Saures oxalsaures Ammonium. Oxaminsäure.

b. Saures Ammoniumsalz minus  $2H_2O =$  Imid.



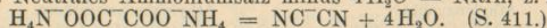
Saures bernsteinsaures Ammonium. Succinimid.

c. Neutrales Ammoniumsalz minus  $2H_2O =$  Amid z. B.



Ammoniumoxalat. Oxamid.

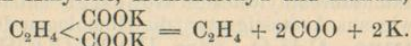
d. Neutrales Ammoniumsalz minus  $4H_2O =$  Nitril, z. B.



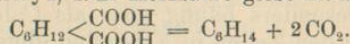
Anhydridbildung kann, wie bei den Oxyfettsäuren, schon in einem Moleküle stattfinden (siehe Bernsteinsäure), wenn sich die Karboxyle an verschiedenen C-Atomen befinden; sind die Karboxyle an ein C-Atom gebunden, so entstehen beim Erhitzen unter  $CO_2$ -Abspaltung Fettsäuren, z. B.  $HOOC^{\ominus}CH_2^{\ominus}COOH = \overset{\ominus}{C}H_3^{\ominus}COOH + CO_2$ .

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.

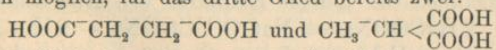
Zersetzt man die Kaliumsalze durch den galvanischen Strom, so erhält man Alkylene, Kohlendioxyd und Kalium, z. B.



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.

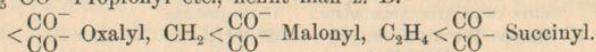
Äthylidenbernsteinsäure.

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.

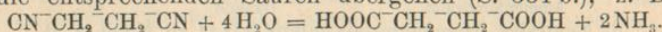
Als Radikale der Dikarbonsäuren bezeichnet man die mit den zwei Hydroxylen verbundenen, zweiwertigen Säurereste



und zwar analog den einwertigen Säureresten  $\text{CH}_3\text{CO}^-$  Acetyl,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^-$  Propionyl etc., nennt man z. B.

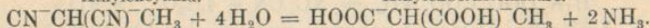


*Darstellung.* a. Erhitzt man die Halogenverbindungen der Alkyene mit Cyankalium, so erhält man Alkylencyanide, welche beim Kochen mit Säuren oder Alkalihydraten in die entsprechenden Säuren übergehen (S. 331 b.), z. B.



Äthylencyanid.

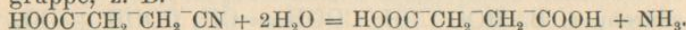
Äthylenbernsteinsäure.



Äthylidencyanid.

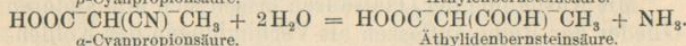
Äthylidenbernsteinsäure.

b. Man führt die Monohalogenfettsäuren in die Cyanfettsäuren über und verwandelt durch Kochen mit Säuren oder Alkalihydroxyden die Cyangruppe in die Carboxylgruppe, z. B.



$\beta$ -Cyanpropionsäure.

Äthylenbernsteinsäure.



$\alpha$ -Cyanpropionsäure.

Äthylidenbernsteinsäure.

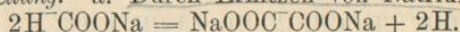
c. Durch Oxydation der Säuren der Fettsäure- und der Ölsäurereihe, sowie der neutralen Fette mit  $\text{HNO}_3$ .

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)

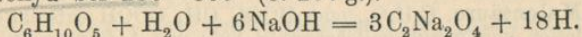
b. Durch Überleiten von Kohlendioxyd über geschmolzenes Natrium:  $2\text{CO}_2 + 2\text{Na} = \text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$ .

c. Aus den Fetten, Kohlenhydraten (Zucker, Stärke, Gummi, Holzfaser) und vielen anderen, organischen Sub-



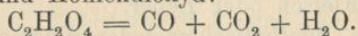
stanzen bei der Oxydation mittels Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Ätzalkalien.

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 Oxalsäureerlösung erhält.

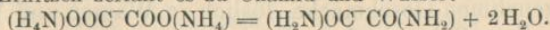
*Eigenschaften.* Beim Abdampfen der wässrigen Lösung scheiden sich feine, monokline Kristalle,  $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ , ab; durch Erhitzen auf 100° oder Trocknen über Schwefelsäure erhält man wasserfreie Oxalsäure als weißes Pulver; beim vorsichtigen Erhitzen auf 150° sublimiert die wasserfreie Oxalsäure; beim raschen Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxyd und Ameisensäure (S. 338):  $C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2$ ; mit Ätzalkalien gegluht, 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:



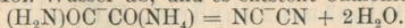
Oxalsaure Salze oder Oxalate sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser nicht oder schwer löslich.

**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:

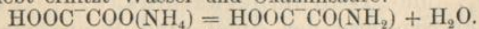


**Oxamid**,  $C_2(NH_2)_2O_2$ , ist ein weißes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver; erhitzt man es mit Phosphorperoxyd, so spalten sich noch 2 Mol. Wasser ab, und es entsteht Oxalonitril (Cyangas):



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  $132^\circ$ .

**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  $180^\circ$  und destilliert bei  $235^\circ$ , 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

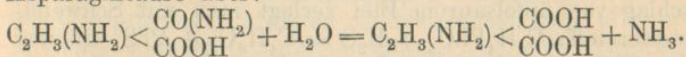


Alle diese Verbindungen bilden farblose Nadeln oder Prismen.

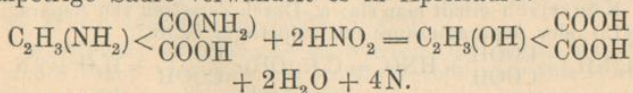
**Succinimid-Quecksilber**,  $C_2H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N^- Hg^+ N < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_2H_4$ , Hydrargyrum imidosuccinicum (S. 408), ein weißes, wasserlösliches Kristallpulver, findet mediz. Anwendung.

**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  $75^\circ$  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  $\alpha$ -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.

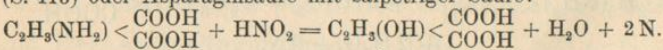
Zu der Bernsteinsäure in sehr naher Beziehung stehen diese drei im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Säuren, welche eigentlich bei den drei- und vierwertigen Verbindungen abzuhandeln sind.

**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.

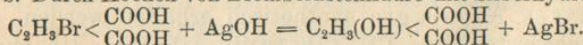
Künstlich erhält man sie: a. Durch Zersetzen von Asparagin (S. 413) oder Asparaginsäure mit salpetriger Säure:



Asparaginsäure.

Äpfelsäure.

b. Durch Kochen von Brombernsteinsäure mit Silberhydroxyd:

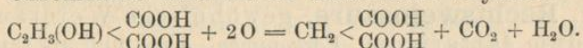


Erhitzt man Äpfelsäure mit Jodwasserstoff (S. 416), so entsteht wieder Bernsteinsäure, ebenso beim Gären von äpfelsaurem Calcium.



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.

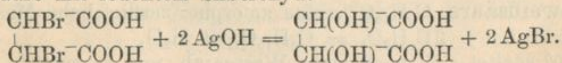
**Fumarsäure und Maleinsäure**,  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Äpfelsäure zerfällt beim Erhitzen in Wasser und diese zwei stereoisomeren, zweibasischen Säuren, welche farblose, in Wasser lösliche Kristalle bilden.

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).

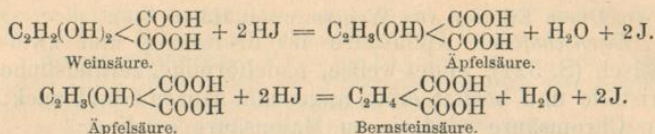
**Weinsäure**, Dioxybernsteinsäure,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  oder  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ , ist vierwertig und zweibasisch. Man kennt vier Weinsäuren gleicher Struktur, welche sich hauptsächlich nur durch verschiedenes optisches Verhalten unterscheiden 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:



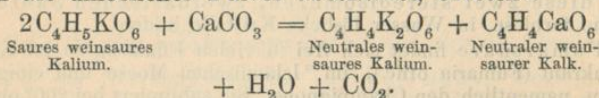
Beim Erhitzen mit HJ giebt umgekehrt die Weinsäure zuerst Äpfelsäure und dann Bernsteinsäure:



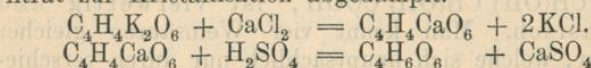


1. **Rechtswinsäure**, gewöhnliche Weinsäure, \*Acidum tartaricum. *Vorkommen.* Frei und als saures Kaliumsalz im Pflanzenreiche sehr verbreitet, namentlich im Traubensaft. Durch den bei der Gärung des Traubensaftes entstehenden Alkohol wird das vorhandene saure weinsaure Kaliumsalz gefällt; dieser Absatz 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.

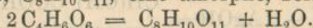


*Eigenschaften.* Sie ist vierwertig und zweibasisch und bildet grofse, monokline Prismen, leicht in Wasser und Alkohol löslich, die Lösung ist rechtsdrehend.

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

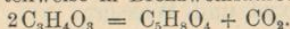
**Tartreensäure**,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{10}$ , sogenanntes Weinsäureanhydrid, welche ein weißes Pulver bildet.  $2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}.$



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**,  $C_3H_4O_3$  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.

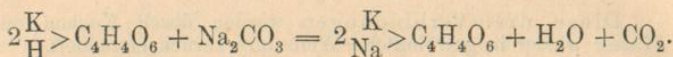
Rechtsweinsaure Salze oder Tartrate sind: *схит-сook*

**Saures weinsaures Kalium**,  $C_4H_5KO_6$ , \*Tartarus depuratus, Cremor Tartari, Kalium bitartaricum s. hydrotartaricum, Gereinigter Weinstein, wird durch Umkristallisieren des rohen Weinstein (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.

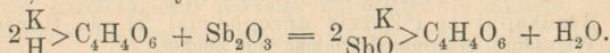
**Neutrales weinsaures Kalium**,  $C_4H_4K_2O_6$ , \*Kalium tartaricum; in Wasser leicht lösliche Kristalle. *схит-сook*

**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*  
*+ 4H<sub>2</sub>O*





**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,  $\text{SbO}$ , vertreten (S. 147); man erhält dieselbe durch Kochen von Weinstein, Antimonoxyd und Wasser:



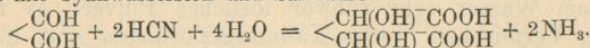
Es bildet weisse, allmählich verwitternde, in Wasser lösliche, brechenregend wirkende Kristalle.

*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.



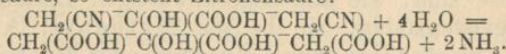
4. **Mesoweinsäure**, inaktive Weinsäure, entsteht neben Traubensäure aus Dibrombernsteinsäure, ferner bei der Oxydation von Erythrit und Sorbin mit Salpetersäure; löst sich nicht in aktiver Weinsäure zerlegen (S. 308 a.), wohl aber in Traubensäure, wenn man sie mit Wasser im geschlossenen Gefäße auf 165° erhitzt.

**Zitronensäure**, Oxypropantrikarbonsäure, Oxytrikarballylsäure,  $C_6H_8O_7$  oder  $C_3H_4(OH)(COOH)_3$ , \**Acidum citricum* (Struktur siehe unten), schließt 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:



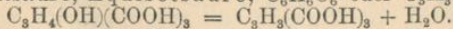
*Eigenschaften.* Große, farblose Säulen mit 1 Mol.  $H_2O$ , leicht löslich in Wasser und Weingeist; sie ist vierwertig und dreibasisch und bildet daher drei Reihen von Salzen und Estern.

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

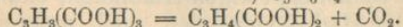
**Akonitsäure**, Equisetsäure,  $C_6H_8O_6$  oder  $C_3H_5(COOH)_3$ .



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  $200^\circ$  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.

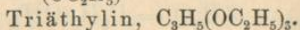
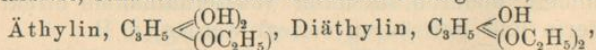
**Glycerinaldehyd**,  $C_3H_6O_3$  oder  $COH \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ , ein Aldehydalkohol, entsteht aus Glycerin neben

**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  $\alpha$ -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**,  $C_3H_5(\text{NO}_3)_3$ , 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  $-20^{\circ}$  kristallisierend. Es findet zuweilen in der Medizin als Glycerinum trinitricum seu Glycerinum Anwendung. Beim plötzlichen Erhitzen auf  $200^{\circ}$ , 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  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck gemessen. Da hierbei eine Temperaturerhöhung von ungefähr  $7000^{\circ}$  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.

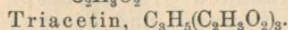
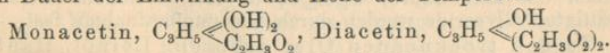
**Lezithine** finden sich in allen tierischen Flüssigkeiten, besonders in den Nerven, im Gehirn, Eidotter, Sperma, Eiter, Blut, Milch, Hefe, Mais, Erbsen, Weizen etc.; es sind wachsähnliche, in Alkohol und Äther leicht lösliche Massen, zersetzen sich sehr leicht und verbinden sich mit Säuren und Alkalien. 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  $63^\circ$  schmelzenden Blättchen.

Tristearin,  $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$ , kristallisiert in glänzenden, bei  $67^\circ$  schmelzenden Blättchen.

Triolein,  $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ , bildet eine bei  $-6^\circ$  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  $300^\circ$  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 Seifenspiritus \*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 Seifenspiritus, 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.

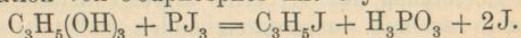


*Einwertige Verbindungen dreiwertiger  
Alkoholradikale.*

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.

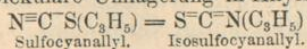
**Allylsulfid**,  $(C_3H_5)_2S$ , sowie **Allyldisulfide**,  $(C_3H_5)_2S^-(C_3H_7)$  und  $(C_3H_5)_2S^-(C_2H_5)$  etc. bilden den Hauptbestandteil des ätherischen Öles der Zwiebeln, des Knoblauchs, Stinkasants etc.

**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  $151^\circ$  siedende Flüssigkeit, riecht äußerst scharf, erzeugt auf der Haut Blasen.

\*Spiritus Sinapis ist eine Lösung in 49 Tln. Spiritus.

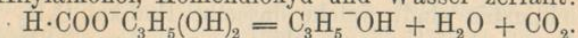
**Sulfocyanallyl**,  $C_3H_5-SCN$ , entsteht aus Jodallyl mit Sulfocyankalium in der Kälte:  $NCSK + C_3H_5J = NCS-C_3H_5 + KJ$ .

Lauchartig riechende, bei  $161^\circ$  siedende Flüssigkeit, beim Erwärmen durch molekulare Umlagerung in Allylsenföl übergehend:



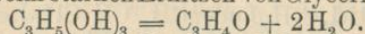


**Allylalkohol**,  $C_3H_5OH$ , stellt man gewöhnlich durch allmähliches Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf  $260^\circ$  dar; bei dieser Reaktion zerfällt die Oxalsäure zunächst in Kohlendioxyd und Ameisensäure (S. 410), und letztere verbindet sich mit dem Glycerin bei  $190^\circ$  zu dessen Monoameisensäureester, welcher beim Destillieren in Allylalkohol, Kohlendioxyd und Wasser zerfällt:



Farblose, stechend riechende, bei  $97^\circ$  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:

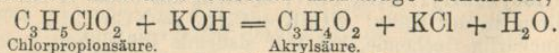


Die Zersetzung des Glycerins findet vollständig statt, wenn man es mit wasserentziehenden Substanzen, wie Phosphorsäureanhydrid oder Kaliumhydrosulfat, erhitzt. Farblose, unangenehm riechende, bei  $52^\circ$  siedende, die Schleimhäute stark reizende Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser und leichter 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.

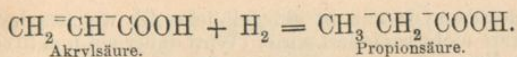


Chlorpropionsäure.

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  $\text{H}_2\text{S}$  freigemacht wird. Sie ist eine stechend sauer riechende Flüssigkeit, bei  $140^\circ$  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  $4^\circ$  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  $45^\circ$  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.

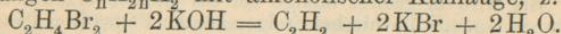
### Verbindungen vierwertiger Alkoholradikale.

#### 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.

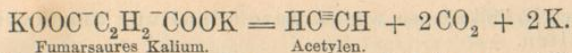
Diese Radikale sind wie die zweiwertigen frei bekannt, und ist ihre Bildungsweise eine denselben ganz ähnliche. Man erhält sie durch Erhitzen der Alkylenhalogenverbindungen  $C_nH_{2n}X_2$  mit alkoholischer Kalilauge, z. B.



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,  $\text{CaC}_2$  (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,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 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  $\text{C}_2\text{HNa}$  und  $\text{C}_2\text{Na}_2$ , 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,  $\text{HOH}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  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  $C_5H_6(OH)_5(CH_3)$ , 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  $HOOC(CH\cdot OH)_3\cdot CH_2OH$ , sind die, den vorstehenden Aldehyden entsprechenden, stereoisomeren Säuren.

**Trioxyglutarsäuren**,  $C_5H_8O_7$  oder  $HOOC(CH\cdot OH)_3\cdot COOH$ , 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**,  $C_3H_3\cdot OH$  oder  $HC\equiv C\cdot CH_2OH$ , der einzige bekannte Alkohol der Reihe, sowie die

**Propiolsäure**, Propargylsäure,  $C_3H_3O_2$  oder  $HC\equiv C\cdot COOH$ , 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  $50^\circ$  siedende Flüssigkeit.

#### 2. Sechswertige Alkohole.

Allgemeine Formel  $C_nH_{2n-4}(OH)_6$ .

**Mannit**,  $C_6H_{14}O_6$  oder  $CH_2\cdot OH(CH\cdot OH)_4\cdot CH_2\cdot OH$ , 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).

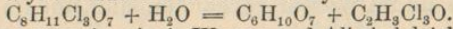
**Fruktose und Sorbinose**,  $CH_2OH^-(CHOH)_3^-CO^-CH_2OH$  oder  $C_6H_{12}O_6$ , sind die stereoisomeren Ketonalkohole der vorerwähnten sechswertigen Alkohole (siehe Kohlenhydrate).

**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  $188^\circ$  schmelzende Kristalle.

**Volemit**,  $C_7H_{16}O_7$ , im Hutpilze Lactarius volemus enthalten, bildet farblose, bei  $150^\circ$  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.

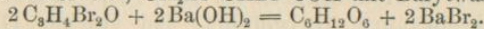
Die Kohlenhydrate der Traubenzucker- und Rohrzuckergruppe erleiden (mit Ausnahme des Rohrzuckers S. 442) durch geformte Fermente leicht eine weitergehende Spaltung, welche man als Gärung bezeichnet (S. 299), und bei welcher nach der Art des Fermentes als Hauptprodukt Weingeist oder Milchsäure oder Buttersäure 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.

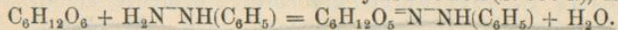
1. Gemenge mit Zuckerarten, gemengt mit Zuckerzersetzungprodukten, wurden zuerst durch Polymerisation von Paraformaldehyd (S. 336) als Methylenitan, dann im unzersetzten Zustande durch Polymerisation von Formaldehyd als Formose erhalten. Ein Bestandteil dieser Zuckergemenge ist die  $\alpha$ -Akrose = *i*-Fructose, welche auch entsteht durch Kondensation aus Glycerinaldehyd mit Dioxyaceton (S. 422):  $2C_3H_6O_3 = C_6H_{12}O_9$ , sowie aus Akroleindibromid,  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot COH$  mit Barytwasser:



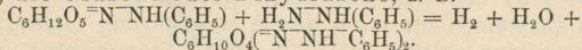
2. Sofern die betr. Alkohole bekannt sind, erhält man durch vorsichtige Oxydation derselben die entsprechenden Zuckerarten, welche durch Überführung in Osazone und Osone oder Glukosamine etc. (siehe unten a. und b.) rein erhalten und dann event. in ihre optisch aktiven Modifikationen (S. 304 c.) zerlegt 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.

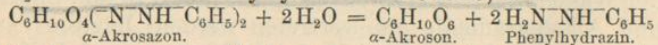


Diese binden, mit überschüssigem Phenylhydrazin erwärmt, unter Abscheidung von  $H_2$  und  $H_2O$ , ein zweites Mol. Phenylhydrazin und geben gelbe, unlösliche, kristallinische Verbindungen, die Osazone oder Dihydrazone, z. B.



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.  $\alpha$ -Akrose (*i*-Fructose).

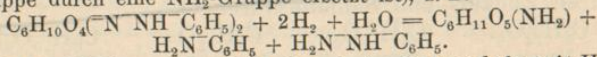
Die abgeschiedenen Zucker sind aktiv oder inaktiv. Letztere



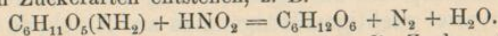
können durch verschiedene Methoden in die beiden sie aufbauenden, entgegengesetzt aktiven Modifikationen zerlegt werden.

Vorstehendes Verfahren führt eventuell, wie im angeführten Falle, von den Aldehydalkoholen (hier vom Traubenzucker) zu den Ketonalkoholen (hier zum Fruchtzucker).

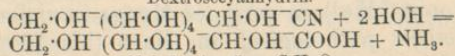
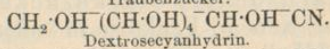
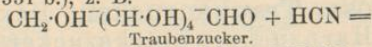
b. Die Osazone geben bei der direkten Reduktion Glukosamine (Amidozucker, d. h. Zucker, in dem eine OH-Gruppe durch eine NH<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt ist), z. B.



Die Glukosamine tauschen beim Behandeln mit HNO<sub>2</sub> die NH<sub>2</sub>-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 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>.

Die so erhaltenen Säuren geben durch H<sub>2</sub>O Abspaltung gutkristallisierende Laktone (S. 394 e.), und diese mit Reduktionsmitteln Aldehydalkohole der Zuckergruppe. Auf diese Art hat man Zuckerarten höherer Ordnung, wie C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>, die sog. Heptosen, Oktosen, Nonosen etc. erhalten, oder aus niederen Aldehyden den natürlichen Zuckerarten entsprechende Verbindungen; z. B. entsteht aus Arabinose, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, das Arabinosecyanhydrin, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>(HCN), aus diesem die Arabinosekarbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> oder C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>(COOH), aus diesem durch innere Anhydridbildung Arabinosekarbonsäurelaktone, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>(CO) oder C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, welches bei der Reduktion den betr. Zucker, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, liefert.

### 1. Traubenzuckergruppe, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.

Glukose. Fruktose.

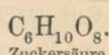
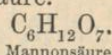
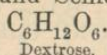
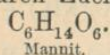
Galaktose. Sorbinose. Mannose.

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

*eH<sub>2</sub>OH-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.  $\text{H}_2\text{O}$ ; 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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



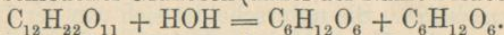
einigen sich zu inaktiver Mannose. Alle drei geben oxydiert die entsprechenden Mannonsäuren  $C_6H_{12}O_7$ , reduziert die entsprechenden drei Mannite, sind also Aldosen.

## 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.

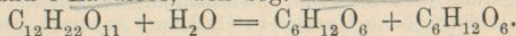
Die Melasse des Rübenzuckers besitzt üblen Geruch und Geschmack, der sich auch dem daraus dargestellten Alkohol mitteilt, weshalb sie verfüttert oder verkohlt und auf Chlorkalium und Pottasche verarbeitet wird. Jetzt kann man fast allen Zucker aus der Melasse abscheiden, indem man dieselbe

*Hydrolyse*

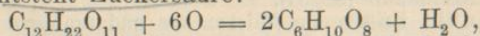


mit einem Überschusse von Strontiumhydrat kocht, wobei sich der Zucker als Strontiumsaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} + SrO$ , ausscheidet, welches sich rasch absetzt und durch Kohlendioxyd in Strontiumcarbonat und kristallisierbaren Zucker zerlegt werden kann. Oder man entfernt die das Auskristallisieren des Zuckers hindernenden Salze durch Dialyse (sog. Osmoseverfahren, S. 37).

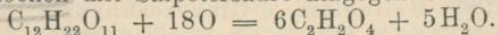
*Eigenschaften.* Weisse, kristallinische Stücke oder weisses, kristallinisches Pulver (\*Saccharum); Rohrzucker kristallisiert beim langsamen Verdunsten in grossen, monoklinen Prismen (Kandiszucker), schmeckt stärker und reiner süs, als Traubenzucker, löst sich schwer in Alkohol, leicht in Wasser zu einem farblosen, süsen, rechtsdrehenden Sirup, beim Erhitzen auf  $160^{\circ}$  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 Zuckerplättchen.

\*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<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> + H<sub>2</sub>O* **Milchzucker**, Laktose, d-Glukose-d-Galaktoseanhydrid, \*Saccharum Lactis, Laktobiose.

*Vorkommen.* In der Milch, der Amniosflüssigkeit und in einigen pathologischen Sekreten.

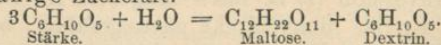
*Darstellung.* Vom Kasein und Fett befreite Milch (die Molke) wird zur Kristallisation abgedampft und der ausgeschiedene Milchzucker durch Umkristallisieren gereinigt.

*Eigenschaften.* Laktose kristallisiert mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O 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 Dulcitol 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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  $\text{CO}_2$  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.

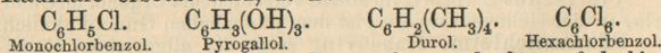
Die Pektinstoffe sind wenig charakterisiert, leicht veränderlich und entstehen aus einem, neben Zellulose die weiche Substanz des Markes von Früchten, Möhren, Rüben etc. bildenden, in Wasser unlöslichen Stoffe, welcher **Pektose** heisst. Pektose wird durch verd. Säuren, Alkalien oder von einem beim 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-