

Organische Chemie

oder

Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Unter organischen Verbindungen wurden früher diejenigen verstanden, welche ausschliesslich durch den Lebensprocess im thierischen und pflanzlichen Organismus gebildet wurden, also z. B. die Fette und Oele, Eiweissstoffe, eine Reihe von Säuren, wie Benzoesäure, von basischen Verbindungen, wie Harnstoff, Chinin, Morphin und andere mehr. — Da es lange Zeit nicht gelingen wollte, solche Verbindungen künstlich nachzubilden, so wurde angenommen, es sei dies überhaupt nicht möglich, es bildeten sich vielmehr diese Stoffe ausschliesslich im thierischen und pflanzlichen Organismus, zu ihrem Entstehen sei die Mitwirkung der Lebenskraft, *vis vitalis*, unbedingt nothwendig. Selbst als seit *Lavoisier* am Ende des vorigen Jahrhunderts der Beweis geführt war, dass als Endproduct der Oxydation aller organischen Substanzen Kohlensäureanhydrid CO_2 auftrate, mithin bewiesen war, dass alle organischen Verbindungen als wesentlichen Bestandtheil Kohlenstoff enthalten, hielt man an der Nothwendigkeit der Mitwirkung der *vis vitalis* fest, und die Scheidung aller chemischen Verbindungen in anorganische und organische erfolgte damals aus den erwähnten theoretischen Gründen.

Diese Anschauung konnte natürlich nur so lange allgemeine Gültigkeit behalten, als es nicht gelang, organische Substanzen aus ihren elementaren Bestandtheilen oder aus unorganischen Substanzen ohne Mitwirkung der Lebenskraft, also künstlich herzustellen; sie wurde bedenklich erschüttert und dann sehr bald verlassen durch die im Jahre 1828 von *Wöhler* bewirkte Synthese des Harnstoffes. Diese Verbindung, welche vorher stets nur als Product des thierischen Stoffwechsels aufgetreten war, wurde von dem genannten Forscher durch Eindampfen einer Lösung von cyansaurem Ammon erhalten, welches man schon damals aus seinen elementaren Bestandtheilen

darzustellen gelernt hatte. Dieser bahnbrechenden Synthese folgten bald mehrere andere, z. B. diejenige der Essigsäure, und die Theorie von der Lebenskraft musste den Thatsachen gegenüber als unhaltbar verlassen werden.

Trotzdem nun diese Synthesen gelungen waren und obgleich man schon längst den Kohlenstoff als den wesentlichen Bestandtheil aller organischen Verbindungen erkannt hatte, konnte man sich immer noch nicht entschliessen, alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen dem Rahmen der organischen Chemie einzuverleiben; man sonderte vielmehr eine Reihe von Kohlenstoffverbindungen aus und stellte sie zu den unorganischen. So beispielsweise den Schwefelkohlenstoff, die Kohlensäure, weil diese schon lange Zeit als in den sog. anorganischen Substanzen vorhanden erkannt waren. — Man hielt lange Zeit hartnäckig an der Ansicht fest, der Kohlenstoff in mineralischen Verbindungen, z. B. den natürlich vorkommenden Carbonaten, sei ein anderer als derjenige der organischen Verbindungen. Eine Wandlung trat erst ein, als *Berthelot* aus dem Kohlenstoff eines Minerals — des *Witherits* — eine Anzahl organischer Verbindungen darstellte und deren Identität mit den auf anderem Wege erhaltenen Körpern gleicher Zusammensetzung nachwies. Seit dieser Zeit brach sich die Ueberzeugung Bahn, dass die Verbindungen des Kohlenstoffs den gleichen Gesetzen folgen als diejenigen der anderen Elemente, und dass alle organischen Verbindungen als Derivate des Kohlenstoffs aufzufassen seien. Damit war nun zugleich jeder theoretische Grund der Trennung der Chemie in einen unorganischen und einen organischen Theil fortgefallen, die organischen Verbindungen stellten sich sämmtlich als Kohlenstoffverbindungen heraus, die organische Chemie erwies sich als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Aus rein practischen Erwägungen hat man indess diese Trennung noch gegenwärtig beibehalten. Einerseits umfasst das Gebiet der organischen Chemie schon jetzt eine nach Tausenden zählende Anzahl von Verbindungen, so dass es namentlich vom pädagogischen Standpunkte aus vortheilhaft erscheint, dieselben gesondert abzuhandeln, andererseits aber ist die Zusammensetzung sehr vieler organischer Verbindungen eine complicirtere als diejenige der meisten unorganischen. Aus diesem Grunde, und weil das Verständniss der Kohlenstoffverbindungen durch eine genaue Kenntniss der Verbindungen der übrigen Elemente entschieden gefördert wird, lässt man zweckmässig dem Studium der Kohlenstoffverbindungen dasjenige der übrigen Elemente vorangehen.

Trotz der ungemein grossen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen treffen wir in den meisten derselben doch nur eine relativ kleine Zahl von Elementen an. — Dass Kohlenstoff in keiner organischen Verbindung fehlen kann, das dürfte sich aus dem

vorher Gesagten ohne Weiteres ergeben. Ausserdem sind in organischen Verbindungen die nachstehenden, nach der Häufigkeit ihres Vorkommens angeordneten Elemente gefunden worden: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, ferner Chlor, Brom, Jod; principiell aber muss angenommen werden, dass jedes Element in Kohlenstoffverbindungen vorkommen kann und in der That sind Verbindungen dieser Art von den meisten Elementen auch bekannt.

Die Zusammensetzung einer Kohlenstoffverbindung oder organischen Verbindung wird durch die Elementaranalyse festgestellt. Qualitativ erkennt man das Vorhandensein von Kohlenstoff daran, dass der betreffende Körper bei seiner Verbrennung Kohlensäure liefert; durch Auffangen der letzteren in Kalilauge kann der Kohlenstoff quantitativ bestimmt werden. — Wasserstoff wird nachgewiesen und bestimmt dadurch, dass man das bei seiner Verbrennung entstehende Wasser in Chlorcalciumröhren sammelt und wägt. Sauerstoff wird in der Regel aus der Differenz berechnet.

Stickstoff wird entweder in Ammoniak umgewandelt oder volumetrisch als freier Stickstoff aufgefangen und berechnet. Die Halogene, Chlor, Brom, Jod, sowie Phosphor und Schwefel lassen sich in organischen Verbindungen in der Regel durch die gewöhnlichen Reagentien (Silbernitrat und Barytsalze) nicht nachweisen; man zerstört die organischen Körper daher zunächst mit starker Salpetersäure und bestimmt sodann Chlor, Brom, Jod und Schwefelsäure nach den üblichen Methoden. Durch die Analyse wird indess nur die procentische Zusammensetzung eines Körpers, nicht die Formel desselben ermittelt.

So giebt es viele Verbindungen, welche die gleiche procentische Zusammensetzung ¹⁾ besitzen und dabei doch grundverschieden von einander sind, z. B. Formaldehyd CH_2O , Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Milchsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ und Traubenzucker $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, ferner Acetylen C_2H_2 und Benzol C_6H_6 . Die Feststellung der Formel einer Verbindung erfordert neben der Kenntniss der procentischen Zusammensetzung ein eingehendes Studium ihrer Umwandlungsproducte, neben welchem sich als ein sehr wichtiges und brauchbares Hilfsmittel die Bestimmung der Dampfdichte erwiesen hat.

Die Erörterung dieser ausserordentlich interessanten Fragen muss als ausserhalb des Rahmens dieses Buches liegend betrachtet werden; wir müssen uns daher begnügen, darauf hingedeutet zu haben und auf ein näheres Eingehen verzichten.

Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach können wir sämtliche organischen Verbindungen in zwei grosse Klassen eintheilen: in die Verbindungen der Fettreihe und in diejenigen der aromatischen Reihe.

Unter den Körpern der Fettreihe verstehen wir alle die-

¹⁾ Der Schüler stelle rechnerisch fest, wie viel Procente C, H und O in den genannten Verbindungen enthalten sind.

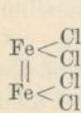
jenigen, welche sich in einfacher Weise von dem im Nachfolgenden zu besprechenden Kohlenwasserstoff „Methan“ CH_4 ableiten lassen; man bezeichnet sie daher auch als „Methanderivate“. Die Benennung „Fettreihe“ rührt daher, weil zu den am längsten bekannten Gliedern derselben die in practischer Hinsicht so wichtigen Fette und Oele zählen.

Zu den Verbindungen der aromatischen Reihe werden alle diejenigen gerechnet, welche sich von dem später zu betrachtenden Kohlenwasserstoff „Benzol“ C_6H_6 ableiten lassen; man nennt sie daher auch „Benzolderivate“. Den Namen der aromatischen Verbindungen haben sie erhalten, weil zu ihnen viele stark riechende Verbindungen, z. B. Carbonsäure, Thymol, Bittermandelöl, Vanillin u. a. gehören.

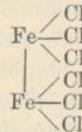
Derivate des Methans, Verbindungen der Fettreihe.

Die ungemeine Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen, welche uns schon jetzt in einem Umfange entgegentreten, wie ihn keins der übrigen Elemente aufweisen kann, ist darauf zurückzuführen, dass den Atomen des Kohlenstoffs in höherem Grade wie anderen Elementaratomen die Eigenschaft zukommt, sich miteinander zu verbinden oder, wie der Kunstausdruck lautet, zu „verketteten“.

Aehnliche Verhältnisse hatten wir auch schon bei anderen Elementen beobachtet. Wir hatten gesehen, dass zwei 4werthige Eisenatome ihre Valenzen zum Theil gegen einander aufsättigen und mit den übrigbleibenden andere Elemente binden können. Nur so vermochten wir beispielsweise vom 4werthigen Eisen uns das Ferrochlorid und das Ferrichlorid abzuleiten.

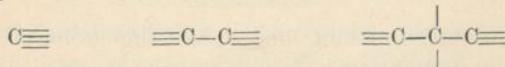


Ferrochlorid.

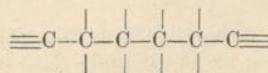


Ferrichlorid.

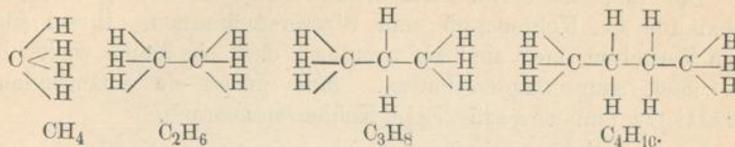
Beim Kohlenstoff ist das in noch viel höherem Grade der Fall. Nicht blos zwei C-Atome, sondern eine viel grössere Anzahl derselben, theoretisch betrachtet sogar jede beliebige Anzahl, können ihre Valenzen theilweise gegenseitig binden und den Ueberschuss zur Fixirung von anderen Elementaratomen benutzen, z. B.



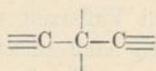
Wir erhalten auf diese Weise eine Kette oder ein Skelett von an einander gefügten Kohlenstoffatomen, welche disponible Valenzen besitzen. Die vorher angedeutete Reihe lässt sich beliebig fortsetzen, beispielsweise würde sich für ein Skelett mit 6 Kohlenstoffatomen nachstehende Gruppierung ergeben:



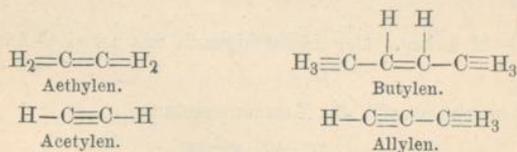
Sättigen wir nun die durch Striche angedeuteten freien Valenzen mit Elementaratomen, beispielsweise H-Atomen, so erhalten wir Kohlenstoffverbindungen, im vorliegenden Falle Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die man daher Kohlenwasserstoffe nennt. Nachstehend ist die Zusammensetzung einiger Kohlenwasserstoffe skizzirt:



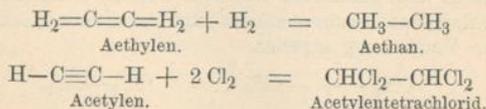
Solche Verbindungen, in denen alle Kohlenstoffatome untereinander stets nur mit einer Bindung verknüpft sind, heissen gesättigte und zwar deshalb, weil sie eben die höchste, theoretisch überhaupt mögliche Anzahl von Elementaratomen gebunden halten. Denken wir uns eine Verbindung, welche aus drei Kohlenstoffatomen besteht. Damit diese überhaupt im Zusammenhange unter sich stehen können, müssen sie mindestens mit je einer Bindung sich aneinander lagern.



Dazu werden unter allen Umständen vier Valenzen verbraucht, und da drei C-Atome zwölf Valenzen besitzen, so bleiben hiernach acht Valenzen zur Bindung anderer Elementaratome übrig, mit anderen Worten: drei C-Atome können nicht mehr als acht lwerthige Atome binden. Ein von drei C-Atomen sich ableitender gesättigter Kohlenwasserstoff wird daher unter allen Umständen die Formel C_3H_8 haben. Den gesättigten Verbindungen gegenüber stehen die ungesättigten. Mit diesem Namen bezeichnet man solche Verbindungen, bei denen die Grenze der Sättigung noch nicht erreicht ist, welche also im Stande sind, unter günstigen Bedingungen noch Elementaratome zu binden. Von ihrer Zusammensetzung machen wir uns die Vorstellung, dass **mindestens ein Paar Kohlenstoffatome mit mehr als einer Bindung (zwei oder drei) unter einander verknüpft sind.**



Es ist leicht einzusehen, dass Verbindungen dieser Art nicht so viele Elementaratome gebunden enthalten wie die vorher als „gesättigte“ bezeichneten. — Unter günstigen Bedingungen aber können die mehrfachen Bindungen in einfache übergehen und die freiwerdenden Valenzen durch weitere Elementaratome besetzt werden, z. B.



Die Kohlenwasserstoffe.

Sie sind die einfachsten organischen Verbindungen und bestehen nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Ihrem chemischen Verhalten nach sind sie neutral, d. h. sie haben weder basische noch saure Eigenschaften. Man pflegt sie einzutheilen in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

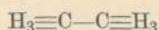
Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine grosse Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche das miteinander gemeinsam haben, dass sämtliche ihrer C-Atome untereinander mit nur je einer Affinität verbunden sind; die übrigen Valenzen sind mit Wasserstoff besetzt. Diese Verbindungen sind also nach unserer heutigen Auffassung nicht im Stande, noch mehr Wasserstoff aufzunehmen, sie sind gesättigt, sie haben die Grenze der Sättigung erreicht. Aus diesen Gründen ist ihnen der Name gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe zuertheilt worden. Sie heissen ausserdem noch Paraffine (von *parum affinis*, d. i. zu wenig verwandt), weil sie nicht im Stande sind, sich mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zu verbinden oder, mit anderen Worten, weil sie von diesen Reagentien nicht angegriffen werden.

Der einfachste Kohlenwasserstoff wird derjenige sein, welcher nur ein C-Atom besitzt; derselbe wird unzweifelhaft die Formel CH_4 und die Con-

stitution $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ haben. Der nächstfolgende mit zwei C-Atomen wird, wie

schon vorher bemerkt wurde, die Zusammensetzung



haben. Er besteht aus zwei gleichen Gruppen, aus zwei CH_3 -Gruppen. Eine chemische Verbindung von der Formel CH_3 können wir uns nicht als existenzfähig denken, weil eine der dem Kohlenstoff zukommenden vier Affinitäten nicht besetzt ist, sie hat noch eine freie Affinität. Wir können uns aber vorstellen, dass wie es hier geschehen ist, zwei solcher Gruppen (Reste) sich mit ihren freien Affinitäten zusammenlegen und nun eine nach chemischen Begriffen mögliche Verbindung ergeben.



Die Gruppe CH_3 ist, wie man auf den ersten Blick sieht, ein Rest des Kohlenwasserstoffs CH_4 , des Methans. Es ist der Kohlenwasserstoff CH_4 , dem zu seiner Existenzfähigkeit ein H-Atom fehlt. Solche Atomgruppen oder Reste, welche in freiem Zustande nicht existiren können, welche wir aber aus Ver-

bindungen rechnerisch aussondern, oder in welche wir Verbindungen theoretisch zergliedern können, heissen Radicale. Man hat den letzteren, da sie sehr häufig wiederkehrende Begriffe sind, Namen gegeben, die den Zusammenhang mit den Verbindungen, von denen sie sich ableiten, gut veranschaulichen.

Kohlenwasserstoff.

Methan	CH ₄
Aethan	C ₂ H ₆
Propan	C ₃ H ₈
Butan	C ₄ H ₁₀
Pentan	C ₅ H ₁₂
Hexan	C ₆ H ₁₄

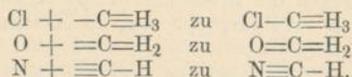
Radicale.

Methyl	—CH ₃
Aethyl	—C ₂ H ₅
Propyl	—C ₃ H ₇
Butyl	—C ₄ H ₉
Pentyl	—C ₅ H ₁₁
Hexyl	—C ₆ H ₁₃

Die Radicale sind einwerthig, wenn sie nur eine freie Affinität besitzen, z. B. —CH₃; — zweiwerthig, wenn deren zwei vorhanden sind, z. B. =C=H₂; dreiwerthig, wenn sie drei freie Affinitäten besitzen, z. B. ≡C—H.

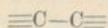
Es ist für den Anfänger nicht ganz leicht, sich in diese imaginären Verhältnisse hineinzudenken, er muss sich indessen bemühen, sich möglichste Klarheit darüber zu verschaffen, da hiervon ungemein viel abhängt.

Wir pflegen mit den Radicalen wie mit Elementaratomen zu rechnen, und es verhalten sich dabei die einwerthigen Radicale wie einwerthige Elementaratome, die zweiwerthigen wie zweiwerthige Elementaratome, die dreiwerthigen wie dreiwerthige Elementaratome. — Es verbinden sich z. B.

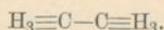


Von besonderem Werth aber erweist sich das Rechnen mit Radicalen bei der Entwicklung der organischen Verbindungen, weil dadurch die Möglichkeit geboten wird, complicirte Körper von einfacheren auf verständliche Weise abzuleiten.

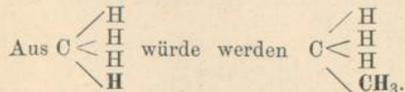
Beispielsweise können wir uns den Kohlenwasserstoff C₂H₆ dadurch entstanden denken, dass zwei C-Atome sich mit je einer Bindung aneinander legen,



und dass die übrig bleibenden sechs Affinitäten durch sechs H-Atome gesättigt werden

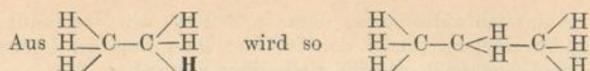


Wir können aber die nämliche Verbindung von dem einfacheren Kohlenwasserstoff CH₄, dem Methan, in der Weise ableiten, dass wir annehmen, im Methan CH₄ sei ein H-Atom durch den einwerthigen Rest —CH₃ ersetzt worden.



Und zwar verhalten sich bei diesem Vorgange der Ersetzung eines H-Atoms durch das Radical —CH₃ (bei dieser „Substitution“) alle vier H-Atome des Methans gleich; welches der vier Atome wir auch durch die —CH₃-Gruppe substituiren, stets resultirt der Körper CH₃—CH₃, das Aethan.

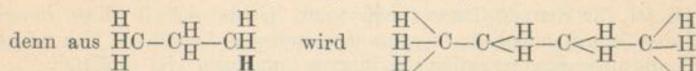
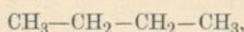
Den nächsthöheren Kohlenwasserstoff, den mit drei Kohlenstoffatomen, können wir in gleicher Weise vom Aethan C₂H₆ dadurch ableiten, dass wir annehmen, im Aethan sei ein H-Atom durch die einwerthige Gruppe —CH₃ ersetzt.



der Kohlenwasserstoff C_3H_8 , das Propan. Und auch hier ist es, wie eine kurze Betrachtung erweist, gleichgültig, welches der sechs H-Atome durch das Radical $-\text{CH}_3$ substituiert wird; in jedem Fall resultirt der Körper $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

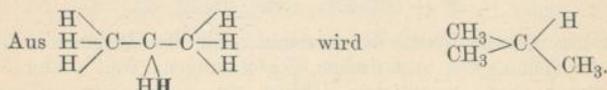
Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir uns aus diesem Kohlenwasserstoff den nächst höheren, vier C-Atome enthaltenden ableiten wollen. Das Propan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ enthält zwei CH_3 -Gruppen und eine CH_2 -Gruppe. Es fragt sich nun, zu welchen Resultaten werden wir gelangen, je nachdem wir die Substitution durch die CH_3 -Gruppe in einer der CH_3 -Gruppen oder in der CH_2 -Gruppe vornehmen?

Substituieren wir ein H-Atom einer CH_3 -Gruppe durch den Rest CH_3 , so erhalten wir die Verbindung



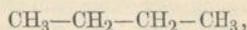
und zwar ist es gleichgültig, in welcher der beiden CH_3 -Gruppen die Substitution erfolgt, in beiden Fällen resultirt die Verbindung obiger Zusammensetzung.

Nehmen wir dagegen die Ersetzung eines H-Atoms durch das Radical CH_3 in der vorhandenen $-\text{CH}_2$ -Gruppe vor, so entsteht ein Körper folgender Zusammensetzung:

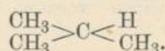


Beide Verbindungen haben die Zusammensetzung C_4H_{10} , sie unterscheiden sich jedoch voneinander durch die Art, in welcher die einzelnen Kohlenstoffatome untereinander verknüpft sind. Solche Körper, welche bei gleicher empirischer Zusammensetzung eine verschiedenartige Lagerung (Structur) der Atome im Molekül besitzen, nennt man *isomer*. Es existiren also von dem Kohlenwasserstoff C_4H_{10} , dem Butan, zwei isomere Modificationen.

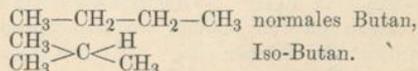
Es haben sich nun die Chemiker dahin geeinigt, solche Verbindungen, deren Kohlenstoffatome gradlinig angeordnet sind, als *normale*, z. B.



diejenigen, deren Kohlenstoffatome verzweigte Linien bilden, als *Iso-Verbindungen* zu bezeichnen, z. B.



Es sind daher die beiden Butane in folgender Weise zu unterscheiden:



Bei noch höheren Kohlenwasserstoffen vermehrt sich die Anzahl der Isomeren ausserordentlich schnell. Beim Pentan C_5H_{12} sind drei Isomere möglich, nämlich:

I. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Normal-Pentan

und

II. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{C} < \text{H} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ bzw. III. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{C} < \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Um nun mehrere Isoverbindungen voneinander unterscheiden zu können, ist man übereingekommen, dieselben nach ihrer Entstehung aus dem Methan zu benennen. Der als Nr. II bezeichnete Körper kann aufgefasst werden als Methan, in welchem zwei H-Atome durch zwei CH_3 -Reste und ein H-Atom durch einen C_2H_5 -Rest ersetzt wurden, er wird daher als Dimethyläthylmethan bezeichnet. Die als Nr. III angeführte Verbindung heisst Tetramethylmethan, weil man sie als Methan betrachten kann, in welches an Stelle aller vier H-Atome vier CH_3 -Gruppen eingeführt sind. Bei Bildung der Namen gilt es als Regel, die kohlenstoffärmeren Radicale stets voranzusetzen. Man sagt daher Dimethyl-äthylmethan und nicht Aethyl-dimethylmethan. — Bei noch höheren Kohlenwasserstoffen wird die Zahl der möglichen Isomeren immer grösser, sie ist mathematisch zu berechnen und steigt schliesslich zu riesiger Höhe. Das Hexan C_6H_{14} kann beispielsweise in 5, das Heptan C_7H_{16} in 9 verschiedenen Modificationen existiren.

Betrachten wir die empirischen Formeln der bisher entwickelten Kohlenwasserstoffe,

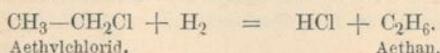
Methan	CH_4	Pentan	C_5H_{12}
Aethan	C_2H_6	Hexan	C_6H_{14}
Propan	C_3H_8	Heptan	C_7H_{16}
Butan	C_4H_{10}	—	—

so bemerken wir, dass dieselben eine einfache Beziehung zueinander haben; es unterscheiden sich nämlich zwei aufeinanderfolgende Glieder voneinander stets durch eine Differenz von plus bzw. minus CH_2 . Dass dies der Fall sein muss, ist leicht erklärlich, denn wir sehen ja, dass sie auseinander entstanden sind durch Ersetzung eines H-Atoms durch die Gruppe CH_3 . Indem nun jedesmal ein H-Atom wegfällt, dafür aber die Gruppe CH_3 hinzukommt, entsteht eine Differenz von $+\text{CH}_2$. Solche Körper, welche sich in ihrer Zusammensetzung durch eine regelmässig wiederkehrende, bestimmte Differenz (hier CH_2) unterscheiden, nennt man *homologe* und eine ganze Reihe solcher Körper eine *homologe Reihe*. — Diese Regelmässigkeit hat es ermöglicht, die empirische Zusammensetzung der Glieder dieser Reihe durch eine mathematische Formel auszudrücken, nämlich $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Kennt man also die Anzahl der Kohlenstoffatome, so kann man mit Leichtigkeit nach dieser Formel die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffes dieser Reihe finden. Ein Kohlenwasserstoff mit 10 C-Atomen wird also die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{2\text{mal}10+2}$ d. h. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ haben.

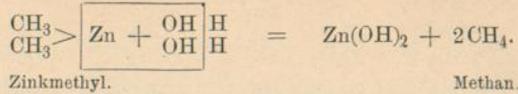
CH_4	Methan	C_7H_{16}	Heptan
C_2H_6	Aethan	C_8H_{18}	Octan
C_3H_8	Propan	C_9H_{20}	Nonan
C_4H_{10}	Butan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Decan
C_5H_{12}	Pentan	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Dodecan
C_6H_{14}	Hexan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Hekdecan.

Allgemeine Bildungsweisen der Grenzkohlenwasserstoffe.

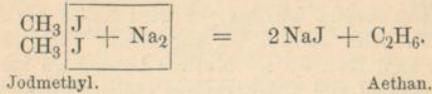
1. Durch Reduction der auf anderem Wege leicht zu erhaltenden Chloride der Grenzkohlenwasserstoffe mit nascirendem Wasserstoff.



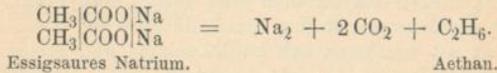
2. Durch Zersetzung der zinkorganischen Verbindungen mit Wasser.



3. Aus den Jodsubstitutionsproducten der Grenzkohlenwasserstoffe mittels metall. Natrium. Hierbei entstehen Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt.

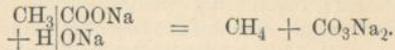


4. Durch Elektrolyse der Salze der Fettsäuren.



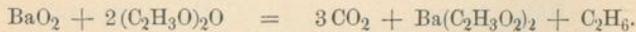
Methan, CH_4 , bildet sich bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und entsteht daher bisweilen in Sumpfen (Sumpfgas) und in Kohlenbergwerken (Grubengas), woselbst es die Entstehung der sog. schlagenden Wetter veranlassen kann. Es bildet sich ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper, z. B. der natürlichen Kohlearten (Steinkohle, Braunkohle, Torf) und ist deshalb ein nie fehlender Bestandtheil — bis zu 40 Volumprocent — des Leuchtgases. An einigen Punkten der Erde, so bei Baku am Caspischen Meere, entströmt es in fast reinem Zustande und in grossen Mengen dem Erdboden.

Dargestellt wird es durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Th. wasserfreiem Natriumacetat mit 5 Th. Natronkalk.



Das Methan ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. In Wasser und Alkohol ist es nur wenig löslich. Entzündet verbrennt es mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäureanhydrid. Mit Luft giebt es explosive Gemenge. (Schlagende Wetter.)

Aethan, C_2H_6 , ist im rohen Petroleum gelöst und ausserdem im Leuchtgas enthalten. Es kann nach einer der angegebenen Bildungsweisen erhalten werden. Dargestellt wird es durch Erhitzen von Baryumsuperoxyd mit Essigsäureanhydrid



Aethan ist ein farbloses brennbares Gas, das in Wasser fast unlöslich ist; Alkohol löst etwa 1,5 Volume.

Propan, C_3H_8 , ist im rohen Petroleum enthalten und wird am einfachsten durch Reduction von Propyljodid $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ mit nascirendem Wasserstoff erhalten. Es ist ein farbloses brennbares Gas, das bei -20° flüssig wird. Alkohol löst 6 Volume.

Butan, C_4H_{10} , existirt in zwei isomeren Modificationen, als normales und als Iso-Butan (s. S. 298). Das normale Butan ist unter 0° eine Flüssigkeit und siedet bei $+1^\circ$. Das Iso-Butan wird erst bei -17° flüssig.

Die höheren Glieder dieser Reihe haben, soweit es sich um dieselben als chemisch reine, isolirte Verbindungen handelt, practisches Interesse für uns nicht; sie sind auch nur zum Theil wirklich dargestellt worden.

Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die niederen Kohlenwasserstoffe vom Methan bis zum Butan einschliesslich Gase; die mittleren, vom Pentan bis zum Pentadecan einschliesslich, Flüssigkeiten, die höheren feste Körper. Alle Kohlenwasserstoffe dieser Reihe bilden sich bei der trocknen Destillation der Brennstoffe, die mittleren und höheren namentlich bei derjenigen der Braunkohle und des Torfes. Fertig gebildet finden sie sich in dem natürlich vorkommenden Petroleum; dieses ist ein Gemisch von allen möglichen Kohlenwasserstoffen dieser Reihe; doch ist es bisher noch nicht gelungen, die einzelnen Kohlenwasserstoffe voneinander zu trennen.

Petroleum ist ein Zersetzungsproduct thierischer Organismen und entströmt an einigen Orten dem Erdboden freiwillig, in manchen Fällen muss es erbohrt und durch Pumpwerke gehoben werden. Fundstätten sind Pennsylvanien, Virginien, die Gegenden am Caspischen Meere (Baku), Galizien, Italien, Ungarn; in Deutschland Oelheim in Hannover. Durch freiwillige Verdunstung des Petroleums entsteht das dem Paraffin ähnliche Ozokerit (Fundort besonders Galizien), welches als werthvolles Material zur Kerzen- und Wachsstockfabrikation dient. Das dem Erdboden entnommene rohe Petroleum (Naphta) ist zu seiner Hauptverwendung, d. h. zu Leuchtzwecken, nicht ohne Weiteres brauchbar, da es zu viele niedrig siedende, leicht entzündliche Bestandtheile enthält, die seinen Gebrauch gefährlich machen würden. Um es von diesen zu befreien, wird es der fractionirten Destillation unterworfen. Die bei verschiedenen Temperaturen übergelassenen Antheile kommen unter verschiedenen Namen in den Handel und werden je nach ihren Eigenschaften zu verschiedenen Zwecken benutzt.

Bei der Destillation erhält man, nachdem die niederen Kohlenwasserstoffe bis zum Butan C_4H_{10} gasförmig entwichen sind — dieselben werden als Leucht- oder Heizgas verwendet — zwischen $60-80^\circ$ eine farblose, *Petroleumäther* genannte Flüssigkeit von 0,65 spec. Gewicht, weiterhin gewinnt man zwischen $80-100^\circ$ eine gleichfalls farblose, *Petroleumbenzin* genannte Flüssigkeit, welche in weniger reinem Zustande den Namen *Ligroin* führt. Die zwischen 120 und 160° übergelassenen Antheile finden unter dem Namen *künstliches Terpentinoil* namentlich in Wachsstockfabriken als Verdünnungsmittel des Firnisses Anwendung. Zwischen $160-300^\circ$ geht eine hellgelb gefärbte, bläulich schillernde Flüssigkeit über vom spec. Gewicht 0,8. Diese ist der unter dem Namen *raffinirtes Petroleum* bekannte Leuchtstoff. Bei weiterer Destillation werden zwischen $330-390^\circ$ *Paraffinöle* aufgefangen, welche entweder in rohem Zustande unter dem Namen *Vulkanöl* oder *Mineralöl* als Schmiermaterial dienen oder nach mehrfacher Reinigung als *Paraffinum liquidum* in den Handel gebracht oder auch auf festes Paraffin verarbeitet werden. Als Rückstand bleibt eine schmierige Masse, welche gereinigt unter dem Namen *Vaseline* Verwendung findet.

Die Destillation der Braunkohlen und des Torfes und des bituminösen Schiefers bietet im Allgemeinen die nämlichen, eben unter Petroleum beschriebenen Verhältnisse. Indessen enthalten die daraus dargestellten flüssigen Producte stets organische Schwefelverbindungen — aus den betreffenden Ausgangsmaterialien, Braunkohle, Torf, bitum. Schiefer herrührend — welche schwierig zu entfernen sind und den Präparaten einen unangenehmen senfartigen Geruch verleihen. Die festen Paraffinsorten dagegen werden gegenwärtig in grossem Maassstabe und in grosser Reinheit fast ausschliesslich aus den Destillationsproducten der Braunkohle und des Torfes gewonnen.

Benzinum Petrolei. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch ein zwischen $55-75^{\circ}$ siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen dieser Reihe aufgenommen. Es wird bei der fractionirten Destillation des Petroleums gewonnen und bildet eine farblose, leicht bewegliche, leicht flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit von $0,640-0,670$ spec. Gewicht. Der Geruch soll entfernt an Petroleum erinnern, aber keineswegs unangenehm, senfartig oder theerartig sein, widrigenfalls ein aus Braunkohlen dargestelltes Präparat vorliegen könnte.

Prüfung. Werden 2 Th. Benzin in eine erkaltete Mischung von 1 Th. conc. Schwefelsäure und 4 Th. rauchender Salpetersäure eingetragen, so darf nach dem Umschütteln weder Braunfärbung (organische Substanzen, die nicht Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, also nicht *parum affinis* sind), noch ein Geruch nach Bittermandelöl auftreten. Die letztere Prüfung bezieht sich auf eine Verunreinigung, bezw. Verwechslung mit sog. Steinkohlenbenzol C_6H_6 , welches durch die angewendete Salpetersäure in das nach Bittermandelöl riechende Nitrobenzol oder Mirbanöl $C_6H_5NO_2$ umgewandelt werden würde.

Es erübrigt noch hinzuzufügen, dass die Technik unter dem Namen Benzin die zwischen 80 und 110° siedenden Antheile des Petroleums versteht und einem Präparat mit den von dem Arzneibuche geforderten Eigenschaften den Namen „Petroleumäther“ beilegt. In der Hantirung mit niedrig siedenden Petroleumdestillaten sei man recht vorsichtig, da ihre Dämpfe sehr leicht und auf weite Entfernungen entzündlich sind und mit Luft explosive Gemenge geben. Man beachte, dass über den Verkehr mit diesen Kohlenwasserstoffen amtliche Vorschriften bestehen.

Paraffinum liquidum wird aus den zwischen $330-390^{\circ}$ übergehenden Destillationsantheilen des Petroleums gewonnen. Dieselben werden wiederholt mit conc. Schwefelsäure behandelt, um alle organischen Substanzen, die nicht Glieder dieser Reihe sind, hinwegzuschaffen. Hierauf beseitigt man die Schwefelsäure durch Waschen mit dünner Sodalösung, entfärbt das Product mit Thierkohle, lässt die festen Paraffine durch Ansfrieren sich abscheiden und unterwirft die flüssigen Antheile einer fractionirten Destillation. Die von 360° ab übergehenden Antheile werden aufgefangen und bilden das *Paraffinum liquidum*. Es ist eine ölartige, klare farblose Flüssigkeit von mindestens $0,880$ spec. Gewicht, welche bei 360° noch nicht zum Sieden gelangt.

Prüfung. Das *Paraffinum liquidum* darf keine riechenden und fluorescirenden Bestandtheile enthalten. Spec. Gewicht und Siedepunkt dürfen nicht unter die vorgeschriebenen Zahlen sinken.

Wird es mit conc. Schwefelsäure gemischt unter öfterem Umschütteln 10 Minuten lang der Wasserbadwärme ausgesetzt, so darf nur geringe Braunfärbung der Säure eintreten, widrigenfalls organische Substanzen, die nicht Kohlenwasserstoffe dieser Reihe sind, anwesend sind. — Weingeist, der mit dem Paraffinöl gekocht wurde, darf blaues Lackmuspapier nicht röthen. (Schwefelsäure, aber auch organische Säuren, z. B. Oelsäure.)

Paraffinum solidum. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch ein gereinigtes Ozokerit aufgenommen, welches man zweckmäßiger als „Ceresin“

zu bezeichnen hätte. Man erhält es, indem man den natürlich vorkommenden Ozokerit zuerst mit Schwefelsäure, sodann mit Natronlauge behandelt und mit Thierkohle entfärbt. Dieses Ceresin ist eine harte, körnige, bei 74–80° schmelzende Masse.

Unterwirft man das Ceresin der Destillation, so geht es in durchscheinendes, nicht körniges „Paraffin“ über. Das nämliche durchscheinende Paraffin friert beim Abkühlen der Braunkohlendestillate (s. S. 300 und S. 301) aus. Man beachte also: Ceresin ist körnig, nicht durchscheinend, Paraffin ist weicher und durchscheinend. Wichtig ist, dass das arzneilich zu verwendende Ceresin (Paraffin. solidum) zwischen 74 und 80° schmelze. Niedriger schmelzendes ist zu verwerfen, weil die damit hergestellte Paraffinsalbe bei Sommertemperatur nicht genügend consistent ist.

Die Prüfung auf Reinheit geschieht, wie unter Paraffin. liquidum angegeben. Pharmaceutische Verwendung findet das feste Paraffin zur Bereitung von *Ungt. Paraffini* und der *Charta paraffinata*. In der Technik dient es zur Kerzenfabrikation, zum Imprägniren von Streichhölzern, als Zusatz zu Kautschukmasse u. s. w.

Das natürlich vorkommende *Ozokerit*, Erdwachs, besteht fast ganz aus Kohlenwasserstoffen (s. vorher). In gereinigtem und gebleichtem Zustande führt es den Namen Ceresin.

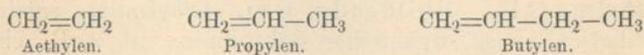
Vaseline. Der bei der Destillation des Petroleums hinterbleibende Rückstand wird einem Reinigungsprocess mit Schwefelsäure und Natronlauge (s. Paraff. liquid. S. 302), sowie einer Behandlung mit Thierkohle unterworfen und alsdann als „Vaseline“ in den Verkehr gebracht. Vaseline besteht aus Kohlenwasserstoffen dieser Reihe; das für sie Charakteristische ist, dass sie trotz ihrer weichen Consistenz nicht zur Ausscheidung fester Partikel neigt, und dass sie bei Sommerwärme wohl weicher, aber nicht flüssig wird.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

a) Solche mit doppelter Bindung. C_nH_{2n} .

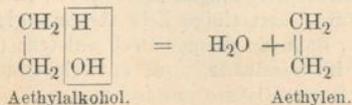
C_2H_4	Aethylen	C_5H_{10}	Amylen
C_3H_6	Propylen	C_6H_{12}	Hexylen
C_4H_8	Butylen	C_7H_{14}	Heptylen.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe characterisiren sich dadurch, dass sie ein Kohlenstoffatompaar in doppelter Bindung enthalten. Sie unterscheiden sich daher von den gesättigten Kohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2 H. Ihre allgemeine Formel ist demnach C_nH_{2n} . Ihre Constitution ist aus dem Gesagten leicht abzuleiten:

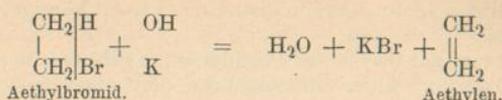


Allgemeine Bildungsweisen.

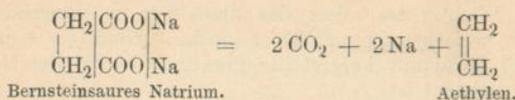
1. Durch Destillation der einwerthigen Alkohole mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Schwefelsäure, Chlorzink.



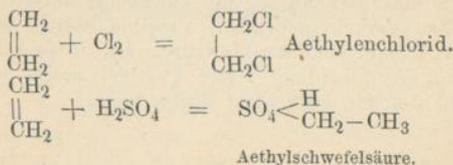
2. Durch Erhitzen der Monohalogenide der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge.



3. Durch Elektrolyse der Salze der zweibasischen Säuren.



Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Glieder dieser Reihe den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich. Die niederen sind condensirbare Gase, die mittleren Flüssigkeiten, die höheren — von $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ ab — feste Körper. — Chemisch sind sie dadurch charakterisirt, dass sie, unter Uebergang der doppelten Bindungen in einfache, direct zwei einwerthige Atome oder Reste zu binden (addiren) vermögen. Sie verbinden sich beispielsweise direct mit Chlor, Brom, Jod, auch mit Schwefelsäure:



Da die Additionsproducte mit Cl, Br, Jod ölartige Flüssigkeiten sind, so hat die ganze Reihe aus diesem Grunde auch den Namen der Olefine, d. i. Oelerzeuger bekommen, das Aethylen C_2H_4 trägt den Namen ölbildendes Gas.

In gleicher Weise verbinden sich die Olefine mit HCl, HBr und HJ und geben so die Monohalogenide der gesättigten Kohlenwasserstoffe

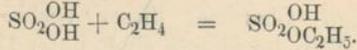


Aethylen, C_2H_4 , ölbildendes Gas, *Aethylenum*, entsteht bei der Destillation vieler organischer Substanzen, ist z. B. ein normaler Bestandtheil des Leuchtgases. Practisch wird es durch Erhitzen von Aethylalkohol (Spiritus Vini) mit conc. Schwefelsäure erhalten.

Man mischt in einem geräumigen Kolben 1 Vol. Alkohol von 80% mit 3 Vol. conc. Schwefelsäure, lässt einige Zeit stehen, giebt so viel trockenen, gereinigten Sand hinzu, dass ein dünner Brei entsteht (um das Schäumen zu vermeiden) und erhitzt im Sandbade. Das entweichende Gas wird erst durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure gewaschen.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas von unangenehm süßlichem Geruch. Durch Druck und Kälte kann es verflüssigt werden. Entzündet verbrennt es mit leuchtender Flamme.

Mit Chlor, Brom und Jod verbindet es sich direct zu Aethylenchlorid, — Bromid, — Jodid, mit Schwefelsäure vereinigt es sich zu Aethylschwefelsäure (s. S. 311)



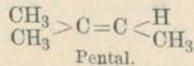
Propylen, C_3H_6 , oder $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, ist gleichfalls im Leuchtgas enthalten und wird durch Erwärmen von Propyljodid mit alkoholischem Kali gewonnen.



Es ist ein Gas von ähnlichen Eigenschaften wie Aethylen.

Butylene, C_4H_8 . Es sind 3 Butylene bekannt, welche sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind.

Amylene, C_5H_{10} . Es sind 5 Amylene bekannt. Eins derselben, das Trimethyläthylen, wird unter dem Namen „Pental“ als Anästheticum angewendet. Man erhält es durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (P_2O_5 , H_2SO_4) auf tertiären Amylalkohol. Farblose, wie Petroläther riechende Flüssigkeit, bei $37-38^\circ$ siedend, leicht entzündlich.

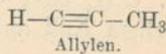
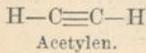


Die übrigen Glieder dieser Reihe bieten uns practisches Interesse nicht, es genügt, auf ihre Existenz hingewiesen zu haben.

b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung. $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

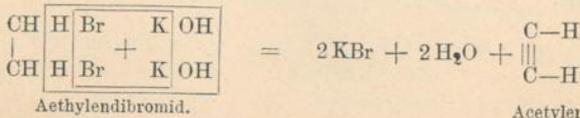
C_2H_2	Acetylen	C_5H_8	Valerylen
C_3H_4	Allylen	C_6H_{10}	Hexoylen
C_4H_6	Crotonylen	—	—

Die Glieder dieser Reihe characterisiren sich dadurch, dass in ihnen ein Kohlenstoffatompaar in dreifacher Bindung enthalten ist. Ihre allgemeine Formel ist daher $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$



Allgemeine Bildungsweisen.

1. Aus den Halogenadditionsproducten der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (Olefine) durch Einwirkung von alkoholischem Kali.



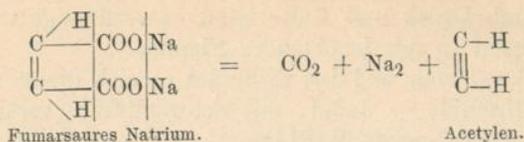
Aethylendibromid.

Acetylen.

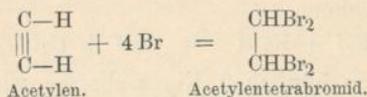
Fischer, Chemie für Pharmazeuten. 3. Aufl.

20

2. Durch Elektrolyse der Salze ungesättigter Säuren, z. B.



Der ungesättigte Character dieser Verbindungen prägt sich darin aus, dass dieselben im Stande sind, unter Uebergang der dreifachen Bindungen in einfache, noch vier einwerthige Elementaratome zu binden, z. B.



Besonders characteristisch ist ferner ihre Eigenschaft, beim Durchleiten durch ammoniakalische Silber- oder Kupferoxydullösung feste Niederschläge zu geben, aus denen durch Erhitzen mit Salzsäure die Acetylene wieder in Freiheit gesetzt werden.

Von Wichtigkeit für uns sind nur die beiden ersten Glieder, das Acetylen und Allylen.

Acetylen, C_2H_2 oder $\text{CH}\equiv\text{CH}$, entsteht beim Durchleiten vieler organischer Verbindungen (Methan, Alkohol, Aether) in Dampfform durch glühende Röhren. Es ist im Leuchtgas enthalten und bildet sich aus diesem beim sog. Zurückschlagen der Flammen der *Bunsen*-schen Brenner. Es ist ein farbloses Gas von unangenehm süßlichem Geruch und giftigen Eigenschaften. Eingeathmet erzeugt es Kopfschmerz und Schwindel. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direct zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_4$. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Aethylen und Aethan übergeführt. — Es wurde von *Berthelot* durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff mittels des elektrischen Funkens erhalten und ist der einzige Kohlenwasserstoff, der bisher aus seinen elementaren Bestandtheilen (C und H) dargestellt worden ist.

Allylen, C_3H_4 oder $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobrompropylen



Es ist ein dem Acetylen sehr ähnliches Gas.

Die übrigen Glieder dieser Reihe haben für uns keine practische Wichtigkeit.

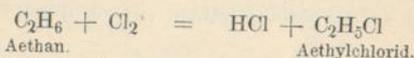
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Werden die Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch Halogene ersetzt, so entstehen die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe. Und zwar kann die Ersetzung der H-Atome durch Halogenatome schrittweise vor sich gehen, d. h. die H-Atome können theilweise, aber auch vollständig durch Halogene vertreten werden, z. B. CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

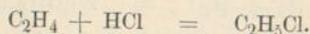
I. Chlorderivate.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch directe Einwirkung von Chlor auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe, z. B.



2. Durch Addition von Chlorwasserstoffsäure zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.



3. Durch Addition von Chlor zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.

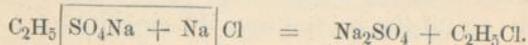


(Hier entstehen Di-substitutionsproducte.)

4. Durch Behandlung von Alkoholen mit Chlorwasserstoffsäure.



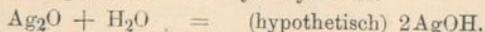
5. Durch Destillation ätherschwefelsauer Salze mit Chloriden, z. B.



Die Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind zum Theil ätherisch riechende Flüssigkeiten, zum Theil auch feste Körper. Die Halogene lassen sich in ihnen ohne Zerstörung des Moleküls in der Regel nicht nachweisen. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie sämmtlich in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergeführt. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd¹⁾ oder Kalihydrat entstehen Alkohole, z. B.:



¹⁾ Im feuchten Silberoxyd nimmt man die Existenz des in reinem Zustande noch nicht dargestellten Silberhydroxydes an.



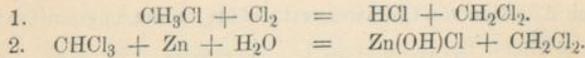
Es sind durchweg brennbare Substanzen, die mit grünesäumter Flamme brennen.

Monochlormethan, CH_3Cl , Methylchlorid, Chlormethyl, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Methan. Dargestellt wird es durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol.



Es ist ein farbloses, süßlich riechendes Gas, welches durch Kälte und Druck zu einer bei -21° siedenden Flüssigkeit sich verdichten lässt. Es findet ausgedehnte Verwendung in der Theerfarben-Industrie, in der Medicin als Zerstäubungs-Anästheticum.

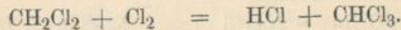
Dichlormethan, CH_2Cl_2 , Methylenechlorid, entsteht 1. durch Einwirkung von Chlor auf Monochlormethan, oder 2. durch Reduction von Chloroform mittels Zink.



Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 40° siedet. Ist als Ersatz des Chloroforms empfohlen worden.

Trichlormethan, CHCl_3 , *Chloroform*, wurde 1831 von *Liebig* bei der Zersetzung von Chloral mit Kalilauge entdeckt und fast zu gleicher Zeit von *Soubeyron* durch Destillation von Chlorkalklösung mit Alkohol erhalten. Die anästhesirende (einschläfernde) Wirkung desselben wurde 1847 von *Simpson* zuerst beobachtet.

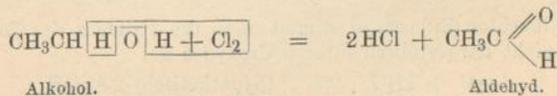
Man kann das Chloroform erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Dichlormethan



Practisch dargestellt wird es gewöhnlich durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Alkohol.

Darstellung. 1. Ein Gemenge von 3 Th. Alkohol, 100 Th. Wasser und 50 Th. Chlorkalk wird in einer kupfernen Blase auf $60-70^\circ$ C. erwärmt gehalten. Das übergende Destillat scheidet sich beim Stehen in zwei Schichten, von denen die untere aus Chloroform besteht. Man reinigt dasselbe zunächst durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure, wäscht es, um die freie Säure zu entfernen, mit dünner Sodalösung, hierauf mehrmals mit Wasser, entwässert es durch Schütteln mit trockenem Chlorcalcium und rectificirt aus dem Wasserbade.

Die Einwirkung des Chlorkalks auf den Alkohol kann man sich in folgender Weise erklären: Der Chlorkalk wirkt durch seinen Gehalt an wirksamem Chlor (s. S. 58) und ferner durch den ihm stets beigemengten Aetzkalk. Durch das Chlor wird der Alkohol zunächst zu Aldehyd oxydirt.



das spec. Gewicht 1,500 und siedet bei 60,5°. Das von dem Arzneibuche recipirte Präparat soll ein spec. Gewicht von 1,485—1,489 besitzen und zwischen 60 und 62° sieden bezw. vollständig bei dieser Temperatur überdestilliren. Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass ein Alkoholgehalt vorgeschrieben ist. Um die Einwirkung von Luft und Licht abzuschwächen, soll es in gut geschlossenen Gefäßen vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Treffen Chloroformdämpfe mit offenen Flammen zusammen, so entwickeln sich saure Dämpfe, welche die Schleimhäute stark reizen.

Prüfung. Wird ein wenig Chloroform mit alkoholischem Kalihydrat und schwefelsaurem Anilin erhitzt, so soll ein widerlicher Geruch nach Isocyanphenyl (Isonitril) auftreten. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung

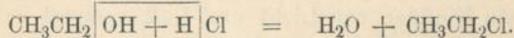


Die Prüfung bezweckt, eine etwaige Verwechslung mit dem sonst sehr ähnlichen Aethylidenchlorid CH_3CHCl_2 , welches diese Reaction nicht giebt, festzustellen. — Wasser, welches mit 2 Raumtheilen Chloroform durchschüttelt wurde, darf blaues Lackmuspapier nicht röthen (Ameisensäure, Salzsäure) und, wenn man es auf ein gleiches Volum der volumetrischen Silbernitratlösung schichtet, keine Trübung erzeugen (Chlor, Salzsäure). — Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf weder eine Bläuung derselben noch eine violette Färbung des Chloroforms (durch Jod) eintreten (freies Chlor). — Es darf kein Phosgen enthalten, das durch widerlichen Geruch erkannt werden würde. — Werden 20 g Chloroform mit 15 g reiner conc. Schwefelsäure in einem mit Glasstopfen versehenen, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten Gefäß von 3 cm lichtigem Durchmesser öfter durchschüttelt, so darf nach Verlauf einer Stunde keine Färbung eintreten. Das Chloroform verhält sich gegen Schwefelsäure wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe; es wird durch dieselbe nicht verändert, wohl aber werden Chloride des Aethans und des Pentans (Aethylidenchlorid und Amylchlorid, letzteres aus fuseligem Alkohol herstammend) unter Bräunung angegriffen.

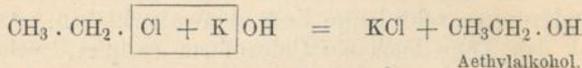
In der Technik wird das Chloroform wesentlich als Auflösungsmittel benützt, so z. B. zum Lösen von Guttapercha; eine Lösung von reiner Guttapercha in Chloroform wird in der Medicin unter dem Namen „*Traumaticin*“ bisweilen angewendet.

Tetrachlormethan, CCl_4 , Tetrachlorkohlenstoff, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform und ist eine diesem in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Siedepunkt 77°, spec. Gewicht 1,58.

Monochloräthan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, Aethylchlorid, wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Aethylalkohol erhalten:



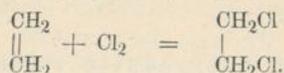
Es ist eine ätherische, bei 11—12° siedende Flüssigkeit, die mit Kalilauge sich zu Aethylalkohol umsetzt:



(Anwendung als Kälteanestheticum.)

Dichloräthan, CH_3CHCl_2 , Aethylidenchlorid, wird durch Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan erhalten. Es bildet sich ferner als Nebenproduct bei der Chloralfabrikation. Es ist eine farblose, dem Chloroform äusserlich sehr ähnliche Flüssigkeit, die wohl einmal mit diesem verwechselt werden könnte. Beide Körper unterscheiden sich durch die bei Chloroform angegebene Isonitrilreaction. Siedepunkt 59° , spec. Gewicht 1,198. Wirkt anästhesirend. Isomer mit diesem Körper ist das symmetrische Dichloräthan oder Aethylenchlorid $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$.

Aethylenchlorid, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, *Aethylenum chloratum*, *Liquor hollandicus*. Dieser auch unter dem Namen „Oelder holländischen vier Chemiker“ bekannte Körper entsteht durch directes Zusammenleiten gleicher Volume trockenen Chlor- und trockenen Aethylengases. Unter Selbsterwärmung verbinden sich beide Gase zu einer ölartigen Flüssigkeit.



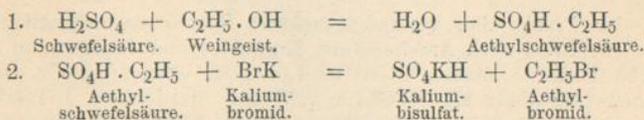
Dieselbe wird mit etwas Sodalösung gewaschen und dann über Chlorcalcium rectificirt. Das Aethylenchlorid bildet eine klare, ölartige, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser, wohl aber mit Alkohol, Aether und fetten Oelen mischt. Siedepunkt 85° , spec. Gewicht 1,247 bei 18° .

Prüfung auf Säuren, freies Chlor wie bei Chloroform. Giebt nicht die Isonitrilreaction!

Die weiteren Chlorderivate des Aethans, sowie diejenigen der höheren Kohlenwasserstoffe haben für uns kein practisches Interesse, es muss daher auf ein näheres Eingehen verzichtet werden.

Die Bromsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe werden analog den Chlorderivaten gebildet und besitzen die analoge Zusammensetzung. Von ihnen interessirt uns nur das Aethylbromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, und das dem Chloroform entsprechend zusammengesetzte Bromoform CHBr_3 .

Monobromäthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, *Aether bromatus*, Aethylbromid, Bromäthyl, ist nach der Vorschrift des Arzneibuches durch Destillation einer Mischung von Weingeist, Schwefelsäure und Kaliumbromid darzustellen.



Die mit Hilfe von Bromphosphor dargestellten Präparate wirken giftig! Wasserklare, ätherisch riechende Flüssigkeit, spec. Gewicht 1,445—1,450, Siedepunkt $38-40^\circ$, enthält etwa 1—2% Weingeist der besseren Haltbarkeit wegen. Ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Wird als Anästheticum benutzt.

Prüfung. 5 ccm Aethylbromid mit 5 ccm Schwefelsäure geschüttelt dürfen letztere binnen einer Stunde nicht färben (Phosphor- und Schwefelverbindungen, auch Fuselölderivate). — Wasser, welches mit Aethylbromid geschüttelt wurde, reagire nicht sauer und werde durch Silbernitratlösung nicht sofort getrübt (Bromwasserstoff).

Tribrommethan, CHBr_3 , Bromoform, entsteht ähnlich dem Chloroform durch Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Methyl- oder Aethylalkohol und wurde 1832 von *Löwig* entdeckt. Es ist eine sehr angenehm riechende, farblose, dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit, spec. Gewicht 2,9 bei 12° . Siedepunkt $150\text{--}152^\circ$; bei -9° wird es krystallinisch.

Die Jodsubstitutionsproducte entstehen im Allgemeinen nach denselben Methoden wie die Chloroderivate. Doch führt die directe Einwirkung von Jod auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe wegen der reducirenden Eigenschaften der gebildeten Jodwasserstoffsäure nur bei Anwesenheit von Jodsäure JO_3H oder Quecksilberoxyd HgO zum Ziel. Erstere setzt sich mit Jodwasserstoffsäure zu Jod um: $5\text{JH} + \text{JO}_3\text{H} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$, letzteres bildet mit ihr unlösliches Mercurijodid HgJ_2 . Von allen Jodderivaten hat für uns nur das dem Chloroform entsprechende Jodoform CHJ_3 practisches Interesse.

Trijodmethan, CHJ_3 , Jodoform, wurde 1822 entdeckt und für Jodkohlenstoff gehalten. Es entsteht bei der Einwirkung von Jod + Alkalien auf viele organische Körper, z. B. Alkohol, Zucker, Dextrin, Eiweiss.

Darstellung. Zu einer Auflösung von 2 Th. krystallisirter Soda in 10 Th. Wasser setzt man 1 Th. Alkohol, erwärmt das Gemisch auf etwa 70° und bringt nun in kleinen Portionen nach und nach 1 Th. Jod hinein. Nach jedesmaligem Jodzusatz wird umgeschüttelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit schießt das Jodoform in kleinen gelben, glänzenden Krystallen an. Die Reaction erfolgt analog der Chloroformbildung nach folgender Gleichung:



In der Praxis aber verlaufen mehrere Reactionen nebeneinander, es bilden sich nebenbei noch Ameisensäure, Essigsäure und Jodsäure, so dass die theoretische Ausbeute niemals erzielt wird, sondern etwa nur 20% des in Arbeit genommenen Jods als Jodoform gewonnen werden. — Die erhaltenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und möglichst schnell an einem gegen Licht geschützten Orte getrocknet. Durch Einleiten von Chlor in die Mutterlauge kann man noch weitere Mengen Jodoform erhalten, indem das Chlor aus den Jodsalzen Jod in Freiheit setzt, welches nun wieder Jodoform bilden kann. Benützt man an Stelle der Soda äquivalente Mengen kohlen-sauren oder doppeltkohlen-sauren Kaliums, so kann man die Mutterlauge auch auf Jodkalium verarbeiten. Man concentrirt sie zu

diesem Zwecke, setzt Jod bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzu, dampft zur Trockne, glüht mit Kohle, löst das Glühproduct in Wasser und engt die Lösung zur Krystallisation ein.

Das Jodoform bildet citronengelbe, glänzende, sechseckige Blättchen oder Tafeln, welche sich fettig anfühlen und einen durchdringenden, saffranartigen Geruch verbreiten. Sein spec. Gewicht ist fast 2,00. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 120° . Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie man aus seinem starken Geruche schliessen muss; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, rasch erhitzt, ersetzt es sich unter Ausscheidung von Jod. In Wasser ist es unlöslich, kann aber mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destillirt werden (event. eine Reinigungsmethode). Es löst sich in 50 Th. kaltem oder etwa 10 Th. siedendem Alkohol, auch in 5,2 Th. Aether. Der Geruch des Jodoforms ist ein stark anhaftender. Gefässe, in denen Jodoform enthalten war, desodorirt man am besten mit alkoholischer Kalilauge. — Als Mittel, den Geruch zu verdecken, wird namentlich das Cumarin bezw. die Toncobohe empfohlen.

Prüfung. Das Jodoform soll beim Erhitzen vollkommen flüchtig sein. Ein Rückstand könnte von den bei der Bereitung in Anwendung kommenden Alkalien herrühren. — Mit Jodoform geschütteltes Wasser darf nach dem Filtriren weder durch Silbernitrat (Jodnatrium), noch durch Baryumnitratlösung (jodsaures Natrium oder kohlsaures Natrium) getrübt werden.

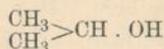
Dijodoform, C_2J_4 , als Ersatz des Jodoforms empfohlen, ist Tetrajodäthylen und wird durch Einwirkung von Jod auf Dijodacetylen C_2J_2 erhalten. Gelbe, prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 192° .

Alkohole.

Die Alkohole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen dadurch ab, dass in diesen ein oder mehrere H-Atome durch die Hydroxylgruppe $-OH$ ersetzt sind. Je nach Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Alkohole entweder einwerthig (einatomig), oder mehrwerthig (mehratomig). Betrachten wir zunächst die einwerthigen Alkohole, die sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen herleiten. — Ihre Anzahl wird nach der hier gegebenen Erklärung mindestens ebenso gross sein müssen als die der möglichen Kohlenwasserstoffe. Sie wird indessen noch bedeutender durch eigenthümliche Isomerieverhältnisse, die sich für diese Körper ergeben.

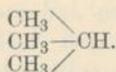
Der vom Methan CH_4 sich ableitende Methylalkohol wird die Formel $CH_3.OH$ besitzen, ebenso kann kein Zweifel sein, dass der vom Aethan CH_3-CH_3 derivirende Aethylalkohol die Formel $CH_3.CH_2.OH$ haben muss. Anders

liegen die Verhältnisse schon beim nächsten Kohlenwasserstoff, bei dem Propan $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$. Hier bieten sich uns zwei Möglichkeiten: entweder können wir die Substitution vornehmen in einer der beiden CH_3 -Gruppen und wir erhalten dann den Körper $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$, oder aber wir können ein H-Atom der CH_2 -Gruppe ersetzen und werden dann zu der Verbindung

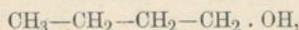


gelangen. Beide Körper sind nach unserer Erklärung Alkohole und, weil sie vom Propan sich herleiten, Propylalkohole; sie unterscheiden sich voneinander jedoch dadurch, dass der erstere durch Substitution eines H-Atomes der CH_3 -Gruppe entstanden ist, also die Gruppe $\text{—CH}_2\text{ . OH}$ enthält, während bei dem anderen die Ersetzung durch die Hydroxylgruppe innerhalb einer CH_2 -Gruppe stattfand und er somit die Gruppe =CH . OH enthält.

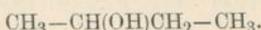
Bei dem nächsten Kohlenwasserstoff, dem Butan, compliciren sich diese Verhältnisse noch weiter. Das Butan existirt in zwei isomeren Modificationen als normales Butan $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ und als Isobutan



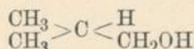
Bei dem normalen Butan befinden wir uns in der gleichen Lage wie beim Propan, wir können die Substitution in einer CH_3 -Gruppe oder in einer der beiden CH_2 -Gruppen vornehmen; wir erhalten im ersteren Falle die Verbindung



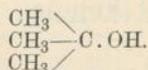
im letzteren die Verbindung



Bei der Ableitung eines Alkohols vom Isobutan gelangen wir zu vollkommen neuen Resultaten. Wir können hier die Substituierung entweder in einer CH_3 -Gruppe oder in der CH -Gruppe vornehmen und gelangen zu den Verbindungen



und



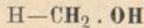
Die letztere Verbindung namentlich erregt unser Interesse deshalb, weil sie aus dem Isobutan durch Substituierung des H-Atomes der CH -Gruppe entstanden ist, mithin die Gruppe $\equiv\text{C . OH}$ enthält. — Bei den höheren Kohlenwasserstoffen vergrößert sich die Zahl der möglichen isomeren Alkohole ausserordentlich; trotzdem ist es ziemlich leicht, einen Ueberblick über dieselben zu gewinnen. Wir theilen nämlich alle Alkohole ein in: primäre, secundäre und tertiäre.

Primäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_3 -Gruppe durch OH ; sie enthalten daher die ihnen eigenthümliche Gruppe $\text{—CH}_2\text{ . OH}$ (primär alkoholische Gruppe).

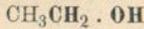
Secundäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_2 -Gruppe; sie enthalten daher die charakteristische Gruppe =CH . OH (secundär alkoholische Gruppe).

Tertiäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes in einer CH -Gruppe: sie enthalten daher die tertiär alkoholische Gruppe $\equiv\text{C . OH}$.

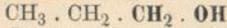
Primäre Alkohole.



Methylalkohol.

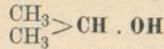


Aethylalkohol.

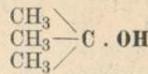


Primärer Propylalkohol.

Secundärer Alkohol.

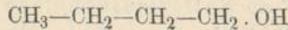
Secundärer
oder Isopropylalkohol.

Tertiärer Alkohol.

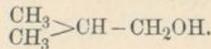


Tertiärer Butylalkohol.

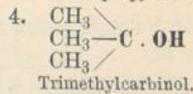
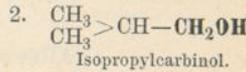
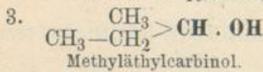
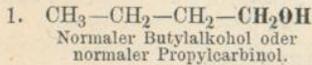
Indessen wäre es trotz dieser Eintheilung oft nicht möglich, verschiedene isomere Alkohole scharf auseinanderzuhalten. So existiren beispielsweise 2 primäre Butylalkohole von den Formeln



und

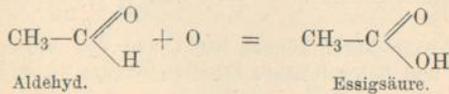
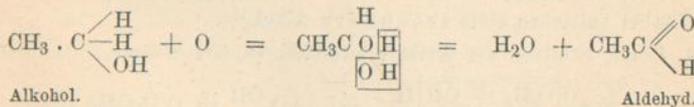


Um diese Isomerien zum Ausdruck zu bringen, leitet man alle einwertigen Alkohole vom Methylalkohol oder Carbinol CH_3OH ab. Man könnte danach die erstere Verbindung als Normalpropylcarbinol bezeichnen, weil sie Carbinol ist, in welchem ein H-Atom durch den normalen Propylrest $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ersetzt wurde. Den zweiten Körper benennt man nach dem gleichen Princip als Isopropylcarbinol; alle vier Butylalkohole würden danach in folgender Weise auseinander zu halten sein:



Grosse Verschiedenheit zeigen primäre, secundäre und tertiäre Alkohole in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Den Vorgang der Oxydation können wir uns so vorstellen, dass bei dieser Reaction die in den alkoholischen Gruppen noch vorhandenen H-Atome nacheinander in OH-Gruppen verwandelt werden. — Sind in Folge der Oxydation zwei oder mehrere OH-Gruppen an dem nämlichen C-Atom vorhanden, so tritt Abspaltung von Wasser ein.

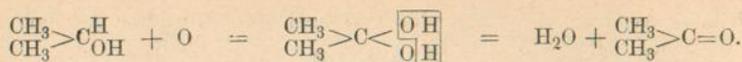
Die primären Alkohole gehen bei der Oxydation zunächst in Aldehyde, dann in Säuren über.



Den Aldehyden ist die einwertige Aldehydgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$, den

Säuren die einwertige Carboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ eigenthümlich.

Die secundären Alkohole werden bei der Oxydation in Ketone umgewandelt, bei weiterer Oxydation zerfällt das Molekül



Secundärer
Propylalkohol.

Propylketon oder
Aceton.

Die Ketone enthalten die charakteristische, zweierthige Ketongruppe $=\text{C}=\text{O}$.

Die tertiären Alkohole werden, weil in ihren alkoholischen Gruppen keine H-Atome mehr enthalten sind, bei gemässiger Oxydation nicht angegriffen, durch starke Oxydationsmittel zerfällt das Molekül.

Durch Einwirkung von metall. Natrium geben alle Alkohole unter Entwicklung von Wasserstoff die Natriumalkoholate z. B.



Grenzalkohole.



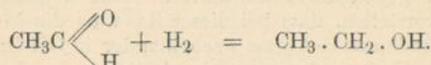
Methylalkohol	$\text{C}_1\text{H}_3 \cdot \text{OH}$	Hexylalkohole	$\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{OH}$
Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	Heptylalkohole	$\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$
Propylalkohole	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$	Cetylalkohol	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{OH}$
Butylalkohole	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	Cerylalkohol	$\text{C}_{27}\text{H}_{55} \cdot \text{OH}$
Amylalkohole	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$	Melissylalkohol	$\text{C}_{30}\text{H}_{61} \cdot \text{OH}$

Allgemeine Bildungsweisen.

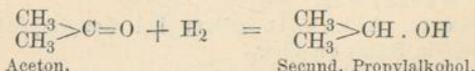
1. Durch Behandeln von Alkylhalogenen¹⁾ mit KOH, NaOH oder feuchtem Silberoxyd, z. B.



2. Aus den Aldehyden durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff, z. B.

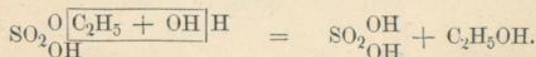


3. Durch Reduction der Ketone mit nascirendem Wasserstoff, z. B.



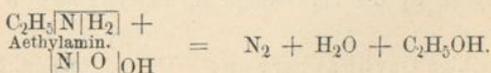
Hierbei entstehen stets secundäre Alkohole.

4. Durch Erhitzen der Aetherschweifelsäuren mit Wasser.



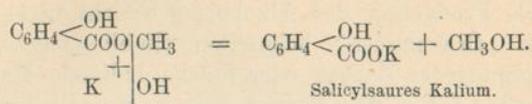
Die Aetherschweifelsäuren können leicht aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} und Schwefelsäure erhalten werden (s. S. 305).

5. Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Alkylamine.



¹⁾ Unter Alkylresten versteht man diejenigen Reste, welche sich von Alkoholen durch Hinwegnahme der OH-Gruppe ableiten; vom Aethylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ beispielsweise leitet sich der Alkylrest C_2H_5- ab.

Methylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, Holzgeist, *Alkohol methylicus*, kommt als Salicylsäuremethyläther $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$ im Wintergreenöl, dem Oel von *Gaultheria procumbens*, vor und kann aus diesem durch Verseifen mit Kaliumhydrat erhalten werden.



Er findet sich ferner in den flüssigen Producten der trocknen Destillation des Holzes, dem sog. Holzessig (s. Essigsäure).

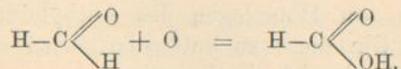
Gewinnung. Der rohe Holzessig, welcher neben Wasser namentlich Essigsäure, Methylalkohol und Aceton enthält, wird mit Aetzkalk neutralisirt und hierauf der Destillation unterworfen. Der essigsaure Kalk bleibt zurück, während Aceton und Methylalkohol übergehen. Das Destillat wird durch wiederholte Destillation mit Aetzkalk entwässert und hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt. Mit diesem geht der Methylalkohol eine krystallisirende Verbindung ein, nicht aber das Aceton. Dieselbe wird gesammelt, durch Pressen vom anhaftenden Aceton befreit und dann durch Destillation mit Wasser zersetzt, wobei reiner wässriger Methylalkohol übergeht, welcher durch wiederholte Destillation mit Aetzkalk ziemlich wasserfrei erhalten wird.

Der Methylalkohol ist eine farblose, dem gewöhnlichen Alkohol in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht ist 0,814 bei $+4^\circ$, sein Siedepunkt liegt bei 66° . Er ist mit Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältniss mischbar. Entzündet verbrennt er mit schwach leuchtender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft gemengt explosive Gemenge.

Mit wasserfreiem Chlorcalcium vereinigt er sich zu der krystallisirenden Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 4[\text{CH}_3 \cdot \text{OH}]$, aus welcher er durch Wasser wieder abgeschieden wird. Er giebt nicht die Jodoformreaction.

Bei der Oxydation geht er zunächst in Formaldehyd $\text{H}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$

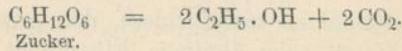
und dann in Ameisensäure $\text{H}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ über.



Technische Verwendung findet der Methylalkohol zur Darstellung chemischer Präparate, z. B. von Chlormethyl CH_3Cl für Theerfarbenfabriken. Ferner benutzt man ihn, da sein Auflösungsvermögen bedeutender ist als das des gewöhnlichen Alkohols, vielfach zur Darstellung von Lacken, Firnissen und Polituren.

Aethylalkohol, $C_2H_5.OH$, Weingeist, *Spiritus*, *Alkohol*, ist in der Natur fertig gebildet noch nicht aufgefunden worden; er entsteht bei der sog. geistigen Gährung aus Zucker oder Stärke und ist deshalb der wesentliche Bestandtheil unserer gegohrenen Getränke, wie Wein, Bier, Schnaps, Meth, Rum, Arac, Cognac, Kumys, Kefir. — Die Production des Alkohols geschieht in eigenen, unter dem Namen „Brennereien“ bekannten Etablissements. Zur Verarbeitung kann jedes Zucker oder Stärke haltende Material herangezogen werden. Bei uns kommt jedoch eigentlich nur in Frage die Gewinnung aus Kartoffeln.

Gewinnung. Kartoffeln werden gewaschen, gekocht, zerkleinert und mit Wasser zu einem Brei angemengt. Letzterer wird bei etwa $50-60^\circ C$. mit ungefähr 5% gekeimter Gerste (Malz) versetzt, „eingemaischt“ und dieser Einwirkung etwa 12 Stunden lang ausgesetzt. Die gekeimte Gerste enthält ein noch nicht genau erforschtes, *Diastase* genanntes Ferment, welches die Eigenschaft hat, Stärke in gährungsfähigen Zucker und Dextrin zu spalten. Ist dieser Vorgang beendet, so setzt man der „Maische“ Hefe zu und lässt die Gährung bei etwa $15-20^\circ C$. verlaufen. Die Hefe besteht aus etwa 0,01 mm langen, kettenförmig aneinander gereihten Zellen des Pilzes *Saccharomyces cerevisiae* (Familie der Blastomyceten oder Sprosspilze), die sich durch Knospung fortpflanzen. Sie hat die Eigenschaft, gährungsfähige Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure zu spalten, z. B.



Die als Nebenproduct auftretende Kohlensäure wird vielfach zur Darstellung von Bleiweiss und technischem Natriumbicarbonat benutzt. Ist der Gahrungsprocess beendet, was man am Aufhören der Kohlensäureentwicklung in den Gahrbottichen erkennt, so wird die „weingahre Maische“ der Destillation aus eigenthümlich construirten, Dephlegmatoren genannten Apparaten unterworfen. Dieselben sind im Wesentlichen nichts anderes als Destillirapparate mit sehr hohem Helm. Durch Anwendung derselben erzielt man, dass hauptsächlich Alkoholdämpfe übergehen, während die leichter condensirbaren Wasserdämpfe beim Aufsteigen in dem hohen Helm zu Wasser condensirt werden, welches wieder in die Blase zuruckfliebt. Mit guten Apparaten kann direct ein Alkohol von 88–90% erhalten werden. In der Blase bleibt die Schlempe oder das Phlegma zurück, welches meist als Viehfutter verwendet wird.

Der so erhaltene Rohspiritus ist aber, von seinem Wassergehalt abgesehen, noch nicht rein; er enthält noch die bei der Gährung durch besondere Pilzarten gleichzeitig gebildeten Fuselöle — Gemenge von Homologen des Aethylalkohols, namentlich Amylalkohol. — Um diese zu entfernen, wird er durch Kohlenfilter gepresst und hierauf einer nochmaligen sorgfältigen Rectification unterzogen. — Die zuerst übergehenden Antheile, der „Vorlauf“, enthalten etwas Aldehyd, welches sich durch den auf der Kohle verdichteten Sauerstoff gebildet hatte. Die mittleren Antheile kommen als Sprit oder rectificirter Weingeist in den Handel, die letzten Parthien (der Nachlauf) enthalten die schwerer flüchtigen

Fuselöle. Aus dem rectificirten Alkohol wird fast wasserfreier Alkohol absolutus von 99—99,5% Gehalt durch Destillation über frisch gebranntem Kalk, oder geglühter Pottasche, oder entwässertem Kupfervitriol gewonnen. Ganz wasserfrei ist der Alkohol schwer zu bekommen und seiner wasseranziehenden Eigenschaften wegen noch schwerer zu erhalten.

Der wasserfreie Alkohol bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von schwach weingeistigem Geruche. Mit Wasser, Aether, Chloroform, Glycerin und vielen anderen Substanzen ist er in jedem Verhältniss klar mischbar. Beim Mischen mit Wasser tritt Erwärmung und Contraction, d. h. Volumverminderung ein. 58 Vol. Alkohol und 54 Vol. Wasser geben beim Mischen nur 108 Vol. verdünnten Alkohol. — Der Siedepunkt liegt bei 78,5°. Das spec. Gewicht ist bei 20° = 0,789. Durch Einwirkung grosser Kälte (— 100°) wird der Alkohol dickflüssig; in fester Form ist er dagegen bisher noch nicht erhalten worden.

Pharmaceutisch wichtig ist die Eigenschaft des Alkohols, eine grosse Reihe von Substanzen in Lösung zu bringen. Man benutzt ihn daher seit langer Zeit zur Darstellung von Tincturen, zur Auflösung von Harzen und einer Reihe chemischer Substanzen, z. B. Jod, Salicylsäure, Benzoessäure, Campher u. a. m. Auf seine Eigenschaft, Wasser begierig aufzunehmen, gründet sich seine Verwendung zu Conservirungszwecken (z. B. für anatomische Präparate). Er wirkt dadurch conservirend, dass er den Geweben Wasser entzieht und auf diese Weise Fäulniss unmöglich macht. Aus demselben Grunde ist er für niedere Organismen ein Gift. — Alkohol ist brennbar, die Flamme ist wenig leuchtend, erzeugt aber hohe Hitze. Alkoholdämpfe geben mit Luft explosive Gemenge, weswegen beim Hantiren mit Alkohol möglichste Vorsicht anzuempfehlen ist.

Was hier vom wasserfreien Alkohol gesagt ist, gilt mehr oder minder auch von den im Handel vorkommenden Alkoholsorten, welche zwischen 4 und 20% Wasser enthalten. Solche wässrige Alkohole nennt man in der Praxis Alkohol und Weingeist, während der absolute Alkohol ein seltener benutztes Präparat ist.

Der Werth einer alkoholischen Flüssigkeit richtet sich nach ihrem Gehalt an absolutem Alkohol. Derselbe wird in der Praxis durch sog. Alkoholometer festgestellt. Diese sind gläserne Spindeln, welche auf Ermittlung des spec. Gewichtes basirt sind, an Stelle der Angabe des spec. Gewichtes direct den Procentgehalt anzeigen. Am gebräuchlichsten sind gegenwärtig zwei Instrumente: 1. Alkoholometer nach *Richter*. Die Grade geben an, wie viel Gewichtsprocente an absolutem Alkohol enthalten sind. 2. Alkoholometer nach *Tralles* geben das Gleiche in Volumprocenten an.

Das Arzneibuch hat Alkohol mit verschiedenem Wassergehalt als Spiritus und Spiritus dilutus aufgenommen.

Spiritus, Weingeist, ist ein farbloser, klarer, möglichst fusel-freier Alkohol von 90—91,2% (nach *Tralles*), oder 85,6—87,2% (nach *Richter*). Sein spec. Gewicht ist = 0,830—0,834.

Prüfung. Er soll mit Wasser in jedem Verhältniss klar mischbar sein. Eine Trübung könnte durch aus den Lagerfässern herrührende Extractivstoffe verursacht werden. — Werden 50 ccm *Spiritus* mit 1 ccm Kalilauge bis auf etwa 5 ccm verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, so darf kein Geruch nach Fuselöl auftreten (*Göbel's* Reaction auf Fuselöl). — 10 ccm Weingeist dürfen sich, mit 5 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, selbst beim Erwärmen weder trüben noch färben (reducirende Verunreinigungen, namentlich *Aldehyde*). — Wird auf concentrirte reine Schwefelsäure ein gleiches Volumen Alkohol vorsichtig geschichtet, so darf die Berührungszone keine rothe Färbung zeigen, widrigenfalls *Melassespiritus* vorliegt. Derselbe characterisirt sich ausserdem durch üblen Geruch und ist unter allen Umständen für den Arzneigebrauch zu verwerfen. — Werden 10 ccm *Spiritus* mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so darf die rothe Färbung vor Ablauf von 20 Minuten nicht in Gelb übergehen (*Aldehyde*). — Durch Schwefelwasserstoffwasser darf der *Spiritus* nicht gefärbt werden, widrigenfalls er Metalle, namentlich Kupfer, enthält; eine auf Zusatz von Ammoniak entstehende Trübung könnte Gerbsäure anzeigen. — Endlich soll der *Spiritus* beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen; ein solcher könnte andeuten, dass das vorliegende Präparat bereits zu technischen Zwecken gedient hatte.

Spiritus dilutus wird durch Mischen von 7 Th. *Spiritus* mit 3 Th. destill. Wasser dargestellt. Sein spec. Gewicht ist = 0,892 bis 0,896, was einem Gehalte von 68—89 Volumprocenten (Grade nach *Tralles*), oder 60—61 Gewichtsprocenten (Grade nach *Richter*) entspricht.

In chemischer Hinsicht zeigt der Aethylalkohol (Weingeist) alle Eigenschaften eines primären Alkohols. Durch Oxydation geht er zunächst über in den zugehörigen Aldehyd, den Acetaldehyd $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$, bei weiterer Oxydation wird er in Essigsäure $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ verwandelt.

Reaction auf Alkohol. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird destillirt und das Destillat mit kleinen Mengen Jod und Natriumcarbonat erwärmt. Ist Alkohol zugegen, so tritt Jodoformbildung ein.

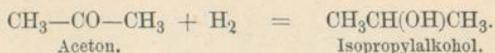
Während die Fuselöle des Kartoffelspiritus wegen ihres üblen Geruches und ihrer unangenehmen Wirkung auf das Gehirn (Kopfschmerzen, Kater) sehr unerwünschte Nebenproducte darstellen, verleihen die bei der Gährung anderer stärke- oder zuckerhaltiger Materialien auftretenden Fuselöle den Producten bisweilen einen angenehmen Character und hohen Werth. So verdanken z. B. *Kornbranntwein* (aus Korn), *Cognac* (durch Destillation von Wein), *Arac* (aus Reis und den Früchten der Areca-Palme), *Rum* (aus der Melasse des Zuckerrohres) ihre geschätzten Bouquets eigenthümlichen, bei ihrer Darstellung auftretenden Fuselölen.

Propylalkohole, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{OH}$.

1. Der normale Propylalkohol, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$, bildet sich bei der Gährung der Zuckerarten und der Weintrester und kann aus den be-

treffenden Fuselölen durch fractionirte Destillation abgetrennt werden. Er bildet eine angenehm riechende, dem gewöhnlichen Alkohol ähnliche Flüssigkeit, die bei 97° siedet. Spec. Gewicht = 0,813 bei 13°. Er ist in Wasser leicht löslich, kann aber aus diesen Lösungen durch Salze, z. B. Calciumchlorid abgetrennt werden (Unterschied von Aethylalkohol). Bei der Oxydation liefert er zunächst Propionaldehyd $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ und schliesslich Propionsäure $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$.

2. Der Isopropylalkohol, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$, oder secundäre Propylalkohol entsteht am besten durch Reduction von Aceton mit nasirendem Wasserstoff.



Er ist dem normalen Propylalkohol in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch seinen Siedepunkt (85° C.). — Bei der Oxydation geht er in das zugehörige Keton, nämlich in Aceton über:



Butylalkohole, $\text{C}_4\text{H}_9\text{.OH}$.

Von den 4 möglichen Isomeren haben für uns nur zwei practische Wichtigkeit: der normale Butylalkohol und der Isopropylcarbinol.

Der normale Butylalkohol, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{.OH}$, entsteht durch Reduction von Buttersäure mit nasirendem Wasserstoff. Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 117° siedet. Er löst sich in 12 Volumen Wasser mittlerer Temperatur auf, wird aber durch Salze aus diesen Lösungen wieder abgetrennt. Bei der Oxydation geht er zuerst in Butyraldehyd, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$, und dann in Buttersäure, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, über.

Der Isopropylcarbinol, $\text{CH}_3\text{>CH-CH}_2\text{.OH}$, kommt im Fuselöl des Kartoffelspiritus vor und kann durch fractionirte Destillation aus diesem erhalten werden. Er bildet eine fuselig riechende Flüssigkeit, die bei 108–109° siedet. In wässriger Lösung verhält er sich wie der vorige. Bei der Oxydation liefert er zunächst Isobutyraldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{=CH-CHO}$, dann Isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{=CH-CO}_2\text{H}$.

Amylalkohole, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.OH}$.

Von den 8 möglichen isomeren Amylalkoholen haben für uns nur zwei practische Wichtigkeit und zwar:

1. Isobutylcarbinol, $\text{CH}_3\text{>CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{.OH}$, oder Gährungsamyalkohol, bildet den Hauptbestandtheil des Fuselöles der Kartoffeln und wird aus diesem durch fractionirte Destillation gewonnen. Er ist eine wasserhelle, ölige, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die bei 130° siedet. Die Dämpfe besitzen einen aromatischen, stark zum Husten reizenden Geruch. Eingeathmet wirken sie giftig, erzeugen Kopfschmerz und Schwindel.

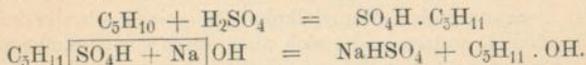
Bei der Oxydation entsteht zuerst Isovaleraldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{=CH-CH}_2\text{-CHO}$, sodann Isovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{=CH-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$.

Der Gährungsamyalkohol findet keine arzneiliche Verwendung.

Er dient dagegen zur Darstellung der officinellen (Iso-)Valeriansäure und des Amylnitrits; in der Analyse benutzt man ihn als Auflösungsmittel, namentlich beim Nachweis des Morphins. — Gegen kleine Thiere erweist er sich als ein tödtlich wirkendes Gift; man benutzt ihn daher gegenwärtig vielfach zum Vertilgen von Ungeziefer, z. B. von Blattläusen.

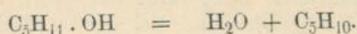
2. Amylenhydrat, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, tertiärer Amylalkohol, Dimethyläthylcarbinol.

Zur Darstellung wird Amylen C_5H_{10} (s. S. 305) durch Einwirkung von Schwefelsäure in Amylschwefelsäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4\text{H}$ übergeführt:



Durch Destillation mit Natronlauge erhält man Natriumsulfat und tertiären Amylalkohol, der zur Entwässerung mit geglühter Potasche behandelt und alsdann destillirt wird.

Farblose, campherartig riechende Flüssigkeit, spec. Gewicht 0,815—0,820, siedet bei 99—103°. Löslich in 8 Th. Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin und fetten Oelen. Erstarrt bei $-12,5^\circ$ zu Krystallen. Zerfällt durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln in Wasser und Amylen (d. i. Pental).



Prüfung. Ein in 8 Th. nicht klar lösliches Präparat enthält wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe (Amylen). Der Siedepunkt wird durch Wassergehalt erniedrigt, durch Gegenwart von Gährungsamylalkohol erhöht. — 20 ccm der 5%igen wässerigen Lösung sollen 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung vor 10 Minuten nicht entfärben (Gährungsamylalkohol, Aldehyde). Dieselbe 5%ige Lösung mit Silbernitrat und etwas Ammoniak 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, darf keine Reduction zeigen (Aldehyde).

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die höheren Alkohole dieser Reihe sind zum Theil noch recht wenig untersucht; es mögen hier noch Erwähnung finden die folgenden pharmaceutisch wichtigen.

Normaler Octylalkohol, $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{OH}$, kommt als Essigsäureäther vor im ätherischen Oel von *Heracleum Sphondylium*, und als Buttersäureäther im Oel von *Pastinaca sativa* und *Heracleum giganteum*.

Cetylalkohol, $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{OH}$, kommt als Palmitinsäurecetyläther im Walrat vor und kann aus diesem durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gewonnen werden. Er bildet eine weisse, feste Masse, die bei 55° schmilzt und unzersetzt destillirt werden kann.

Cerylalkohol, $\text{C}_{22}\text{H}_{45} \cdot \text{OH}$, bildet als Cerotinsäureceryläther das chinesische Wachs und kann aus dem letzteren durch Verseifen mit Kalihydrat gewonnen werden. Er bildet weisse, krystallinische Massen, die bei 79° schmelzen.

Melissylalkohol, $\text{C}_{30}\text{H}_{61} \cdot \text{OH}$, ist als Palmitinsäuremelissyläther im Bienenwachs ($\mu\acute{\epsilon}\lambda\iota\tau\tau\alpha$ Biene) enthalten und wird aus diesem durch Verseifen mit

Kalihydrat dargestellt. Er bildet weisse, krystallinische Massen, die bei 88° schmelzen.

Ungesättigte Alkohole.

Sie können von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen in gleicher Weise abgeleitet werden wie die vorhergehenden Alkohole von den Grenzkohlenwasserstoffen. Practisches Interesse für uns hat nur der Allylalkohol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Allylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_5.\text{OH}$ oder $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Ein Gemenge von 4 Th. Glycerin und 1 Th. Oxalsäure wird anfangs langsam, dann schnell erhitzt. Unter Kohlensäureentwicklung destillirt Allylalkohol über, der durch mehrfache Rectification rein erhalten wird (siehe Glycerin).

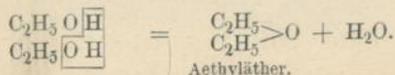
Der Allylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, stechend (wie Senföl) riechende Flüssigkeit, die bei 96–97° siedet. Beim Behandeln mit Jodwasserstoff giebt er Allyljodid,



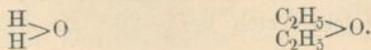
welches zur Darstellung des künstlichen Senföles benutzt wird. — Bei der Oxydation giebt er zuerst den zugehörigen Aldehyd, „das Acrolein“, $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CHO}$, bei weiterer Oxydation Acrylsäure $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$.

Aether.

Treten zwei Moleküle eines Alkohols unter Abspaltung eines Moleküles Wasser zusammen, so erhalten wir einen Aether.

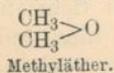


Man kann die Aether nach dieser Bildungsweise daher betrachten als die extramolecularen Anhydride der Alkohole. Ausserdem sieht man sie nach ihrer Zusammensetzung noch an als die Oxyde der Radicale, oder als Wasser, in welchem beide H-Atome durch organische Radicale ersetzt sind.

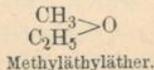


Sind beide Radicale identisch, d. h. beide Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Reste, so ist der Aether ein einfacher, sind dieselben jedoch voneinander verschieden, so heisst er ein gemischter.

Einfacher Aether



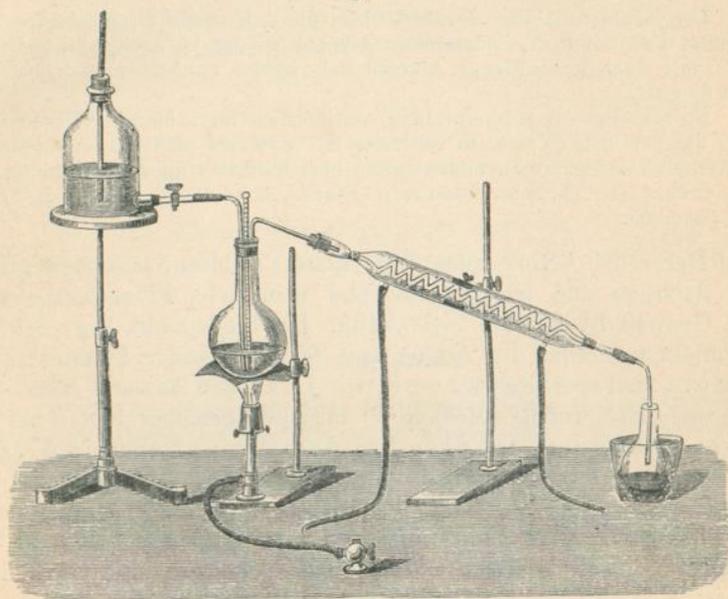
Gemischter Aether



Name verschwunden; im Laienpublicum dagegen hat er sich noch erhalten.

Darstellung (Fig. 26). Eine Mischung von 9 Th. conc. Schwefelsäure und 5 Th. Alkohol von etwa 90% wird in einem Kolben, in welchen ein Thermometer eingesetzt ist, allmählich erhitzt. Sobald die Temperatur des Gemisches auf 140° gestiegen ist, lässt man aus einem höher gelegenen Gefäss einen langsamen Strom Alkohol zufließen und regulirt den Zufluss so, dass die Temperatur zwischen 140 und 145° bleibt. — In dem Maasse, wie Alkohol zufließt, findet Bildung von Aether statt, welcher mit dem sich zugleich bildenden Wasser entweicht, in dem *Liebig'schen* Kühler verdichtet wird und sich in der Vorlage sammelt. — In der Technik werden an Stelle der gläsernen

Fig. 26.



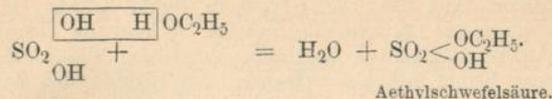
Gefässe zweckmässig construirte von Kupfer und namentlich auch } von Blei benutzt.

Das übergegangene Destillat enthält neben Aether und Wasser noch unveränderten Alkohol und falls die Temperatur über 145° hinausgegangen war, schweflige Säure, welche durch Zersetzung der Schwefelsäure entstand. Zur Reinigung schüttelt man das Destillat zunächst mit einer kleinen Menge dünner Sodalösung durch, welche zugleich die schweflige Säure und den grössten Theil des Alkohols beseitigt. Die sich abscheidende Aetherschicht wird von der wässrigen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter getrennt, nochmals mit geringen Mengen destill. Wassers gewaschen, hierauf abgehoben, durch Schütteln mit trockenem Chlorcalcium entwässert und schliesslich aus dem Wasserbade rectificirt.

Ueber die Vorgänge bei der Aetherbildung waren die Ansichten früher verschieden. Gegenwärtig jedoch hat die 1852 von *Williamson* aufgestellte

Theorie fast allgemeine Gültigkeit erlangt. Die Grundgedanken derselben sind nachstehende:

Beim Mischen von Alkohol mit Schwefelsäure bildet sich der saure Aether derselben, die Aethylschwefelsäure $\text{SO}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array} \right.$ (s. S. 305 u. 322).



Lässt man zu dieser bei höherer Temperatur (140°) Alkohol zufließen, so wirken beide Körper aufeinander ein unter Bildung von Aether und Schwefelsäure



Der gebildete Aether destillirt über, die regenerirte Schwefelsäure aber verbindet sich mit dem zufließenden Alkohol wieder zu Aethylschwefelsäure, welche mit einer neuen Menge Alkohol sich wieder zu Aether und Schwefelsäure umsetzt.

So schreitet die Aetherbildung continuirlich fort, bis die Schwefelsäure durch das gebildete Wasser so verdünnt ist, dass sie nicht mehr im Stande ist, Aethylschwefelsäure zu bilden; dann hört natürlich die Aetherbildung auf. — Immerhin ist 1 Th. Schwefelsäure im Stande, etwa 10 Th. Alkohol in Aether zu verwandeln.

Der reine Aether bildet eine klare, farblose, leichtbewegliche, sehr flüchtige und leichtentzündliche neutrale Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht ist bei 17,5° = 0,7185. Der Siedepunkt liegt bei 35°. Entzündet verbrennt der Aether mit helleuchtender Flamme; seine Dämpfe sind specifisch schwerer wie Luft und äusserst leicht und auf grosse Entfernung entzündlich; mit Luft gemengt bilden sie explosive Gemenge, es ist also bei dem Umgehen mit Aether die allergrösste Vorsicht am Platze. — Interessant ist das Verhalten des Aethers Wasser gegenüber. Einerseits nämlich lösen 10 Vol. Wasser = 1 Vol. Aether, andererseits aber nehmen 36 Vol. Aether = 1 Vol. Wasser auf. Für eine grosse Reihe von Körpern erweist sich der Aether als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel. So löst er z. B. Fette und Oele, Harze, Alkaloide. Eine alkoholisch-ätherische Lösung der Schiessbaumwolle ist das in der Pharmacie und Photographie viel gebrauchte Collodium.

Das Arzneibuch hat als „Aether“ den reinen Aethyläther aufgenommen, während frühere Pharmacopöen einen Alkohol und Wasser enthaltenden Aether vom spec. Gewicht 0,723 recipirt hatten.

Prüfung. Das spec. Gewicht sei bei 15° = 0,720, der Siedepunkt liege bei 35°. Ein mit Aether befeuchtetes Stück Fliesspapier darf nach dem Verdunsten des Aethers keinen Geruch zeigen. Derselbe könnte von fuseligen oder aldehydartigen Körpern herrühren. Der nach freiwilliger Verdunstung von 5 ccm Aether in einem Glasschälchen hinterbleibende feuchte Beschlag darf blaues Lackmuspapier nicht röthen. Eine saure Reaction könnte herrühren von Schwefelsäure oder von Essigsäure. Erstere könnte aus

schwefliger Säure, von der Darstellung herrührend, entstanden sein, letztere durch Einwirkung der Luft auf den Aether bei mangelhafter Aufbewahrung sich gebildet haben. — Kaliumhydroxyd, mit Aether übergossen, darf sich innerhalb einer Stunde nicht gelblich färben (Aldehyde, durch Bildung von Aldehydharz). — 10 ccm Aether, mit 1 ccm Kaliumjodidlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen im zerstreuten Tageslichte innerhalb einer Stunde keine Färbung erkennen lassen (Gelbfärbung, von ausgeschiedenem Jod herrührend, würde Wasserstoffsperoxyd anzeigen).

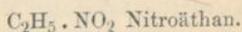
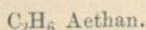
Die Aufbewahrung des Aethers geschieht entweder in starken Flaschen oder in Blechgefäßen, am besten im Keller vor Licht geschützt. Man mache es sich zur Regel, niemals bei Lichte Aether abzufüllen und falls dies nicht zu umgehen ist, befeissige man sich der allergrössten Vorsicht. Ferner fülle man Gefäße mit Aether niemals mehr als zu $\frac{2}{3}$ ihres Inhaltes an, da schon geringe Temperaturerhöhungen einen bedeutenden Druck in den Gefäßen erzeugen, der unter Umständen zu deren Zertrümmerung führen kann.

Unter dem Einfluss von Licht und Luft bilden sich in ursprünglich reinem Aether verunreinigende Substanzen, welche zum Theil explosiv sind, nämlich: Aethylperoxyd, Wasserstoffsperoxyd und Vinylalkohol.

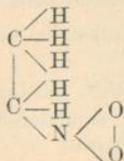
Von den höheren Homologen des Aethyläthers besitzt keiner practisches Interesse für uns, weshalb wir auf ein näheres Eingehen verzichten wollen.

Nitroderivate.

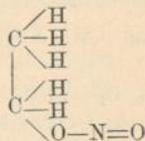
Unter Nitrokörpern verstehen wir Verbindungen, welche entstanden sind aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung von H-Atomen durch die einwerthige Nitrogruppe NO_2 , z. B.



Isomer mit den Nitroverbindungen, also von gleicher empirischer Zusammensetzung sind die entsprechenden Aether der salpetrigen Säure. Beide Körperklassen unterscheiden sich theoretisch dadurch, dass in den Nitroderivaten der Stickstoff direct am Kohlenstoff steht, während in den isomeren Salpetrigsäureäthern die Bindung von Stickstoff und Kohlenstoff durch Sauerstoff vermittelt wird.

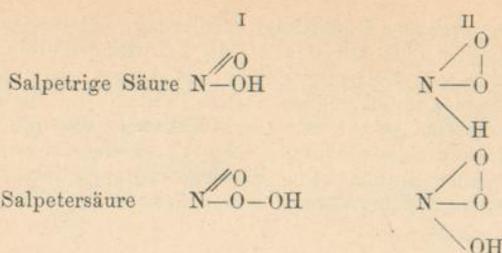


Nitroäthan.



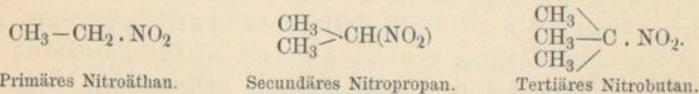
Salpetrigsäureäthyläther.

Bedingt werden diese Verhältnisse dadurch, dass die Salpetersäure und die salpetrige Säure wahrscheinlich selbst in zwei isomeren Modificationen vorkommen, deren Zusammensetzung man sich in entsprechender Weise verdeutlichen kann:



Von den unter I angeführten Säuren lassen sich die Aether der salpetrigen und Salpetersäure ableiten, von den unter II die Nitroverbindungen. Mit Zugrundelegung dieser Schemata erklärt sich die verschiedene Bindung der Nitrokörper und Salpetrigsäureäther sehr gut.

Aehnlich wie bei den Alkoholen unterscheiden wir auch bei den Nitrokörpern primäre, secundäre und tertiäre Derivate, je nachdem die Substitution durch den Nitrorest in einer CH_3 -, CH_2 - oder CH -Gruppe stattfand.



Darstellung. Durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe ist die Darstellung der Nitroderivate der Fettreihe nicht möglich, — dagegen werden die Nitrokörper der aromatischen Reihe auf diese Weise dargestellt —, indessen gelingt die Bildung des ersteren auf einem Umwege, nämlich durch Einwirkung von Silbernitrit auf Alkyljodide, z. B.



Bemerkenswerth ist es, dass nur das Silbernitrit Nitroproducte giebt, dass bei Einwirkung von Kaliumnitrit Salpetrigsäureäther gebildet werden, eine Thatsache, welche die Annahme zweier isomerer Modificationen der salpetrigen Säure zu stützen geeignet ist.

Die gegenwärtig bekannten Nitroverbindungen der Fettreihe sind meist Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Wie alle Nitroverbindungen neigen sie beim raschen Erhitzen zum Zerfall unter Explosion. Chemisch charakterisiren sie sich dadurch, dass sie durch Kalilauge nicht zersetzt werden, ferner dadurch, dass die Nitrogruppe durch nascirenden Wasserstoff in die Amidogruppe NH_2 umgewandelt wird: sie gehen durch Reduction in Amine über:



Nitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$, ist eine angenehm riechende, bei 101° siedende Flüssigkeit.

Nitroäthan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, dem vorigen sehr ähnlich. Siedepunkt $113\text{—}114^\circ$.

Unterschieden werden können die primären, secundären und tertiären Nitrokörper durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure.

1. Primäre Nitrokörper werden durch salpetrige Säure in Nitrolsäuren umgewandelt:



Dieselben sind an und für sich farblos; ihre Salze dagegen sind dunkelroth gefärbt.

2. Secundäre Nitrokörper geben mit salpetriger Säure Pseudonitrole.



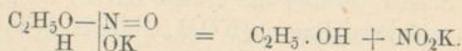
Die Pseudonitrole sind in festem Zustande farblos; ihre (alkoholischen oder ätherischen) Lösungen dagegen sind intensiv blau gefärbt.

3. Tertiäre Nitrokörper werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

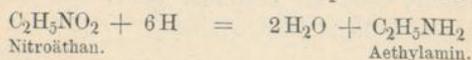
Diese Reactionen sind nicht bloß für die Unterscheidung der Nitrokörper wichtig, sie dienen vielmehr auch dazu, die Natur eines vorliegenden Alkohols festzustellen. Man verwandelt denselben in das Jodid, macht aus diesem durch Silbernitrit einen Nitrokörper und läßt auf diesen salpetrige Säure einwirken. Auf diese Weise lassen sich primäre, secundäre und tertiäre Alkohole scharf voneinander unterscheiden.

Von besonderer Wichtigkeit sind ferner gute Unterscheidungsreactionen zwischen den Nitrokörpern und den ihnen isomeren Salpetrigsäureäthern.

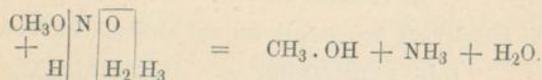
1. Durch Kalihydrat werden Nitrokörper nicht verändert, Salpetrigsäureäther werden durch dies Reagens in Alkohol und salpetrigsaures Kali gespalten.



2. Nascirender Wasserstoff führt Nitrokörper in Amine über:



Salpetrigsäureäther werden hierbei in Ammoniak und Alkohol umgewandelt.

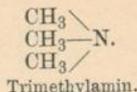


Zu bemerken wäre noch, dass eine Anzahl von Salpetersäureäthern, welche von bedeutender practischer Wichtigkeit sind, fälschlich mit dem Namen von Nitroverbindungen belegt werden, z. B. Nitroglycerin, Nitrocellulose, Nitromannit etc.; diese werden später Erledigung finden.

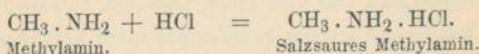
Amine oder organische Basen.

Mit diesen Namen werden Verbindungen bezeichnet, welche sich vom unorganischen Ammoniak NH_3 in der Weise ableiten, dass ein oder mehrere H-Atome desselben durch organische Radicale ersetzt sind. — Man theilt sie ein in: primäre, bei denen nur ein H-Atom durch ein Radical ersetzt ist, die mithin die einwerthige Gruppe $-\text{NH}_2$ enthalten. Man nennt diese daher auch Aminbasen, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ Methylamin, secundäre, bei denen zwei H-Atome durch zwei organische Radicale ersetzt sind, die daher den zweiwerthigen (Imid-)Rest $=\text{NH}$ enthalten, dieselben heissen aus diesem Grunde

auch Imidbasen, z. B. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{NH}$ Dimethylamin, endlich tertiäre oder Nitrilbasen, bei denen alle drei H-Atome durch organische Reste ersetzt sind, z. B.



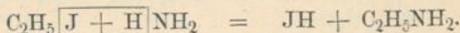
Der Character des Ammoniaks ist in diesen Verbindungen vollkommen gewahrt; sie besitzen wie das Ammoniak stark basische Eigenschaften, ihre wässrigen Lösungen geben meist dieselben Reactionen wie dieses. Ihre salzsauren Salze bilden mit Platinchlorid schwer lösliche und gut krystallisirende Doppelsalze. Dieselbe Uebereinstimmung mit dem unorganischen Ammoniak zeigt sich auch bei der Salzbildung. Diese geht auch bei den organischen Basen durch directe Addition derselben zu Säuren vor sich, z. B.



Aus den Salzen werden die freien Basen, ebenso wie das Ammoniak, durch stärkere Basen (KOH, Ba[OH]₂) wieder in Freiheit gesetzt. Es unterscheiden sich jedoch die organischen Basen vom Ammoniak dadurch, dass sie brennbar sind, dass ferner ihre Salze in absolutem Alkohol meist löslich sind.

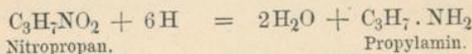
Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Jodalkylen auf alkoholisches Ammoniak, z. B.



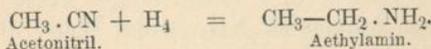
Da aber diese Reaction nur sehr langsam verläuft, also meist neben schon gebildeten Aminen noch unzersetztes Jodalkyl vorhanden ist, so bilden sich zugleich primäre, secundäre und tertiäre Basen.

2. Durch Reduction der Nitrokörper mit nascirendem Wasserstoff, z. B.

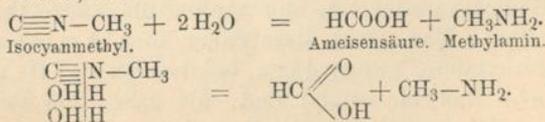


Hierbei werden nur primäre Basen erhalten.

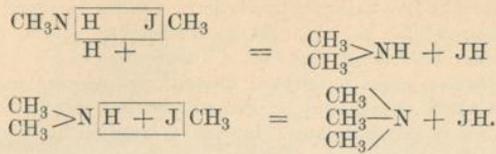
3. Aus den Säurenitrilen durch Addition von nascirendem Wasserstoff, z. B.



4. Aus den Isonitrilen (Aethern der Isocyanwasserstoffsäure) durch Einwirkung von Wasser, z. B.



Die secundären und tertiären Basen entstehen aus den primären durch Einwirkung von Jodalkylen, z. B.



Die Körperklasse der organischen Basen ist durchaus geeignet, das lebhafteste Interesse auch der jüngeren Pharmaceuten zu erwecken, um so mehr, als gerade die wichtigsten der Heilmittel, die Alkaloïde, zu derselben gezählt werden müssen. Ist die Zusammensetzung der letzteren in den meisten Fällen auch noch nicht aufgeklärt und auch etwas complicirter als die der nachstehend zu besprechenden, so sind doch gerade die nachfolgenden einfachen Beispiele geeignet, das Verständniss für die späteren complicirteren Fälle anzubahnen.

Primäre Amine.

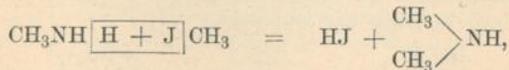
Methylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, kann nach allen oben angegebenen Bildungsweisen erhalten werden. Es tritt ferner als Zersetzungsproduct bei der Destillation vieler organischer Basen, z. B. Coffein, Morphin auf. Es ist ein farbloses, brennbares Gas von stark basischen Eigenschaften und ammoniakalischem Geruch, das bei 0° flüssig wird. In Wasser ist es ungemein leicht löslich, 1 Vol. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 1050 Vol. Methylamin. — Mit Säuren bildet es wie das Ammoniak Salze, z. B.



Aethylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, ist eine farblose, bei 18° siedende Flüssigkeit von analogen Eigenschaften wie Methylamin. Es ist eine ausserordentlich starke Base und verdrängt das Ammoniak (gleich Kalihydrat) aus seinen Verbindungen.

Secundäre Amine.

Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamin



ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, kann aber unterhalb $+8^\circ$ zu einer Flüssigkeit condensirt werden.

Diäthylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, ist eine in Wasser lösliche, bei 57° siedende Flüssigkeit.

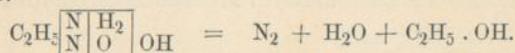
Tertiäre Amine.

Trimethylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, hat auch für den Pharmaceuten practisches Interesse. Es findet sich in der Natur vielfach fertig gebildet, z. B. im Kraut von *Chenopodium Vulvaria*, in den Blüten von *Crataegus oxyacantha* und im

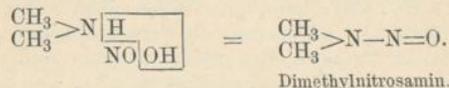
Secale cornutum, ferner in der Häringslake. Es entsteht ausserdem bei der trocknen Destillation der Knochen und ist daher ein Bestandtheil des *Dippel'schen Thieröles (Ol. animale aethereum)*. Grosse Mengen werden gegenwärtig als Nebenproduct bei der Zuckerfabrikation durch Destillation der Melasse gewonnen. Es bildet eine bei 9° siedende, stark nach Häringslake riechende, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit, welche früher unter dem unzutreffenden Namen *Propylamin* — Propylamin hat die Formel $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$ und ist mit Trimethylamin isomer — arzneiliche Verwendung fand. Gegenwärtig werden bedeutende Mengen von Trimethylamin zur Darstellung von Potasche aus Kaliumchlorid nach dem *Solway'schen* Verfahren verbraucht.

Gemeinsam haben alle primären, secundären und tertiären Amine das, dass sie aus ihren Salzen durch stärkere Basen, z. B. Kalihydrat, in Freiheit gesetzt werden können. Sie unterscheiden sich dagegen leicht durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure:

Primäre Amine und salpetrige Säure geben Stickstoff, Wasser und Alkohole, z. B.



Secundäre Amine werden durch salpetrige Säure in Nitrosamine umgewandelt, z. B.

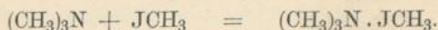


Tertiäre Amine werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

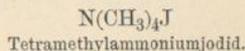
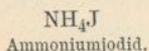
Zur Gruppe der tertiären Amine gehören übrigens die wichtigsten der natürlich vorkommenden Alkaloide, wie Chinin, Morphin, Strychnin.

Ammoniumbasen.

Die tertiären Amine haben die Eigenschaft, Alkyljodide aufzunehmen und mit ihnen krystallisirende Verbindungen zu geben, z. B.



Diese Verbindungen sind von einigen Chemikern als blosse Anlagerungen, von anderen als feste atomistische Verbindungen bezeichnet worden, was für uns übrigens nebensächlich ist. Schreiben wir die obenstehende aber in etwas anderer Anordnung, so sehen wir sehr bald,

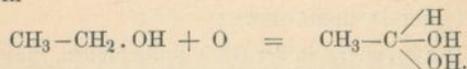


dass wir sie vom unorganischen Ammoniumjodid durch Ersetzung der Wasserstoffatome mit organischen Radicalen — hier mit CH_3 -Gruppen — ableiten können. Wegen dieser Aehnlichkeit in der Zusammensetzung und wegen ihres ganzen Verhaltens hat man diese Verbindungen organische Ammoniumverbindungen genannt. Sie bilden sich aus den tertiären Aminen durch Addition von Jodalkylen und entstehen z. B. stets zugleich mit primären, secundären und tertiären Aminen bei Einwirkung von Jodalkylen auf alkoholisches Ammoniak. Sie unterscheiden sich von den Aminen aber dadurch, dass ihre Salze durch Kalihydrat nicht zerlegt werden, und können auf diese Weise leicht isolirt werden. Lässt man jedoch auf die organischen Ammo-

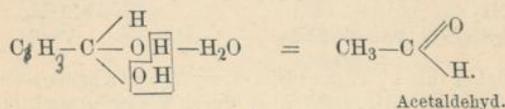
Oxydationsproducte der Alkohole.

Aldehyde.

Die Aldehyde sind die ersten Oxydationsproducte der primären Alkohole. Jeder primäre Alkohol giebt bei der Oxydation einen zugehörigen Aldehyd. Theoretisch können wir uns die Oxydation so verlaufend denken, dass die noch freien Wasserstoffatome der primär alkoholischen Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ in Hydroxylgruppen umgewandelt werden. Zunächst erstreckt sich diese Reaction nur auf ein H-Atom



Da indessen an dem nämlichen C-Atom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe stehen kann, so tritt H_2O -Abspaltung ein und wir erhalten eine Verbindung, welche die einwerthige Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ enthält.



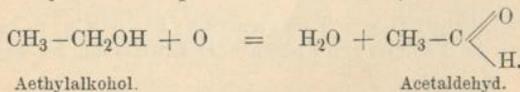
Der einwerthige Rest $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ oder der Aldehydrest ist für

diese Körperklasse characteristisch und jede Verbindung, welche diesen Rest enthält, muss für einen Aldehyd angesprochen werden.

Practisch wird die Oxydation in der Weise ausgeführt, dass man die Alkohole mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Die flüchtigen Oxydationsproducte destilliren über, während Chromkaliumalaun im Rückstand bleibt. Man kann aber als Oxydationsmittel auch Kaliumpermanganat, oder ein Gemisch von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure anwenden.

Allgemeine Bildungsweisen.

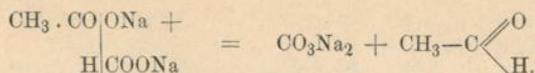
1. Durch Oxydation der primären Alkohole, z. B.



2. Durch Reduction der Säurechloride mit nascirendem Wasserstoff, z. B.



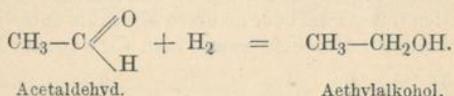
3. Durch Destillation fettsaurer Salze mit Ameisensaurem Salze, z. B.



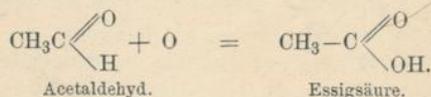
Alle Aldehyde sind Reductionsmittel; sie haben die Neigung, Sauerstoff — schon aus der Luft — aufzunehmen und dabei selbst sich zu Säuren zu oxydiren. Sie reduciren daher Silbersalze zu metall. Silber (Silberspiegel, Aldehydspiegel). Ferner sind sie characterisirt durch ihre Additionsfähigkeit, d. h. durch die Fähigkeit, unter Auflösung der doppelten Bindung des Sauerstoffatoms andere Körper zu addiren.

Allgemeine Reactionen der Aldehyde.

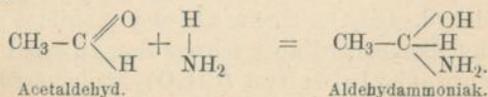
1. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie zu Alkoholen reducirt.



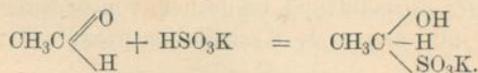
2. Durch Oxydationsmittel werden sie zu Säuren oxydirt.



3. Sie addiren leicht Ammoniak unter Bildung von Aldehydammoniaken.

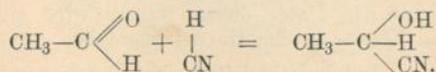


4. Sie addiren saure schwefligsaure Alkalien und geben mit ihnen gut krystallisirende Verbindungen.

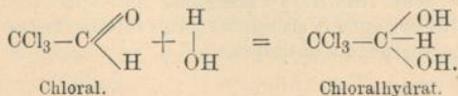


Diese Reaction ist deshalb von grosser Wichtigkeit, weil man aus den Bisulfitverbindungen durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung die Aldehyde rein darstellen kann.

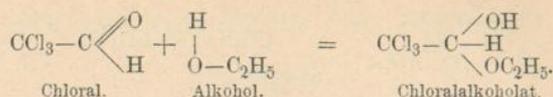
5. Sie geben durch Addition von Blausäure die Aldehydcyanhydrate, z. B.



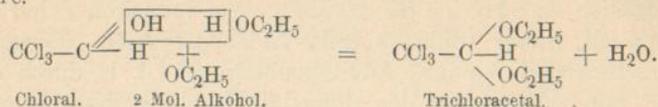
6. Sie nehmen Wasser auf und geben die Aldehydhydrate, z. B.



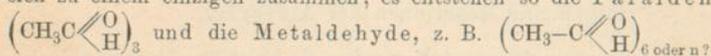
7. Sie addiren 1 Mol. Alkohol und geben die Aldehydalkoholate, z. B.



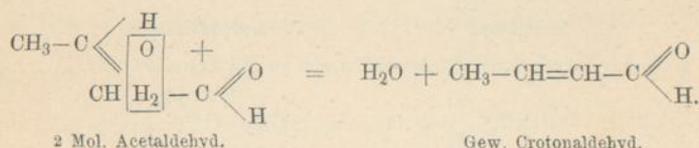
Durch Aufnahme von 2 Molekülen Alkohol entstehen unter H_2O -Austritt die Acetale.



Ferner haben die Aldehyde die Neigung, sich zu polymerisiren, d. h. ihr Molekül zu vervielfältigen. Drei, sechs oder mehr Moleküle lagern sich zu einem einzigen zusammen; es entstehen so die Paraldehyde, z. B.



Endlich neigen die Aldehyde zur Condensation, d. h. unter dem Einflusse gewisser Agentien treten zwei oder mehrere Moleküle unter Wasserabspaltung zusammen. Die erhaltenen Producte nennt man Crotonaldehyde, z. B.



Methylaldehyd, CH_2O , Formaldehyd, bildet sich bei Oxydation des Methylalkohols, ist aber schwer rein zu erhalten, da er sich sofort zu Paramethylaldehyd $(\text{CH}_2\text{O})_3$ polymerisirt. Letzterer ist eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, bei 152° schmelzende, krystallinische Masse. Durch Oxydation geht sie in Ameisensäure über. Der Formaldehyd ist deshalb von bedeutendem Interesse, weil man in ihm das erste Assimilationsproduct der Pflanzen vermuthet.

CH_2O
Formaldehyd.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
Traubenzucker.

In der That ist es auch gelungen, durch Condensation von Formaldehyd Zuckerarten (sog. Formose) darzustellen.

Formalin, Formol. Unter diesem Namen wird eine 40%ige Lösung des Formaldehyds in Wasser in den Handel gebracht.

Darstellung. Durch Ueberleiten eines Gemisches von Methylalkohol-Dampf und Luft über glühendes Platin oder glühende Coke.

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,080—1,088 bei 18°C . Beim freiwilligen Verdunsten hinterbleibt festes Paraformaldehyd $(\text{CH}_2\text{O})_3$. Wirkt hervorragend antiseptisch.

Aufbewahrung: Vorsichtig.

Aethylaldehyd, C_2H_4O . = $CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$, Acetaldehyd, oder

schlechthin Aldehyd, bildet sich bei der Destillation von Aethylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. In reinem Zustande gewinnt man ihn aus der Bisulfitverbindung durch Destillation mit Sodalösung. Grosse Mengen technischen Aldehydes bekommt man aus dem Vorlauf bei der Spiritusfabrikation (s. diese).

In reinem Zustande bildet der Aldehyd eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruche. Er ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und leicht flüchtig. Siedepunkt 21° . Durch Oxydationsmittel, schon durch den Sauerstoff der Luft, geht er in Essigsäure CH_3COOH über. Der niedrige Siedepunkt des Aldehydes hat ihn zur Herstellung einer Spielerei geeignet erscheinen lassen. — Die sog. Liebesbarometer sind mit rothgefärbtem technischem Aldehyd gefüllt, welcher schon durch die Bluttemperatur ins Sieden geräth.

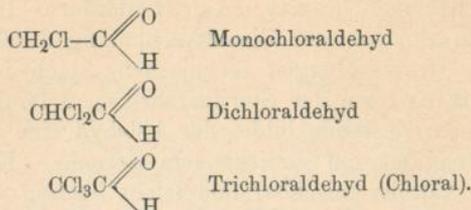
Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$. Lässt man auf Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur kleine Mengen Salzsäure oder Chlorzink einwirken, so verdreifacht er sein Molekül und geht in Paraldehyd über. Um diesen rein darzustellen, wird das Reactionsgemisch unter 0° abgekühlt. Der Paraldehyd erstarrt krystallinisch, wird durch Abpressen vom anhaftenden Aldehyd befreit und durch nachfolgende Destillation gereinigt. Er bildet eine klare, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei $+10^\circ$ erstarrt, bei $+123-125^\circ$ siedet. Spec. Gewicht = 0,998. (Wichtig für die Frage der Reinheit.) Bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in 8 Th. Wasser; bei höheren Temperaturen ist er viel weniger löslich; eine kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen. — Durch den Sauerstoff der Luft oxydirt er sich allmählig zu Essigsäure, reagirt also bei mangelhafter Aufbewahrung stets sauer. Durch Destillation über geringen Mengen Schwefelsäure geht er wieder in gewöhnlichen Aldehyd über. Paraldehyd findet gegenwärtig als Schlafmittel Verwendung. Die Dosis für Erwachsene ist zwischen 3—10 g.

Prüfung. Die wässrige Lösung (1 = 10) werde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitrat (Salzsäure) noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) verändert. — Im Wasserbade sei Paraldehyd flüchtig ohne Hinterlassung eines unangenehm riechenden Rückstandes (Valeraldehyd, von fuseligem Spiritus herrührend). — 1 ccm Paraldehyd enthalte nur so viel freie (Essig-) Säure, als 1 Tropfen normaler Kalilauge entspricht.

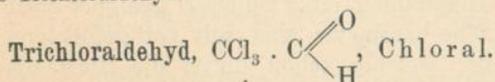
Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren.

Metaldehyd, $(C_2H_4O)_n$ entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink auf unter 0° abgekühlten Aldehyd. Er bildet krystallinische weisse Massen und geht bei hohem Erhitzen wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

Die ausserhalb der Aldehydgruppe $C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$ stehenden Wasserstoffatome des Aldehyds können durch Halogene, beispielsweise Chlor, ersetzt werden; wir erhalten so die Verbindungen

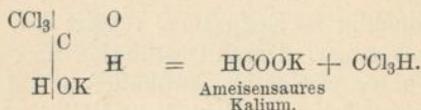


Die wichtigste von diesen ist die letzte, der unter dem Namen Chloral bekannte Trichloraldehyd.



Darstellung. In absoluten, stark abgekühlten Alkohol wird trocknes Chlorgas eingeleitet, so lange noch etwas absorbiert wird. Ist Sättigung eingetreten, so setzt man unter Erwärmen die Chloreinleitung fort, bis an Stelle der anfangs sich verflüchtigen Salzsäure Chlor entweicht. Das Reactionproduct besteht aus Chloral, Alkohol, Chloralalkoholat und vielen anderen Chlorproducten, z. B. gechlorten Acetalen, Aethylidenchlorid. Man destillirt es mit dem dreifachen Gewicht conc. Schwefelsäure, wobei bei 94° das reine Chloral übergeht. Dasselbe bildet eine farblose, ölarartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, heftig zu Thränen reizendem Geruch.

Durch Oxydation geht das Chloral in Trichloressigsäure CCl_3COOH über, bei längerer Aufbewahrung verwandelt es sich in ein festes Polymeres $(\text{CCl}_3\text{CHO})_x$, „die porzellanartige Modification“, welches beim Erhitzen wieder gewöhnliches Chloral liefert. Durch ätzende Alkalien wird es in Ameisensäure und Chloroform gespalten, worauf eine Darstellungsweise sehr reinen Chloroforms (*Chloroformium e Chloralo*) beruht.



Bringt man das Chloral mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Wasser zusammen (entsprechend $\text{CCl}_3\text{COH} + \text{H}_2\text{O}$), so verbindet es sich mit diesem zu der „Chloralhydrat“ genannten Verbindung. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther erhält man diese in Form harter, haltbarer Krystalle, die bei 58° schmelzen.

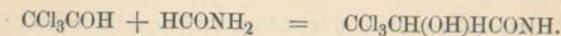
Chloralhydrat, $\text{CCl}_3\text{COH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wurde 1831 von *Liebig* entdeckt. 1869 erkannte *Liebreich* die schlafferregende Wirkung dieses Präparates und ermittelte zugleich die angeführten Bedingungen zur ergiebigen Darstellung des Chlorals, welches bis dahin nur in minimalen Quantitäten erhalten worden war.

Dasselbe bildet trockne, farblose, luftbeständige, durchsichtige, bei 58° schmelzende Krystalle von eigenthümlichem, bitterlich bren-

nendem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich leicht in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff, auch in 5 Th. kaltem Chloroform. Reibt man gleiche Theile Chloralhydrat und Campher, am besten unter Erwärmen, zusammen, so erhält man eine klare, ölartige Flüssigkeit, die bisweilen unter dem Namen Chloralcampherliniment verordnet wird. Beim Erwärmen des Chlorhydrates mit Natronlauge wird es in Chloroform gespalten. Nach dem Absetzen muss sowohl das Chloroform wie die darüber stehende Flüssigkeit klar und farblos erscheinen.

Prüfung. Eine 10%ige spirituöse Lösung von Chloralhydrat darf blaues Lackmuspapier erst nach dem Abtrocknen röthen (Trichloressigsäure) und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nur schwach getrübt werden (Salzsäure, die als Zersetzungsproduct des Chlorals auftritt). — Werden Chloralhydratkrystalle auf einem Platinblech erhitzt, so müssen sie, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln, sich verflüchtigen (Chloralalkoholat entzündet sich und brennt mit gelber Flamme).

Chloralum formamidatum, Chloralformamid, $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{HCONH}_2$. Zur Darstellung mischt man 148 Th. wasserfreies Chloral mit 45 Th. Formamid. Unter freiwilliger Erwärmung vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu festem Chloralformamid, welches aus Wasser von 60° umkrystallisirt wird.



Farblose Krystalle, bei $114-115^\circ$ schmelzend, in 20 Th. Wasser oder 1,5 Th. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung wird, erhitzt, in Chloral und Formamid gespalten. Es reagirt neutral und gebe beim Erhitzen keine leicht entzündlichen Dämpfe (Chloralalkoholat).

Chloralum cyanhydratum, Chloralcyanhydrat (oder -hydrin), $\text{CCl}_3\text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CN}$, wird durch Addition von Cyanwasserstoffsäure zu wasserfreiem Chloral gewonnen und als Ersatz des Bittermandelwassers empfohlen. Eine Lösung von 0,06 g in 10 g Wasser entspricht im Blausäuregehalte etwa dem Bittermandelwasser.

Butylchloralum hydratum, $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$, Butylchloralhydrat, Trichlorbutylaldehydhydrat, fälschlich „Crotonchloralhydrat“ genannt, entsteht analog dem Chloralhydrat durch Einleiten von Chlor in Aldehyd. Farblose, gewürzig riechende Krystalle, in Wasser schwer, leichter in Glycerin löslich. Wird als Anästheticum und Hypnoticum benutzt.

Die höheren Homologen des Aldehyds: Propylaldehyd $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COH}$, Butylaldehyde $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COH}$, Amylaldehyde $\text{C}_4\text{H}_9\text{COH}$ u. s. w. haben für uns practisches Interesse nicht.

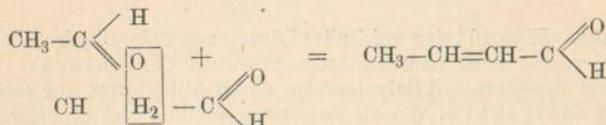
Aldehyde ungesättigter Alkohole.

Allylaldehyd, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COH}$, oder Acrolein, entsteht bei der Oxydation des Allylalkohols, ferner beim Erhitzen der Fette und Oele. Der unangenehme, zu Thränen reizende Geruch, der beim Anbrennen der Fette, auch bei der Bereitung des *Empl. fuscum* auftritt, rührt von gebildetem Acrolein her. Zur Darstellung

erhitzt man 1 Th. Glycerin mit 2 Th. Kaliumbisulfat und rectificirt das Destillat nochmals über Bleioxyd (s. bei Glycerin).

Das Acrolein ist eine farblose, sehr unangenehm riechende und zu Thränen reizende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Acrylsäure $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ über. Durch nascirenden Wasserstoff wird es zu Allylalkohol reducirt.

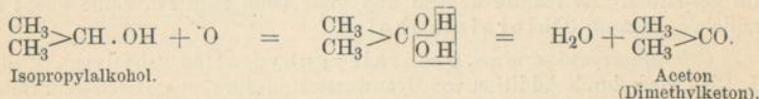
Crotonaldehyd, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COH}$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink auf Aldehyd beim Erhitzen.



Er ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die durch Oxydation in Crotonsäure $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ übergeht.

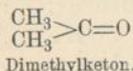
Ketone

sind die Oxydationsproducte der secundären Alkohole; das einfachste Keton wird sich vom einfachsten secundären Alkohol herleiten. Dies ist der secundäre oder der Isopropylalkohol.

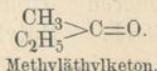


Characteristisch für die Ketone ist die zweiwerthige Ketongruppe $=\text{C}=\text{O}$. In den Ketonen sind die beiden noch freien Affinitäten dieser Gruppe durch Radicale gesättigt. Sind die letzteren identisch, also z. B. beide Methyl- oder beide Aethyl- etc. Gruppen, so ist das Keton ein normales, sind die Reste verschieden, so ist das Keton ein gemischtes.

Normales Keton.



Gemischtes Keton.

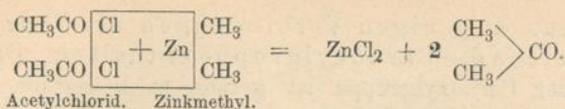


Allgemeine Bildungsweisen.

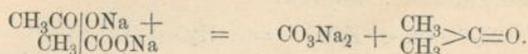
1. Durch Oxydation secundärer Alkohole.



2. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf zinkorganische Verbindungen, z. B.



3. Durch Destillation von Salzen der Fettsäuren.



Die Ketone sind keine Reduktionsmittel, können auch nicht ohne Zerfall des Moleküls weiter oxydirt werden. Sie haben ferner keine besondere Neigung sich zu polymerisiren, dagegen sind sie wie die Aldehyde additionsfähig und lassen sich wie diese leicht condensiren. Von practischer Wichtigkeit ist nur das Dimethylketon oder Aceton.

Dimethylketon, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, Aceton, wird durch Oxydation des Isopropylalkohols oder durch Erhitzen von Natriumacetat erhalten. Practisch wird es gewonnen als Nebenproduct bei der trocknen Destillation des Holzes. In reinem Zustande ist es eine farblose, weingeistig riechende, bei 58° siedende Flüssigkeit. Durch nascirenden Wasserstoff wird es zu Isopropylalkohol reducirt.



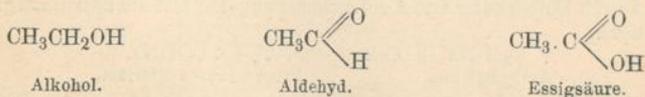
Durch Einfluss wasserentziehender Mittel condensirt sich das Aceton leicht und zwar in verschiedenen Verhältnissen.



Die Bildung von Mesitylen (Trimethylbenzol) ist namentlich deswegen interessant, weil durch diese Reaction ein Uebergang von der Fettreihe zur aromatischen Reihe gegeben ist. — Das Aceton ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Harze, Fette; eine Lösung von Schiessbaumwolle in Aceton heisst „Acetoncollodium“.

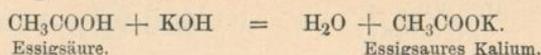
Einbasische Säuren.

Die Säuren sind die letzten Oxydationsproducte der primären Alkohole und jedem primären Alkohol entspricht eine Säure

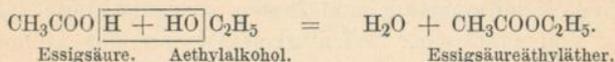


Sie characterisiren sich durch das Vorhandensein der einwerthigen Carboxylgruppe $-\text{COOH}$. In der organischen Chemie

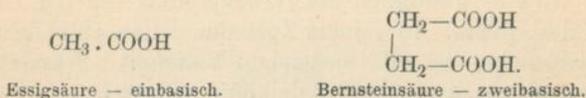
werden nur diejenigen Verbindungen als Säuren angesehen, welche die Carboxylgruppe enthalten. Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ist gerade so beweglich und kann ebenso leicht gegen Metall ausgetauscht werden, wie die Wasserstoffatome der unorganischen Säuren:



Aber es kann auch durch organische Reste ersetzt werden; die dabei resultirenden Verbindungen werden Säureäther oder Ester genannt.



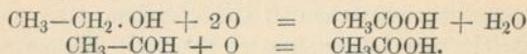
Die Basicität der organischen Säuren richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen. Darnach ist die Essigsäure einbasisch, die Bernsteinsäure dagegen zweibasisch:



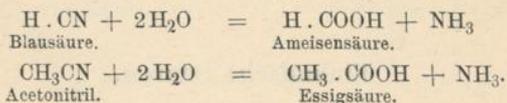
Von den primären Alkoholen der Paraffinreihe leitet sich eine homologe Reihe von einbasischen Säuren ab, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ausgedrückt wird; man nennt sie die Reihe der Fettsäuren, weil ihre wichtigsten Glieder schon seit langer Zeit in den natürlich vorkommenden Fetten und Oelen aufgefunden wurden und ihre höheren Glieder den Fetten äusserlich ähnlich sehen.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde.

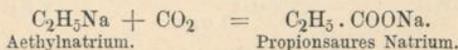


2. Durch Erhitzen der Säurenitrile (Cyanide) mit Wasser.

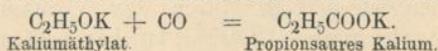


Die Cyangruppe geht beim Erhitzen mit Wasser stets in die Carboxylgruppe über.

3. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf die natriumorganischen Verbindungen.



4. Durch Erhitzen der Kaliumalkoholate mit Kohlenoxyd unter Druck.



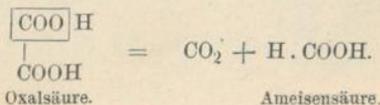
Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

Ameisensäure	$H \cdot CO_2H$		
Essigsäure	$CH_3 \cdot CO_2H$		
Propionsäure	$C_2H_5 \cdot CO_2H$		
Buttersäuren	$C_3H_7 \cdot CO_2H$		
Valeriansäuren	$C_4H_9 \cdot CO_2H$		
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$

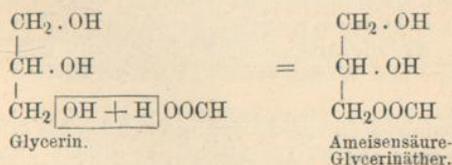
Ameisensäure, CH_2O_2 ; $H \cdot COOH$, *Acidum formicicum*, kommt fertig gebildet vor in den Ameisen, in den Brennhaaren der Nesseln, in den Nadeln der Coniferen. Früher wurde sie durch Destillation von Ameisen mit Wasser gewonnen, gegenwärtig stellt man sie künstlich durch Destillation von Oxalsäure mit Glycerin dar.

Man erhitzt gleiche Theile krystallisirter Oxalsäure und Glycerin mit $\frac{1}{10}$ Theil Wasser auf 110° , bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Hierauf lässt man erkalten, setzt heisses Wasser hinzu und destillirt ab, so lange noch bei 110° etwas übergeht. Das Destillat enthält wässrige Ameisensäure, aus welcher man die wasserfreie Säure dadurch gewinnen kann, dass man durch Zusatz von Bleicarbonat das schwerlösliche ameisen-saure Blei darstellt, dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Ameisensäure abdestillirt. Der Destillationsrückstand besteht aus Glycerin; durch Zusatz neuer Mengen Oxalsäure kann man ihn nach dem gleichen Verfahren zur Darstellung weiterer Portionen Ameisensäure benutzen.

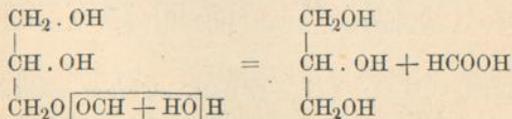
Vorgang. Unter dem Einfluss des Glycerins zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure; letztere verbindet sich mit dem Glycerin zu



Ameisensäure-Glycerinäther, welcher durch Wasser wieder in Glycerin und



in Ameisensäure gespalten wird.



Die reine wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, die bei 97° siedet. Auf die Haut gebracht erzeugt sie Blasen. Bei 0° erstarrt sie zu Krystallen. Als

einbasische Säure giebt die Ameisensäure nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale. Dieselben werden Formiate genannt, z. B. Kaliumformiat $H-COOK$, Natriumformiat $H-COONa$. Wichtig ist das schwerlösliche Bleiformiat $(HCOO)_2Pb$.

Von ihren chemischen Eigenschaften ist zu erwähnen, dass die Ameisensäure, namentlich unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel, zum Zerfall in Kohlenoxyd und Wasser neigt.



Sie ist aus diesem Grunde ein Reductionsmittel, denn das freiwerdende Kohlenoxyd hat die Tendenz Sauerstoff aufzunehmen und in CO_2 überzugehen. Quecksilber- und Silbersalze werden durch Ameisensäure beim Erhitzen zu den betreffenden Metallen reducirt.

Acidum formicicum. Das Arzneibuch hat unter diesem Namen eine 24–25 %ige wässrige Lösung von Ameisensäure recipirt. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit von stechend saurem — nicht empyreumatischem — Geruch und sehr saurem Geschmack. Spec. Gewicht 1,060–1,063. Mit basischer Bleiacetatlösung giebt sie einen reichlichen weissen Niederschlag von schwerlöslichem Bleiformiat. — Wird die mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnte Säure mit gelbem Quecksilberoxyd in der Kälte gesättigt, so soll aus dem klaren, Quecksilberformiat enthaltenden Filtrat beim Erhitzen graues, pulvriges Quecksilber unter Kohlensäureentwicklung sich abscheiden. (Identität.)

Prüfung. 5 ccm Ameisensäure sollen zur Sättigung 28–29 ccm der volumetrischen Kaliumhydratlösung verbrauchen, was einem Gehalt von 24 bis 25 % wasserfreier Säure entspricht. — Die mit 5 Th. Wasser verdünnte Säure soll durch Silbernitrat nicht getrübt werden (Salzsäure) und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak weder durch Chlorcalciumlösung (Oxalsäure), noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden (Metalle, namentlich Blei). — Wird 1 ccm der Säure mit 5 ccm Wasser verdünnt und unter Zusatz von 1,5 g gelben Quecksilberoxydes 5 Minuten lang im Wasserbade erhitzt, so darf das Filtrat nicht sauer reagiren. Bezieht sich auf eine Verunreinigung mit Essigsäure. Nur die Ameisensäure nämlich wird durch das Quecksilberoxyd zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, etwa vorhandene Essigsäure bleibt unverändert.

Spiritus Formicarum ist eine Auflösung von 2 Th. der officinellen Ameisensäure in 13 Th. Wasser und 35 Th. Alkohol; er enthält also 1 % wasserfreie Ameisensäure und giebt im Uebrigen alle, für diese charakteristischen Reactionen. Spec. Gewicht = 0,894–0,898. Im Verlaufe der Aufbewahrung geht der Gehalt an freier Ameisensäure durch Bildung von Ameisensäureäthyläther etwas zurück.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$; CH_3-COOH , *Acidum aceticum*, bildet sich stets bei der Oxydation des Aethylalkohols. Practisch wird sie nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. 1. Durch Essigsäuregährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, 2. durch die sog. Schnelllessigfabrikation, 3. aus den Producten der trocknen Destillation des Holzes.

1. Durch Essigsäuregährung. Zuckerhaltige oder dünne alkoholische Flüssigkeiten, z. B. Bier, Branntwein, Wein, Fruchtsäfte werden bei 20–30° der Luft ausgesetzt. Es tritt Essigsäuregährung ein, welche durch den Pilz *Bacillus Acidii acetici* veranlasst wird. Die so erhaltene Essigsäure ist sehr schwach und wird wohl ausnahmslos direct als Speiseessig consumirt. Je nach der Natur der Rohmaterialien unterscheidet man: Weinessig, Aepflessig, Bieressig, Himbeeressig u. s. w.

2. Schnelllessigfabrikation. Etwa 3 m hohe und 1,5 m breite Fässer aus Eichenholz haben in der Nähe des Bodens die Abflussöffnung T. Oberhalb derselben sind kreisförmig in das Fass eine Anzahl von Luftlöchern e gebohrt, über diesen ist ein zweiter siebartig durchlöcherter, hier nicht gezeichneter Siebboden angebracht, auf welchem Holzspähne aufliegen, mit denen das Fass bis zu B gefüllt wird. B ist ein innen aufgelegter Deckel, der siebartig durchlöchert ist; in den feinen Sieblöchern hängen Bindfadenden c, die nach unten hin frei herunterhängen, nach oben hin mit einem Knoten endigen. In dem Deckel B sind ausserdem noch einige grössere Oeffnungen, durch welche Glasröhren D hindurchgehen. Das ganze Fass ist mit dem übergreifenden Deckel A geschlossen und heisst Gradirfass oder Essigbildner (Fig. 27).

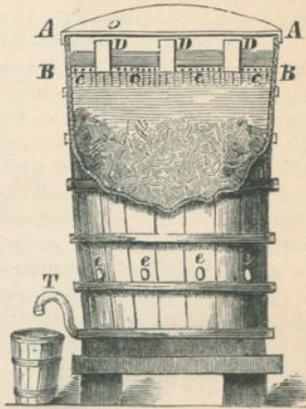
Um in diesen Essigbildnern Essig zu fabriciren, wird das ganze Fass sammt den Holzspähnen zuerst mit fertigem Essig angefeuchtet, dann giesst man alle halbe Stunden etwa 4–5 l Essiggut, d. h. ein Gemisch aus 1 Th. Spiritus, 5 Th. Wasser und 2 Th. Essig oberhalb des Deckels B auf. Die Flüssigkeit, welche eine Temperatur von 35° haben muss, sickert an den Bindfadenden herunter, wird von den Holzspähnen in sehr feiner Vertheilung aufgenommen und bietet so der von den Luftlöchern e einströmenden und durch die Glasröhren D wieder entweichenden Luft eine möglichst grosse Oberfläche dar. Der Alkohol wird allmählig in Essigsäure verwandelt, welche durch das Heberrohr T abfliesst. Die aus dem ersten Fass erhaltenen Producte passiren ein zweites und drittes Fass, bis die Oxydation zu Essigsäure beendet ist.

Es ist übrigens noch nicht aufgeklärt, ob bei diesem Process lediglich der Sauerstoff der Luft thätig ist, oder ob nicht auch zugleich Mikroorganismen mitwirken.

Auch die so erhaltene Essigsäure wird wohl ausschliesslich als Speiseessig zu Genusszwecken verwendet.

3. Durch trockene Destillation des Holzes. Die Verkohlung des Holzes geschieht nach zwei verschiedenen Verfahren und zwar entweder in sog. Meilern, wenn man die Gewinnung einer möglichst lockeren Kohle im Auge hat, oder in eisernen Retorten, wenn es sich in erster Linie um die flüchtigen Producte handelt. In letzterem Falle bleibt in den Retorten eine derbere Kohle zurück. Die in beiden Fällen erhaltenen Destillationsproducte kann man in drei Hauptgruppen eintheilen. Von den vielen, bei der Destillation des Holzes sich bildenden Verbindungen sollen hier nur die wichtigsten erwähnt werden.

Fig. 27.



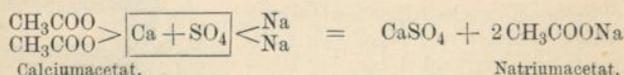
Die wichtigsten, bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltenen Producte.

Gasförmige.	Flüssige.	Theerartige.
Wasserstoff . . H ₂	Essigsäure . . C ₂ H ₄ O ₂	Benzol . . C ₆ H ₆
Ammoniak . . NH ₃	Methylalkohol CH ₄ O	Toluol . . C ₇ H ₈
Methan . . . CH ₄	Aceton . . . (CH ₃) ₂ CO	Xylol . . C ₈ H ₁₀
Aethylen . . C ₂ H ₄		Naphthalin C ₁₀ H ₈
Acetylen . . C ₂ H ₂		Phenol . . C ₆ H ₅ .OH
Kohlenoxyd . CO		Kresol . . C ₇ H ₇ .OH
Kohlensäure . CO ₂		Guajacol . C ₆ H ₄ OCH ₃ OH.

Selbstverständlich ist die Scheidung in der Praxis keine ganz scharfe, vielmehr enthält eine Gruppe stets geringe Mengen von Substanzen, die in die beiden anderen Gruppen gehören. — Die gasförmigen Producte werden in ihrer Gesamtheit als Leucht- oder Heizgas verwendet.

Die flüssigen Antheile kommen unter dem Namen Holzessig zur Verarbeitung und in den Handel; sie enthalten stets mehr oder weniger der theerartigen Producte aufgelöst und sind daher braun gefärbt.

Zur Verarbeitung auf Essigsäure wird der Holzessig zunächst mit Aetzkalk neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Methylalkohol und Aceton sind flüchtig und gehen in das Destillat, im Rückstand bleibt essigsaurer Kalk. Derselbe wird in Wasser gelöst, wobei ein beträchtlicher Theil der theerartigen Verunreinigungen zurückbleibt, und mit schwefelsaurem Natrium umgesetzt. Es bilden sich unlösliches Calciumsulfat (Gips) und lösliches Natriumacetat,



welches durch Eindampfen als röthlich gefärbtes Salz, Rothsatz, erhalten wird. Um aus diesem reine Essigsäure herzustellen, erhitzt man es längere Zeit auf 250—260°. Dadurch wird es nicht bloß wasserfrei, sondern es verbrennen auch alle empyreumatischen Substanzen (Phenole etc.), die aus dem Theer herkommen. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sonst Acetonbildung eintritt, die nicht bloß Verluste bedeutet, sondern unter Umständen auch zu gefährlichen Explosionen führen kann. Enthielt das Rothsatz kein Chlornatrium, so kann das daraus erhaltene trockene Natriumacetat direct mit Schwefelsäure destillirt werden; im anderen Falle muss es



vorher umkrystallisirt und dann natürlich nochmals entwässert werden. — Die Destillation geschieht aus einer gläsernen Retorte mit vorgelegtem *Liebig'schen* Kühler. Durch das Aufgiessen der conc. Schwefelsäure steigt die Temperatur gewöhnlich schon so hoch, dass Essigsäuredämpfe übergehen. Durch vorsichtiges Erhitzen führt man die Reaction zu Ende. In der Praxis nimmt man etwas mehr Schwefelsäure als theoretisch nöthig wäre, nämlich auf 3 Mol. Natriumacetat 2 Mol. Schwefelsäure (die Theorie verlangt 2 Mol. Natriumacetat + 1 Mol. Schwefelsäure), um die Reaction bei niedriger Temperatur auszuführen und so einer Verunreinigung des Destillates mit schwefliger Säure vorzubeugen.

Die wasserfreie Essigsäure erstarrt bei niederer Temperatur zu einer eisartigen Masse (daher Eisessig), welche bei $+17^{\circ}$ schmilzt. Sie hat das spec. Gewicht 1,063 bei 18° und siedet bei 118° .

Acid. aceticum des Arzneibuches enthält 96 % wasserfreie Essigsäure und ist eine stechend sauer riechende, stark ätzende Flüssigkeit, die auf 0° abgekühlt erstarrt, und sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss klar mischt. Sie siedet bei etwa 117° , ihr spec. Gewicht ist = 1,064. Sie führt im Handel gleichfalls den Namen Eisessig, *Acid. acetic. glaciale*, und ist durch ein besonderes Lösungsvermögen ausgezeichnet. So löst sie z. B. ätherische Oele und viele organische Verbindungen mit Leichtigkeit auf. Die Dämpfe der Essigsäure sind für die Lungen ungemein schädlich; dieselben sind auch entzündlich, fordern also nach beiden Richtungen zur Vorsicht auf.

Prüfung. Der Gehalt einer Essigsäure kann durch das spec. Gewicht nicht ermittelt werden, da in Folge eigenthümlicher Hydratbildungen eine Säure von 54 % Gehalt genau dasselbe spezifische Gewicht zeigt wie eine von 96 %. Das Arzneibuch lässt ihn durch Titriren mit volumetrischer Kaliumhydratlösung feststellen. 5 ccm einer Mischung aus 1 Th. Essigsäure und 9 Th. Wasser sollen nicht weniger als 8 ccm der volumetrischen Kalilösung verbrauchen, was einem Gehalt von 96 % entspricht. — Werden 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser und 1 ccm der volumetrischen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so darf die Färbung vor Ablauf von 10 Minuten nicht verschwinden (empyreumatische Substanzen). — Die mit 20 Th. Wasser verdünnte Säure darf weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Salzsäure), noch durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer, Blei, Zink) verändert werden. 1 ccm Essigsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung gemischt, darf im Verlaufe einer Stunde keine Braunfärbung zeigen (Arsen).

Acidum aceticum dilutum enthält 30 % wasserfreier Essigsäure; 5 ccm sollen nicht weniger als 26 ccm volumetrischer Kaliumhydratlösung zur Neutralisation verbrauchen. Spec. Gewicht = 1,041. Die Prüfung erfolgt wie unter *Acid. aceticum* angegeben.

Acetum, Essig. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch einen nach dem Verfahren der Schnelllessigfabrikation dargestellten, 6 % Essigsäure enthaltenden Essig aufgenommen. — Derselbe ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von saurem Geschmack und dem eigenthümlich stechenden Geruch der Essigsäure.

Prüfung. Der Essig sei klar. Eine Trübung könnte durch Anwesenheit von Essigälchen (*Anguilulae aceti*) bedingt sein. Durch Schwefelwasserstoff werde er nicht verändert (Metalle, wie Kupfer, Blei, Zink). — Werden 20 ccm des Essigs mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung und 1 ccm der volumetrischen Silbernitratlösung gemischt, so darf das Filtrat weder Schwefelsäure, noch Chlor enthalten, also auf neuen Zusatz von Baryumnitrat oder Silbernitrat keine Trübung mehr geben. Die geringen zugelassenen Mengen Schwefelsäure und Chlor stammen aus dem bei der Fabrikation zur Verwendung kommenden Brunnenwasser. — Wird auf ein Gemisch 2 ccm reiner Schwefelsäure

und 2 ccm Essig vorsichtig 1 ccm Ferrosulfatlösung geschichtet, so darf an der Berührungsfläche keine braune Zone sich bilden, Salpetersäure, die gleichfalls durch das zur Darstellung verwendete Brunnenwasser hineingelangt sein kann. — 100 g Essig dürfen höchstens 1,5 g Verdampfungsrückstand hinterlassen. Derselbe darf keinen scharfen Geschmack besitzen (Pfeffer oder sonstige Gewürze) und muss beim Verbrennen eine alkalisch reagierende Asche geben. Neutrale oder saure Reaction würden auf Anwesenheit von Mineralsäure, namentlich Schwefelsäure schliessen lassen. — 100 ccm Essig sollen zur Neutralisation 10 ccm der volumetrischen Kaliumhydratlösung erfordern, der Essig soll also 6% Essigsäure enthalten (s. Maassanalyse).

Acetum pyrolignosum crudum, roher Holzessig, entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und enthält neben Essigsäure und Wasser hauptsächlich Aceton, Methylalkohol und die unter den theerartigen Producten aufgeführten Substanzen, namentlich Phenole. Er ist eine braune, zugleich nach Theer und nach Essigsäure riechende Flüssigkeit von schwach bitterem, saurem Geschmack. Beim Aufbewahren scheiden sich aus ihm theerartige Substanzen ab.

Prüfung. Der mit gleichem Volumen Wasser verdünnte Holzessig werde durch Baryumnitratlösung oder Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend getrübt (enthalte also nur Spuren von Schwefelsäure bezw. Chlor) und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Blei, Kupfer, Zink). Der Holzessig enthalte mindestens 6% Essigsäure; 10 ccm also sollen nach Zusatz von 10 ccm der volumetrischen Kaliumhydratlösung nicht alkalisch reagiren (s. Maassanalyse).

Acetum pyrolignosum rectificatum, rectificirter Holzessig, wird durch Rectification des vorhergehenden aus gläsernen Retorten gewonnen. Er bildet eine hellgelbe, klare Flüssigkeit von saurem, theerartigem Geruch und Geschmack.

Prüfung. Er enthalte weder Schwefelsäure, Chlor noch Metalle, werde also weder durch Baryumnitrat, Silbernitrat noch durch Schwefelwasserstoff verändert. Der Essigsäuregehalt betrage mindestens 4,5% (s. Maassanalyse). 10 ccm gereinigter Holzessig müssen 100 ccm Kaliumpermanganatlösung nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure sofort entfärben (Beweis, dass ein brenzlicher Stoffe enthaltender Essig vorliegt).

Salze der Essigsäure.

Kaliumacetat, CH_3COOK , *Kalium aceticum*, wird durch Sättigen von Kaliumbicarbonat mit Essigsäure, Eindampfen der Lösung und Eintrocknen im Wasserbade erhalten. Es ist ein weisses, glänzendes, an der Luft schnell zerfliessendes Salz von schwach alkalischer Reaction, das in 0,36 Th. Wasser und in 1,4 Th. Weingeist löslich ist. Die wässrige Lösung nimmt auf Zusatz von Ferrichloridlösung eine dunkelrothe Färbung an (durch Bildung von Ferriacetat) und giebt mit Weinsäure im Ueberschuss versetzt einen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Die 5%ige wässrige Lösung werde durch Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei, Zink) nicht verändert. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure bleibe sie auf Zusatz von Baryumnitrat klar (Abwesenheit von Schwefel-

säure); auf Zusatz von Silbernitrat darf nur geringe Trübung entstehen, es sind also nur Spuren von Chloriden zulässig. 20 ccm der 5%igen wässrigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen; Rothfärbung = Kupfer).

Liquor Kali acetic. In 50 Th. Acid. acetic. dil. werden allmählig 24 Th. Kaliumbicarbonat eingetragen. Die erhaltene Lösung wird, um die Kohlensäure vollkommen zu entfernen, kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt, hierauf mit Kaliumbicarbonat neutralisirt und nach dem Erkalten mit Wasser so weit verdünnt, dass das spec. Gewicht 1,176—1,180 beträgt. 3 Th. enthalten 1 Th. trockenes Kaliumacetat. Prüfung wie unter Kalium aceticum.

Liquor Ammonii acetic. 5 Th. Ammoniakflüssigkeit werden mit 6 Th. Acid. acetic. dil. gemischt und in einer Porzellanschale kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem völligen Erkalten wird die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt und nach dem Filtriren mit so viel Wasser verdünnt, dass das spec. Gewicht = 1,032—1,034 ist. 100 Th. enthalten 15 Th. Ammoniumacetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Prüfung auf Metalle, Schwefelsäure und Chlor wie unter Kaliumacetat.

Liquor Ferri acetic. Ein Gemisch von 5 Th. Liq. Ferri sesquichlor. und 25 Th. Wasser wird in eine Lösung von 5 Th. Liquor Ammon. caust. und 100 Th. Wasser unter Umrühren allmählig eingegossen. Man achte darauf, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibe. Der erhaltene Niederschlag von Ferrihydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wird erst durch Decanthiren, dann auf einem leinenen Colatorium so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit kein Chlor mehr enthält (Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat). Ist dies der Fall, so presst man den Rückstand so stark als möglich ab und übergießt den zerkleinerten Presskuchen in einer weithalsigen Flasche mit 4 Th. Acid. acetic. dilut. und setzt das Gemisch an einen kühlen schattigen Ort, bis unter öfterem Umschütteln völlige Lösung des Ferrihydroxydes eingetreten ist. Die erhaltene Lösung wird nach dem Coliren mit so viel Wasser verdünnt, dass das spec. Gewicht = 1,087—1,091 ist.

Die Vorschrift des Arzneibuches ist genau inne zu halten; namentlich dürfen die Verdünnungsverhältnisse nicht geändert werden. Auch ist die Eisenlösung in das Ammoniak einzutragen und nicht umgekehrt, um die Bildung basischen Eisenchlorides zu vermeiden. Um ein gut lösliches Ferrihydroxyd zu bekommen, muss bei der Fällung jede Erwärmung ausgeschlossen werden und das Auswaschen an einem schattigen Ort unter möglichster Beschleunigung geschehen.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Präparat im Wesentlichen eine wässrige Lösung von neutralem Ferriacetat $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ mit wechselnden Mengen basischen Ferriacetates $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$. Es ist eine rothbraune, schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Abscheidung eines rothbraunen Niederschlages von basischem Eisenacetat. (Characteristisch für neutrales Eisenacetat; bei grossem Ueberschuss freier Essigsäure tritt die Zersetzung nicht ein.) — In einer sehr stark mit Wasser verdünnten Lösung bringt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Kaliumsulfocyanat eine blutrothe Färbung hervor (Reaction auf Ferrisalz). Enthält 4,8—5% metallisches Eisen.

Prüfung. Wird die Ferriacetatlösung mit 5 Th. Wasser verdünnt und mit Salzsäure schwach angesäuert, so darf auf Zusatz von Kaliumferrocyanid keine blaue Färbung entstehen (Ferrosalze). — Wird aus einer kleinen Menge alles Eisen durch Ammoniak ausgefällt, so darf das erhaltene ammoniakalische Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden (Zink,

Kupfer, Blei) und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor) mehr als opalisierend getrübt werden, auch beim Eindampfen und Glühen keinen Rückstand hinterlassen (Alkalien und Erden). — Werden 5 ccm der Ferriacetatlösung mit 10 ccm der volumetrischen Kaliumhydratlösung vermischt, so darf sich im Filtrat durch Schwefelammonium kein Eisen nachweisen lassen; anderenfalls enthält das Präparat einen Ueberschuss an freier Essigsäure. — Werden 2 ccm der Ferriacetatlösung mit 1 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser sowie 1 g Kaliumjodid in einer verschlossenen Flasche eine halbe Stunde lang bei 40° erwärmt, so sollen zur Bindung des frei gewordenen Jodes nicht weniger als 18,5—19,5 ccm der volumetrischen Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein, was einem Gehalt von 4,8—5% metallischem Eisen entspricht (s. Maassanalyse).

Bleiacetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, *Plumbum aceticum*, wird durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten. Das neutrale Salz krystallisirt aus schwach essigsaurer wässriger Lösung mit 3 Mol. Wasser in Form farbloser, glänzender, durchscheinender rhombischer Säulen.

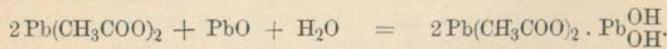
An der Luft geben die Krystalle etwas Essigsäure ab — sie riechen nach Essigsäure — und bedecken sich mit einer Schicht von unlöslichem basischem Bleicarbonat. Sie sind in 2,3 Th. Wasser oder in 29 Th. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung schmeckt süßlich adstringirend (daher Bleizucker) und giebt mit Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelblei PbS , mit Schwefelsäure weisses Bleisulfat PbSO_4 , mit Kaliumjodid gelbes Bleijodid PbJ_2 .

Prüfung. In 10 Th. Wasser löse sich das Bleiacetat entweder klar oder nur schwach opalisierend auf; starke Trübung würde ungehörigen Gehalt an Bleisubcarbonat anzeigen. — Die wässrige Lösung gebe mit Ferrocyankalium einen rein weissen Niederschlag. Bläuliche Färbung würde Eisen, röthliche Kupfer anzeigen.

Plumbum aceticum crudum, Bleizucker, wird technisch durch Auflösen von Bleiglätte in Holzessig gewonnen.

Prüfung. 1 Th. des Salzes darf mit 3 Th. Wasser eine opalisierende Lösung geben, in welcher jedoch durch Ferrocyankalium kein gefärbter Niederschlag entstehen darf (Eisen oder Kupfer).

Basisches Bleiacetat ist in dem *Liquor Plumbi subacetici*, Bleiessig, Bleiextract, enthalten. Zur Darstellung des letzteren werden 3 Th. Bleiacetat mit 1 Th. Bleiglätte und 0,5 Th. Wasser so lange im Wasserbade erwärmt, bis das Gemisch eine röthlich-weiße oder weiße Farbe angenommen hat. Hierauf setzt man noch 9,5 Th. vorher ausgekochtes Wasser hinzu, erwärmt kurze Zeit und lässt dann erkalten. Die in einem gut verschlossenen Gefässe abgesetzte Flüssigkeit wird filtrirt und durch Verdünnen mit Wasser auf das spec. Gewicht 1,235—1,240 gebracht. Der chemische Vorgang ist ein sehr einfacher; neutrales Bleiacetat verbindet sich mit Bleioxyd und Wasser zu basischem Bleiacetat.



Basisches Bleiacetat.

Der Bleiessig bildet eine farblose Flüssigkeit von süßem adstringirendem Geschmack und alkalischer Reaction (Unterschied von neutralem Bleiacetat). Schwefelwasserstoff fällt daraus schwarzes Schwefelblei PbS , Natriumhydrat weisses Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$, das im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. — Auf Zusatz von Ferrichlorid entsteht unter Abscheidung von

Bleichlorid eine Mischung von röthlicher Farbe. Es werden nämlich gebildet Ferriacetat und Ferrihydroxyd.

Prüfung. Der mit Essigsäure angesäuerte Bleiessig soll auf Zusatz von Ferrocyankalium einen rein weissen Niederschlag geben. Bei Anwesenheit von Kupfer würde der Niederschlag durch Bildung von Ferrocyankupfer FeCy_6Cu_2 röthlich gefärbt erscheinen.

Der Bleiessig zieht aus der Luft ungemein leicht Kohlensäure an und trübt sich dann unter Bildung von basisch kohlensaurem Blei. Er ist daher in nicht zu grossen, bis unter den Stopfen gefüllten, gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufzubewahren.

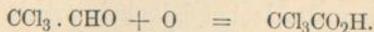
Zinkacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, *Zincum aceticum*, wird durch Auflösen von Zinkoxyd oder Zinkcarbonat in verdünnter Essigsäure erhalten. Aus der schwach essigsäuren Lösung krystallisirt das Salz in weissen glänzenden Schuppen mit 2 Mol. H_2O .

Es ist in 3 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, auch in 36 Th. Weingeist löslich. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und nimmt auf Zusatz von Ferrichlorid eine tiefrothe Färbung an (durch Bildung von Ferriacetat); — auf Zusatz von Kalilauge entsteht ein weisser Niederschlag von Zinkhydroxyd $\text{Zn}(\text{OH})_2$, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist; aus dieser alkalischen Lösung fällt durch Schwefelwasserstoff weisses Schwefelzink ZnS . (Magnesiumhydroxyd würde in Kalilauge unlöslich sein.)

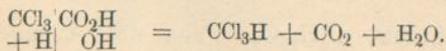
Prüfung. Aus der 10%igen wässerigen Lösung soll durch Schwefelwasserstoff ein rein weisser Niederschlag (ZnS) gefällt werden (Kadmium fällt gelb, Kupfer schwarz, Blei braun, Eisen schwarz). Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit darf keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen (Alkalien oder Erden) und beim gelinden Erwärmen mit conc. Schwefelsäure keine schwarze Färbung annehmen. Dieselbe könnte von empyreumatischen organischen Substanzen herrühren, auch von anderen organischen Säuren, z. B. Weinsäure.

Monochloressigsäure, CH_2ClCOOH , *Acidum monochloro-aceticum*, wird durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure erhalten und bildet sehr leicht lösliche, hygroscopische Krystalle, die bei 62° schmelzen und bei 178° sieden. Die Säure wird in conc. Lösung bisweilen als Aetzmittel bei Warzen oder Hühneraugen benutzt, es ist jedoch Vorsicht anzuempfehlen!

Trichloressigsäure, *Acidum trichloro-aceticum*, $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, wird durch Oxydation von Chloralhydrat mit rauchender Salpetersäure und nachfolgender Destillation dargestellt.



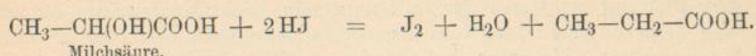
Farblose, leicht zerfliessliche Krystalle, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Schmelzp. 55° , Siedep. 195° . Die Säure zerfällt beim Destilliren mit Wasser oder Natriumcarbonat oder Natronlauge in Chloroform und Kohlensäure



Ein freie Salzsäure haltendes Präparat wird daran erkannt, dass die 10%ige Lösung durch Silbernitrat sofort stark getrübt

wird. Vorsichtig aufzubewahren! Anwendung als Aetzmittel.

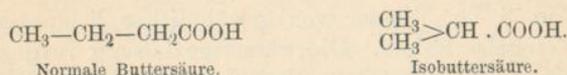
Propionsäure, $C_3H_6O_2 = CH_3-CH_2-COOH$, entsteht durch Oxydation des normalen Propylalkohols oder durch Reduction der Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure.



Sie bildet eine der Essigsäure sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 140° siedet. In Wasser ist sie in jedem Verhältnisse löslich.

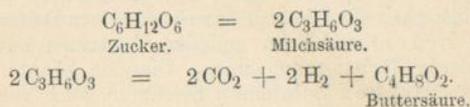
Buttersäuren, $C_4H_8O_2$.

Es sind 2 Isomere möglich und bekannt:



Die normale Buttersäure oder Gährungsbuttersäure kommt als Buttersäure-Glycerinäther im Butterfett vor. Sie entsteht ferner bei der Buttersäuregährung aus Zucker, Stärke und Milchsäure, oder durch Oxydation von normalem Butylalkohol.

Darstellung. Man versetzt eine Zuckerlösung mit saurer Milch, faulem Käse und Kreidepulver und lässt bei $30-35^\circ$ gähren. Es bildet sich zunächst Milchsäure, bezw. milchsaurer Kalk, der bei weiterem Stehen in buttersauren Kalk sich umwandelt.



Der buttersaure Kalk wird durch Schwefelsäure zersetzt und die freie Buttersäure über Chlorcalcium destillirt. — Sie ist eine ölige, ranzig riechende Flüssigkeit, die bei -12° fest wird und bei 163° siedet. Sie ist in Wasser löslich, wird aber aus ihrer Lösung durch Salze abgeschieden (ausgesalzen). Von den Salzen ist das Calciumsalz wichtig $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$, welches in kaltem Wasser löslicher ist als in heissem.

Isobuttersäure, $(CH_3)_2CH.COOH$, kommt in freiem Zustande im Johannisbrod, den Früchten von *Siliva dulcis*, vor und kann durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten werden. Sie ist der normalen Buttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser und siedet bei 154° . Ihr Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ ist in heissem Wasser löslicher als in kaltem.

Valeriansäuren, $C_5H_{10}O_2$. Von den 4 möglichen Isomeren haben für uns nur 2 practisches Interesse.

Normale Valeriansäure, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$, wird durch Oxydation des normalen Amylalkohols erhalten. Sie

siedet bei 184—185° und ist der Buttersäure ähnlich; sie löst sich aber nur schwer in Wasser.

Isovaleriansäure oder die gewöhnliche Valeriansäure, *Acidum valerianicum*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$, ist in freiem Zustande in der Wurzel von *Valeriana officinalis* und *Angelica officinalis* enthalten und wurde früher durch Destillation der Baldrianwurzel mit Wasser gewonnen. Gegenwärtig wird sie durch Oxydation des Isoamylalkohols (Gährungsamylalkohols) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure dargestellt. Sie bildet eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche bei 175° siedet. In Wasser ist sie schwer löslich. Ihre Salze haben wie diejenigen der höheren Säuren dieser Reihe fettartigen Habitus. Sie besitzen ein glänzendes Aussehen und fühlen sich fettig an. Pharmaceutische Verwendung finden bisweilen: *Bismutum valerianicum*, *Zincum valerianicum*, *Chininum valerianicum*.

Capronsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, kommt im freien Zustande im Schweiss, als Glycerinäther in einigen Fetten, z. B. im Cocosfett und in der Ziegenbutter, vor. Die normale Säure siedet bei 205° und besitzt unangenehmen, schweissartigen Geruch.

Die höheren Fettsäuren.

Die wichtigsten der höheren Fettsäuren bilden entweder in freiem Zustande, oder in Form von Fettsäure-Glycerinäthern den Hauptbestandtheil der natürlich vorkommenden Fette und Oele des Thier- und Pflanzenreiches. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur sämmtlich fest, in Wasser so gut wie unlöslich und nicht destillirbar. Aus Alkohol und Aether können sie krystallisirt werden. Sie werden aus den Fetten und Oelen dargestellt, indem man dieselben mit Kali- oder Natronlauge, oder mit Kalkmilch verseift. Die resultirenden Kali-, Natron- oder Kalkseifen werden durch Säuren zerlegt, worauf sich die in Wasser unlöslichen Fettsäuren abscheiden. Man erhält auf diese Weise stets Gemenge verschiedener Fettsäuren, welche durch geeignete Operationen, z. B. Umkrystallisiren oder fractionirtes Fällen getrennt werden (s. Glycerin).

Laurinsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, kommt als Glycerinäther im Ol. Lauri (von *Laurus nobilis*) vor, ferner in Cocostalg und in den Pichurimbohnen. Weisse, bei 43° schmelzende Nadeln.

Myristinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$, als Glycerinäther im Ol. Nucistae (von *Myristica moschata*), ferner im Cocostalg und im Walrat. Bei 54° schmelzende Krystallblättchen.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, neben Stearinsäure und Oelsäure in allen animalischen und vegetabilischen Fetten, im japanischen Wachs, im Walrat und im Bienenwachs. Bei 62° schmelzende Krystalschuppen.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, ist an Glycerin gebunden in den meisten, namentlich den festen Fetten (Talg) vorhanden. Sie bildet weisse, bei 69° schmelzende Blättchen. Die im Handel vorkommende Stearinsäure, *Acidum stearicum*, Stearin, ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure und dient besonders zur Kerzenfabrikation. In der Pharmacie findet sie zur Bereitung einiger Salben Anwendung.

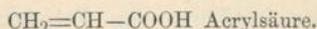
Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, kommt als Glycerinäther in der Butter und namentlich in dem Arachidenöl (von *Arachis hypogaea*) vor. Kleine, glänzende, bei 75° schmelzende Blätter.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, kommt in freiem Zustande im Bienenwachs und im Carnaubawachs vor; als Cerotinsäure-Ceryläther bildet sie den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses. Körnige, bei 78° schmelzende Krystalle.

Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

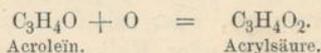
Acrylsäure	$C_3H_4O_2$
Crotonsäuren	$C_4H_6O_2$
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$

Die Säuren dieser Reihe sind als Oxydationsproducte der ungesättigten Alkohole aufzufassen. Sie unterscheiden sich von den Fettsäuren durch eine Differenz von $-2H$. In Betreff ihrer Constitution kann man sich vorstellen, dass zwei Kohlenstoffatome untereinander doppelt gebunden sind, z. B.



Von practischer Wichtigkeit ist in der ganzen Reihe eigentlich nur die Oelsäure.

Acrylsäure, $C_3H_4O_2$; $CH_2=CH-COOH$, wird durch Oxydation des zugehörigen Aldehydes, des Acroleins erhalten.



Sie ist eine der Essigsäure ähnliche, bei $139-140^\circ$ siedende Flüssigkeit.

Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, wird durch Oxydation des Crotonaldehydes erhalten und ist in verschiedenen isomeren Modificationen bekannt.

Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, *Acidum oleïnicum*, Oleïn, kommt als Oelsäureglycerinäther in den meisten Fetten und Oelen vor. Namentlich die flüssigen Fette, d. h. die Oele, sind besonders an Oelsäureglycerinäther reich; fettes Mandelöl ist beinahe reiner Oelsäureglycerinäther. Zur Darstellung von Oelsäure werden meist fette Oele verarbeitet; grosse Quantitäten aber werden auch als Nebenproduct bei der Stearinfabrikation erhalten.

Die Oelsäure bildet ein farbloses Oel, das bei $+4^\circ$ erstarrt und dann bei $+14^\circ$ wieder schmilzt. In reinem Zustande ist sie geruchlos und röthet Lackmuspapier nicht. An der Luft absorhirt sie, namentlich wenn sie nicht

ganz rein ist, lebhaft Sauerstoff und reagirt dann sauer und nimmt gelbliche Färbung an. Mit Basen giebt sie Salze, die denen der Fettsäuren ganz ähnlich sind. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden heissen Seifen. Das Bleisalz, durch seine Löslichkeit in Aether characterisirt, ist die Grundlage verschiedener Pflaster.

Bringt man die Oelsäure mit wenig salpetriger Säure zusammen — schüttet man z. B. Kupferschnitzel in ein Reagensrohr, übergiesst dieselben mit kalter Salpetersäure und schichtet Oelsäure darauf — so erfährt sie eine eigenthümliche Umwandlung. Sie geht nämlich in die isomere feste **Elaidin-säure** über. Diese Reaction ist von dem Arzneibuche zur Prüfung vieler fetter Oele benutzt worden; sie heisst kurzhin die **Elaidinprobe**.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, ist als Glycerinäther im fetten Oele des schwarzen und des weissen Senfes enthalten und bildet lange, bei $33-34^\circ$ schmelzende Nadeln.

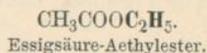
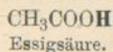
Der Oelsäure sehr ähnlich sind zwei noch wenig untersuchte Säuren, die **Leinölsäure** und die **Ricinusölsäure**.

Leinölsäure, kommt als Glycerinäther in allen trocknenden Oelen, z. B. Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nussöl vor. Sie bildet ein gelbliches Oel. Durch salpetrige Säure wird sie nicht verändert. Sie ist ein Gemisch mehrerer Säuren der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$.

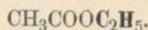
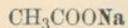
Ricinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, kommt als Glycerinäther im Ricinusöl vor und bildet ein farbloses, bei 0° erstarrendes Oel. Durch salpetrige Säure geht sie in feste **Ricinelaïdinsäure** über.

Ester.

Unter Estern oder Säureäthern versteht man Verbindungen, welche sich von Säuren in der Weise ableiten, dass die vertretbaren Wasserstoffatome derselben durch Radicale (Alkylreste) ersetzt sind.

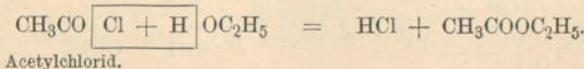


Man kann diese Verbindungen mit den Salzen vergleichen und sie als Salze auffassen, in denen an Stelle von Metall organische Reste stehen.



Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole.

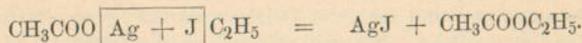


Acetylchlorid.

2. Durch Einwirkung von Säuren auf Alkohole.



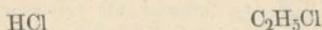
3. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze der Säuren, z. B.



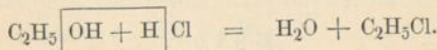
Die am häufigsten angewendete Methode ist die unter Nr. 2 angeführte. Die Aetherbildung nach dieser Reaction wird beschleunigt durch Anwesenheit wasserentziehender Mittel, z. B. H_2SO_4 , HCl .

Ester der unorganischen Säuren.

Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren haben wir bereits als Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe besprochen; sie lassen sich eben ihrem Ursprunge nach in mehrfacher Weise betrachten. Das Monochloräthan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ist unzweifelhaft ein Chlorderivat des Aethans und kann ja aus diesem durch directe Chlorirung auch erhalten werden (s. S. 308). Andererseits lässt sich aber dieser Körper auch als Aethyläther der Chlorwasserstoffsäure auffassen,

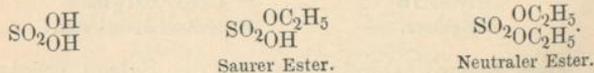


und die Bildungsweise desselben aus Alkohol und Salzsäure erweist die Richtigkeit auch dieser Auffassung.

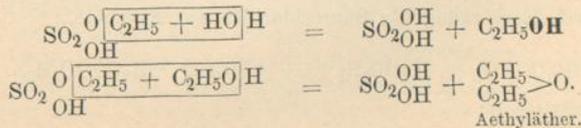


Ester der Schwefelsäure.

Als zweibasische Säure wird die Schwefelsäure auch zwei Reihen von Estern geben, nämlich saure und neutrale.



Von besonderer Wichtigkeit sind namentlich die unter dem Namen der Aetherschwefelsäuren bekannten sauren Ester. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole. Beim Erhitzen mit Wasser zerfallen sie wieder in Schwefelsäure und Alkohole, beim Erhitzen mit Alkohol geben sie Aether, z. B.



Von practischer Wichtigkeit ist namentlich der saure schwefelsaure Aethyläther, auch Aethylschwefelsäure genannt.

Aethylschwefelsäure, $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, entsteht durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Aethylalkohol, auch durch Addition von Aethylen zu Schwefelsäure. Sie bildet Salze, indem das H-Atom der Schwefelsäure gegen Metall ausgetauscht wird. Das äthylschwefelsaure Baryum ist in Wasser löslich und unterscheidet sich dadurch vom gewöhnlichen Baryumsulfat.

Die Aethylschwefelsäure ist der wesentliche Bestandtheil der *Mixtura sulfurica acida*.

Ester der Salpetersäuren.

Salpetersäureäthyläther, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_3$. Destillirt man Aethylalkohol mit Salpetersäure, so wird die letztere zum Theil zersetzt und man erhält ein Gemenge von Salpetrigsäureäthyläther, Aldehyd, Essigsäure u. s. w. Setzt man jedoch dem Gemisch etwas Harnstoff zu, so wird die Zersetzung vermieden und man erhält einen reinen Salpetersäureäthyläther. Derselbe bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 86° siedende Flüssigkeit. Beim raschem Erhitzen explodirt derselbe sehr leicht.

Salpetrigsäureäthyläther, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, erhält man am leichtesten durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure und Kupferspähen. Das Kupfer reducirt die Salpetersäure zu salpetriger Säure, diese verbindet sich mit dem Alkohol zu Salpetrigsäureäthyläther. Derselbe ist eine angenehm, apfelähnlich riechende Flüssigkeit, die bei $+16^\circ$ siedet. Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Spiritus Aetheris nitrosi* eine Salpetrigsäureäthyläther enthaltende Flüssigkeit aufgenommen.

Spiritus Aetheris nitrosi, versüsster Salpetergeist.

Darstellung. 3 Th. Salpetersäure werden mit 5 Th. Weingeist vorsichtig überschichtet und ohne umzuschütteln 2 Tage zur Seite gestellt. Alsdann wird die Mischung im Wasserbade aus einer Glasretorte destillirt und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, welche 5 Th. Weingeist enthält. Die Destillation wird unterbrochen, sobald gelbe Dämpfe auftreten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisirt, darauf nach 24 Stunden aus dem Wasserbade rectificirt, bis 8 Th. übergegangen sind.

Wie unter Salpetersäureäthyläther angegeben ist, wird bei der Einwirkung auf Alkohol die Salpetersäure reducirt und man erhält neben den Oxydationsproducten des Alkohols Salpetrigsäureäthyläther. Da gleichzeitig etwas salpetrige Säure übergeht, so ist das Neutralisiren mit Magnesiumoxyd und das Rectificiren vorgeschrieben.

Der versüsste Salpetergeist bildet eine farblose, oder gelbliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch und süßlich brennendem Geschmack. Spec. Gewicht = 0,840—0,850. Er lässt sich

klar mit Wasser mischen und ist ein Gemenge von Salpetrigsäureäthyläther, Alkohol, Aldehyd und Essigsäureäthyläther. Das Vorhandensein von salpetriger Säure zeigt sich dadurch, dass beim Mischen mit concentrirter, frischbereiteter Ferrochloridlösung eine dunkelbraune Färbung entsteht.

Unter dem Einfluss von Licht, Luft und Feuchtigkeit neigt er zur Zersetzung und reagirt dann sauer. Eine geringe Menge freier Säure hat das Arzneibuch zugelassen. Werden nämlich 10 ccm mit 3 Tropfen der volumetrischen Kaliumhydratlösung versetzt, so darf das Gemisch keine saure Reaction zeigen. Mehr Säure als diesen 3 Tropfen Alkali entspricht, ist also unstatthaft.

Salpetrigsäureamyläther, $C_5H_{11} \cdot NO_2$, *Amylium nitrosum*, Amylnitrit. Zur Darstellung sättigt man Amylalkohol mit Salpetrigsäureanhydrid und destillirt nach mehrtägigem Stehen das gebildete Amylnitrit ab. Das Destillat wird durch gebrannte Magnesia oder Natriumbicarbonat entsäuert, mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium destillirt.

Das Amylnitrit siedet bei $97-99^{\circ}$ und ist eine gelbliche, neutrale, klare Flüssigkeit von gewürzhaftem Geschmack und fruchtartigem Geruche. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Entzündet verbrennt es mit gelb leuchtender, russender Flamme. Durch Licht, Luft und Feuchtigkeit wird es allmählig zersetzt und nimmt dabei unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure saure Reaction an. Spec. Gewicht $0,87-0,88$.

Prüfung. 5 ccm Amylnitrit dürfen die Alkalität einer Mischung von 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit und 1 ccm Wasser nicht aufheben, widrigenfalls das Präparat zu sauer ist. — 1 ccm Amylnitrit, mit einer Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung und 1,5 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, darf weder eine braune, noch eine schwarze Färbung hervorrufen. Dieselbe würde auf Verunreinigung durch aldehydartige Verbindungen (Valeraldehyd) deuten.

Das Amylnitrit ist vorsichtig und vor Tageslicht geschützt aufzubewahren. Da es schon in sehr geringen Mengen unangenehm wirkt, so hat man sich vor dem Einathmen seiner Dämpfe in Acht zu nehmen!

Von Aethern unorganischer Säuren wäre noch der Borsäureäthyläther $BO_3(C_2H_5)_3$ zu erwähnen. Er bildet sich beim Erhitzen von Borsäure mit Aethylalkohol und besitzt die Eigenschaft, mit grünesäumter Flamme zu brennen. Aus diesem Grunde benützt man diese Verbindung zum Nachweis der Borsäure.

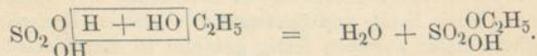
Ester organischer einbasischer Säuren.

Von allen Estern einbasischer Säuren mit den uns bisher bekannten einatomigen Alkoholen ist der Essigsäureäthyläther der wichtigste.

Essigsäureäthyläther, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, *Aether aceticus*, Essigäther.

Die Darstellung geschieht meist in der Weise, dass man entwässertes Natriumacetat mit Aethylschwefelsäure destillirt. Um Natriumacetat zu entwässern, erhitzt man das krystallisirte Salz in einer eisernen oder porzellanenen Schale unter Umrühren. — Es schmilzt in seinem Krystallwasser und verwandelt sich allmählig in ein trocknes Pulver. Ist dieser Punkt eingetreten, so erhitzt man noch eine kurze Weile, bis die Masse ein fettartiges Aussehen annimmt, und pulvert dieselbe nach dem Erkalten. Würde man das Erhitzen weiter fortsetzen, so könnte ein Verlust durch Bildung von Aceton eintreten. 10 Th. so entwässertes Natriumacetat werden in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht, mit einer erkalteten Mischung von 15 Th. engl. Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist übergossen. Die Reaction geht sogleich vor sich — schon ohne künstliche Erwärmung destillirt Essigäther über — und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Die Destillation geschieht am besten aus dem Wasserbade, indessen kann man sie auch mit einiger Vorsicht recht gut auf einem Sandbade, ja selbst über freiem Feuer ausführen.

Der Vorgang ist folgender: Schwefelsäure und Aethylalkohol vereinigen sich zu Aethylschwefelsäure.



Die Aethylschwefelsäure setzt sich mit essigsaurem Natrium zu saurem schwefelsaurem Natrium und Essigsäureäthyläther um.

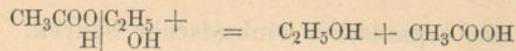


Das Destillat ist Essigäther mit geringen Mengen Alkohol, Essigsäure, Wasser, unter Umständen (wenn man zu hoch erhitzt hatte) auch schwefliger Säure. Man schüttelt es mit geringen Mengen sehr dünner Sodalösung zweimal aus, wodurch Säuren und Alkohol beseitigt werden, hebt die ätherische Schicht ab, entwässert sie durch trocknes Chlorcalcium und rectificirt sie aus dem Wasserbade.

Der Essigäther ist eine klare, farblose, neutrale, leicht flüchtige Flüssigkeit von angenehm erfrischem Geruche. Er soll zwischen 74 und 76° sieden, sein spec. Gewicht = 0,900—0,904 sein. Mit Weingeist und Aether ist er in jedem Verhältniss klar mischbar. 10 Vol. Wasser lösen 1 Vol. Essigäther, umgekehrt lösen 36 Vol. Essigäther 1 Vol. Wasser.

In wasserfreiem Zustande ist der Essigäther fast unbegrenzt haltbar, schon geringe Mengen Feuchtigkeit aber disponiren ihn

zur Zersetzung in Essigsäure und Alkohol; er reagirt in diesem



Falle sauer. Wie der Aether, so ist auch der Essigäther leicht entzündlich; seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge, daher Vorsicht!

Prüfung. Der Essigäther röthe blaues Lackmuspapier nicht sofort, enthalte also keine freie Säure (Essigsäure). — Werden gleiche Raumtheile Essigäther und Wasser kräftig zusammengeschüttelt, so darf die wässrige Schicht nicht mehr als um $\frac{1}{10}$ ihres Volumens zunehmen. (Grössere Zunahme würde auf Verfälschung mit Weingeist schliessen lassen.) Wird 1 Raumtheil Essigäther auf 1 Raumtheil conc. Schwefelsäure geschichtet, so zeige sich keine gefärbte Zone. (Verunreinigungen von fuselhaltigem Weingeist herührend.)

Die Ester der höheren Fettsäuren besitzen Gerüche, welche auffallend an diejenigen vieler Früchte erinnern. Sie dienen daher zur Fabrikation sog. Fruchtessenzen. Ob das Aroma der Früchte durch die Anwesenheit dieser Ester bedingt wird, ist bisher noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Aepfeläther: 1 Th. Isovaleriansäureamylester und 8 Th. Weingeist.

Ananasäther: 1 Th. Buttersäureäthylester und 8 Th. Weingeist.

Aprikosenäther: Buttersäureamylester und Amylalkohol.

Birnenäther: Essigsäureamylester, Essigäther und Weingeist.

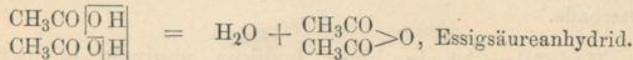
Erdbeeräther: Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureamylester.

Einige höhere Ester kommen fertig gebildet in den Wachsorten und im Walrat vor.

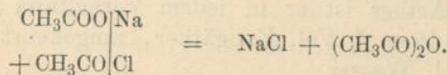
Der Walrat, *Cetaceum*, besteht aus Palmitinsäurecetyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, das chinesische Wachs aus Cerotinsäureceryläther $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{O}_2$, $\text{C}_{27}\text{H}_{55}$. Das Bienenwachs ist ein Gemenge von Cerotinsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$ und Palmitinsäuremelissyläther $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}$.

Säureanhydride.

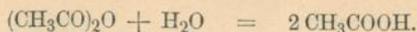
Dieselben leiten sich von organischen Säuren dadurch ab, dass zwei Moleküle unter Wasseraustritt sich vereinigen. Die Abspaltung des Wassers geschieht aus den Elementen der Carboxylgruppen, z. B.



Essigsäureanhydrid $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, das wichtigste aller Säureanhydride, entsteht durch Destillation von Natriumacetat mit Acetylchlorid.



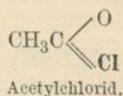
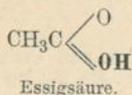
Es ist eine farblose, bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 137° siedet und mit Wasser wieder Essigsäure bildet.



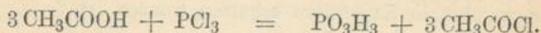
Man verwechsle das Essigsäureanhydrid nicht mit der wasserfreien Essigsäure CH_3COOH !

Säurechloride.

Die Hydroxylgruppe in der Carboxylgruppe der Säuren kann durch Halogene ersetzt werden. Von practischer Wichtigkeit ist namentlich die Ersetzung der Hydroxylgruppe durch Chlor. Die so entstehenden Verbindungen heissen Säurechloride, z. B.



Bildungsweise. Man erhitzt die wasserfreien Säuren mit Chlorphosphor.



Die Säurechloride sind ungemein reactionsfähige Körper. Mit Alkoholen z. B. geben sie Ester, durch Einwirkung von Ammoniak entstehen aus ihnen Säureamide; durch Erhitzen mit organischen Salzen bilden sich die Säureanhydride.

Acetylchlorid, CH_3COCl , entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Essigsäure und bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 55° siedet. Mit Wasser setzt sie sich zu Essigsäure um.



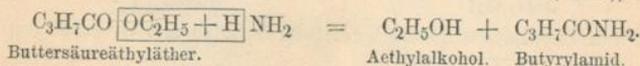
Säureamide.

Leiten sich von Säuren dadurch ab, dass die in der Carboxylgruppe stehende Hydroxylgruppe OH durch den Rest des Ammoniaks NH_2 , den Amidorest, ersetzt wird.

1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säurechloride, z. B.



2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säureäther (Ester), z. B.



3. Durch Destillation der Ammoniaksalze organischer Säuren, z. B.



Formamid, HCONH_2 , wird entweder durch Destillation von ameisen-saurem Ammon oder durch Behandeln von Ameisensäureäthyläther mit alkoholischem Ammoniak gewonnen und bildet eine farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die bei $192-195^\circ$ unter theilweiser Zersetzung siedet. Dient zur Darstellung von *Chloralum formamidatum*.

Hydrargyrum formamidatum, Quecksilberformamid $(\text{HCONH})_2\text{Hg}$. Das Formamid hat schwach saure Eigenschaften; ein H-Atom der NH_2 -Gruppe ist gegen Metall, z. B. Quecksilber, ersetzbar.



Das obige Präparat ist bisher nur in wässriger Lösung erhalten worden. Man stellt dieselbe dar, indem man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd in Formamid auflöst. Die wässrige Lösung giebt mit Eiweiss keine unlösliche Verbindung, wird auch durch Natronlauge nicht zersetzt; Schwefelammonium aber fällt schwarzes Quecksilbersulfid HgS aus. Die Lösungen des Quecksilberformamides werden durch das Tageslicht zersetzt, müssen daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Sie finden medicinische Anwendung zu subcutanen Injectionen.

Acetamid, CH_3CONH_2 , wird durch Destillation von essigsäurem Ammon gewonnen und bildet grosse nadelförmige Krystalle, die bei 79° schmelzen und bei 222° sieden. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verbindet sich mit Quecksilberoxyd gleichfalls zu wasserlöslichem Quecksilberacetamid $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$, welches in Krystallen erhalten worden ist.

Säurenitrile oder Säurecyanide.

Dieselben sind characterisirt durch das Vorhandensein der einwerthigen Gruppe $-\text{CN}$. Sie sind ungemein wichtige Verbindungen, weil sie namentlich den Aufbau höherer organischer Verbindungen ermöglichen.

Ihre allgemeine Formel ist $\text{R}-\text{CN}$, wobei R ein beliebiges einwerthiges Radical bedeutet.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Destillation der Säureamide, z. B.



2. Durch Einwirkung von Jod-Radicalen (Alkyljodiden), auf Cyankalium, z. B.



3. Durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Cyankalium, z. B.



Alle Cyanide gehen beim Kochen mit Wasser (am besten unter Zusatz von etwas Säure oder Alkali) in Säuren über, indem die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wird.



Formonitril, HCN , ist die schon mehrfach abgehandelte Blausäure. Durch Einwirkung von Wasser geht diese in Ameisensäure HCOOH über.

Acetonitril, CH_3CN , wird durch Destillation von Acetamid mit Phosphorsäureanhydrid erhalten und ist eine angenehm riechende, bei 82° siedende Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Wasser giebt sie Essigsäure.

Knallsäure, Nitroacetonitril $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CN}$, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Das knallsaure Quecksilber (Knallquecksilber) $\text{CHg}(\text{NO}_2)\text{CN}$ entsteht beim Erwärmen einer Mischung von Alkohol, Salpetersäure und Mercurinitrat. Es ist eine höchst gefährliche, leicht explodirende Verbindung, die zur Füllung von Zündhütchen etc. angewendet wird.

Oxysäuren.

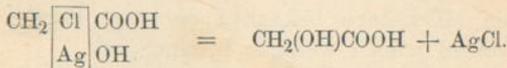
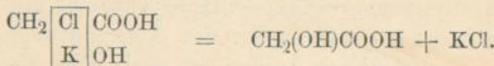
Sie leiten sich von Säuren dadurch her, dass ein ausserhalb der Carboxylgruppe stehendes H-Atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt wird. Dadurch erhalten diese Verbindungen zugleich einen alkoholischen Character; sie sind zugleich Säuren, weil sie die Carboxylgruppe enthalten, und Alkohole, weil alkoholische Gruppen in ihnen enthalten sind; z. B. leitet sich von der Essigsäure eine Oxyessigsäure (Glycolsäure) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ ab. Dieselbe enthält neben der Carboxylgruppe $-\text{COOH}$ noch die primär alkoholische Gruppe $-\text{CH}_2.\text{OH}$. Die alkoholischen Gruppen folgen auch in diesen Verbindungen den allgemeinen Reactionen, d. h. die primären

werden bei der Oxydation in die Aldehydgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ und

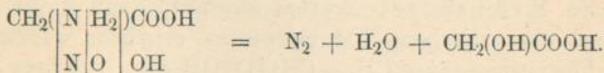
weiterhin in die Carboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ verwandelt, die secundären gehen in die Ketongruppe $=\text{C}=\text{O}$ über, die tertiären bleiben unverändert.

Allgemeine Bildungsweisen.

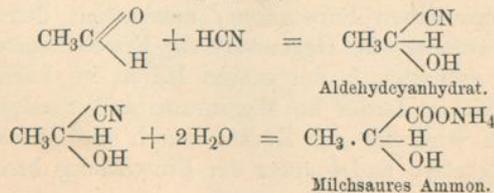
1. Durch Behandeln der gechlorten Fettsäuren mit Wasser, Kalihydrat oder feuchtem Silberoxyd, z. B.



2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren.



3. Durch Kochen der Aldehydcyanhydrate mit Wasser.



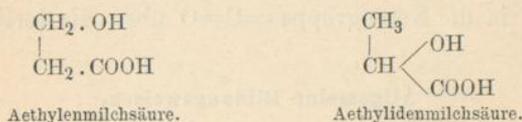
4. Durch theilweise Oxydation der 2atomigen Alkohole, z. B.



Von den Oxysäuren der einbasischen Säuren sind eigentlich nur die beiden möglichen Oxypropionsäuren (Milchsäuren) von practischer Wichtigkeit. Die der Ameisensäure $\text{H} \cdot \text{COOH}$ entsprechende Oxysäure $\text{HO}-\text{COOH}$ haben wir bereits im unorganischen Theile als Metakohlensäure besprochen.

Oxyessigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 = \text{CH}_2 \cdot (\text{OH})\text{COOH}$, Glycolsäure, wird durch Oxydation des Glycolalkohols, oder durch Einwirkung von Kalilauge auf Monochloressigsäure, oder durch Behandeln von Amidoessigsäure (Glycocoll) mit salpetriger Säure erhalten (s. oben, Bildungsweisen). Sie bildet farblose, leicht zerfliessliche Krystalle (Schmelzp. $78-79^\circ$) und ist für uns ohne practische Wichtigkeit.

Oxypropionsäuren, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, Milchsäuren. Von der Propionsäure $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ müssen sich theoretisch 2 verschiedene Oxysäuren ableiten lassen, je nachdem die Ersetzung eines H-Atomes durch die OH-Gruppe in dem CH_3 -Rest oder in den CH_2 -Rest stattfindet. Den beiden möglichen Säuren würden demnach folgende Formeln zukommen:



Den Namen „Aethylenmilchsäure“ führt die eine deswegen, weil sie den Aethylenrest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ enthält, die andere heisst „Aethylidenmilchsäure“, weil in ihr der Aethylidenrest $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$ vorhanden ist. Ausser diesen beiden ist noch eine, theoretisch nicht vorhergesehene Milchsäure bekannt, die sog. Para- oder Fleischmilchsäure, welche jedoch weniger bekannt ist.

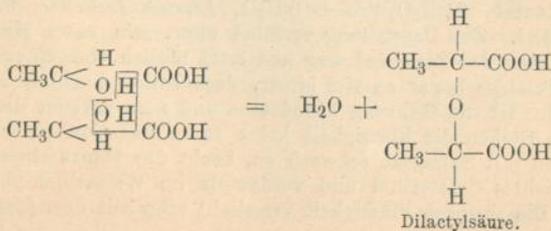
1. Aethylidenmilchsäure, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ oder gewöhnliche Milchsäure, *Acidum lacticum*, kann durch eine der angegebenen theoretischen Bildungsweisen erhalten werden, z. B. aus Monochlorpropionsäure $\text{CH}_2-\text{CHClCOOH}$ oder aus dem Aldehydcyanhydrat. Sie bildet sich ferner durch die sog. Milchsäuregährung aus vielen organischen Substanzen, namentlich den Zucker- und Stärkearten, besonders bei Gegenwart von Eiweisssubstanzen (Casein) und ist daher enthalten in der sauren Milch, in sauren Gurken, im Sauerkraut. Sie ist ferner im Magensaft aufgefunden worden.

Practisch wird sie aus Zucker durch die Milchsäuregährung dargestellt. Letztere findet unter der Einwirkung besonderer Spalt-

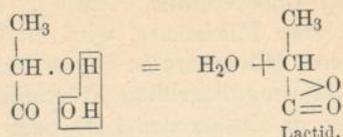
pilze (Bakterien) (*Bacillus acidi lactici*) statt und geht am besten bei einer Temperatur von 35—40° vor sich. Von Wichtigkeit ist die Anwesenheit von Eiweissstoffen (Casein). Durch Säuren, auch schon durch die gebildete Milchsäure, wird die Gährung aufgehoben, bezw. geht die gebildete Milchsäure in Buttersäure über; es ist daher nothwendig, die in Gährung begriffene Flüssigkeit stets neutral oder schwach alkalisch (durch Zusatz von ZnO oder NaHCO₃) zu halten.

Darstellung. 900 g Rohrzucker und 1 g Weinsäure werden in 5 l kochenden Wassers gelöst und zwei Tage lang sich selbst überlassen. (Durch die Einwirkung der Weinsäure geht der Rohrzucker in Traubenzucker über.) Nach dieser Zeit fügt man zu der Lösung 8 g faulen Käse, in 1100 g saurer Milch vertheilt, ferner 360 g Zinkoxyd. Die Mischung bleibt 8—10 Tage unter häufigem Umrühren bei 35—40° stehen. Dann wird das Ganze aufgekocht, filtrirt und das nach dem Erkalten auskrystallisirende milchsäure Zink nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Das reine Zinklactat löst man in heissem Wasser, fällt durch Schwefelwasserstoff das Zink heraus, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefelzink ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so lange noch Wasserdämpfe entweichen. Um die Milchsäure von dem stets gleichzeitig gebildeten Mannit zu trennen, löst man sie in Aether, wobei Mannit zurückbleibt, und verjagt dann den Aether auf dem Wasserbade oder gewinnt ihn durch Destillation wieder. — Nach anderen Vorschriften wird Milchzucker an Stelle von Rohrzucker benutzt; ferner wird an Stelle von Zinkoxyd zur Neutralisirung Natriumbicarbonat benutzt und das Natriumlactat durch Umsetzung mit Chlorzink in Zinklactat verwandelt, oder man neutralisirt mit Kreide und zersetzt das entstandene Calciumlactat mit Schwefelsäure. Diese verschiedenen Bereitungsmethoden spiegeln sich in der von dem Arzneibuche angegebenen Prüfung wieder.

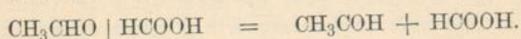
Die Milchsäure ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, sirupdicke Flüssigkeit von rein saurem Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist = 1,21—1,22. [Das Acidum lacticum des Arzneibuches enthält nach diesem spec. Gewichte etwa 75 % Milchsäure C₃H₅O₃ und 25 % Wasser.] Mit Wasser, Alkohol, Aether ist sie in jedem Verhältniss klar mischbar. In festem Zustande ist sie bisher — selbst beim Abkühlen auf — 25° — noch nicht erhalten worden. Beim schwachen Erwärmen mit Kaliumpermanganat stösst sie Aldehydgeruch aus; beim Erhitzen auf Platinblech entzündet sie sich und verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, mit nichtleuchtender Flamme, etwa wie Alkohol. Die Milchsäure kann nicht unzersetzt destillirt werden. Beim schnellen Erhitzen treten zwei Moleküle unter Abspaltung von H₂O zusammen und geben Dilactylsäure.



Bei langsamem Erhitzen wird intramolekular H_2O abgespalten und es bildet sich ein eigenthümliches Anhydrid der Milchsaure: das Lactid.



Beim Erhitzen mit Schwefelsäure spaltet sie sich in Aldehyd und Ameisensäure.



Prüfung. Beim vorsichtigen Erwärmen darf die Milchsaure nicht nach Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure, namentlich Buttersäure, die sich bei schlecht geleiteter Gährung bilden) riechen. — Beim Schichten auf ein gleiches Volumen reiner Schwefelsäure darf sie die letztere nicht braun färben. Die Färbung könnte von Anwesenheit fremder organischer Substanzen, z. B. Weinsäure, Zucker, Mannit, herrühren.

Die Lösung in 10 Th. Wasser werde weder durch Schwefelwasserstoff (Zink), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor) oder Ammonoxalat (Calcium) verändert. Beim Vermischen mit einem Ueberschuss von Kalkwasser darf weder in der Kälte (Weinsäure), noch nach dem Erhitzen (Citronensäure) eine Trübung entstehen. — Beim Zusammenmischen von 2 cem Aether mit 1 cem Milchsaure darf weder vorübergehend noch dauernd eine Ausscheidung erfolgen (Zucker, Mannit, Glycerin).

Salze der Milchsaure.

Natriumlactat, $C_3H_5O_3Na$, *Natrium lacticum*. Milchsaure wird mit Natriumcarbonat neutralisirt und die Lösung zur Sirupconsistenz eingedampft. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und daraus das Salz mit Aether gefällt. Es bildet zerfliessliche Massen und kommt meist als Sirup in den Handel.

Magnesiumlactat, $(C_3H_5O_3)_2Mg$, *Magnesium lacticum*, wird durch Sättigen von Milchsaure mit Magnesiumsubcarbonat erhalten. Es krystallisirt mit 3 Mol. H_2O und bildet weisse krystallinische Krusten.

Zinklactat, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$, *Zincum lacticum*, wird durch Sättigen von Milchsaure mit Zinkoxyd erhalten und ist in Alkohol nahezu unlöslich. Es stellt gut ausgebildete Krystalle dar.

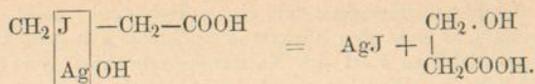
Ferrolactat, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, *Ferrum lacticum*, milchsaures Eisenoxydul. Zur Darstellung verfährt man, wie unter Milchsaure angegeben, lässt aber das Zinkoxyd weg und setzt täglich von einer abgewogenen Menge Natriumbicarbonat so viel hinzu, dass rothes Lackmuspapier deutlich gebläut wird. Ist die Gährung beendet — und man erkennt dies daran, dass bei weiterem Stehen die Flüssigkeit keine saure Reaction mehr annimmt —, so säuert man mit Salzsäure schwach an, kocht das Ganze einmal auf, giesst durch ein dichtes Colatorium und verdampft im Wasserbade bis zur Sirupconsistenz. Die sirupöse Flüssigkeit vermischt man mit dem 6fachen Volumen

Spiritus, zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, sieht sie durch ein dichtes Colatorium und zieht den Rückstand nochmals mit Alkohol aus. Hatte man den übriggebliebenen Rest des Natriumbicarbonates gewogen, so weiss man, wie viel milchsaures Natrium in der alkoholischen Lösung enthalten ist. Man stellt sich nun eine frisch bereitete Eisenchlorürlösung dar, indem man auf je 10 Th. verbrauchten Natriumbicarbonates 16 Th. Salzsäure mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und in diese Mischung $3\frac{1}{4}$ Th. Eisenpulver allmählig unter schwachem Erwärmen einträgt. Nach dem Filtriren setzt man die Eisenlösung zu der alkoholischen Natriumlactatlösung, rührt gut durch und lässt das Gemisch in einer weithalsigen Flasche 1—2 Tage stehen. Natriumlactat und Ferrochlorid setzen sich zu Natriumchlorid und Ferrolactat um. Letzteres scheidet sich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers an dem unteren Theile des Gefässes ab. Man giesst die Flüssigkeit ab, löst die Krusten mit einem Glasstabe los, bringt sie auf ein Tuch, wäscht sie mit Alkohol nach, presst dann unter der Presse gelinde ab und lässt die zerkleinerten Presskuchen bei mässiger Wärme trocknen.

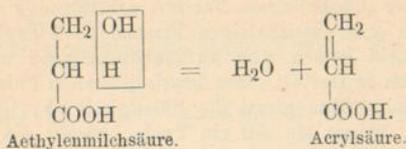
Das Ferrolactat bildet entweder grünlichweisse Krusten oder ein grünlichweisses, aus nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver von eigenthümlichem Geruche. Es löst sich in 40 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur langsam zu einer grünlichgelben, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit, in welcher Ferricyankalium sofort einen starken blauen Niederschlag (Ferrosalz), Ferrocyanalium nur eine schwache Bläuung verursacht (Spuren von Ferrisalz). — Es löst sich ferner in 12 Th. siedendem Wasser, in Weingeist ist es so gut wie unlöslich. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt es unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches und verbrennt dann schliesslich unter Hinterlassung von rothem Eisenoxyd.

Prüfung. Die wässrige Lösung (1 = 50) soll sowohl auf Zusatz von Bleiacetat (Schwefelsäure, Citronensäure, Weinsäure) als auch nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nur schwach getrübt werden. (Ferrisalz giebt zur Abscheidung von Schwefel Veranlassung.) Ebenso soll sich die mit Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung gegen Baryumchlorid- oder Silbernitratlösung verhalten (Schwefelsäure, Salzsäure). Wird die wässrige Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure 10 Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisirt, so darf sie *Fehling'sche* Lösung auch in der Hitze nicht reduciren. Eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul würde auf Verunreinigung durch Zucker, Stärke, Dextrin schliessen lassen. Das Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure hat den Zweck, nicht reducirende Kohlehydrate in reducirenden Invertzucker zu verwandeln. — Wird das Eisenlactat mit conc. Schwefelsäure zusammengerieben, so dürfen keine Gase sich entwickeln, auch darf die Mischung sich nicht braun färben (Zucker, Weinsäure). — Wird 1 g Eisenlactat unter Befeuchten mit Salpetersäure verbrannt, so muss es ungefähr 0,27 g (27%) Eisenoxyd hinterlassen, welchem durch kochendes Wasser nichts Wägbares entzogen werden darf. Der Formel $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$ entsprechen 27,77% Fe_2O_3 . Dem Rückstand könnten durch Ausziehen mit Wasser Alkalien, von sorgloser Bereitung herrührend, entzogen werden.

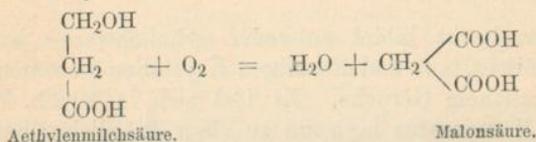
2. Aethylenmilchsäure, $CH_2 \cdot OH - CH_2COOH$, wird durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf β -Jodpropionsäure erhalten.



Sie bildet gleichfalls einen sauren, nicht krystallisirbaren Sirup, unterscheidet sich aber von der gewöhnlichen Milchsäure durch folgende Reactionen: Beim Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Acrylsäure.



Bei der Oxydation liefert sie Malonsäure:



Das Zinksalz krystallisirt nicht, sondern trocknet nur zu einer gummiartigen Masse ein.

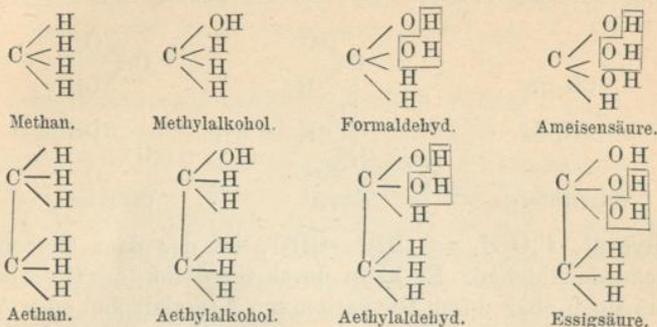
3. Fleischmilchsäure, auch active oder Paramilchsäure genannt, kommt in der Fleischflüssigkeit vor und wird am besten aus Fleischextract gewonnen. Chemisch zeigt sie das gleiche Verhalten wie die Gährungsmilchsäure, weswegen ihr auch die gleiche Formel zugeschrieben wird. Dagegen unterscheidet sie sich von der Gährungsmilchsäure in folgenden Punkten: Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0), ihr Zinksalz krystallisirt mit $2\text{H}_2\text{O}$. Sie entsteht aus Kohlehydraten durch ein besonderes Ferment, den *Bacillus acidi paralactici*.

Die höheren Oxy Säuren dieser Reihe haben practisches Interesse für uns nicht, sie können daher unberücksichtigt bleiben.

Mehrwerthige Alkohole.

Ersetzen wir in den gesättigten Kohlenwasserstoffen ein H-Atom durch die OH-Gruppe, so kommen wir zu den einwerthigen Alkoholen; wir werden daher erwarten können, zu den mehrwerthigen Alkoholen dadurch zu gelangen, dass wir mehrere H-Atome eines Kohlenwasserstoffes durch OH-Gruppen ersetzen. Dies ist in der That auch der Fall, indess mit einer gewissen Einschränkung. Die Ersetzung mehrerer H-Atome durch OH-Gruppen muss nämlich an verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfinden.

Betrachten wir einmal den umgekehrten Fall, d. h. versuchen wir mehrere Hydroxylgruppen an dem nämlichen C-Atom eintreten zu lassen. In diesem Falle tritt, da an dem gleichen C-Atom stets nur eine Hydroxylgruppe stehen kann, Wasserabspaltung ein, und wir gelangen zu einer Reihe bekannter Verbindungen.

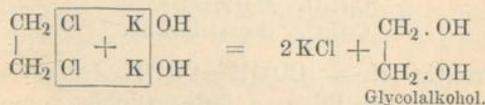


Anders liegen die Verhältnisse, falls die OH-Gruppen an verschiedene C-Atome vertheilt werden. Dann aber ist es auch einleuchtend, dass der einfachste zweiwerthige Alkohol sich von einem Kohlenwasserstoff mit mindestens zwei C-Atomen, der einfachste dreiwerthige Alkohol sich von einem solchen mit mindestens drei C-Atomen ableiten muss.

Zweiwerthige Alkohole.

Von diesen besitzt nur ein einziger, und zwar der Glycolalkohol praktische Wichtigkeit.

Glycolalkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 = \text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2.\text{OH}$, wird durch Einwirkung von Kalilauge auf Aethylenchlorid erhalten.



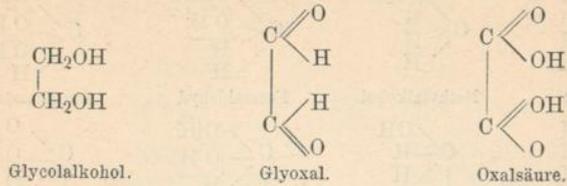
Er bildet eine farblose, dicke, bei $197,5^\circ$ siedende Flüssigkeit von süßem Geschmack. Mit Wasser und Alkohol ist er in jedem Verhältnisse klar mischbar, in Aether dagegen ist er nahezu unlöslich. In ihrem chemischen Verhalten folgen die zweiwerthigen Alkohole vollkommen den Regeln, die wir bei den einwerthigen Alkoholen kennen gelernt haben. Die primär alkoholischen Gruppen ($-\text{CH}_2.\text{OH}$) gehen bei gemässiger Oxydation in Aldehydgruppen,

$-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$, bei energischer Oxydation in Carboxylgruppen $-\text{COOH}$

über. Die secundär alkoholischen Gruppen $= \text{CH}.\text{OH}$ werden durch

die Oxydation in Ketongruppen ($=C=O$) umgewandelt, die tertiär alkoholischen bleiben unverändert.

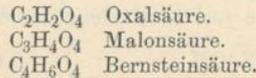
Oxydationsproducte der zweiwerthigen Alkohole.



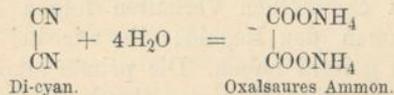
Glyoxal, $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2 = \text{CHO}-\text{CHO}$, ist der dem Glycolalkohol entsprechende Aldehyd. Er kann durch Oxydation des Glycolalkohol, zweckmässiger aber durch Oxydation von Aethylalkohol oder Aldehyd mit Salpetersäure erhalten werden. Das Glyoxal ist eine weisse, amorphe, zerfliessliche Masse, die alle Eigenschaften eines Aldehydes besitzt: sie addirt mit Leichtigkeit Cyanwasserstoffsäure (s. Weinsäure) und giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirte Verbindungen. Durch Oxydationsmittel geht sie über in Oxalsäure $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Zweibasische Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$.

Die Basicität der organischen Säuren richtet sich nach der Anzahl der in ihnen vorhandenen Carboxylgruppen ($-\text{COOH}$). Die zweibasischen Säuren, als deren Typus die Oxalsäure betrachtet werden kann, enthalten demnach zwei Carboxylgruppen.



Oxalsäure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{COOH}-\text{COOH}$, *Acidum oxalicum*, Klee-säure, kommt in vielen Pflanzen fertig gebildet vor. So als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumex*arten, als Calciumsalz in den Wurzeln der *Rheum*arten (Rad. Rhei). Synthetisch kann sie erhalten werden durch Behandeln des Di-cyans mit Wasser.

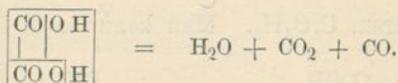


Ferner bildet sie sich bei der Oxydation vieler Kohlenstoffverbindungen, z. B. der Fette und Kohlehydrate mit Salpetersäure. So wurde sie früher durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure gewonnen und erhielt aus diesem Grunde den theoretisch falschen,

aber unter Laien jetzt noch gebräuchlichen Namen Zuckersäure.

Gegenwärtig stellt man sie dar durch Schmelzen von Holzägespähen (Cellulose) mit einem Gemenge von Aetzkali und Aetznatron. Die Kaliumoxalat enthaltende Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung unter Zusatz von Aetzkalk gekocht. Man erhält schwer lösliches Calciumoxalat. Dasselbe wird durch Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Die Oxalsäure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser ($C_2O_4H_2 + 2H_2O$) in farblosen Prismen, welche an trockner Luft, noch schneller beim Erwärmen auf 100° unter Wasserabgabe in wasserfreie Oxalsäure $C_2O_4H_2$ übergehen. Sie ist in etwa 9 Th. Wasser und auch in Alkohol löslich. Chemisch characterisirt sie sich durch ihre reducirenden Eigenschaften. Dieselben lassen sich darauf zurückführen, dass die Oxalsäure, besonders beim Erhitzen und unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, z. B. conc. Schwefelsäure, die Neigung hat, in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zu zerfallen. Letzteres wirkt reducirend, indem es Sauerstoff aufnimmt und in Kohlensäure CO_2 übergeht.



Die reducirenden Eigenschaften der Oxalsäure zeigen sich z. B. darin, dass sie Kaliumpermanganat entfärbt, die Superoxyde der Metalle in einfache Oxyde überführt (s. Mennige, S. 197).

Als zweibasische Säure bildet die Oxalsäure zwei Reihen von Salzen (Oxalate), saure und neutrale. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien und des Ammoniums sind die Oxalate fast sämmtlich nahezu unlöslich.

Das neutrale Kaliumoxalat, $C_2O_4K_2 + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und entsteht durch Sättigen von Oxalsäure mit Kaliumcarbonat.

Das saure Kaliumoxalat, C_2O_4HK , ist in Wasser schwerer löslich. Mit überschüssiger Oxalsäure giebt es ein sogenanntes übersaures Salz, $C_2O_4HK \cdot C_2O_4H_2 + 2H_2O$, welches unter dem Namen Kleesalz (*Oxalium*) im Handel vorkommt.

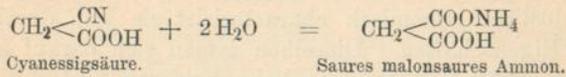
Das neutrale Ammoniumoxalat, $C_2O_4(NH_4)_2$, entsteht durch Neutralisiren von Oxalsäure mit Ammoniak. Es bildet leicht lösliche rhombische Prismen und findet namentlich als Reagens auf Calciumverbindungen Verwendung.

Das neutrale Calciumoxalat, $C_2O_4Ca + H_2O$, kommt in Pflanzenzellen sehr häufig in schönen Krystallen vor. Es bildet sich beim Versetzen von neutralen Calciumsalzlösungen mit Ammonoxalat und ist in Wasser und in Essigsäure unlöslich, dagegen in Mineralsäuren löslich. In der Analyse wird diese Reaction zur Erkennung der Calciumverbindungen oder auch der Oxalsäure benutzt.

Mercuriooxalat, C_2O_4Hg , bildet sich durch Auflösen von gelbem Mercurioxyd (Hydr. oxydat. v. h. p.) in siedender Oxalsäurelösung. Es bildet weisse, in kaltem Wasser nahezu unlösliche Krystalle, die durch Schlag oder Stoss heftig explodiren. Das rothe Mercurioxyd reagirt nicht mit Oxalsäurelösung (s. Quecksilberoxyd, S. 219).

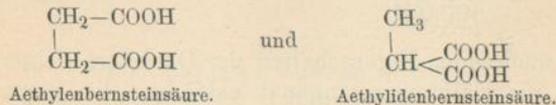
Ferrioxalat $(C_2O_4)_3Fe_2$, entsteht durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Oxalsäure. Es ist ein sehr leicht lösliches Salz. Auf seiner Bildung beruht die Anwendung der Oxalsäure und des Kleesalzes zum Entfernen von Eisenflecken aus Stoffen etc.

Malonsäure, $C_3O_4H_4 = CH_2 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, das höhere Homologe der Oxalsäure wird durch Oxydation der Apfelsäure oder durch Kochen von Monocyanessigsäure mit Wasser erhalten:

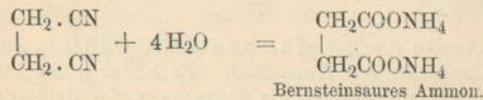


Die Malonsäure krystallisirt in bei 132° schmelzenden Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie giebt mit Basen saure und neutrale Salze, mit Alkoholischen Aether. (Man verwechsle diese Säure nicht mit der Apfelsäure.)

Bernsteinsäuren, $C_4O_4H_6$. Man kennt zwei isomere Bernsteinsäuren.



1. Aethylenbernsteinsäure oder gewöhnliche Bernsteinsäure, *Acidum succinicum*, findet sich fertig gebildet im Bernstein, dem fossilen Harze einer untergegangenen Coniferenart. Sie bildet sich ferner bei der durch faulen Käse bewirkten Gährung von äpfelsaurem Kalk; in geringen Mengen entsteht sie ausserdem stets bei der alkoholischen Gährung und ist deshalb ein normaler Bestandtheil aller Weine, mit deren Bouquets sie in Zusammenhang gebracht wird. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Kochen von Aethylencyanid mit Wasser (daher der Name Aethylenbernsteinsäure).



Practisch wird sie dargestellt durch trockne Destillation von Bernstein. Man erhält sie hierbei in den Destillationsproducten mit einem flüchtigen Oele gemischt. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird dieses zerstört, nicht aber die Bernsteinsäure, welche nach dieser Operation durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

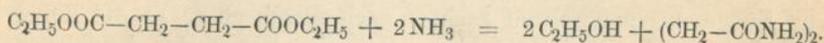
Reine Bernsteinsäure bildet weisse, farb- und geruchlose Kry-

stalle (riechende Präparate sind noch mit ätherischem Oel verunreinigt), die bei 180° schmelzen. Sie löst sich in 25 Th. kaltem und 2,5 Th. siedendem Wasser. Die wässrige Lösung schmeckt kratzend und säuerlich.

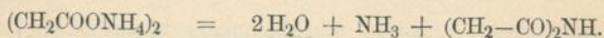
Bedeutende Mengen Bernsteinsäure werden gegenwärtig auch bei der trocknen Destillation gewisser Braunkohlenarten, in welchen sie fertig gebildet vorhanden ist, gewonnen.

Von den Salzen (Succinaten) ist besonders das Ferrisuccinat wichtig, aus dessen Lösung beim Erhitzen ein unlösliches basisches Salz ausfällt. Es verhält sich dieses Salz wie Ferriacetat.

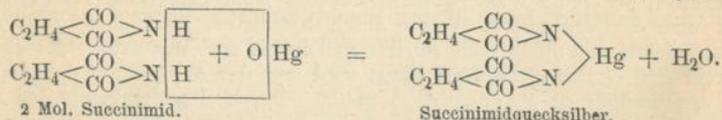
Succinamid $(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$ wird durch Behandeln des Bernsteinsäureäthylesters mit Ammoniak erhalten.



Succinimid $(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{NH}$ entsteht durch rasche Destillation von bernsteinsaurem Ammon:

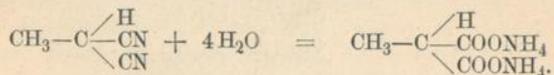


farblose bei 287—288° schmelzende Krystalle. Die wässrige Lösung löst frisch gefälltes Quecksilberoxyd auf. Aus der Lösung krystallisirt



Succinimidquecksilber in farblosen Krystallen aus.

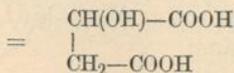
2. Die Aethylidenbernsteinsäure wird aus dem Aethylidencyanid durch Kochen mit Wasser erhalten.



Sie hat bisher practische Wichtigkeit nicht erlangt.

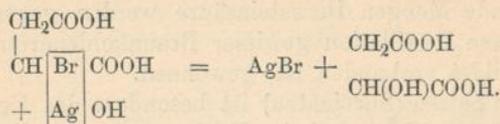
Von besonderer Wichtigkeit sind einige Derivate der Bernsteinsäure und zwar: Monoxybernsteinsäure oder Aepfelsäure, Bixybernsteinsäure oder Weinsäure und Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure.

Monoxybernsteinsäure, $\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_6$, Aepfelsäure, *Acidum malicum* (nicht zu verwechseln mit Malonsäure!)



ist im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet und kommt theils frei, theils an Basen, namentlich Kalk, gebunden im Saft nicht ganz reifer Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*), in den Aepfeln, Kirschen,

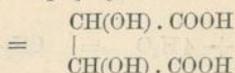
Berberitzen, in den Tabaksblättern und anderwärts mehr vor. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Behandeln der Asparaginsäure mit salpetriger Säure oder durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobrombernsteinsäure.



Practisch wird sie dargestellt aus dem Saft der Vogelbeeren, indem man das Bleisalz bildet und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie stellt undeutlich ausgebildete, leicht zerfliessliche, büschelförmige Krystalle dar. Die natürlich vorkommende Aepfelsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r°), die künstlich dargestellte ist inactiv (0°). Von den Salzen der Aepfelsäure hat practisches Interesse das äpfelsaure Eisen, welches einen Bestandtheil des *Extractum Ferri pomatum* ausmacht.

Extractum Ferri pomatum. Zur Darstellung werden 50 Th. saurer, reifer Aepfel durch Stossen oder Quetschen in einen Brei verwandelt und dieser ausgepresst. Mit dem so erhaltenen Saft wird 1 Th. Eisenpulver auf dem Dampfbade erhitzt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr bemerkbar ist. Hierauf ersetzt man das verdampfte Wasser durch destillirtes, lässt einige Tage zum Absetzen stehen und dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Consistenz eines dicken Extractes ein. — Das metallische Eisen wird von der Aepfelsäure des Aepfelsaftes ursprünglich zu Ferromalat gelöst. Durch den Sauerstoff der Luft aber wandelt sich dieses allmählig in Ferrimalat um. Ausser diesem enthält das Extract noch wechselnde Mengen von milchsaurem Eisensalz. Die dunkle Färbung rührt von einem Gehalte an gerbsaurem Eisen her.

Bioxybernsteinsäure, $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$, Weinsäure, Weinsteinsäure,



ist in Pflanzen, namentlich in Früchten sehr verbreitet und kommt theils frei, theils in Form von Kali- oder Kalksalzen vor, z. B. in den Weinbeeren, Tamarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas, im Kraute von *Taraxacum officinale*. Sie ist in vier verschiedenen Modificationen, sog. physikalischen Isomerien, bekannt.

- | | | | |
|--------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| 1. Rechtsweinsäure | r° | 3. Linksweinsäure | l° |
| 3. Traubensäure | 0° | 4. Inactive Weinsäure | 0° |

1. Rechtsweinsäure ist die natürlich vorkommende und wichtigste. Sie wird schlechthin Weinsäure oder Weinsteinsäure, *Acidum tartaricum* genannt.

Darstellung. Der frische Traubensaft (Most) enthält die sauren weinsäuren Salze des Kalium und des Calcium in gelöstem Zustande. Wird jedoch in Folge der Gährung des Mostes die Flüssigkeit alkoholhaltig, so scheiden sich diese Salze in den Lagerfässern ab und inkrustiren diese. Von Zeit

zu Zeit werden die entstandenen Krusten aus den Lagerfässern herausgeschlagen; sie kommen als roher Weinstein in den Handel. Zur Gewinnung der Weinsäure wird der Weinstein mit Wasser und Kreide gekocht, wodurch sich schwerlösliches neutrales Calciumtartrat und leichtlösliches neutrales Kaliumtartrat bilden. Letzteres wird durch Zusatz von Calciumchlorid gleichfalls in das schwerlösliche Calciumtartrat verwandelt. Der gesammelte weinsaure Kalk wird mit Wasser gewaschen und hierauf in Bleipfannen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es scheidet sich Calciumsulfat (Gips) aus, während die freie Säure in Lösung geht und beim Verdampfen derselben herauskrystallisirt. Die gewonnenen Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle farblos und rein erhalten.

Die Weinsäure krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen geruchlosen, rein sauer schmeckenden Prismen, die luftbeständig sind und beim Erhitzen einen caramelartigen Geruch verbreiten. Sie ist in 0,8 Th. Wasser und in 2,5 Th. Spiritus löslich, in Aether dagegen unlöslich.

Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Kaliumacetat einen weissen krystallinischen Niederschlag von Kaliumbitartrat (Tartar. depur.). Mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, giebt sie einen ursprünglich flockigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag von neutralem Calciumtartrat, welcher sowohl durch Ammoniumchlorid als auch durch Natronlauge gelöst wird. Beim Kochen der durch Natronlauge bewirkten Lösung entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet. (Die Natronlauge muss kohlenstofffrei sein, sonst giebt sie zur Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat Veranlassung.)

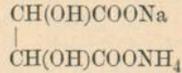
Die Rechtsweinsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r°).

Prüfung. Die 10%ige wässrige Lösung darf weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium) getrübt werden. — Die mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirte, aber noch schwach sauer reagirende 10%ige Lösung der Weinsäure darf durch Gipslösung nicht getrübt (Traubensäure s. d.) werden und mit Schwefelwasserstoffwasser keine braune Färbung annehmen (Blei). — 0,5 g Weinsäure dürfen beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (unorganische Verunreinigungen).

Die Hauptanwendung findet die Weinsäure in der Medicin, und zwar zu Brausepulvern; ausserdem dient sie in der Färberei als Aetzbeize für Türkisch-Roth.

2. Traubensäure. Erhitzt man gewöhnliche r° Weinsäure mit $\frac{1}{10}$ Th. Wasser auf $170-180^{\circ}$, so geht sie in ein Gemisch von Traubensäure und inactiver Weinsäure über, aus welchem man durch Krystallisation die weniger leicht lösliche Traubensäure isoliren kann. Diese wirkt auf polarisirtes Licht nicht ein, sie ist inactiv (0°) und characterisirt sich chemisch dadurch, dass ihre Salze schwerer löslich sind, als die der übrigen Weinsäuren. So bringt z. B. Traubensäure in Gipswasser einen starken Niederschlag von trauben-

saurem Calcium hervor. (Gewöhnliche Weinsäure thut das nicht.)
Stellt man sich das Natriumammoniumdoppelsalz der Traubensäure dar, so erhält

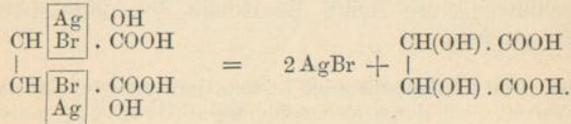


man grosse rhombische Krystalle, die eine bestimmte hemiedrische Fläche zum Theil rechts, zum Theil links tragen, sich also wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sondert man durch mechanisches Auslesen diese Krystalle, so geben beim Zersetzen mit Schwefelsäure diejenigen, welche die hemiedrische Fläche nach rechts tragen, Rechtsweinsäure, die anderen Linksweinsäure. Es scheint also die Traubensäure eine Verbindung von Links- und Rechtsweinsäure zu sein. Man hat übrigens durch Zusammenkrystallisiren von r^0 und l^0 Weinsäure in der That inactive Traubensäure erhalten.

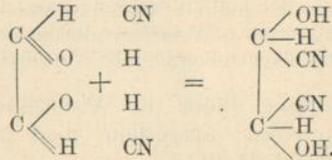
3. Linksweinsäure wird durch Zersetzen der nach links gewendeten Krystalle des Natriumammoniumdoppelsalzes der Traubensäure mit Schwefelsäure erhalten. Sie ist der gewöhnlichen Weinsäure sehr ähnlich; ihre Salze verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit wie die der gewöhnlichen Weinsäure. Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab (l^0).

4. Inactive oder Meso-Weinsäure. Alle synthetisch dargestellte Weinsäure ist inactiv. Man kann sie erhalten:

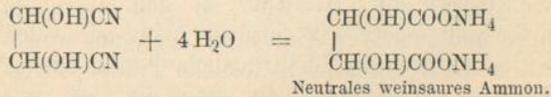
1. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dibrombernsteinsäure



2. Man lässt Cyanwasserstoffsäure auf Glyoxal einwirken.



Es bildet sich das zugehörige Cyanid, aus dem durch Kochen mit Wasser Weinsäure entsteht.



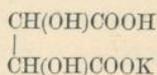
Die inactive Weinsäure characterisirt sich durch die grössere Löslichkeit ihrer Salze, namentlich des sauren Kalium- und Calciumsalzes. Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nicht ab, kann

aber nicht wie die Traubensäure in Rechts- und Linkswensäure zerlegt werden.

Salze der gewöhnlichen r⁰ Weinsäure.

Die Weinsäure enthält 2 Carboxylgruppen, ist also eine zwei-basische Säure. Sie giebt zwei Reihen von Salzen, saure (primäre) und neutrale (secundäre), ausserdem noch schön krystallisierende Doppelsalze durch Vertretung der beiden Wasserstoffatome durch verschiedene Metallatome. — Die Salze heissen „Tartrate“.

Das saure Kaliumtartrat, *Tartarus depuratus*, Kaliumbitartrat,

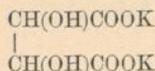


kommt in den Weintrauben vor und scheidet sich bei der Gärung des Mostes mit dem sauren Calciumtartrat zusammen als roher Weinstein in den Lagerfässern ab. Aus diesem gewinnt man durch einen Reinigungsprocess den officinellen Weinstein, *Tartarus depuratus* oder *Cremor Tartari*. Zu diesem Zwecke löst man den rohen Weinstein in heissem Wasser, entfernt durch Kochen mit Thonerde, Eiweiss oder Thierkohle den Weinfarbstoff und lässt die Lösung krystallisiren, während man sie mittels eines Rührwerkes in Bewegung erhält. Man erhält so keine grossen Krystalle, sondern ein leichter zu reinigendes Krystallmehl. Um aus diesem die letzten Spuren von Calciumtartrat zu entfernen, wäscht man es mit dünner Salzsäure, schliesslich mit Wasser aus und schleudert den Rückstand in Centrifugen aus.

Der gereinigte Weinstein bildet ein weisses, krystallinisches, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver. (Die Krystalle sind sehr hart.) Er löst sich in 192 Th. kaltem oder 20 Th. siedendem Wasser auf, in Weingeist ist er unlöslich. In Kaliumcarbonatlösung oder Natronlauge ist er, im ersteren Falle unter Aufbrausen, löslich; es bilden sich dabei die leicht löslichen neutralen Tartrate. Beim Erhitzen verkohlt er unter Verbreitung von Caramelgeruch und hinterlässt einen grauschwarzen Rückstand (von Kaliumcarbonat und Kohle). Derselbe giebt beim Ausziehen mit Wasser ein alkalisches Filtrat. Versetzt man dieses mit einem Ueberschuss von Weinsäure, so entsteht unter Entweichen von Kohlensäure wiederum Kaliumbitartrat, welches sich durch seine Löslichkeit in Natronlauge characterisirt.

Prüfung. Werden 5 g Weinstein mit 100 g Wasser geschüttelt, so soll das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Baryumnitrat nicht verändert werden (Schwefelsäure) und auf Zusatz von Silbernitrat nur ganz schwach getrübt werden. (Geringe Mengen Chlor sind zugelassen.) Die Lösung des Weinstein in Ammoniakflüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. (Grüne Färbung würde Eisen anzeigen.) — Wird 1 g des Weinstein mit 5 ccm verdünnter Essigsäure übergossen und unter bisweiligem Umschütteln eine halbe Stunde bei Seite gestellt, hierauf mit 25 ccm Wasser vermischt, so darf das Filtrat auf Zusatz von 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung innerhalb einer Minute keine Trübung zeigen, anderenfalls überschreite der Kalkgehalt die erlaubten Grenzen. — Beim Erwärmen darf der Weinstein keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten, er sei also frei von Ammoniaksalzen.

Das neutrale Kaliumtartrat, *Kalium tartaricum*,



wird durch Neutralisiren von Weinsäure oder Weinstein mit reinem Kaliumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in grossen luftbeständigen, farblosen, beim Schütteln hell klingenden Krystallen, die sich in 1,4 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, in Spiritus aber nur wenig lösen. Beim Erhitzen verkohlen sie unter Verbreitung von Caramelgeruch, der Rückstand besitzt alkalische Reaction und ertheilt der farblosen Flamme die charakteristische violette Kaliumfärbung. — In der concentrirten wässrigen Lösung des Kaliumtartrates entsteht auf Zusatz verdünnter Essigsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag (von Kaliumbitartrat), der im Ueberschuss von Essigsäure nicht löslich ist, dagegen von Salzsäure und auch von Natronlauge gelöst wird.

Prüfung. Wie unter Kaliumbitartrat angegeben.

Das saure Natriumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in rhombischen Säulen und ist in Wasser schwer löslich.

Das neutrale Natriumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$, krystallisirt in Nadeln oder Säulen und ist in etwa 3 Th. Wasser mittlerer Temperatur löslich.

Das neutrale Calciumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist im Traubensaft enthalten und in Wasser sehr schwer löslich. In Ammoniak, Ammoniaksalzen oder Natronlauge ist es löslich. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung scheidet es sich gallertförmig aus, löst sich aber während des Erkaltes wieder.

Von Doppelsalzen der Weinsäure sind die nachstehenden von practischer Wichtigkeit.

Kaliumnatriumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK} + 4\text{H}_2\text{O}$, *Tartarus natronatus*, Seignettesalz. Man übergiesst 10 Th. gepulverten Weinstein mit 50 Th. Wasser und fügt 7,6 bis 8 Th. krystallisirter Soda hinzu. Unter Entweichen von Kohlensäure findet allmählig die Bildung des Seignettesalzes statt. Sobald alles gelöst ist, erhitzt man kurze Zeit zum Sieden, lässt absetzen und filtrirt die erkaltete Flüssigkeit. Ein geringer weisser Niederschlag rührt von Calciumcarbonat her, da kein Weinstein des Handels absolut kalkfrei ist. Das Filtrat engt man etwas ein und bringt es zur Krystallisation. Aus den Mutterlaugen können durch Eindampfen noch ziemlich reine Krystalle erhalten werden.

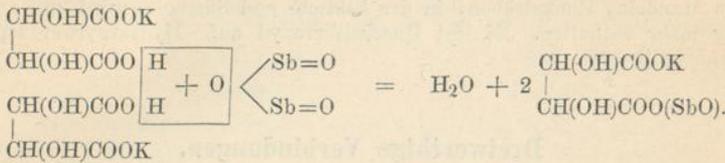
Das Seignettesalz krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, die von 1,4 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden. In dieser Lösung bringt verdünnte Essigsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag (von Kaliumbitartrat) hervor, der in Salzsäure und auch in Natronlauge leicht löslich ist. Im Wasserbade erhitzt schmelzen die Krystalle zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei verstärkter Hitze (über freier Flamme) Wasser verliert und unter Verbreitung von Caramelgeruch zu einer kohligen Masse wird. Wird diese mit Wasser ausgezogen, so resultirt eine alkalische Flüssigkeit (enthält Kalium- und Natriumcarbonat), die nach dem Filtriren und Eindampfen einen weissen Rückstand hinterlässt, welcher der farblosen Flamme die charakteristische gelbe Natriumfärbung ertheilt (die violette Kaliumflamme wird verdeckt).

Prüfung. Die 5%ige wässrige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff (Eisen wird durch grünschwarze Färbung erkannt), noch durch Ammoniumoxalat (Kalk) verändert werden. — Wird durch Zusatz von Salpetersäure die Weinsäure als unlöslicher Weinstein abgeschieden, so darf das Filtrat durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) nicht verändert und durch Silbernitrat

nur sehr schwach getrübt werden (Chlor). Beim Erwärmen mit Natronlauge darf das Seignettesalz keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten.

Weinsaures Antimonylkalium, $C_4H_4(SbO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$, Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*.

Zur Darstellung trägt man in 60 Th. heissen destillirten Wassers eine innige Mischung von 5 Th. Antimontrioxyd Sb_2O_3 (welches durch Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumcarbonat in der Hitze erhalten wurde, s. Antimon) und 6 Th. kalkfreiem Weinstein ein. Ist vollständige Lösung erfolgt, so erhitzt man noch kurze Zeit unter Ersatz des verdampften Wassers, filtrirt noch heiss, dampft das Filtrat bis zum Salzhäutchen ein und lässt es dann langsam erkalten. Der Vorgang ist folgender: 2 Mol. Kaliumbitartrat vereinigen sich mit 1 Mol. Antimontrioxyd unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O zu 2 Mol. Brechweinstein.



Da der von der metaantimonigen Säure $Sb \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ sich ableitende Rest $-Sb=O$ der Antimonylrest heisst, so erhält der Brechweinstein den Namen „weinsaures Antimonylkalium“.

Der Brechweinstein krystallisirt in glänzenden, farblosen, durchsichtigen, allmählig etwas verwitternden Krystallen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Er löst sich in 17 Th. kaltem oder 3 Th. heissem Wasser, in Spiritus ist er unlöslich. Beim Erhitzen verkohlt er wegen seines Gehaltes an Weinsäure. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, ihr Geschmack ist anfangs süsslich, später widerlich metallisch. Auf Zusatz von Kalkwasser giebt sie einen weissen, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. In der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoff ein rother Niederschlag von Antimontrisulfid Sb_2S_3 .

Der Brechweinstein findet seiner Erbrechen erregenden Eigenschaften wegen in der Medicin Verwendung. In der Technik dient er namentlich als Beizmittel in Färbereien.

Prüfung. Wird 1 g gepulverter Brechweinstein mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Verlaufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen).

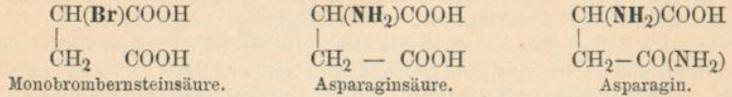
Der Boraxweinstein, *Tartarus boraxatus*, der durch Eindampfen einer Lösung von Weinstein und Borax erhalten wird, ist keine chemische Verbindung, sondern eine galenische Mischung.

Reactionen der Weinsäure und ihrer Salze.

Die Weinsäure und ihre Salze verkohlen beim Erhitzen unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches. Aus den Alkalisalzen und denen der alkalischen Erden hinterbleiben dabei kohlen-saure Salze. — Die Weinsäure hat die Eigenschaft, auf gewisse Metall-oxyde lösend zu wirken, so löst sie z. B. basische Antimonverbindungen mit Leichtigkeit, nicht aber die entsprechenden Bismuthsalze. —

Sie verhindert, ebenso auch ihre Salze, die Fällung von Kupfer durch Kalihydrat oder Natronhydrat (Fehling'sche Lösung), die Fällung von Eisen durch ätzende Alkalien und durch Schwefelammonium.

Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4$, Amidobernsteinsäure, entsteht durch Kochen des Asparagins mit Säuren oder Alkalien oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Monobrombernsteinsäure.



Schwer lösliche, farblose Krystalle.

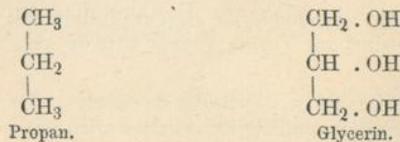
Asparagin, das Amid der Asparaginsäure, ist im Spargel, in den süßen Mandeln, Runkelrüben, in der Eibisch- und Süssholzwurzel und anderweitig mehr enthalten. Es löst Quecksilberoxyd auf. Hydrargyrum asparaginicum (s. S. 373).

Dreiwertlige Verbindungen.

Dreiwertlige Alkohole.

Die dreiwertigen Alkohole leiten sich analog den zweiwertigen (s. S. 369) von Kohlenwasserstoffen dadurch ab, dass drei an verschiedenen C-Atomen stehende Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen $-\text{OH}$ ersetzt werden. Es wird daher der einfachste, überhaupt mögliche dreiwertige Alkohol sich von einem Kohlenwasserstoff mit mindestens drei C-Atomen herleiten.

In der That ist auch der vom Propan C_3H_8 sich ableitende dreiwertige Alkohol $C_3H_5(\text{OH})_3$ bekannt, ja er ist sogar der einzige bisher überhaupt dargestellte dreiatomige Alkohol. Es ist der unter dem Namen Glycerin allgemein bekannte Körper. Seine Ableitung vom Propan ist in nachstehender einfacher Weise möglich:



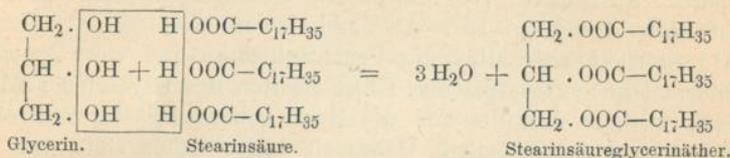
Glycerin, $C_3H_5(\text{OH})_3$, Trioxypropan, *Glycerinum*, Oelsüss, bildet an Fettsäuren gebunden (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure u. s. w.) als Fettsäureglycerinäther den Hauptbestandtheil der vegetabilischen und animalischen Fette. Bisher sind in den Fetten und Oelen im Allgemeinen neutrale Fettsäureglycerinäther beobachtet worden, nur in wenigen Fällen sind neben diesen auch freie Fettsäuren in den Fetten und Oelen vorhanden. — Das Glycerin bildet sich ferner in kleinen Mengen auf noch unaufgeklärte Weise bei der alkoholischen Gährung; es ist daher ein normaler Bestandtheil

unserer gegohrenen Getränke. (Naturwein enthält 0,5 bis 0,8% Glycerin.)

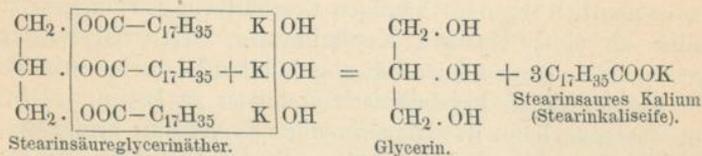
Darstellung. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Glycerins bilden die natürlich vorkommenden Fette und Oele. Dieselben sind, wie schon erwähnt, neutrale Ester des Glycerins mit verschiedenen Fettsäuren. Für ihre Zusammensetzung soll hier der Stearinsäureglycerinäther als Beispiel dienen.



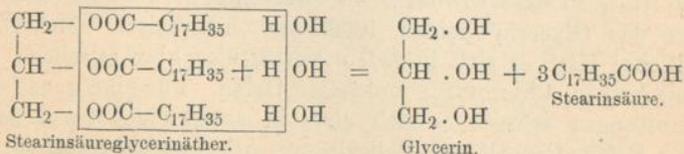
Die Bildung des letzteren liesse sich graphisch wie nachstehend veranschaulichen:



Durch Kochen mit ätzenden Basen, z. B. NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Pb(OH)₂ werden die Fettsäureglycerinäther (also die Fette und Oele) gespalten oder „verseift“; es bildet sich hierbei der zugehörige Alkohol (das Glycerin) und die betreffenden Salze der Fettsäuren (Ka, Na, Ca-Salze = Seifen, Pb-Salz = Pfaster).



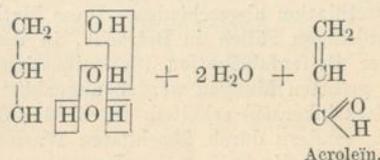
In der That wurde das Glycerin früher ausschliesslich in der Weise gewonnen, dass man die Fette und Oele mit starken Basen verseifte. Die von den erhaltenen Seifen getrennte Unterlauge wurde eingeengt und aus ihr das Glycerin durch Destillation abgeschieden. Diese Methode kommt indessen jetzt nur noch in denjenigen Fällen in Betracht, in denen das Glycerin als Nebenproduct bei der Seifenfabrikation (Saponifications-Glycerin) gewonnen wird. — Die weitaus grössten Mengen werden augenblicklich bei der Stearinsäurefabrikation (zu Stearinkerzen) erhalten. Es werden die Fette hierbei nicht mit ätzenden Alkalien, sondern durch überhitzten Wasserdampf zerlegt. Dies hat den Vortheil, dass nicht die Seifen, aus denen man früher durch mineralische Säuren die Fettsäuren abschied, erhalten werden, sondern direct die Fettsäuren selbst.



Die nach dem Verseifungsprocess mit Wasserdampf auf der Unterlauge schwimmenden freien Fettsäuren werden mechanisch entfernt. Die Unterlauge wird bei niedriger Temperatur (im Vacuum) eingedampft, bis sie das spec. Gewicht 1,15 zeigt und nun mittels gespannter Wasserdämpfe auf 110° erhitzt. Es destilliren nun mit dem Wasser bei dieser Temperatur alle flüchtigen Fett-

säuren über. Sobald das Destillat nicht mehr sauer reagirt, wird die Temperatur der überhitzten Wasserdämpfe auf 180° gesteigert. Es destillirt nun mit den übergelassenen Wasserdämpfen reines Glycerin. Durch systematische Kühlvorrichtungen gelingt es, in dem ersten Kühlbehälter fast wasserfreies reines Glycerin zu condensiren, die nächsten Kühlbehälter enthalten mehr oder minder wasserhaltiges Glycerin, welches durch Erhitzen im Vacuum concentrirt wird. — Früher versuchte man, durch chemische Agentien (Oxalsäure, Schwefelsäure etc.) das bei der Verseifung mit Basen (Kalk) gewonnene Glycerin zu reinigen; man sah aber bald ein, dass ein wirklich reines Präparat nur durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf erhalten werden kann.

Das reine, wasserfreie Glycerin ist eine farb- und geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit, von rein süßem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist = 1,264 bei 15° . An der Luft verändert es sich chemisch nicht, es zieht aber allmählig Feuchtigkeit an und wird specifisch leichter. Die hygroskopischen Eigenschaften des Glycerins sind der Grund, weshalb dasselbe auf die Haut gebracht lästiges Brennen erzeugt; zum kosmetischen Gebrauch sollte daher stets nur verdünntes Glycerin (mit 30% H_2O) abgegeben werden. Aus dem gleichen Grunde dient das Glycerin als Conservierungsmittel für mancherlei Präparate; es entzieht den Geweben Wasser und macht dadurch Fäulniss unmöglich. — Stark abgekühltes reines Glycerin erstarrt, namentlich wenn es häufigen Erschütterungen ausgesetzt war, bisweilen zu einer einzigen Krystallmasse. Ein Glycerinkrystall genügt, um eine grosse Quantität abgekühlten Glycerins beim Hineinwerfen augenblicklich krystallinisch erstarren zu lassen. — In ganz reinem Zustande kann das Glycerin ohne Zersetzung erhitzt werden; es destillirt dann bei 290° . Enthält es aber auch nur geringe Mengen von Verunreinigungen, so zersetzt es sich beim Erhitzen schon unterhalb 290° in Acrolein und Wasser.

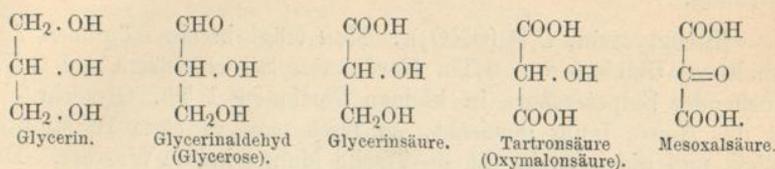


Der Glycerindampf ist brennbar, ebenso die Zersetzungsproducte des Glycerins, so dass sowohl beim Verflüchtigen als auch beim Verbrennen das Glycerin keinen Rückstand hinterlässt. Mit Wasser und Alkohol lässt es sich in jedem Verhältniss klar mischen; nicht aber mit Aether, Chloroform und fetten Oelen. Für eine ganze Reihe von Substanzen erweist es sich als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, z. B. für Carbonsäure, Salicylsäure, Alkaloide, Kupferhydroxyd, Bismuthhydroxyd, Bleihydroxyd, Eisenhydroxyd, Arsenigsäureanhydrid u. a. m.

Bei der Oxydation bleibt der Character der im Glycerin enthaltenen alkoholischen Gruppen vollkommen gewahrt: Die beiden pri-

mären alkoholischen Gruppen gehen in Carboxylgruppen, die secundär alkoholische Gruppe geht in die Ketongruppe über.

Oxydationsproducte des Glycerins.



Die werthvollen Eigenschaften des Glycerins, nämlich, dass es namentlich in wasserhaltigem Zustande nicht fest wird, dass es ferner weder verdampft noch an der Luft sich verändert, ausserdem seine conservirenden Eigenschaften, haben es zu einem in vielen Zweigen der Technik gebrauchten Consumartikel gemacht. Man benützt es u. a. zum Füllen der Gasuhren; als Zusatz zum Modellirthon, um das Erhärten desselben zu verhindern; als Zusatz zu Pergamentpapier, um dasselbe geschmeidig zu machen; als Zusatz zu kosmetischen Präparaten; als Schmiermaterial für Uhren etc., zum Conserviren und Einschliessen von anatomischen bezw. microscopischen Präparaten; zum Conserviren von Arzneistoffen, z. B. Lymphe, zur Aufnahme von Fermenten, z. B. Pepsin. Mit Leim zusammen dient es zur Herstellung von Massen für Buchdruckerwalzen und für Hectographen; mit Mennige oder Bleiglätte giebt es Kitte von grosser Plasticität. Von hervorragender Wichtigkeit ist es endlich für die Fabrikation von Nitroglycerin und Dynamit. Das Glycerin des Arzneibuches ist reines, 14—16% Wasser enthaltendes Glycerin. Es verhält sich im Allgemeinen ebenso wie das besprochene wasserfreie Präparat. Sein spec. Gew. ist = 1,225—1,235.

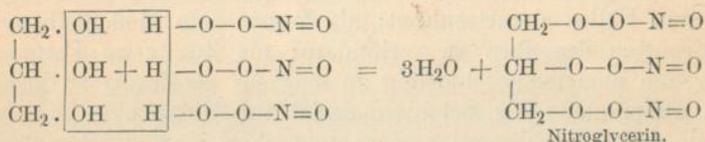
Prüfung. Mit 5 Th. Wasser verdünnt, werde es weder durch Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei), noch durch Silbernitrat (Chlor) oder Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Ammoniumoxalat (Kalk) oder Chlorcalciumlösung (Oxalsäure) verändert. In einer offenen Schale bis zum Sieden erhitzt und entzündet soll es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen (Calcium, Alkalien). — 1 ccm Glycerin werde mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit zum Sieden erhitzt und der siedenden Flüssigkeit alsdann 3 Tropfen Silbernitratlösung zugegeben. Innerhalb 5 Minuten darf in der Mischung weder eine Färbung, noch eine Ausscheidung stattfinden (Acrolein, arsenige Säure). — Wird 1 ccm Glycerin mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen). — 1 ccm Glycerin mit 1 ccm Natronlauge erhitzt, soll sich weder bräunen (Zucker), noch Ammoniakgeruch verbreiten (Ammoniaksalze). — Mit verdünnter Schwefelsäure schwach erwärmt soll es keinen ranzigen Geruch geben (Buttersäure).

Man hüte sich, unverdünntes Glycerin mit leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen, wie *Kalium perman-*

ganicum, *Acidum chromicum*, *Acidum nitricum*, zusammen zu mischen, da die Oxydationen leicht unter Explosion verlaufen! Ist eine solche Mischung nicht zu umgehen, so bewerkstellige man sie unter starker Abkühlung mit Eis oder einer Kältemischung.

Nitroglycerin, $C_3H_5(ONO_2)_3$. Man trägt in ein möglichst kalt gehaltenes Gemisch von 6 Th. Nordhäuser Schwefelsäure und 2 Th. rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen 1 Th. Glycerin ein. Ist das Ganze innig gemischt, so lässt man es etwa 10 Minuten stehen und giesst es in die 6—7fache Menge kalten Wassers. Das gebildete Nitroglycerin sinkt zu Boden und kann durch Auswaschen weiter gereinigt werden.

Der Name Nitroglycerin für diese Verbindung ist ein falscher. Dieselbe ist kein Nitrokörper, sondern ein Salpetersäureäther des Glycerins. Die Reaction verläuft wie folgt:



Dies wird dadurch bewiesen, dass das Nitroglycerin durch Aetzalkalien in Glycerin und Salpetersäure gespalten wird; ein Verhalten, das keinem Nitroderivat eigen ist.

In reinem Zustande explodirt das Nitroglycerin nur durch Stoss und Schlag, in unreinem aber bisweilen freiwillig ohne jede äussere Veranlassung. Es ist aus diesem Grunde vom Bahntransport ausgeschlossen und muss stets an Ort und Stelle bereitet werden. Dynamit ist mit etwa dem 3fachen seines Gewichtes aus Nitroglycerin imprägnirte Infusorienerde (Kieselguhr). Es hat den Vorzug, durch Schlag nicht zu explodiren, es entzündet sich nur durch künstliche Zündung. Da seine Wirkung etwa die 8fache des Schiesspulvers ist, da es ferner durch Feuchtigkeit nicht leidet, so findet es in der Sprengtechnik ausgedehnte Verwendung.

In der Medicin führt das Nitroglycerin auch die Namen *Glonoïn* und *Angioneurosin*.

Fette und Oele.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind es neutrale Aether des Glycerins mit kohlenstoffreichen organischen Säuren. Vorzugsweise sind in ihnen enthalten Glycerinäther der Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ und der Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Ausserdem kommen vor Glycerinäther der Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure, Capronsäure, Buttersäure, ferner der Erucasäure, Tiglinsäure, Leinölsäure, Ricinusölsäure u. a. m.

Palmitinsäure und Stearinsäure bilden Glycerinäther von mehr fester Consistenz; der Oelsäureglycerinäther dagegen hat ölige Beschaffenheit. Man pflegt daher „Oele“ die an Oelsäureglycerinäther reichen, flüssigen Fette zu nennen, während die mehr Palmitinsäure- und Stearinsäureglycerinäther enthaltenden je nach ihrer Consistenz „Fette“ oder „Talge“ heissen.

Sie sind sämmtlich entweder vegetabilischen oder animalischen Ursprungs. Bei den Pflanzen sind besonders öereich die Samen und Früchte (Senf, Raps, Lein, Mohn, Mandeln, Oliven), im Thierreiche dagegen liefern die verschiedensten Organe Fett.

Die Gewinnung erfolgt namentlich bei den animalischen Fetten durch Ausschmelzen der zerkleinerten, fetthaltigen Gewebe. Die vegetabilischen Fette werden entweder durch kalte oder warme Pressung der zerkleinerten Rohmaterialien erhalten, in neuerer Zeit gewinnt man sie auch durch Extraction der letzteren mit Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff.

In reinem Zustande sind alle Fette farblos; die natürlich vorkommenden sind jedoch sehr häufig durch gewisse andere Substanzen gefärbt, z. B. durch Chlorophyll (Ol. Olivar. viride, Ol. Lauri), ferner durch Gallenfarbstoffe (Bärenfett). Der Farbstoff des Leberthrans (Lipochrom) ist noch nicht näher bekannt. Die animalischen Fette enthalten häufig noch Cholesterin, einen zur aromatischen Reihe gerechneten Alkohol. Sie lösen sich sämmtlich in Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform, Aether, Benzol. In Alkohol sind sie nur wenig löslich, die festen Fette können aus Alkohol krystallisirt werden. In Wasser sind sie unlöslich; sie werden durch dieses aber in kürzerer oder längerer Zeit unter Bildung freier Säuren und Glycerin (s. S. 381) zerlegt. Wenn die frei gewordenen Fettsäuren einen unangenehmen Geruch besitzen, so bezeichnet man diesen Verseifungsvorgang mit dem Ausdruck „Ranzigwerden“. Das spec. Gewicht aller Fette und Oele ist geringer als das des Wassers; das der meisten bewegt sich zwischen 0,92 und 0,93, Leinöl aber (0,940) und Ricinusöl (0,963) nähern sich dem Wasser mehr. In frischem Zustande reagiren die meisten Fette neutral.

Einige Fette, namentlich einige vegetabilische Oele, z. B. Leinöl, Mohnöl, Nussöl haben die Eigenschaft, der Luft ausgesetzt, sich zu verdicken und allmählig einen elastischen Firniss zu geben. Diese bezeichnet man mit dem Namen der trocknenden Oele. Bei diesem Vorgang wird unzweifelhaft Sauerstoff aufgenommen, genaueres ist jedoch hierüber nicht bekannt.

Die Fette können unzersetzt nicht destillirt werden; bei zu hohem Erhitzen zersetzen sie sich namentlich unter Bildung von Acrolein (s. S. 382), „sie brennen an“ und nehmen dann einen eigenthümlichen Bratengeruch an. Durch Kochen mit Alkalien, Bleioxyd und anderen Basen werden alle Fette verseift, d. h.

es bilden sich die Salze der betreffenden Fettsäuren und freies Glycerin.

Adeps, Schweineschmalz. Das Schwein, *Sus Scropha domestica*, lagert in seinem Organismus zwei Fettschichten ab. Die eine, direct unter der Haut liegende, der Speck, ist von weicherer, die andere in der Bauchhöhle, namentlich am Netz (omentum) und an den Nieren abgesetzte, der Schmeer, ist von etwas härterer Consistenz. Letztere, der Schmeer, ist das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des pharmazeutischen Schweineschmalzes. In dem Schmeer ist das Fett von häutigen Membranen eingeschlossen; man zerschneidet daher den Schmeer in möglichst kleine Würfel, wäscht diese mit destillirtem Wasser und schmilzt sie nach dem Abtrocknen mit Fliesspapier in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade aus. Das flüssige Fett wird abcolirt und der Rückstand auf freiem Feuer nochmals zur Gewinnung einer geringeren Sorte Fett erhitzt und dann abgepresst. Im Rückstand bleiben die sog. Grieben. — Das Fett des Handels ist vielen Verunreinigungen und Verfälschungen ausgesetzt. Um demselben ein empfehlendes weisseres Aussehen zu geben, wird nicht selten Soda- oder Boraxlösung eingerührt; um seine Haltbarkeit zu erhöhen, wird Kochsalz zugesetzt. Verfälschungen sind namentlich Wasser, Stärkemehl, anorganische Zusätze, wie Talkstein, ferner Mineralfette oder Paraffine. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Schweineschmalz ein Gemenge wechselnder Mengen und zwar durchschnittlich von 40% Stearin- bezw. Palmitinsäureglycerinäther und 60% Oelsäureglycerinäther.

Eigenschaften und Prüfung. Es sei von gleichmässiger weicher Consistenz und schmelze zwischen 36–42° zu einer klaren, farblosen, nicht ranzig riechenden Flüssigkeit. (Wasser, mineralische Verunreinigungen, Stärke werden sich durch Trübung verrathen.) — Werden 10 g Schweineschmalz in 10 ccm Chloroform gelöst, 10 ccm Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, so muss die weingeistige Lösung nach Zusatz von 0,2 ccm Normalkalilauge und nach kräftigem Schütteln roth gefärbt erscheinen. (Bei unerlaubt hohem Säuregehalt oder Zusatz von Stearinsäure würde Entfärbung eintreten.) — Werden 2 Th. Schweineschmalz mit 3 Th. Kalilauge und 2 Th. Weingeist so lange gekocht, bis eine klare Lösung erfolgt ist, so soll beim Erwärmen mit 50 Th. Wasser und 10 Th. Spiritus eine klare Lösung sich ergeben. (Ungelöst bleiben würden Mineralöle, Paraffine.)

Für die Qualität des Fettes sind noch nachstehende Punkte von Wichtigkeit: Das im Winter gesammelte ist besser und haltbarer als Sommerfett; im Allgemeinen wird auch das Fett männlicher Thiere dem von weiblichen vorgezogen. Ebenso ist das Fett schlecht genährter oder kränklicher Thiere weniger werthvoll als dasjenige kräftiger und gesunder Thiere.

Bei mangelhafter Aufbewahrung neigt das Schweineschmalz, namentlich wenn es auch nur geringe Mengen Wasser enthält, zum Ranzigwerden. Es empfiehlt sich daher, dasselbe wasserfrei in Porzellangefässen, noch besser in Blasen aufzubewahren.

Sebum ovile, Hammeltalg, Unschlitt, wird aus dem in der Bauchhöhle abgelagerten Fette des Schafes (*Ovis aries*) in gleicher Weise wie das Schweineschmalz durch Auslassen im Wasserbade gewonnen. — Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es wesentlich aus Stearinsäureglycerinäther; in geringeren Mengen enthält es Palmitinsäure- und Oelsäureglycerinäther. Es ist ein weisses, härthliches Fett, das bei ungefähr 47° klar schmilzt. Es soll eigenthümlich „bockig“, aber nicht ranzig riechen. Ranziger Hammeltalg verräth sich übrigens in der Regel durch schwache Gelbfärbung an der Oberfläche, namentlich an den Kanten.

Prüfung. Wird 1 Th. geschmolzener Hammeltalg mit 5 Th. warmem Weingeist geschüttelt und nach dem Erkalten abgegossen, so darf der Weingeist durch Zusatz eines gleichen Volumens Wasser nicht getrübt werden, auch darf die Mischung Lackmuspapier nicht verändern. (Freie Fettsäuren, die entweder absichtlich zugesetzt oder in ranzigem Talg enthalten sind.)

Oleum Amygdalarum, Mandelöl, ist das durch Pressung gewonnene fette Oel von süssen oder bitteren Mandeln. Dieselben werden zu grobem Pulver gestossen und im Sommer bei Lufttemperatur, im Winter zwischen schwach erwärmten Pressplatten (30—35°) unter starkem Druck gepresst. Süsse Mandeln enthalten etwa 55% fettes Oel, durch Pressen werden etwa 50% gewonnen. Bittere Mandeln enthalten etwa 45% fettes Oel, durch Pressen werden meist zwischen 35—40% erhalten. Im Handel kommen bisweilen unter dem Namen Mandelöl die durch Pressen verschiedener Fruchtkerne, z. B. Pfirsichkerne, Aprikosenkerne, erhaltenen Oele vor, ausserdem werden oft billigere Oelsorten, wie Mohnöl, Sesamöl, Nussöl, Arachidenöl, substituirt. (Verschneiden!)

Reines, gutes Mandelöl ist klar und hellgelb, besitzt keinen kratzenden, sondern milden, süssen Geschmack und beinahe gar keinen Geruch. Es besteht zum grössten Theile (80—90%) aus Oelsäureglycerinäther neben geringen Mengen (10—20%) Palmitin- und Stearinsäureglycerinäther. Aus diesem Grunde bleibt es auch bei -10° noch flüssig; zwischen -10 und -20° verdickt es etwas, der grösste Theil aber bleibt trotzdem noch flüssig. Sein spec. Gewicht liegt zwischen 0,915 und 0,920. (Die spec. Gewichte von Mohnöl, Arachidenöl, Nussöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920 und 0,930.)

Werden 2 ccm Mandelöl mit einer Mischung aus 1 ccm Wasser und 1 ccm rauchender Salpetersäure kräftig durchschüttelt, so soll eine weissliche, keineswegs braun oder roth gefärbte Mischung entstehen, welche sich nach Verlauf mehrerer Stunden in eine harte weisse Masse und einen fast farblosen flüssigen Antheil scheidet (Elaidinprobe). Diese Probe characterisirt das Mandelöl ziemlich von allen Oelen, mit welchen es etwa verschnitten werden könnte; altes Mandelöl, sowie das Oel der Pfirsich- und Aprikosenkerne, Sesamöl, färben sich dabei roth, Arachidenöl, Mohnöl geben nicht festes Elaidin, sondern schmierige Massen.

Oleum Jecoris, Leberthran, wird durch Ausschmelzen der fettreichen frischen Lebern der Dorsche (*Gadus Morrhua*) gewonnen. Die besten Sorten sind diejenigen, welche mit möglichster Sorgfalt und durch Anwendung geringer Wärme gewonnen werden. Dieselben zeichnen sich durch schwache Färbung, Klarheit (Blankheit) und relativ angenehmen Geruch und Geschmack aus. Billigere Marken werden durch Ausschmelzen der Lebern auf freiem Feuer gewonnen; sie sind dunkler gefärbt und besitzen mehr oder minder unangenehmen Geruch und kratzenden Geschmack.

In chemischer Hinsicht ist der Leberthran ein Gemenge von etwa 70% Oelsäureglycerinäther und etwa 25% Palmitinsäureglycerinäther mit geringen Mengen Stearinsäureglycerinäther. Es scheinen auch freie Fettsäuren vorhanden zu sein, wenigstens reagiren alle Thrane schwach sauer. — Ausserdem enthält er geringe Mengen Gallenstoffe, Cholesterin und Spuren von Jod (etwa 0,01%). Die Farbstoffe des Leberthrans werden zu den Lipochromen gerechnet.

Prüfung. Es sei ein blankes, hellgelbes Oel von eigenthümlich thranigem, aber nicht ranzigem Geruch und Geschmack. Mit Spiritus befeuchtetes blaues Lackmuspapier werde durch Leberthran schwach geröthet. Wird eine Lösung von 1 Tropfen Leberthran in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff mit 1 Tropfen conc. Schwefelsäure geschüttelt, so nimmt die Mischung für einen Augenblick eine schön violette Färbung an. Dieselbe rührt wahrscheinlich von Gallenfarbstoffen her und ist ein Beweis, dass der Thran wirklich aus

Fischlebern gewonnen ist, nicht aus anderen Organen. — Wird der Leberthran längere Zeit einer Temperatur von 0° ausgesetzt, so soll er nur wenig oder gar keine festen Bestandtheile (Stearinsäureglycerinäther) abscheiden, widrigenfalls liegt eine Verfälschung mit anderen, Stearinsäureglycerinäther enthaltenden Oelen vor.

Oleum Olivarum, Olivenöl, Provenceröl. Der an den Küsten des Mittelmeeres in ausgedehntem Massstabe cultivirte Oelbaum, *Olea Europaea*, liefert Früchte, deren Fruchtfleisch (*pericarpium*) ausserordentlich reich (bis zu 33% seines Gewichtes) an fettem Oel ist. Zur Gewinnung des letzteren werden die Anfangs November reifenden Früchte auf Mühlen gequetscht und kalt gepresst. Das so gewonnene Oel ist von hellgelber Farbe und besonders angenehmem Geruch und Geschmack. Es ist die geschätzteste Sorte und führt im Handel den Namen „Jungferöl“. Aus den Pressrückständen werden durch Anrühren mit heissem Wasser und nochmaliges Pressen weitere Quantitäten eines immer noch zu Speisezwecken geeigneten Oeles gewonnen. Die nunmehr noch in den Presskuchen hinterbleibenden Oelreste werden entweder durch Kochen mit Wasser abgeschieden oder dadurch, dass man die Rückstände einer fauligen Gährung überlässt. Die so gewonnenen Sorten sind meist durch Chlorophyll stark grün gefärbt, besitzen weniger angenehmen Geruch und Geschmack als die ersteren und werden daher ausschliesslich zu technischen Zwecken, z. B. zur Darstellung von Pflastern und Seifen verwendet. — In chemischer Hinsicht besteht das Olivenöl aus etwa 70% Oelsäureglycerinäther und etwa 30% Palmitinsäure- und Arachinsäureglycerinäther. Ausserdem enthält es geringe Mengen Cholesterin und Chlorophyll. Als beste Sorten gelten die Oele von Aix, Nizza, Gallipoli.

Oleum Olivarum des Arzneibuches soll durch kalte Pressung erhalten und entweder hellgelb oder schwach grünlich sein, einen eigenthümlichen, aber nur schwachen Geruch und angenehmen Geschmack besitzen. Das spec. Gewicht sei = 0,915—0,918 (die spec. Gewichte von Mohnöl, Arachidenöl, Nussöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920—0,930). — Bei etwa 10° fängt das Olivenöl an sich zu trüben, bei 0° erstarrt es zu einer salbenartigen Masse.

Prüfung. Mischt man gleichviel Salpetersäure und Schwefelsäure und schüttelt 2 Th. des erkalteten Säuregemisches einen Augenblick mit einer Mischung aus 1 Th. Schwefelkohlenstoff und 1 Th. Olivenöl, so darf nach dem Absetzen der Säureschicht an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine grüne oder rothe Zone sich nicht bilden (es würden geben: Sesamöl rothe, Baumwollsamöl grünliche, Bucheckernöl röthlichgelbe Färbung).

Zur Versüssung des Olivenöls sollen bisweilen Zusätze von Bleiacetat (Bleizucker) gemacht werden. Eine derartige Verunreinigung erkennt man leicht nach dem Ausziehen mit verdünnter Essigsäure durch Schwefelwasserstoff.

Oleum Olivar. commune. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch die zum äusserlichen Gebrauch und zur Darstellung von Pflastern dienenden billigeren Sorten aufgenommen, welche durch Gährung oder durch Auskochen mit Wasser aus den Pressrückständen oder aus dem Olivenabfall gewonnen werden. — Es ist entweder von dunkelgelber oder grünlicher Farbe und wird, weil es mehr Palmitinsäureglycerinäther enthält als das erstere, leichter trübe und breiartig. In der Kälte wird es fast starr. Geruch und Geschmack sind nicht gerade sehr angenehm.

Oleum Ricini, Ricinusöl. Die Samen von *Ricinus communis* enthalten etwa 50% fettes Oel, welches durch Pressen gewonnen werden kann. Das durch kalte Pressung des enthülsten Samens erhaltene ist weniger gefärbt, von milderem Geruch und Geschmack und daher die werthvollere Sorte; heiss

gepresstes Oel ist mehr gelblich gefärbt und besitzt stärkeren Geruch und kratzenden Geschmack.

Das Ricinusöl besteht vorwiegend aus dem neutralen Glycerinäther der Ricinusölsäure (Ricinolsäure). Daneben enthält es geringe Mengen von Aethern anderer Fettsäuren. Vor allen anderen Oelen characterisirt es sich durch sein hohes spec. Gewicht und durch seine Löslichkeit in Spiritus und in conc. Essigsäure. Es gehört ausserdem zu den trocknenden Oelen.

Es sei von blassgelblicher Farbe, sein spec. Gewicht sei = 0,950—0,970. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es so zähe, dass es sich in Fäden ausziehen lässt. Bei 0° trübt es sich unter Abscheidung krystallinischer Flocken, bei -18° erstarrt es zu einer butterähnlichen Masse. — Es besitzt eigenthümlichen Geruch und Geschmack und trocknet, in dünnen Schichten ausgebreitet, langsam ein.

Prüfung. Mit conc. Essigsäure und wasserfreiem Alkohol lässt es sich in jedem Verhältniss klar mischen. — Desgleichen löst es sich in 1—3 Th. Weingeist klar auf. (Trübung würde die Anwesenheit fremder Oele anzeigen.) — Werden 3 cem Ricinusöl in 3 cem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 cem conc. Schwefelsäure kurze Zeit durchschüttelt, so darf die Mischung keine braune Färbung annehmen (fremde Oele, namentlich Sesamöl).

Abgesehen von der Medicin findet das Ricinusöl in Form von Ricinusölschwefelsäure Anwendung zum Hervorrufen der Farbe (Aviviren) in der Türkischrothfärberei.

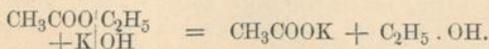
Lanolinum, Lanolin, Wollfett. Diese Substanz ist chemisch nicht zu den Fetten zu rechnen, weil sie kein Glycerinester ist, vielmehr aus Estern von Fettsäuren mit Cholesterin (Cholesterin oder Cholestearin ist ein Alkohol C₂₅H₄₃.OH) besteht. Das Ausgangsmaterial zur Darstellung ist der sog. Wollschweiss, d. h. das von den Wollhaaren der Schafe abgesonderte Fett. Das in den Wollwäschereien gewonnene rohe Wollfett enthält neben Cholesterinfettsäureäthern noch freie Fettsäuren und Glycerinfette. Man behandelt dasselbe mit ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien, wodurch eine Art Emulsion entsteht, aus welcher durch Centrifugiren das Lanolin (ähnlich dem Rahm der Milch) abgeschieden und durch weitere Behandlung gereinigt wird.

Die wasserfreie Substanz heisst *Lanolinum anhydricum*; durch Zusammenkneten mit Wasser werden ihr etwa 30% Wasser einverleibt. Diese Mischung kommt als Lanolin schlechthin in den Handel.

Lanolin ist unter gewöhnlichen Bedingungen fast unverseifbar, auch dem Ranzigwerden nicht unterworfen. Aus dem letzteren Grunde wurde es von *Liebreich* als Salbengrundlage empfohlen. Es hat die Eigenschaft, fast sein gleiches Gewicht Wasser aufzunehmen.

Seifen.

Die Säureäther werden, wie wir gesehen haben, durch Behandeln mit ätzenden Basen gespalten; man erhält dabei die zugehörigen Alkohole und das Salz der betreffenden Säure. So entstand durch Behandeln des Essigsäureäthyläthers mit Kalilauge neben essigsäurem Kalium Aethylalkohol.



Die natürlich vorkommenden Fette und Oele haben wir gleichfalls als Säureäther, und zwar als Aether des Glycerins mit gewissen

Fettsäuren kennen gelernt; als solche verhalten sie sich beim Behandeln mit Basen dem eben genannten Essigäther ganz analog, sie werden gleichfalls unter Bildung des zugehörigen Alkohols, des Glycerins und der Salze der betreffenden Säuren zerlegt. Dieser Spaltungsprocess, den wir beim Glycerin (S. 381) näher besprochen haben, wird Verseifung genannt, weil die dabei resultirenden Salze der Fettsäuren im gewöhnlichen Leben den Namen Seifen führen. — Von Basen, welche bei der Verseifung practisch in Frage kommen, sind zu merken Kaliumhydrat, Natriumhydrat, Calciumhydrat, Magnesiumhydrat und Ammoniak. Je nachdem man zur Verseifung die eine oder die andere dieser Basen in Anwendung zieht, erhält man die Kaliumsalze, Natrium- etc. Salze der betreffenden Fettsäuren, welche dann nach den Basen die Namen Kali-, Natron-, Kalk-, Magnesia- oder Ammoniakseifen führen. Von diesen sind in Wasser löslich die Kali- und die Natronseifen; Kalk- und Magnesiaseifen sind in Wasser unlöslich. Ammoniakseifen sind sehr unbeständige Verbindungen, welche leicht zur Zerlegung neigen. — Als Seifen im eigentlichen Sinne des Wortes versteht der Laie überhaupt nur die in Wasser löslichen und schäumenden Kali- und Natronseifen. Generell ist hervorzuheben, dass das Kaliumhydrat die Neigung hat, Seifen von weicher Consistenz zu bilden; es sind daher die sog. „Schmierseifen“ durchweg Kaliseifen, während das Natriumhydrat feste, harte Seifen liefert, die „Kernseifen oder Natronseifen“. Auch die Art der Fettsäuren ist nicht ohne Einfluss auf die Consistenz der Seifen. Säuren mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, z. B. Buttersäure, geben weichere Seifen (*Sapo e butyro*) als Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt, z. B. Stearinsäure. Die Oelsäure zeigt die Tendenz, weiche Seifen zu bilden.

Kali- und Natronseifen sind sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich. Heiss gesättigte Seifenlösungen gelatiniren beim Erkalten (Opodeldoc), weil Seife in kaltem Alkohol oder Wasser sich viel weniger löst als in heissem. Versetzt man eine wässrige Seifenlösung mit einem leicht löslichen Salz, z. B. Kochsalz, so entzieht dieses der Seife das Wasser; — die Seife scheidet sich unlöslich aus, sie wird „ausgesalzen“. Dabei werden durch Aussalzen mit Kochsalz die weichen Kaliseifen in harte Natronseifen umgewandelt.

Practisch geschieht die Darstellung der Seifen in der Weise, dass man entweder Fette oder Oele, oder aber freie Fettsäuren, z. B. Oelsäure (Oleïn) mit wässrigen Lösungen der ätzenden Alkalien kocht. Im Verlaufe der Verseifung entsteht ein dicklicher Brei, der „Seifenleim“, welcher, wenn man Fette verwendet hatte, neben der Seife noch Wasser, alles Glycerin, überschüssiges Alkali und sonstige Verunreinigungen enthält. Dass die Verseifung beendet ist, erkennt man daran, dass der gebildete Seifenleim in Wasser ohne Abscheidung öliger Tropfen löslich ist. Bei der Darstellung von Kaliseifen verzichtet man in der Regel auf Beseitigung des beigemengten Glycerins und

des überschüssigen Alkalis. — Die Natronseifen dagegen werden von diesen Verunreinigungen in der Regel befreit. Zu diesem Zweck versetzt man die wässrige Seifenlösung mit so viel Kochsalz (man salzt sie aus), dass die Seife sich unlöslich abscheidet. Sie wird von der das Glycerin und das überschüssige Alkali enthaltenden „Unterlauge“ abgehoben, mit Wasser gewaschen, geschmolzen und in Formen (Riegel) gegossen. So behandelte Seifen von nicht mehr als etwa 20% Wassergehalt heissen Kernseifen. Neuerdings wird die Seife von der ihr anhaftenden Lauge durch Centrifugiren befreit. Durch allerlei Kunststücke verstehen es die Seifenfabrikanten, der Seife unbeschadet ihres äusseren Aussehens minderwerthige Zusätze zu geben, z. B. Wasser (bis zu 60%), Stärke, Wasserglas, Talksteinpulver. Ferner wird sehr häufig ein Theil des Fettes durch billige Harze, z. B. Colophonium ersetzt. Letzteres, wie wir später sehen werden, aus mehreren Säuren bestehend, giebt mit ätzenden Alkalien ebenfalls den Seifen ähnliche Salze, welche Harzseifen genannt werden.

Die gewöhnliche Hausseife ist in der Regel Natronseife aus Talg; die Marseillerseife eine Natronseife aus Olivenöl, die kosmetischen Seifen des täglichen Lebens sind meist Natronseifen aus Cocosöl. Die medicinische Seife ist eine neutrale Natronseife aus Olivenöl und Schweineschmalz. Die gewöhnliche Schmierseife ist Kaliseife aus Leinöl oder Hanföl; sie enthält oft grosse Mengen von Harzseife.

Gute Seife muss vollkommen neutral sein, d. h. weder unverseiftes Fett, noch freies Alkali enthalten. Ersteres erkennt man daran, dass die Seife sich fettig anfühlt und beim Auflösen in Wasser ölige Tropfen abscheidet. Freies Alkali wird dadurch erkannt, dass beim Betupfen der Seife mit Mercurichloridlösung ein gelber Fleck von Mercurioxyd entsteht. — Sie muss ferner in destillirtem Wasser vollkommen klar löslich sein; eine Trübung rührt, abgesehen von betrügerischen Zusätzen, in der Regel von einem Gehalt an Kalk- und Magnesiaseifen her. — Der Wassergehalt einer Seife wird durch Trocknen einer gewogenen Menge bei 110° C. bestimmt; mehr als 25% Wasser sind für Kernseifen unzulässig. Mineralische Zusätze ergeben sich aus der Analyse der Asche, organische, wie Stärke, werden meist schon beim Auflösen in Wasser oder Alkohol unlöslich zurückbleiben.

Nicht alle Oele lassen sich gleich gut verseifen, nur schwierig beispielsweise der Leberthran, am leichtesten das Cocosöl. Letzteres vermittelt die Verseifbarkeit sonst schwer zu verseifender Fette und wird daher solchen zugesetzt. — Ferner ist auf die Leichtigkeit der Verseifung von Einfluss die Concentration der Laugen; dieselben dürfen weder zu dünn noch zu concentrirt sein.

In wenig Wasser lösen sich die Kali- und Natronseifen klar auf. Durch viel Wasser werden sie — so nimmt man vorläufig an — zersetzt in freies Alkali und freie Fettsäuren. Auf diesem Umstande soll die Wirkung der Seifen als Reinigungsmittel beruhen. Das freie Alkali wirkt lösend auf die Unreinigkeiten, die freien Fettsäuren hüllen dieselben ein, so dass sie vom spülenden Wasser weg-

geschwemmt werden können. Durch starke Säuren werden aus allen Seifen die freien Fettsäuren abgeschieden. Es beruhte darauf früher die Darstellung der letzteren und gegenwärtig die analytische Bestimmung der Seifen.

Sapo medicatus, medicinische Seife. Zu 120 Th. im Dampfbade erwärmter Natronlauge wird unter Umrühren allmählig ein geschmolzenes Gemisch von 50 Th. Olivenöl und 50 Th. Schweineschmalz zugegeben und unter Umrühren eine halbe Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt. Hierauf setzt man 12 Th. Weingeist hinzu und erwärmt so lange weiter, bis die Masse ein ganz gleichmässiges Aussehen annimmt. Ist dies der Fall, so fügt man unter Umrühren allmählig 200 Th. destill. Wasser hinzu und setzt das Erwärmen fort, bis sich ein gleichmässiger „Seifenleim“ gebildet hat, der in Wasser ohne Abscheidung fettiger Theilchen löslich ist. — Hierauf setzt man eine filtrirte Lösung von 25 Th. Chlornatrium und 3 Th. krystall. Soda in 80 Th. Wasser hinzu und erhitzt unter Umrühren so lange, bis die Seife sich unlöslich abgeschieden hat. Nach dem Erkalten hebt man dieselbe von der Unterlauge ab, wäscht sie mit geringen Mengen destill. Wassers mehreremale ab, presst sie dann vorsichtig aber scharf zwischen Filtrirpapier und schneidet sie in kleine Stücke, welche man an einem warmen Orte trocknet.

Zu dieser Vorschrift wäre Folgendes hinzuzufügen: Der Alkoholzusatz hat den Zweck, die Verseifung zu beschleunigen, der Wasserzusatz, die Bildung des Seifenleimes zu veranlassen. Bevor man die Seife aussalzt, überzeugt man sich davon, dass auch alles Fett wirklich verseift ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so muss man unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge weiter erhitzen, bis vollständige Verseifung erreicht ist. — Das Arzneibuch lässt das Aussalzen mit einer Soda enthaltenden Kochsalzlösung vornehmen. Der Sodazusatz hat den Zweck, etwa im Kochsalz enthaltene Magnesium- und Calciumverbindungen als Carbonate niederzuschlagen, um so die Bildung unlöslicher Magnesium- und Calciumseifen zu vermeiden. — Die Verseifung muss in einem Porzellangefäss vorgenommen werden; das angewendete Wasser muss destillirtes sein.

Prüfung. Die medicinische Seife sei weiss und nicht ranzig. In Wasser und in Weingeist sei sie vollkommen löslich (Calcium- und Magnesiumseife würden ungelöst bleiben). — Die wässrige und auch die alkoholische Lösung sollen durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Metalle, z. B. Eisen, Kupfer) und auf Zusatz von Phenolphthaleinlösung nicht geröthet werden (freies Alkali).

Sapo kalinus, Kalischmierseife. 20 Th. Leinöl werden im Dampfbade erwärmt und unter Umrühren mit einer Mischung von 27 Th. Kalilauge und 2 Th. Weingeist in der Wärme verseift.

Eigenschaften und Prüfung. Es sei eine weiche, schlüpfrige, bräunlichgelbe Masse von schwachem, nicht unangenehmem Geruch (ein solcher würde auf andere Oele, z. B. Thran schliessen lassen), frei von Knötchen und Körnchen, in Alkohol und in Wasser klar löslich. (Ungelöst würden Paraffinzusätze bleiben.)

Diese Kaliseife ist stets zu dispensiren, wenn der Arzt nicht ausdrücklich *Sapo kalinus venalis* verordnet.

Sapo kalinus venalis, die Schmierseife des Handels, wird aus verschiedenen Oelen, namentlich Leinöl, Hanföl, Thran bereitet. Sie enthält in der Regel einen hohen Wassergehalt und nicht selten grobe Verfälschungen, z. B. Wasserglas, Harzseife; bisweilen ist sie durch Zusatz von Indigo grün gefärbt.

Kalkseifen und Magnesiumseifen scheiden sich als unlösliche Verbindungen beim Versetzen von Seifenlösungen mit Kalk- oder Magnesiumsalzen ab. Auf ihrer Bildung beruht die Thatsache, dass kalk- und magnesiahaltige Wässer zum Waschen sich wenig eignen (harte Wässer), ferner auch die Bestimmung der Härte im Wasser durch Titration mit Seifenlösung.

Pflaster.

Die Fette und Oele können auch durch andere Basen, z. B. durch Bleihydroxyd, verseift werden. In diesem Falle werden sie zerlegt unter Bildung von Glycerin und der Bleisalze der betreffenden Fettsäuren. Die letzteren, d. h. die fettsauren Bleisalze, finden ihrer werthvollen Eigenschaften wegen unter dem Namen „Pflaster“ medicinische Verwendung. — Von den als *Emplastra* aufgeführten Präparaten des Arzneibuches sind jedoch nur drei im chemischen Sinne Pflaster, nämlich *Empl. Lithargyri*, *Empl. Cerussae* und *Empl. fuscum*, denn nur diese drei sind wirklich Bleisalze der in den Fetten oder Oelen vorkommenden Fettsäuren, alle übrigen *Emplastra* des Arzneibuches, z. B. Heftpflaster, Cantharidenpflaster, englisches Pflaster, sind mehr oder weniger galenische Präparate.

Ihre Anwendung in der Medicin verdanken die wahren Pflaster ihren klebenden, plastischen Eigenschaften, welche sie namentlich zu Verbänden besonders geeignet erscheinen lassen, um so mehr, als sie in Wasser unlöslich sind, also von diesem nicht abgelöst werden. Die Darstellung der Pflaster geschieht practisch in der Weise, dass die vorgeschriebenen Fette oder Oele mit der betreffenden möglichst feingepulverten Base (Bleioxyd, Bleiweiss, Mennige) unter Zusatz von etwas Wasser (*Empl. fuscum* wird ohne Wasserzusatz dargestellt), so lange gekocht werden, bis die Verseifung (Pflasterbildung) vollendet ist. Bei Anwendung von Fetten oder Oelen enthält das Pflaster neben etwas Wasser noch alles gebildete Glycerin, welches ihm durch Kneten mit Wasser (*Malaxiren*) entzogen werden kann. Benutzt man dagegen freie Fettsäuren, wie dies z. B. bei der Bereitung des *Empl. adhaesivum Ph. G. ed. I* aus Oelsäure und Bleioxyd geschah, so wird natürlich Glycerin nicht gebildet.

Im Allgemeinen sind die Pflaster analog der Zusammensetzung der Fette und Oele stets Gemenge von Bleisalzen verschiedener Säuren, namentlich Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Reines ölsaures Blei ist zu weich, reines stearinsaures Blei zu hart, während die besten Pflaster stets durch Mischung mehrerer Fette erhalten werden.

Emplastrum Lithargyri oder *Plumbi*, Bleipflaster. Gleiche Theile gemeines Olivenöl, Schweineschmalz und präparirte Bleiglätte werden unter

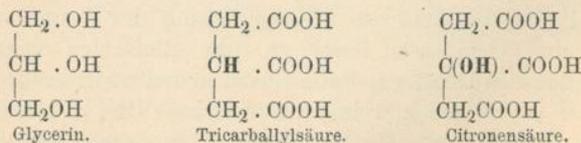
beständigem Umrühren und bisweiligem Eingiessen von warmem Wasser so lange bei schwachem Feuer gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist. Die Bleiglätte darf weder zu viel Bleicarbonat, noch Mennige enthalten, da beide auf die Pflasterbildung ziemlich ohne Einfluss sind. Das Wasser hat den doppelten Zweck, eine zu hohe Erhitzung des Gemisches zu verhüten und dann durch Bildung von Bleihydroxyd ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) die Verseifung zu bewirken. Das Bleipflaster besteht im Wesentlichen aus wechselnden Mengen ölsaurem, stearinsäurem und palmitinsäurem Blei.

Emplastrum Cerussae, Bleiweisspflaster, wurde früher durch Kochen von Olivenöl mit Bleiweiss hergestellt. Dabei aber wirkte nur das im Bleiweiss enthaltene Bleihydroxyd verseifend, das Bleicarbonat war und ist auf die Pflasterbildung ohne Einfluss. — Gegenwärtig wird es durch Kochen von 12 Th. Bleipflaster und einer Anreicherung von 7 Th. Bleiweiss mit 2 Th. Olivenöl unter Zusatz kleiner Mengen Wasser bereitet. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es gewöhnliches Bleipflaster mit einem Gehalt an neutralem und basischem Bleicarbonat.

Emplastrum fuscum camphoratum, Mutterpflaster. Man erhitzt 30 Th. fein gepulverte Mennige mit 60 Th. gemeinem Olivenöl auf freiem Feuer unter beständigem Umrühren. Zuerst entweichen unter knatterndem Geräusch die geringen, in der Mennige enthaltenen Wassermengen. Das Gemisch nimmt nun eine immer dunkler werdende Farbe an; man setzt das Erhitzen fort, bis stechend riechende, bläuliche Dämpfe (von Acrolein) zu entweichen beginnen. Sobald dieser Punkt eintritt, nimmt man den Kessel vom Feuer. Es erfolgt dann trotz dieser Vorsicht eine stürmisch verlaufende Reaction und die Pflasterbildung ist vollendet.

Die bei der Bildung dieses Pflasters sich abspielenden Vorgänge sind ziemlich verwickelt und keineswegs aufgeklärt. Vor allen Dingen ist zur Pflasterbildung Wasser nothwendig. Dieses wird wahrscheinlich dadurch beschafft, dass ein Theil des Glycerins in Acrolein und Wasser zerfällt, und in der That enthalten auch die sich entwickelnden moschusartig und stechend riechenden Dämpfe Acrolein. Ferner enthält die Mennige Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Beide geben höchstwahrscheinlich Sauerstoff ab und verwandeln sich zum Theil in Bleisuboxyd Pb_2O , welches vielleicht die Ursache der schwarzen Färbung des Mutterpflasters ist. Bei längerem Liegen an der Luft wird das Pflaster immer heller, vielleicht, weil das darin enthaltene schwarze Bleisuboxyd sich wieder zu Bleioxyd oxydirt.

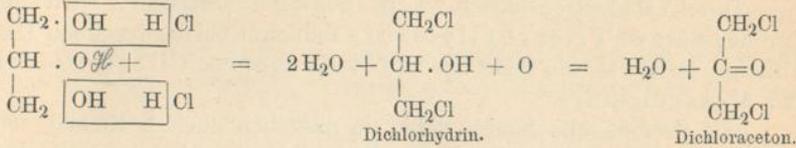
Ersetzen wir im Glycerin die drei OH-Gruppen durch Carboxylgruppen, so gelangen wir zu der dreibasischen Tricarballylsäure. Diese hat für uns insofern Bedeutung, als sich von ihr die practisch wichtige Citronensäure ableitet, welche als Oxytricarballylsäure aufgefasst werden kann.



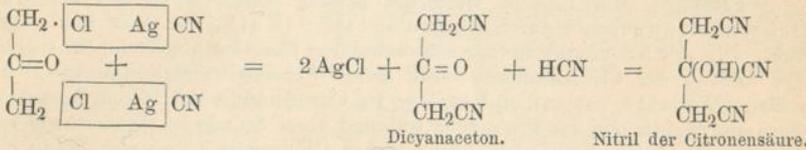
Oxytricarballylsäure, Citronensäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, *Acidum citricum*, kommt in freiem Zustande im Saft der Citronen, in den Johannisbeeren, Preiselbeeren, Erdbeeren, Kirschen, Vogelbeeren,

in der Kuhmilch vor. Da es gelang, die Citronensäure synthetisch darzustellen, so existirt über ihre Constitution kaum noch ein Zweifel.

Synthese. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin entsteht Dichlorhydrin, welches bei der Oxydation in Dichloraceton übergeht.



Durch Behandeln mit Silbercyanid geht letzteres in Dicyanaceton über; lässt man auf dieses nascirende Blausäure einwirken, so entsteht das Nitril der Citronensäure, welches durch Kochen mit Wasser in citronensaures Ammon übergeht.



Practisch wird die Citronensäure noch gegenwärtig aus dem Saft der Citronen dargestellt, indem man denselben zur Abscheidung der in ihm enthaltenen Eiweissstoffe zunächst aufkocht und nach erfolgter Filtration in der Siedehitze mit Kreide neutralisirt. Der hierbei sich abscheidende unlösliche citronensaure Kalk wird gesammelt, mit heissem Wasser (s. u.) gewaschen und in mit Blei gefütterten Bottichen durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der vom ausgeschiedenen Gips abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt die Citronensäure in grossen Krystallen aus, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten werden.

Es ist Aussicht vorhanden, dass sich die Citronensäure demnächst auf anderem Wege wird gewinnen lassen. Gewisse Schimmelpilze (*Citromyces*) haben die Fähigkeit, Lösungen von Glucose (Traubenzucker) in Citronensäure zu spalten.

Die Citronensäure krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen rhombischen, farblosen und durchsichtigen Krystallen, die bei etwa 165° schmelzen, an der Luft beständig sind, schwach erwärmt aber verwittern und zerfallen.

1 Th. Citronensäure löst sich in 0,54 Th. Wasser oder in 1 Th. Spiritus, auch in circa 50 Th. Aether. (Unterschied von Weinsäure.) Die wässerige Lösung schmeckt stark, aber rein sauer; sie neigt sehr zur Schimmelbildung; letztere kann man jedoch durch einen geringen Alkoholzusatz verhindern.

Von der ihr in allen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlichen Weinsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass ihr Kalksalz in heissem Wasser weniger löslich ist als in kaltem. Versetzt man

daher eine Citronensäurelösung mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction, so bleibt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur klar; beim Erhitzen jedoch scheidet sich citronensaurer Kalk als weisser Niederschlag aus, der sich während des Erkalten wieder löst.

Durch Reductionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, wird die Citronensäure zu Tricarbaldehylsäure reducirt; bei der trocknen Destillation liefert sie ein Gemenge von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.

Als dreibasische Säure giebt sie natürlich auch 3 Reihen von Salzen, dieselben heissen Citrate; die wichtigsten sind die neutralen Salze. Diejenigen der Alkalien sind im Allgemeinen leicht löslich, die von anderen Basen sich herleitenden schwerer löslich oder unlöslich.

Prüfung. Die 10%ige wässrige Lösung werde durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) und durch Ammoniumoxalat (Kalk) nur sehr wenig getrübt. Die mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaction abgestumpfte wässrige Lösung der Citronensäure werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt (Metalle, namentlich Blei). — 1 g Citronensäure mit 10 ccm Schwefelsäure angerieben und im Probirrohr während einer Stunde im Wasserbade erwärmt, soll sich nur gelb, nicht braun färben (Weinsäure würde sich braun bis schwarz färben).

Salze der Citronensäure.

Das neutrale Natriumcitrat, $C_6H_5Na_3O_7$, entsteht durch Sättigen von Citronensäure mit Natriumcarbonat oder -bicarbonat und ist in der *Potio Riveri* enthalten. Krystallisirt mit $5H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und hygroscopisch.

Das neutrale Kaliumcitrat, $C_6H_5K_3O_7$, entsteht in der gleichen Weise aus Citronensäure und Kaliumcarbonat und ist ebenfalls leicht löslich und zerfliesslich.

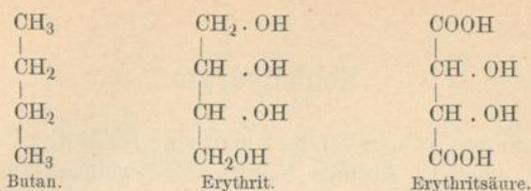
Das neutrale Calciumcitrat, $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$, ein krystallinisches weisses Pulver, ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem.

Das neutrale Magnesiumcitrat, $(C_6H_5O_7)_2Mg_3$, ist in dem von dem Arzneibuch recipirten Präparat *Magnesium citricum effervesces* enthalten. Es krystallisirt aus Wasser mit $14H_2O$.

Das neutrale Ferricitrat, $C_6H_5O_7Fe + 3H_2O$, wird durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Citronensäure erhalten und bildet einen Bestandtheil des *Chininum ferro-citricum*. Mit neutralem Ammonicitrat giebt es eine haltbare Verbindung, welche früher als *Ferrum citricum ammoniatum* officinell war.

Vier- bis sechswerthige Verbindungen.

Erythrit, $C_4H_{10}O_4 = C_4H_6(OH)_4$, Phycit. Dieser sich vom normalen Butan ableitende vierwerthige Alkohol kommt in freiem Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. In Form von Verbindungen ist er namentlich in einigen Farbenflechten und Algen, z. B. in *Rocella Montagnei* gefunden. Er krystallisirt in grossen weissen quadratischen Krystallen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und süssen Geschmack besitzen. Bei der Oxydation liefert er Erythritsäure.



Arabit, $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$, ein vom normalen Pentan sich ableitender fünfwerthiger Alkohol, entsteht durch Reduction der Zuckerart Arabinose.

Sechswerthige, vom Hexan C_6H_{14} sich ableitende Alkohole der allgemeinen Formel $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ sind mehrere bekannt. Die wichtigsten sind Mannit und Dulcit.

Mannit, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, bildet den Hauptbestandtheil der *Manna*, des eingetrockneten Saftes von *Fraxinus Ornus*. Er entsteht ferner bei der sog. schleimigen Gährung verschiedener Zuckerarten und wird in der Regel bei der Milchsäuregährung in geringen Mengen gebildet (s. Milchsäure). Practisch wird er gewonnen, indem man die natürliche *Manna*, welche etwa 30 % Mannit enthält, mit Alkohol auskocht und das Filtrat zur Krystallisation bringt. Der Mannit krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln oder in rhombischen Prismen. In Wasser und in heissem Alkohol ist er leicht löslich, viel weniger in kaltem Alkohol, in Aether ist er unlöslich; die wässerige Lösung schmeckt rein süß. Durch Oxydation liefert er zuerst Mannitsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$, dann Zuckersäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$. Durch Reduction geht er in normales Hexan über. Es folgt daraus, dass der Mannit ein Derivat des normalen Hexans ist.

Dulcit, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, ist mit dem Mannit isomer und kommt namentlich in der von Madagascar stammenden Dulcit-Manna vor, aus welcher er durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird. Er bildet sich bei der Reduction einiger Zuckerarten, z. B. der Laktose. Durch Oxydation wird er in die der Zuckersäure isomere Schleimsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ verwandelt.

Sorbit, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, ist ein in den Vogelbeeren (Früchten von *Sorbus aucuparia*) vorkommender sechswerthiger Alkohol.

Im engsten Zusammenhange mit den erwähnten sechsatomigen Alkoholen steht eine Klasse von Körpern, welche wir mit dem Namen der Glucosen zusammenzufassen pflegen. Mit diesen stehen in engstem Zusammenhange die Gruppen des Rohrzuckers und der Cellulose. Alle drei genannten Gruppen umfasst man mit dem gemeinsamen Namen der „Kohlehydrate“.

Kohlehydrate.

Unter diesem Namen versteht man eine Reihe von Verbindungen, meist mit 6 oder 12 Atomen Kohlenstoff, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss der Zusammensetzung des Wassers enthalten, welche also mit anderen Worten doppelt so viel Wasserstoffatome wie Sauerstoffatome enthalten. Zu ihnen gehören wichtige Naturproducte, namentlich des pflanzlichen Stoffwechsels: die Zuckerarten, die Stärke und die Cellulose.

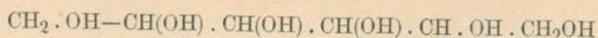
Man theilt sie ein in:

1. Monosaccharide, d. h. einfache Zuckerarten der Formel $C_6H_{12}O_6$.
2. Spaltbare Zuckerarten oder zuckerartige Polysaccharide der allgemeinen Formel $(C_6H_{12}O_6)_n - xH_2O$.
3. Nicht zuckerartige Polysaccharide der Formel $(C_6H_{12}O_6)_n - xH_2O$.

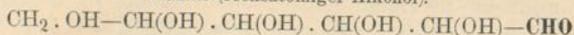
Die nähere Zusammensetzung der sub 1 und 2 angeführten Kohlehydrate ist in den letzten Jahren für die Mehrzahl derselben sichergestellt worden. Die einzelnen Glieder der Kohlehydratgruppe stehen zu einander in mannigfachen Beziehungen, zum Theil können sie in einander übergeführt werden. Allen gemeinsam ist, dass sie beim Erhitzen in Kohlenstoff und in Wasser zerfallen. — Characteristisch ist ferner für die Kohlehydrate, dass die löslichen derselben sich gegen das polarisirte Licht verschieden verhalten; einige lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, einige nach links ab, einige sind auch optisch inactiv. — Mit Phenylhydrazin geben namentlich die Glieder der sub 1 und 2 angeführten characteristische Verbindungen.

$C_6H_{12}O_6$ Glucosen.	$C_{12}H_{22}O_{11}$ Rohrzuckergruppe.	$C_6H_{10}O_5$ Cellulosegruppe.
Dextrose r^0	Rohrzucker r^0	Cellulose
Laevulose l^0	Milchzucker r^0	Stärke
Galactose r^0	Maltose r^0	Dextrin r^0
Sorbin l^0	Trehalose r^0	Inulin
	Melitose	Glycogen
		Gummi, Bassorin.

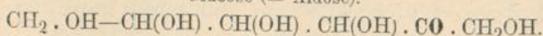
I. Monosaccharide, Glucosen, Gruppe des Traubenzuckers. Die Glieder dieser Gruppe haben die Formel $C_6H_{12}O_6$ und sind aufzufassen als die Aldehyde oder Ketone sechsatomiger Alkohole. Diejenigen mit Aldehydgruppen nennt man „Aldosen“, diejenigen mit Ketongruppen „Ketosen“.



Mannit (sechsatomiger Alkohol).



Glucose (= Aldose).



Fruchtzucker (= Ketose).

Mit Phenylhydrazin vereinigen sich die Glucosen zu „Osazonen“ genannten Verbindungen. Jede Zuckerart bildet ein besonderes Osazon, welches sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt meist ganz bestimmt characterisirt. Durch geeignete Behandlung können aus den Osazonen die Zuckerarten wieder gewonnen werden.

Versuch. Man versetzt eine warme, etwa 10%ige Lösung von Glucose (Traubenzucker) mit einer Auflösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure. Das Gemisch färbt sich sofort gelb; beim Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt nach etwa 15 Minuten die Abscheidung feiner gelber Nadeln des Glucosazon's $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$. Schmelzpt. 205° . (Phenylhydrazinprobe auf Harnzucker.)

Glucose, Traubenzucker, Dextrose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, kommt in vielen süßen Früchten, z. B. in den Weintrauben und Feigen, vor und bildet einen Hauptbestandtheil des Honigs. Im thierischen Organismus ist er bei pathologischen Zuständen (*Diabetes mellitus*, Zuckerharnruhr) namentlich im Urin enthalten. Künstlich wird er gebildet durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker (Invertzucker), fabrikmässig wird er durch Erhitzen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen (Stärkezucker).

50 Th. Stärke werden in eine kochende Mischung von 100 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure eingetragen. Zunächst geht die Stärke in Dextrin über, welches durch weiteres Kochen in Dextrose übergeführt wird. Die Umwandlung ist beendet, wenn durch Alkohol aus der Lösung kein Dextrin mehr gefällt wird. Man neutralisirt nun die Schwefelsäure mit Calciumcarbonat, entfärbt die vom unlöslichen Gips getrennte Zuckerlösung mit Thierkohle und dampft sie im Vacuum ein. In den Handel gelangt der Stärkezucker entweder als dicker Sirup (Stärkesirup) oder in Form weisser Krystallkrusten (krystall. Stärkezucker oder Traubenzucker).

Kleine Mengen lassen sich zweckmässig aus Honig gewinnen. Letzterer, im Wesentlichen ein Gemenge von Dextrose und Laevulose, bildet in frischem Zustande einen dicken Sirup. Nach längerem Stehen scheidet er sich in einen flüssigen, nicht krystallisirenden Theil, die Laevulose, und in einen festen, körnigen, die Dextrose, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden kann.

Aus Wasser krystallisirt der Traubenzucker mit 1 Mol. H_2O in undeutlichen, warzen- oder blumenkohlartigen Gebilden. Er ist etwa $2\frac{1}{2}$ mal weniger süß als der Rohrzucker. Seine aldehydartige Natur zeigt sich darin, dass er Fehling'sche Lösung, sowie Wisnuth in alkalischer Flüssigkeit reducirt. Auf dieses Verhalten

gründet sich der Nachweis des Traubenzuckers z. B. im Harn. Durch Oxydation geht er in Zuckersäure, schliesslich in Oxalsäure über. Durch Reduction wird er in Mannit übergeführt. — Der Traubenzucker ist direct vergährbar und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0).

Fruchtzucker, Laevulose, Fructose, $C_6H_{12}O_6$, kommt mit Traubenzucker zusammen in vielen süssen Früchten vor und bildet den nicht fest werdenden Antheil des Honigs. Der durch Kochen von Rohrzuckerlösung mit verdünnter Säure erhaltene Invertzucker ist ein Gemenge gleicher Theile Dextrose und Laevulose. Um reine Laevulose darzustellen, versetzt man eine auf 0^0 abgekühlte Lösung von Invertzucker mit Kalkhydrat. Unter diesen Umständen fällt die Kalkverbindung der Laevulose unlöslich aus, während diejenige der Glucose (Dextrose) gelöst bleibt. Man vertheilt die mit Eiswasser gewaschene Laevulosekalkverbindung in Wasser, zersetzt sie durch Einleiten von Kohlensäure und bringt die Lösung im Vacuum zur Trockne. Bei der Oxydation geht die Laevulose in Zuckersäure, schliesslich in Oxalsäure über. Sie wirkt ebenso wie Dextrose auf Fehling'sche Lösung und auf Wismuth in alkalischer Flüssigkeit reducirend und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab (l^0). Ihr Drehungsvermögen ist stärker als das der Dextrose, so dass Gemische aus gleichen Theilen Dextrose und Laevulose linksdrehend wirken (daher der Name „Invertzucker“).

Laevulose wird neuerdings den Diabetikern zum Versüssen der Speisen und Getränke gereicht, weil diese Zuckerart von den Diabetikern besser ausgenutzt wird als Rohrzucker oder Glucose.

Galactose, $C_6H_{12}O_6$ (nicht mit Milchzucker zu verwechseln!), wird durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Fermente auf Milchzucker erhalten; nebenbei entsteht noch Dextrose.

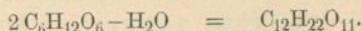


Galactose ist in Wasser viel schwerer löslich als Dextrose. Sie reducirt leicht Fehling'sche Lösung und geht bei der Oxydation in Schleimsäure über. Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0).

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$, kommt in den Früchten von *Sorbus aucuparia* vor. Er reducirt Fehling'sche Lösung und dreht links (l^0).

II. Rohrzuckergruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$. (Zuckerartige Polysaccharide.)

Die Glieder dieser Gruppe lassen sich als die extramolecularen Anhydride der vorigen auffassen.



Sie gehen unter Wasseraufnahme (beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei der Einwirkung gewisser Fermente) meist in Glieder der Glucosereihe über (Inversion oder Hydrolyse). — Direct gäh- rungsfähig sind sie nicht, sie können jedoch vergohren werden, nachdem sie durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren in Glucosen verwandelt worden sind.

Rohrzucker, *Saccharum*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, Saccharose, kommt in geringen Mengen in allen süssen Früchten vor, namentlich aber ist er im Saft des Zuckerrohres (von *Saccharum officinarum*) und der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*) enthalten. Für Europa kommt nur die Zuckergewinnung aus Rüben in Betracht.

Die etwa 12% Zucker enthaltenden Rüben werden zunächst zerkleinert und zwar entweder durch Reibmaschinen in einen dünnen Brei verwandelt oder in Walzenpressen zerquetscht und der Saft aus diesem Brei entweder durch Pressen (Pressverfahren) oder durch Auslaugen mit Wasser und nachheriges Centrifugiren (Macerationsverfahren) abgeschieden. Neuerdings kommt das sog. Diffusionsverfahren immer mehr in Aufnahme. Nach diesem werden die Rüben in feine „Schnitzel“ verwandelt, welche man einer methodischen Auslaugung in Diffusionsapparaten unterwirft. Es hat dies u. a. den Vortheil, dass die ausgelaugten Rübenschnitzel als Viehfutter guten Absatz finden. — Der auf die eine oder andere Weise gewonnene Saft enthält neben Zucker noch in Wasser gelöste Eiweissstoffe, Farbstoffe, organische Säuren und mineralische Salze. Um diese Stoffe, welche auf die Zuckerlösung zersetzend einzuwirken im Stande sind, zu entfernen, setzt man dem Rübensaft unter Erwärmen auf etwa 80° Kalkmilch zu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Hierdurch werden die Eiweissverbindungen zum Gerinnen gebracht, die freien organischen Säuren gebunden, die Farbstoffe und Eisen- und Magnesiumverbindungen zum Theil niedergeschlagen; ein Theil des Kalkes verbindet sich ausserdem mit dem Zucker zu dem in Wasser löslichen, nicht süss schmeckenden Zuckerkalk = Calciumsaccharat. Man lässt nun absetzen, zieht den klaren „geläuterten“ Saft ab und leitet Kohlensäure hinein. Dadurch wird das Calciumsaccharat zersetzt, es fällt Calciumcarbonat aus, während der Zucker in Lösung bleibt. Diese dünne Zuckerlösung wird nach dem Absetzen durch Filter von Thierkohle geleitet, in welchen ihr die färbenden Bestandtheile, sowie unorganische Salze und Kalk entzogen werden. Der so erhaltene „Dünnsaft“ wird nun in grossen Vacuumapparaten rasch bis zu einer gewissen Concentration eingedampft und nun als „Dicksaft“ nochmals der Filtration durch Thierkohle unterworfen, um die färbenden Substanzen möglichst zu entfernen. Der so behandelte Dicksaft wird nun nochmals in Vacuumpfannen concentrirt, bis er zu krystallisiren beginnt. Er scheidet sich nun in einen krystallisirenden Theil, die *Moscowade*, und in einen nicht krystallisirenden, braunen Sirup, die *Melasse*. — Die *Moscowade* wird in den Zuckerraffinerien durch nochmaliges Auflösen und Entfärben gereinigt und kommt dann entweder als Hutzucker, Würfelzucker oder Farin in den Handel.

Zur Gewinnung von Hutzucker bringt man die concentrirte, halb erkaltete Zuckerlösung in die bekannten conischen Zuckerformen, welche mit der Spitze, an welcher sie ein kleines Loch haben, nach unten aufgestellt sind. Durch Umrühren verhindert man die Bildung grösserer Krystalle. Der Hutzucker wird hierauf, um ihm die letzten Antheile von *Melasse* zu entziehen und ihm ein feineres Korn, d. h. grössere Dichte zu geben, „gedeckt“, d. h. man giesst so oft concentrirte reine Zuckerlösung auf, bis sie unten ungefärbt wieder

abfließt. Schliesslich giebt man dem Zuckerhut durch einen blauen Farbstoff (Ultramarin) einen bläulichen Ton, dreht ihm eine Spitze an und lässt ihn bei 25°, zuletzt bei 50° trocknen. Der durch Umkrystallisiren gereinigte Zucker heisst „Raffinade“, der in einer Operation gewonnene „Melis“. Unter „Candis“ versteht man Zucker in besonders grossen Krystallen.

Die Melasse enthält noch bedeutende Mengen krystallisirbaren Zuckers, welcher jedoch durch die in ihr enthaltenen unorganischen Salze (Kaliumverbindungen) am Krystallisiren verhindert wird. Früher stellte man aus ihr durch Gährung Alkohol, den sog. „Melassespiritus“ dar, der jedoch seines üblen Geruches wegen sich nur zu technischen Zwecken eignete.

Gegenwärtig sind mehrere Verfahren practisch eingeführt zur Gewinnung dieses Melassezuckers. Das bekannteste ist das Elutionsverfahren. Nach diesem wird die Melasse in erwärmtem Zustande mit pulverförmigem gebranntem Kalk versetzt. Es entsteht eine trockne pulvrige Masse, welche allen Zucker in Form von in Alkohol unlöslichem basischem Kalksaccharat enthält. Durch Ausziehen desselben mit heissem Alkohol werden die störenden Verunreinigungen entfernt. Durch Auflösen des Kalksaccharates in heissem Wasser und Behandeln mit Kohlensäure erhält man dann krystallisirbaren Zucker. — Ausser diesem Verfahren sind in den Raffinerien noch mehrere andere im Gebrauche.

Aus der Melasse des Zuckerrohres, unter den Namen *Sirupus hollandicus* oder *Sirupus communis* früher officinell, wird durch alkoholische Gährung der „Rum“ bereitet.

Der Rohrzucker krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen; beim Zerschlagen im Dunklen leuchtet er. Er löst sich in etwa $\frac{1}{3}$ Th. Wasser, auch in Alkohol auf, in Aether ist er unlöslich. Die wässerige Lösung ist neutral, von rein süßem Geschmack, reducirt Fehling'sche Lösung nicht und lenkt die Ebene des polarischen Lichtes nach rechts ab (r^0). Der Rohrzucker schmilzt bei etwa 160° und erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen, amorphen Masse (Gerstenzucker), die mit der Zeit wieder krystallinisch und daher undurchsichtig wird. Beim Erhitzen auf 180 bis 200° geht er in eine dunkelbraune, eigenthümlich riechende, nicht krystallisirbare Masse, in „Caramel“ über; wässerige Caramellösungen werden unter dem Namen Zuckercouleur zum Färben von Bier, Liqueuren etc. verwendet.

Mit Basen, namentlich mit den Oxyden der alkalischen Erdmetalle, geht der Rohrzucker Saccharate genannte Verbindungen ein, z. B. Kalksaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$. Dieselben sind zum Theil in Wasser löslich und werden aus ihren Lösungen durch Alkohol gefällt. Auch mit einigen Salzen (z. B. mit Kochsalz, vereinigt er sich zu schön krystallisirenden Verbindungen, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl$.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig, er besitzt auch, wie schon erwähnt wurde, keine reducirenden Eigenschaften. Durch Einwirkung von Fermenten (Diastase) oder beim Kochen mit verdünnten Säuren geht er in ein Gemisch von gleichen Theilen Dextrose und Laevulose über. In dieser Weise durch Säuren veränderter Zucker heisst Invertzucker, weil er wegen des grösseren specifischen Drehungsvermögens der Laevulose links dreht. Der Invertzucker

hat ebenso wie Dextrose und Laevulose reducirende Eigenschaften und ist auch direct gährungsfähig.

Bei der Oxydation liefert der Rohrzucker als Endproduct Oxalsäure.

Prüfung. Der Rohrzucker löse sich in einem halben Theil Wasser ohne irgend welchen Rückstand zu hinterlassen zu einem farblosen und geruchlosen Sirup auf, der sich mit Weingeist in jedem Verhältniss klar mischen lässt (Farbstoff, namentlich Ultramarin). Sowohl wässrige wie spirituöse Zuckerlösungen sollen ohne Einfluss auf den Lackmusfarbstoff sein. Die wässrige 5%ige Lösung werde durch Silbernitrat, wie durch Baryumnitrat höchstens opalisirend getrübt. Der Zucker sei also fast frei von Chloriden und Sulfaten.

Ausgeschlossen vom pharmaceutischen Gebrauche ist gefärbter Zucker, da das meist zum Färben benutzte Ultramarin mit Säuren, schon mit sauren Fruchtsäften, Schwefelwasserstoff entwickelt.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, *Saccharum Lactis*, Lactose, kommt in einigen thierischen Flüssigkeiten, hauptsächlich in der Milch der Säugethiere vor.

Die Milch der Säugethiere besteht der Hauptsache nach aus etwa 85 bis 88% Wasser, 3—4% Casein, 4—6% Fett und 3—6% Milchzucker. — Casein und Milchzucker sind in der Milch in gelöstem Zustande enthalten, das Fett dagegen ist in Form kleiner Fettkügelchen emulsionsartig vertheilt. — Wird der Milch das Fett durch Abrahmen entzogen und darauf das Casein durch Lab abgeschieden, so erhält man eine grünlichgelbe Flüssigkeit, die „Molken“, welche neben Spuren von Fett und Casein den Milchzucker in Lösung enthalten. Beim Verdampfen der Molken krystallisirt derselbe in Krusten heraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Thierkohle wird er in reinem Zustande erhalten und entweder in dicken Krusten oder in walzenförmigen Krystallmassen in den Handel gebracht.

Der Milchzucker bildet harte, weisliche Krystalle, die in 7 Th. Wasser von 15° oder in gleichen Theilen siedendem Wasser löslich sind. In Alkohol ist er unlöslich. Die wässrige Lösung schmeckt nur wenig süß; sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r°) und reducirt *Fehling'sche* Lösung sowie Wismuthsalze in alkalischer Flüssigkeit. — Der Milchzucker ist nicht direct gährungsfähig. Durch Einwirkung von Fermenten (Diastase) oder verdünnten Säuren wird er in Galactose und in Dextrose gespalten, welche beide direct gährungsfähig sind. Durch Oxydation geht er zunächst in Schleimsäure, schliesslich in Oxalsäure über.

Seines hohen Preises wegen ist der Milchzucker mannigfachen Verfälschungen, namentlich mit Traubenzucker und Rohrzucker, ausgesetzt.

Prüfung. Wird 1 g Milchzucker mit 10 ccm verdünntem Weingeist $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, so darf das Filtrat beim Vermischen mit 1 Raumtheil absolutem Alkohol sich nicht trüben (Dextrin) und beim Verdampfen nicht mehr als 0,03 g Rückstand hinter-

lassen. (Rohrzucker, Traubenzucker sind in verdünntem Weingeist reichlich löslich.)

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, Malzzucker, entsteht neben Dextrin durch Einwirkung von Malz oder Diastase auf Stärke und ist daher im Malzextract enthalten. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in feinen weissen Nadeln. Rechts drehend (r^0) reducirend, süß schmeckend.

Trehalose oder *Mycose*, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, kommt im Mutterkorn (*Secale cornutum*) und in der Trehala-Manna vor. Schmeckt süß und dreht rechts (r^0).

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$, ist in der australischen Manna enthalten. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süß und dreht rechts (r^0).

Cellulosegruppe ($C_6H_{10}O_5$)_n; nicht zuckerartige Polysaccharide.

Die Glieder dieser Gruppe können ihrer empyrischen Formel nach als die intramolekularen Anhydride der Glucosen aufgefasst werden. $C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_6H_{10}O_5$. Es ist übrigens wahrscheinlich, dass die wahren Formeln dieser Körper Multipla der Formel $C_6H_{10}O_5$, also $(C_6H_{10}O_5)_n$ sind, so dass die Glieder der Cellulosegruppe jedenfalls eine complicirtere Zusammensetzung haben als diejenigen der Rohrzuckergruppe.

Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, bildet den Hauptbestandtheil aller pflanzlichen Zellmembranen, ist also der Hauptbestandtheil des Holzes, der Baumwolle, des Flachs, Hanfes, Papiers. Reine Cellulose stellt man am besten dar, indem man Baumwolle nacheinander mit Natronlauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether auszieht. Durch diese Lösungsmittel werden die in dem Rohproduct enthaltenen Fremdstoffe (organische Basen, Salze etc.) entfernt. — Die in grossen Mengen technisch durch die gleiche Behandlung von Spähnen weicher Hölzer erzeugte Cellulose (Holzstoff) ist ein Gemenge von Cellulose und Lignose. — Reine Cellulose ist rein weiss und besitzt eine ganze Reihe schätzenswerther Eigenschaften. Sie ist z. B. sehr aufsaugungsfähig, worauf ihre Verwendung zu Filtrirpapier, zu Wundverbänden etc. zurückzuführen ist. Sie ist ferner in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, ausserdem der Fäulniss nicht ausgesetzt. Alle diese Eigenschaften machen sie zu einem geradezu unentbehrlichen Material für die wichtigsten Lebensbedürfnisse (Kleidung). Chemisch characterisirt sich die Cellulose durch ihre Löslichkeit in ammoniakalischer Kupferlösung (*Schweizer'sches* Reagens), sie unterscheidet sich dadurch von der ihr sonst ähnlichen Lignose. Durch Jod wird sie

nicht blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie grosse Mengen Oxalsäure. Beim trockenen Erhitzen der Cellulose resultiren die unter der trockenen Destillation des Holzes aufgeführten Producte. Kurze Zeit hindurch mit conc. Schwefelsäure behandelt, geht sie in Amyloid über, einen in Wasser löslichen Körper, der mit Jod violette Färbung giebt. Papier, welches durch kurze Einwirkung von conc. Schwefelsäure oberflächlich in Amyloid verwandelt ist, heisst Pergamentpapier. Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure geht sie in Dextrin über. Behandelt man Cellulose mit starker Salpetersäure, oder mit Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure, oder Schwefelsäure und Salpeter, so erhält man Salpetersäureäther der Cellulose, denen fälschlich die Namen von Nitrocellulosen beigelegt werden. Je nach der Wahl der Agentien erhält man Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften, die alle das gemein haben, dass sie mit furchtbarer Kraft explodiren. Trinitrocellulose $C_6H_7(NO_3)_3O_2$ ist in Aether löslich und dient unter dem Namen „Colloxylin“ zur Darstellung von Collodium. Pentanitrocellulose $C_6H_5(NO_3)_5$ ist in Aether unlöslich und findet unter den Namen „Schiessbaumwolle“ oder „Pyroxylin“ in der Sprengtechnik Verwendung.

Collodium. 400 Th. roher Salpetersäure werden mit 1000 Th. roher Schwefelsäure in einem irdenen oder Porzellangefäss vorsichtig gemischt. Nachdem die Mischung auf 20° erkaltet ist, drückt man in dieselbe 55 Th. gereinigter Baumwolle hinein und lässt das Ganze 24 Stunden lang bei $15-20^\circ$ stehen. Darauf bringt man die Mischung auf einen Trichter und überlässt sie 24 Stunden lang sich selbst, damit der Säureüberschuss abtropfen kann. Nach dieser Zeit wird die auf dem Trichter zurückgebliebene Collodiumwolle in viel Wasser gebracht und so lange mit Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagirt, hierauf gepresst und bei 25° getrocknet.

Die Darstellung ist womöglich in der warmen Jahreszeit vorzunehmen, um das Trocknen in der Sonnenwärme ausführen zu können, da dasselbe, in Trockenschränken vorgenommen, eine sehr gefährliche Operation ist. — Das erhaltene Product ist Colloxylin oder Trinitrocellulose $C_6H_7(NO_3)_3O_2$. Zur Darstellung von Collodium löst man 2 Th. Colloxylin in einer Mischung von 42 Th. Aether und 6 Th. Alkohol durch Schütteln auf. Geringe Menge höher nitrirter Verbindungen bleiben ungelöst als Bodensatz zurück.

Das Collodium hinterlässt beim Verdampfen ein sog. Collodiumhäutchen, welches der Haut stark anhaftet. Es dient daher in der Medicin, um die Luft von Wunden oder Körperteilen abzuschliessen; ausserdem wird es in grossen Mengen in der Photographie, ferner zur Anfertigung der sog. Collodiumballons benutzt. Wie alle Aether enthaltenden Präparate ist auch das Collodium sehr feuergefährlich und erfordert daher bei seiner Handhabung grösste Vorsicht.

Pyroxylin wird durch Einwirkung höchst conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle erhalten und eignet sich seiner Unlöslichkeit in Aether wegen nicht zur Collodiumbereitung. — Es wird, wie schon bemerkt, als Sprengmittel gebraucht, z. B. zur Füllung von Torpedos. Es ist übrigens eine sehr gefährliche Verbindung, da sie nicht bloß durch Druck und Schlag, sondern bisweilen sogar ohne jede äussere Veranlassung explodirt.

Stärke, $C_6H_{10}O_5$, *Amylum*, kommt, einige ganz niedrige Cryptogamen ausgenommen, in allen Pflanzen vor. Sie wird als das erste Assimilationsproduct angesehen, welches die Pflanzen unter dem Einfluss von Licht und Luft in ihren chlorophyllhaltigen grünen Organen (Laubblättern) aus Kohlensäure und Wasser herstellen. Obgleich nun zweifellos die Stärke wesentlich in den grünen Lauborganen bereitet wird, so sind diese Theile der Pflanzen doch nicht die an Stärke reichsten, vielmehr findet die Aufspeicherung der Stärke namentlich statt in den Früchten und Samen (Getreidekörner, Kastanien), ferner im Mark (bei den Palmen) in vielen Wurzeln und Wurzelstöcken (z. B. den Kartoffelknollen und Wurzelstöcken von *Maranta*).

Die Stärke ist in den Zellen durchweg in geformtem Zustande, d. h. in Form charakteristisch ausgebildeter Stärkekörner vorhanden, welche in das Protoplasma eingebettet sind. Um die Stärke möglichst vollständig zu gewinnen, müssen die Zellmembranen zerrissen werden, damit das Wasser die erstere möglichst vollständig wegschwemmen kann. Form und Grösse der einzelnen Stärkekörner sind bei verschiedenen Pflanzen sehr verschieden; in vielen Fällen sind Form und Grösse der Stärkekörner für gewisse Pflanzen sehr charakteristisch (z. B. die knöchelartigen Stärkekörner der Euphorbiaceen). Im Allgemeinen sind die Stärkekörner rundlich oder mehr oder weniger oval. Unter dem Mikroskope zeigen sie meist mehr oder weniger deutliche Schichtung. Die einzelnen Schichten sind um einen excentrisch (d. h. um einen ausserhalb des Centrums) liegenden Punkt gruppiert. Die dunklen Streifen bestehen aus Cellulose und bilden ein Skelett, in welches die eigentliche Stärkesubstanz, die Granulose, eingebettet ist. Zur Gewinnung der Stärke kann jedes an Stärke reiche Pflanzenorgan herangezogen werden. So entstammt z. B. die Kartoffelstärke den Knollen der Kartoffel, die Weizenstärke den Körnern des Weizens, die Reisstärke den Reiskörnern, die Sagostärke dem Marke der Sagopalme, die Marantastärke den Wurzeln von *Maranta arundinacea*. Die Gewinnungsweise ist in allen Fällen die gleiche:

Die Stärke enthaltenden Rohmaterialien wie Kartoffeln, Weizen, Reis etc. werden durch Reiben, Mahlen oder Schroten zerkleinert, hierauf mit viel Wasser angemengt und der Brei durch ein feines Haarsieb gerieben oder durch Heber

rasch abgezogen. In dem abgezogenen Wasser ist die Stärke suspendirt und setzt sich nach einiger Zeit der Ruhe zu Boden. Geringe Mengen von Protein-substanzen (Eiweiss und Kleber), die ihr so noch beigemischt sind, entfernt man durch Gährung. Diese tritt ein, wenn man das Gemisch einige Tage sich selbst überlässt. Nach wiederholtem Decantiren mit Wasser wird die Stärke auf Leinwandtüchern gesammelt, gepresst und dann in möglichst dünnen Schichten bei nicht über 60° getrocknet.

Im reinen Zustande bildet die Stärke ein weisses, mehr oder weniger glänzendes Pulver ohne Geruch und Geschmack. Beim Erwärmen mit Wasser quillt die Stärke stark auf und man erhält je nach der Quantität des Wassers einen dünneren oder consistenteren Schleim, welcher Stärkekleister genannt wird; derselbe enthält geringe Mengen von Stärke gelöst. — Wird Stärke der Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren ausgesetzt, so geht sie zunächst in Dextrin, dann in Maltose, schliesslich in Glucose über. Umwandlung in Dextrin erfolgt auch beim blossen Erhitzen der Stärke auf etwa 250°. Auf letzteren Umstand ist die Thatsache zurückzuführen, dass die Krusten unseres Brodes reichlich Dextrin enthalten, welches denselben ihren Glanz und ihre klebenden Eigenschaften verleiht. Chemisch charakterisirt sich die Stärke dadurch, dass sie selbst in sehr geringen Mengen mit Jodlösung tiefblaue Färbung annimmt. Man benützt daher Stärkekleister als Reagens auf Jod und umgekehrt Jod als Reagens auf Stärke. Die dabei sich bildende blaue Verbindung wird Jodstärke genannt. Die blaue Färbung ist nur in der Kälte beständig; beim Erhitzen verschwindet sie, stellt sich aber nach dem Erkalten wieder ein. Auch Reductionsmittel, z. B. schweflige Säure, unterschwefligsaures Natrium, Zinnchlorür verhindern das Eintreten der blauen Färbung. In Deutschland wird namentlich Weizenstärke und Kartoffelstärke producirt. Erstere steht im Preise höher und wird namentlich für Klebzwecke (Buchbinderkleister) und zum Steifen der Wäsche vorgezogen; sie ist auch von dem Arzneibuche aufgenommen. Letztere, die Kartoffelstärke, wird besonders zur Herstellung von Backwaaren (Pudrings, Torten etc.) geschätzt.

Amylum Triticum, Weizenstärke, ist ein feines weisses Pulver, welches bei 150facher Vergrösserung aus fast kreisrunden Körnern zu bestehen scheint, von denen die einen klein, andere, aber weniger zahlreich vertretene, bedeutend grösser sind. Andere Stärkemehlsorten werden mikroskopisch durch abweichende Form der einzelnen Körner erkannt. Kartoffelstärkekörner sind beispielsweise bedeutend grösser und mehr oval. Der Aschengehalt der Stärke darf 1% nicht übersteigen, widrigenfalls mineralische Verunreinigungen vorliegen würden. Mit 50 Th. Wasser gekocht gebe die Weizenstärke einen dünnen trüben Schleim, welcher weder Geruch noch Geschmack besitzt, auch Reagenz-papier nicht verändert. (Kartoffelstärkekleister besitzt eigenthümlichen Geruch.)

Inulin, $C_6H_{10}O_5$, Alantstärkemehl, kommt in einigen Pflanzen, namentlich in den Wurzeln von *Inula Helenii* vor. Es ist in heissem Wasser

ohne Kleisterbildung löslich und wird durch Alkohol krystallinisch gefällt. Durch Jod wird es nicht gefärbt.

Glycogen, $C_6H_{10}O_5$, Leberstärke, ist in den Lebern der Säugethiere enthalten. Es wird durch Jod braun gefärbt. Zersetzt sich sehr leicht unter Bildung von Dextrose.

Dextrin, $C_6H_{10}O_5$, Stärkegummi, soll in vielen Pflanzen, auch im Fleische der Herbivoren, z. B. im Pferdefleische, vorkommen. Es ist ein Umwandlungsproduct der Stärke und bildet sich aus dieser beim Erhitzen auf $200-250^{\circ}$, ferner aus der Einwirkung von Diastase oder verdünnten Säuren auf Stärke (s. vorher). Im Handel kommen mehr oder weniger reine, technisch dargestellte Dextrinsorten vor, welche je nach der verschiedenen Bereitungsweise verschiedene Namen führen. — *Leiocom* oder *Leiogomme* ist durch einfaches Erhitzen von Kartoffelstärke erhaltenes Dextrin, *Gommeline* wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Stärke erhalten; beide Sorten enthalten noch unveränderte Stärke, geben also mit Jodlösung blaue Jodstärke.

Das Dextrin bildet hellgelbe, gummiartige Massen, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol aber unlöslich sind. Die conc. wässrige Lösung ist physikalisch dem Gummischleim ähnlich; sie hat rechts drehende (r^0) Eigenschaften (daher der Name Dextrin, von *dexter* rechts). Durch Alkohol wird das Dextrin aus seiner wässrigen Lösung gefällt. Jodlösung giebt mit reinem Dextrin nicht blaue Färbung, alkalische Kupferlösung (*Fehling'sche* Lösung) wird von reinem Dextrin nicht reducirt. Das Dextrin wird gegenwärtig in grossen Quantitäten als Ersatz der Gummiarten verwendet, z. B. in der Seiden- und Kattundruckerei, in der Appretur, ferner zum Kleben, zum Verdicken von Farben, in der Papierfabrikation, in Buntpapier- und Tapetendruckereien und zu vielen anderen Gebrauchszwecken.

Medicinische Verwendung findet es namentlich zu chirurgischen Verbänden.

Gummiarten, $C_6H_{10}O_5$. Unter diesem Namen werden eine Reihe pflanzlicher Producte zusammengefasst, welche amorph und durchscheinend sind und mit Wasser zu einem klebrigen Schleim aufquellen, aus dem sie durch Alkohol wieder gefällt werden. Das wichtigste Gummi, das *Gummi arabicum*, ist das Calciumsalz der Arabinsäure $C_6H_{10}O_5$ und stammt von *Acacia mimosa* oder *A. Senegal* ab. Es löst sich im doppelten Gewicht Wasser vollkommen zu einem hellgelben Schleim auf, welcher von neutralem Bleiacetat nicht, von basischem Bleiacetat aber schon in grosser Verdünnung stark getrübt wird. Auf Zusatz von Eisenchlorid erstarrt der Gummischleim zu einer schwer löslichen, braunen, gelatinösen Masse. — Die hauptsächlichste Verfälschung des arabischen Gummis ist Dextrin. Man

erkennt es am besten an den stark rechts drehenden Eigenschaften der wässerigen Lösung.

Das *Kirschgummi* enthält Metarabinsäure (Cerasin) $C_6H_{10}O_5$, die aus China stammende Pflanzengallerte *Agar-Agar* Pararabin, $C_6H_{10}O_5$.

Bassorin, $C_6H_{10}O_5$, Pflanzenschleim, bildet den Hauptbestandtheil vieler Pflanzenschleime, z. B. des Traganthes, des Schleimes der Salepknollen, des Leinsamens, des Flohsamens, der Quittenkerne und anderer. Es unterscheidet sich von den Gummiarten dadurch, dass es in Wasser zwar stark aufquillt, sich aber nicht darin löst. — Das Kirschgummi ist ein Gemenge von Metarabinsäure und Bassorin; es quillt daher in Wasser nur auf.

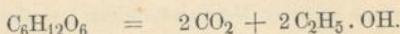
Fäulniss und Gährung.

Wenn ein organischer, eiweissartiger Körper an irgend einem Punkte eine Zersetzung erleidet, welche sich von diesem Punkte aus ohne äusseres Zuthun nach und nach über seine ganze Masse verbreitet, so sagen wir „er fault“. Nur eine Anzahl solcher organischen Verbindungen, welche neben Stickstoff zugleich Schwefel enthalten, also hauptsächlich die unter dem Namen der Eiweiss- oder Proteïnsubstanzen zusammengefassten, sind fäulnissfähig, die Summe der übrigen nicht. So ist das Faulen von Eiweissstoffen (Eiweiss, Fleisch etc.) eine bekannte Thatsache; Essigsäure, Alkohol, Zucker, Cellulose faulen dagegen nicht, sie enthalten eben weder Stickstoff noch Schwefel. Als Ursache der Fäulniss wird gegenwärtig angenommen, dass die stets in der Luft vorhandenen Keime mikroskopischer Organismen (Fäulnissbakterien) auf die fäulnissfähige Substanz gelangen und deren Zerfall durch ihre in manchen Fällen rapid schnelle Entwicklung veranlassen. Der bei jeder Fäulniss sich entwickelnde üble Geruch ist auf die Bildung flüchtiger schwefel- und phosphorhaltiger organischer Verbindungen zurückzuführen. — Indessen ist das Zustandekommen von Fäulniss an gewisse Voraussetzungen geknüpft. Vor allen Dingen ist die Gegenwart von Wasser unbedingt nothwendig. Wasserfreie Eiweisskörper faulen nicht, weshalb man Eiweiss, Fleisch, Caseïn in trockenem Zustand bringt (Conserven), um sie vor Fäulniss zu schützen. Ferner findet Fäulniss nur innerhalb gewisser Temperaturen, am günstigsten zwischen $20-35^{\circ}$ statt; unterhalb 0° und oberhalb 100° tritt Fäulniss nicht ein. Darauf gründet sich beispielsweise die Conservirung von Fleisch und anderen Eiweissstoffen durch Kälte bezw. durch Erhitzen. Auch der Luftzutritt spielt eine gewisse Rolle. Hat nämlich der Sauerstoff zu einem faulenden Körper ungehinderten Zutritt, so verläuft der Fäulnissprocess ungemein schnell, die betreffenden Verbindungen gehen allmählig in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak über; man nennt ihn dann Verwesung. Bei mangelndem Luftzutritt erfolgt die Fäulniss auf Kosten des Sauerstoffs der betreffenden organischen Substanzen, es bilden sich dabei Körper von höherem Kohlenstoffgehalt, man nennt diesen Process „Vermoderung“. Als solche wird z. B. die Umwandlung des Holzes früherer Vegetationen in die fossilen Kohlen aufgefasst. — Die nicht fäulnissfähigen Körper können ihrerseits klassificirt werden in gährungsfähige und nicht gährungsfähige. Erstere sind solche, welche bei der Einwirkung eines Gährungserregers (Ferment) in bestimmte, meist einfachere Körper gespalten werden. Zu ihnen gehören namentlich die Kohlehydrate, wie Zucker, Stärke, und manche Alkohole. In der Regel ist das Gährungsproduct einfacher zusammengesetzt als das vergohrene Material, z. B. Alkohol C_2H_5OH einfacher als Zucker $C_6H_{12}O_6$, bisweilen jedoch führt die Gährung auch zu complicirteren

Verbindungen, wie dies das Entstehen der Buttersäure $C_4H_6O_2$ aus Milchsäure $C_3H_6O_3$ zeigt. Wir verstehen also unter Gährung einen Vorgang, bei welchem ein nicht fäulnissfähiger Körper durch Einwirkung eines Gährungserregers in bestimmte andere Verbindungen gespalten wird. Die die Gährung erregende Substanz wird Ferment genannt und ist entweder ein ungeformter Eiweisskörper (Enzym) oder ein organisirtes Wesen (Pilz). Eine und dieselbe gährungsfähige Substanz kann unter verschiedenen Bedingungen, namentlich unter dem Einflusse verschiedener Fermente, sehr verschiedene Producte liefern. Zucker kann Alkohol, aber auch Milchsäure oder Buttersäure geben. Je nach dem bei der Gährung resultirenden Hauptproduct unterscheidet man alkoholische oder geistige Gährung, essigsäure, milchsäure, buttersäure, schleimige etc. Gährung. Am besten von allen ist die alkoholische Gährung untersucht.

Auf den günstigen Verlauf jeder Gährung sind folgende Punkte von Einfluss: Die zu vergärenden Flüssigkeiten dürfen nicht zu concentrirt sein. So vergährt z. B. eine dünne Zuckerpflösung sehr leicht, während eine concentrirte, wie *Sirupus simplex*, fast unbegrenzt haltbar ist. — Die Temperatur muss in gewissen Grenzen liegen. Im Allgemeinen verlaufen alle Gährungen am besten zwischen 15 und 35°. Unter 0° und über 100° hört jede Gährung auf. Es beruht hierauf das Aufkochen gärender Sirupe. Von günstigem Einflusse auf die Gährung ist ferner die Anwesenheit sog. Nährstoffe, d. h. phosphorsaurer und Ammoniaksalze. — Schädlich beeinflusst, bezw. aufgehoben wird die Gährung durch zu hohe Concentration der zu vergärenden Substanzen, ferner durch zu niedrige oder zu hohe Temperaturen; endlich durch Anwesenheit gewisser Chemikalien. Zu diesen gehören Arsenige Säure, Quecksilberchlorid, Chlorzink, Phenole, Salicylsäure, Benzoësäure, Zimmtsäure, Borsäure u. a. m.

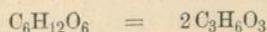
Alkoholische Gährung wird durch den Pilz *Saccharomyces cerevisiae* veranlasst. Direct gährungsfähig sind die Glucosen von der Formel $C_6H_{12}O_6$, von denen namentlich der Traubenzucker in Betracht kommt. Die Gährung verläuft nach der Gleichung



Zuckerarten der Rohrzuckergruppe, sowie die Glieder der Stärkegruppe sind nicht direct vergärrbar, sie müssen vielmehr vorher in Glucosen umgewandelt werden. Dies geschieht in der Praxis meist durch Diastase, ein in keimender Gerste enthaltenes Ferment. Die Gährung findet am besten zwischen 15 und 20° statt. Durch Anwesenheit anderer Pilzarten werden als Nebenproducte die Fuselöle gebildet.

Essigsäuregährung. Dünne alkoholische Flüssigkeiten werden durch den Pilz *Bacillus acetius* in Essigsäurelösungen umgewandelt. Die Gährung erfolgt am besten zwischen 20—25°. Sollen zucker- oder stärkehaltende Materialien auf Essigsäure verarbeitet werden, so muss der Essigsäuregährung die alkoholische Gährung vorausgehen. — Bei längerem Zutritt von Luft zu dünnen Essigsäurelösungen treten in diesen die sog. Essigälchen, *Anguilulae aceti*, als Trübung auf. Dieselben verbrauchen die Essigsäure und vermindern den Gehalt der Lösungen. — Zusatz von Alkohol oder Erwärmen auf 80° macht ihrem Dasein ein Ende.

Milchsäuregährung findet unter dem Einfluss eines stäbchenförmigen Fermentes *Bacillus acidi lactici*, namentlich bei Gegenwart von Eiweisssubstanzen (Casein) statt. Die Glucosen vergärrhen direct zu Milchsäure, die



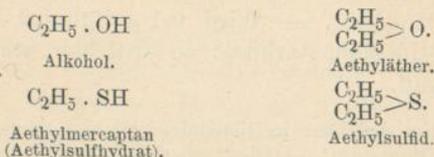
Glieder der Rohrzuckergruppe müssen vorher (durch Weinsäure) in Glucosen übergeführt werden. Die Gährung verläuft am besten zwischen 30 und 35°. Bedingung ist, dass die Flüssigkeit bis zu Ende schwach alkalisch gehalten wird (durch ZnO, NaHCO₃), da sonst Buttersäuregährung eintritt.

Buttersäuregährung entsteht leicht aus Milchsäuregährung, wenn die bei dieser gebildete Milchsäure nicht durch Alkalien (ZnO, NaHCO₃) gebunden wird. Sie wird durch ein vom Milchsureferment verschiedenes, gleichfalls stäbchenförmiges Ferment *Bacillus butyricus* bedingt und verläuft am besten zwischen 40 und 50°.

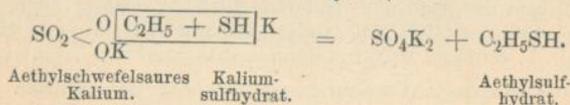
Schleimige Gährung. Traubenzucker wird durch diese Gährung in Mannit, Milchsäure und eine ungemein schleimige Substanz verwandelt. Sie wird bedingt durch die Thätigkeit des Pilzes *Bacterium gelatinogenum seu gummosum*. Digitalisinfusa, ferner dünne Zuckerlösungen, namentlich Limonaden (*Limonade purgative* u. a.) werden bisweilen ein Opfer dieser Gährung und bilden dann eine kaum aus den Gefäßen fließende Gallerte, welche sich in meterlange Fäden ziehen lässt.

Schwefelverbindungen.

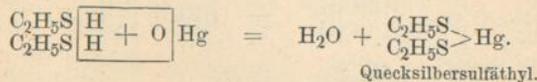
Geradeso, wie in der unorganischen Chemie den Oxyden und Hydroxyden der Metalle Sulfide und Sulphydrate entsprechen, so entsprechen in der organischen Chemie den Alkoholen die Mercaptane und den Aethern die Thioaether



Mercaptane, Alkylsulphydrate erhält man practisch durch Destillation aetherschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfhydrat, z. B.



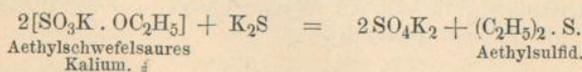
Die Mercaptane sind farblose, knoblauchartig, meist widerlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Ihren Namen (von *mercurium captans*) haben sie daher erhalten, dass sie sich mit Quecksilberoxyd zu krystallisirenden Verbindungen vereinigen.



Methylmercaptan, CH₃.SH, farblose bei 20° siedende Flüssigkeit.

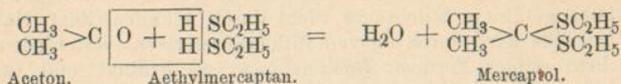
Aethylmercaptan, C₂H₅.SH, farblose bei 36° siedende Flüssigkeit.

Thioaether, Alkylsulfide, entstehen durch Destillation aetherschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfid

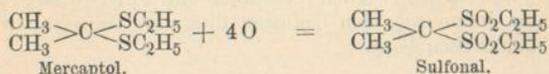


Es sind farblose, knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, in Wasser unlöslich, welche sich mit Quecksilberoxyd nicht verbinden.

Sulfonalum, Sulfonal, Dimethylsulfondimethylmethan. Mischt man Aceton mit Aethylmercaptan und sättigt diese Lösung mit Salzsäuregas, so entsteht unter Abspaltung von Wasser eine Mercaptol genannte Verbindung.



Oxydirt man das Mercaptol mit Kaliumpermanganat, so schieben sich zwischen die Schwefelatome und die Aethylgruppen je 2 Sauerstoffatome ein. Man erhält die „Diäthylsulfondimethylmethan“ oder Sulfonal genannte Verbindung,



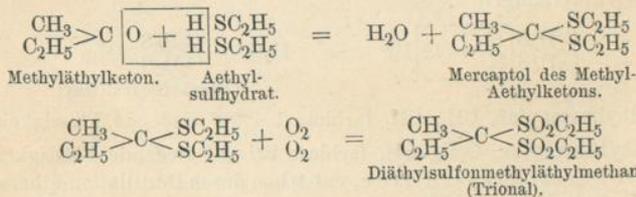
welche durch Umkrystallisiren aus Wasser rein dargestellt werden kann.

Farblose, geruchlose und geschmacklose Krystalle, beim Erhitzen völlig flüchtig, in 500 Th. kaltem oder 15 Th. siedendem Wasser, ferner in 65 Th. kaltem oder 2 Th. siedendem Weingeist, ebenso in 135 Th. Aether löslich. Die Lösungen sind neutral. Schmelzpunkt 125—126°. — Wird 0,1 g Sulfonal im Probirrohre mit gepulverter Holzkohle erhitzt, so tritt der widerliche Geruch nach Mercaptan auf.

Prüfung. Beim Auflösen in siedendem Wasser darf sich kein Geruch zeigen (Mercaptan, Mercaptol). — Die nach dem Erkalten filtrirte Lösung darf weder durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden. 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung darf durch 10 cem der nach dem Erkalten filtrirten Lösung nicht sofort entfärbt werden. (Mercaptol und andere fremdartige organische Verunreinigungen, da Sulfonal gegen Kaliumpermanganat indifferent ist.)

Aufbewahrung. Vorsichtig; Gebrauch als Schlafmittel.

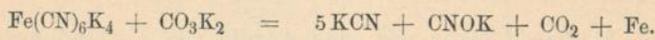
Trional, Diäthylsulfonmethyläthylmethan wird erhalten, wenn man Aethylsulfhydrat (Aethylmercaptan) mit Methyläthylketon condensirt und das entstehende Mercaptol durch Kaliumpermanganat oxydirt.



Farblose Krystalltafeln, in 320 Th. Wasser löslich, bei 76° schmelzend. Als Hypnoticum wie Sulfonal gebraucht.

Tetronal, Diäthylsulfondiäthylmethan. Diäthylketon wird mit Aethylmercaptan condensirt und das entstandene Mercaptol mit Kaliumpermanganat condensirt.

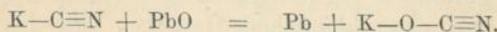
Von ihren Salzen ist das wichtigste das Kaliumcyanid oder Cyankalium KCN. In reinem Zustande wird es durch Einleiten von Blausäure in alkoholisches Kalihydrat erhalten; technisch stellt man es durch Glühen eines Gemenges von trockenem, gelbem Blutlaugensalz mit Potasche dar.



Man entfernt das abgeschiedene, feinvertheilte Eisen durch Filtration des geschmolzenen Flusses durch porösen Thon und erhält ein durch etwas cyansaures Kalium verunreinigtes Cyankalium.

Das Cyankalium bildet ein weisses Salz. In Wasser ist es leicht, in Alkohol kaum löslich. Schon durch die Kohlensäure der Luft wird es unter Abscheidung von Blausäure zersetzt, besitzt daher stets deren eigenthümlichen Geruch. In Bezug auf Giftigkeit ist es der Blausäure etwa gleich.

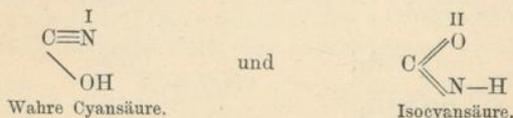
In der Technik dient es namentlich zu galvanischen Operationen, da es die Eigenschaft hat, mit sonst unlöslichen Metallcyaniden lösliche Doppelverbindungen zu bilden. Es wird ferner als Reducionsmittel benutzt, da es beim Schmelzen mit den Oxyden der Schwermetalle diesen Sauerstoff entzieht und selbst in cyansaures Kalium übergeht.



Die Aether der Cyanwasserstoffsäure haben wir schon unter dem Namen der Säurenitrile oder Cyanide besprochen, z. B. den Methyläther CH_3CN als Acetonitril kennen gelernt.

Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Der empirischen Formel CNOH für die Cyansäure entsprechen zwei mögliche Structurfälle.



Die nach Formel I zusammengesetzte Verbindung nennt man die wahre Cyansäure, die der Formel II entsprechende Isocyansäure, es ist jedoch noch nicht gewiss, von welcher Formel sich die gewöhnlichen Derivate der Cyansäure ableiten.

Cyansäure, $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$, entsteht durch Destillation der polymeren Cyanursäure $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ und bildet eine farblose, wie Essigsäure riechende Flüssigkeit, die nur unter 0° beständig ist. Ueber 0° geht sie, bisweilen unter explosionsartigem Aufkochen, in eine weisse, undurchsichtige Masse — in Cyamelid über. Mit Metall-

hydroxyden bildet sie Salze — Cyanate — es ist jedoch noch nicht erwiesen, ob dieselben mit den gewöhnlichen cyansauren Salzen identisch sind. Die Aether der wahren Cyansäure heissen Cyanätholine. Nur der Aethyläther ist gegenwärtig näher untersucht, und zwar durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Cyanchlorid erhalten worden.



Isocyansäure, $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{H}$, ist in freiem Zustande bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Man nimmt dagegen an, dass die bekannten oder sog. gewöhnlichen cyansauren Salze sich von dieser Säure ableiten.

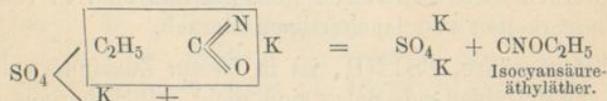
Kaliumisocyanat $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{K}$ wird durch Schmelzen von Cyankalium an der Luft oder besser mit leicht reducibaren Metalloxyden, z. B. Bleioxyd, erhalten.¹



Die übrigen Salze der Isocyansäure entstehen aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit anderen Salzen, z. B.

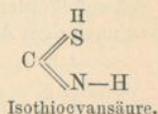
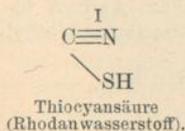


Die Aether der Isocyansäure, die gewöhnlichen Cyansäureäther, werden durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit Cyankalium erhalten, z. B.



Schwefelverbindungen des Cyans.

Ebenso wie bei der Cyansäure, so sind auch nach der empirischen Formel der Thiocyansäure CNSH zwei Structurfälle möglich.



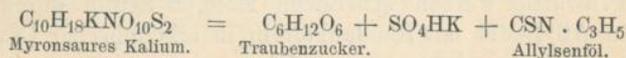
Thiocyansäure, $\text{CN}\cdot\text{SH}$, Rhodanwasserstoffsäure, wird durch Destillation ihres Kaliumsalzes mit Schwefelsäure erhalten und bildet eine stechend riechende, bei -12° erstarrende Flüssigkeit. Die Säure selbst, sowie ihre löslichen Salze färben Eisenoxysalzlösungen intensiv roth.

Thiocyansaures Kalium, CNSK , Rhodankalium, *Kalium sulfocyanatum*, wird durch Zusammenschmelzen von gelbem Blut-

Die Senföle sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Sie können ohne Zersetzung destillirt werden.

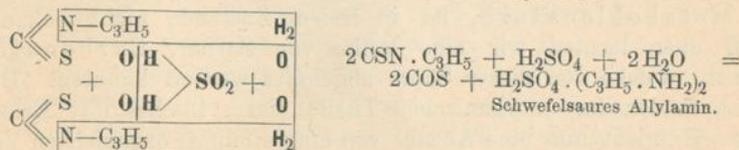
Butylsenföl, $\text{CSN}-\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, und zwar das vom secundären Butylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5 \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{OH}$ sich ableitende obiger Formel ist in dem ätherischen Oele von *Cochlearia officinalis* enthalten und auch künstlich dargestellt worden.

Allylsenföl, $\text{CSN} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, *Oleum Sinapis*, ist das wichtigste aller Senföle. Es ist im schwarzen Senfsamen (von *Sinapis nigra*) in Form einer glycosidartigen Verbindung, des myronsauren Kaliums, enthalten. Gleichzeitig kommt im Senfsamen ein eiweissartiges Ferment, das Myrosin vor. In trockenem Zustande bleiben beide Körper ohne Einwirkung aufeinander. Bei Gegenwart von Wasser aber spaltet das Myrosin das myronsaure Kalium in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl.



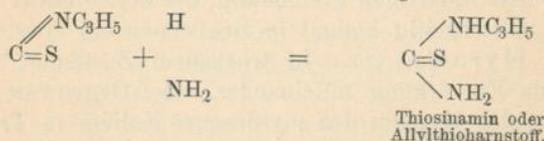
Zur Darstellung werden die gequetschten Samen des schwarzen Senfes mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt und dieser nach etwa 12stündigem Stehen der Destillation unterworfen. Das Senföl, welches specifisch schwerer als Wasser ist, wird durch einen Scheidetrichter von diesem getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und nochmals rectificirt. Es ist ein gelbliches, sehr scharf riechendes Oel von 1,016—1,022 spec. Gewicht. — Wird es der fractionirten Destillation unterworfen, so sollen die zuerst übergehenden Antheile das oben angeführte spec. Gewicht besitzen, auch soll es zwischen 148 und 150° sieden, andrenfalls liegen Zusätze von Alkohol oder Schwefelkohlenstoff vor.

Prüfung. Werden unter guter Abkühlung 6 g reine Schwefelsäure zu 3 g Senföl allmählig und unter Umschütteln zugesetzt, so soll Schwefligsäuregas entweichen und eine hellgelbe klare Mischung hinterbleiben, welche allmählig zähflüssig, bisweilen krystallinisch wird und den scharfen Senföleruch nicht mehr besitzt. Bei dieser Reaction bildet sich neben SO_2 noch Kohlenoxydsulfid COS und Allylamin; letzteres verbindet sich mit der überschüssigen Schwefelsäure zu krystallinischem schwefelsaurem Allylamin.



Mit 5 Raumtheilen Weingeist verdünntes Senföl werde durch Zutropfen von Eisenchloridlösung nicht verändert (Blaufärbung = Carbonsäure). — Werden 3 g Senföl mit 3 g Weingeist und 6 g Ammoniakflüssigkeit in einem Kölbchen zusammengeschüttelt, so soll die Mischung bei gewöhnlicher Tempe-

ratur nach einigen Stunden — schneller beim Erwärmen auf 50° — klar werden und gewöhnlich farblose Krystalle von Thiosinamin abscheiden. Die von diesen abgessene Flüssigkeit dampfe man in einem tarirten Schälchen im Wasserbade langsam ein und zwar giesse man nicht eher ein neues Quantum Flüssigkeit auf, bis der Ammoniakgeruch der verdampfenden Flüssigkeit verschwunden ist. Schliesslich bringe man alle Thiosinaminkrystalle aus dem Kölbchen event. durch Ausspülen mit etwas Alkohol hinzu und trockne im Wasserbade bis zu constantem Gewichte. Die Menge des erhaltenen Thiosinamins, welches nach dem Erkalten eine bräunliche krystallinische, bei 70° schmelzende Masse darstellt, betrage 3,25—3,50 g. Es besitze lauchartigen, aber nicht scharfen Geruch und löse sich in der doppelten Menge warmem Wasser zu einer neutralen, schwach, aber nicht andauernd bitter schmeckenden Flüssigkeit auf. Die Bildung des Thiosinamins erfolgt nach der Gleichung



Gegenwärtig werden erhebliche Mengen Senföl durch Destillation von Allyljodid mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung gewonnen.



Da wir das Rhodankalium als das Salz der normalen Thiocyanensäure betrachten, so muss angenommen werden, dass bei dieser Reaction eine molekulare Umlagerung der normalen Thiocyanensäure in die Isothiocyanensäure stattfindet. Das so dargestellte Senföl ist mit dem aus Senfsamen erhaltenen vollkommen identisch, wenigstens sind bisher unterscheidende Merkmale nicht gefunden worden. Nach dem Wortlaut des Arzneibuches ist indessen zum pharmaceutischen Gebrauche nur das aus Senfsamen destillierte zulässig.

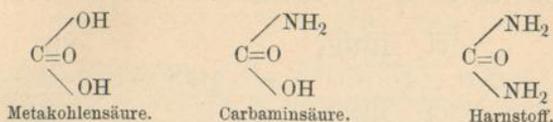
In der Hantirung mit Senföl ist die grösste Vorsicht am Platze, da dieser Körper ausserordentlich reizend auf die Schleimhäute wirkt. Senföldämpfe sind namentlich für die Lungen ausserordentlich schädlich.

Derivate der Kohlensäure.

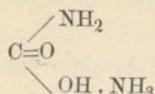
Das dem Kohlensäureanhydrid CO_2 entsprechende Hydrat CO_3H_2 , die Metakohlensäure, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Wohl aber lernten wir eine Reihe von Salzen, Carbonaten, kennen, welche von dieser Säure abgeleitet werden konnten. Dieselben fanden im unorganischen Theile dieses Buches ihre Erledigung. Es giebt nun eine Anzahl von unzweifelhaft organischen Verbindungen, welche sich in einfacher Weise von der Kohlensäure ableiten lassen.

Ersetzen wir eine Hydroxylgruppe der Kohlensäure mit dem einwerthigen Amidrest NH_2 oder beide Hydroxylgruppen durch

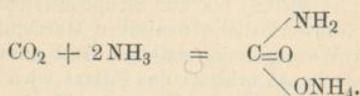
zwei Amidreste, so gelangen wir im ersten Falle zur Carbaminsäure, im zweiten Falle zum Carbamid oder Harnstoff.



Carbaminsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Dagegen kennt man sowohl Salze als auch Aether, welche sich von ihr ableiten. Das wichtigste Salz dieser Säure, das carbaminsaure Ammon,

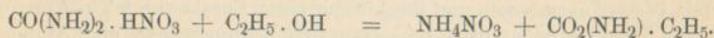


ist ein nie fehlender Bestandtheil des käuflichen Ammoniumcarbonates. Es entsteht durch directe Vereinigung von gasförmiger Kohlensäure mit gasförmigem Ammoniak und bildet weisse, leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfallende Massen.



Die Aether der Carbaminsäure werden Urethane genannt.

Urethanum, Urethan, Carbaminsäureäthyläther, $\text{CO}_2(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$, wird erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit Aethylalkohol in geschlossenen Rohre auf $120-130^\circ \text{C}$.



Farblose Krystalle, bei $47-50^\circ$ schmelzend, zwischen 170 und 180° ohne Zersetzung siedend, sehr leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Als Schlafmittel empfohlen.

Harnstoff, Carbamid, $\begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ Urea, ist ein Product des

thierischen Stoffwechsels und im Harn fast aller Thiere, namentlich der fleischfressenden Säugethiere enthalten. Er ist ausserdem gefunden worden im Blut, in der Glasflüssigkeit des Auges, im Schweiß und in anderen thierischen Secreten und Excreten. Die durch den Harn gesunder Menschen während 24 Stunden ausgeschiedene Harnstoffmenge beträgt durchschnittlich etwa $20-30 \text{ g}$. Besonders reich an Harnstoff ist der Urin der Hunde; derselbe erstarrt auf Zusatz von conc. Salpetersäure meist augenblicklich zu einem Krystallmagma von salpetersaurem Harnstoff.

Der Harnstoff hat Anspruch auf den Namen eines klassischen Körpers. Es war die erste organische Verbindung, welche — von Wöhler 1828 — aus unorganischen Materialien dargestellt wurde.

krystallisirende Verbindungen, z. B. mit Kochsalz die Verbindung Harnstoff-Chlornatrium $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. In engem Zusammenhang mit dem Harnstoff steht die Harnsäure.

Thiosinamin, $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, Allylthioharnstoff. Wird, wie S. 410 angegeben, durch Einwirkung von Ammoniak auf ätherisches Senföl dargestellt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Farblose oder schwach gelblich gefärbte, bei 74° schmelzende Krystalle von lauchartigem Geruche. Die wässrige Lösung schmeckt bitter und ist neutral. Zu subcutanen Injectionen bei Hautkrankheiten.

Harnsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, *Acidum uricum*. Dieselbe ist ein normaler Bestandtheil des Harnes der Fleischfresser und in besonders reichlicher Menge in den Excrementen der Schlangen und Vögel, sowie im Guano enthalten. Früher wurde sie fast durchweg aus Guano oder Schlangensexcrementen gewonnen. In jüngster Zeit ist sie auch künstlich dargestellt worden.

Die Harnsäure bildet ein geruch- und geschmackloses weisses mikrokrystallinisches Pulver, das in etwa 2000 Th. siedenden und 15,000 Th. kalten Wassers sich löst. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Ihrer Schwerlöslichkeit wegen scheidet sie sich nach dem Erkalten des Urins bei längerem Stehen aus diesem ab. Die aus Harnsäure und harnsauren Salzen bestehenden Sedimente sind körnig, meist röthlich gefärbt und pflegen Unkundigen bisweilen grosse Unruhe zu bereiten, indem sie dieselben meist für Anfänge von Gries- und Steinbildung halten. Die Abscheidung der Harnsäure kann jedoch auch schon innerhalb des Organismus selbst stattfinden und dann die Ursache zur Bildung von Blasen- oder Nierensteinen sein. Bisweilen kommt der Pharmaceut in die Lage, entscheiden zu müssen, ob ein solcher Stein Harnsäure enthält. Das gelingt am besten durch die sog. Murexidreaction. Eine minimale (stecknadelgrosse) Menge des Objectes wird in einem Porzellanschälchen mit conc. Salpetersäure übergossen und die Mischung auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Es hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der durch Ammoniak purpurroth, durch Kalilauge aber blauviolett gefärbt wird. — Diese Reaction beruht darauf, dass durch Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure Purpursäure entsteht, deren Ammoniumsalz (Murexid) roth, deren Kaliumsalz prächtig violett gefärbt ist.

Scheidet sich die Harnsäure im Organismus in den Gelenken ab, so entsteht die als Gicht bekannte Krankheit. Die Gichtschmerzen werden wahrscheinlich durch die Reibung veranlasst, welche die ausgeschiedene Harnsäure an den Gelenken verursacht. Da das Lithium-, sowie das Piperazinsalz der Harnsäure von allen ihren Salzen die löslichsten sind, so werden Lithiumverbindungen und Piperazin als Specificum gegen Gicht angewendet.

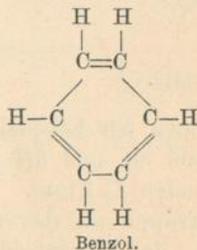
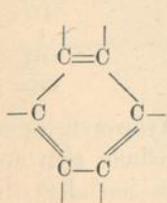
Seidenglänzende Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich, bitter schmeckend. Die Löslichkeit in Wasser wird durch gewisse Salze (Natr. benzoicum, salicylicum, cinnamylicum) sehr erhöht.

Derivate des Benzols, Verbindungen der aromatischen Reihe.

Die Verbindungen der aromatischen Reihe haben ihren Namen daher erhalten, dass viele von ihnen angenehm riechen und in riechenden Oelen, Harzen und Balsamen aufgefunden worden sind. Von den Verbindungen der Fettreihe unterscheiden sie sich dadurch, dass ihnen ein höherer Procentgehalt an Kohlenstoff eigen ist, dass sie ferner beständiger sind als diese; endlich zeigen sie in ihrem chemischen Verhalten durchgreifende Unterschiede, die wir im weiteren Verlaufe zum Theil kennen lernen werden. — Während den Verbindungen der Fettreihe eine durchweg reihenförmige, mehr oder weniger geradlinige Anordnung der Kohlenstoffatome (des Kohlenstoffskelettes) zugeschrieben wird, nehmen wir in den aromatischen Verbindungen das Vorhandensein eines ringförmig geschlossenen Kohlenstoffskelettes an. Wie wir alle Derivate der Fettreihe vom Methan ableiten konnten, so können wir alle aromatischen Verbindungen auf einen Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_6 , das Benzol, zurückführen.

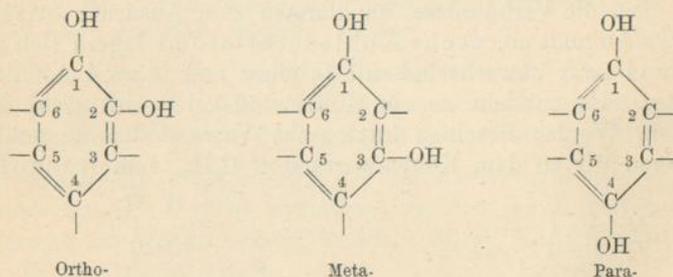
Ueber die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes existiren mehrfache Ansichten. Die allgemeinste Gültigkeit hat die seiner Zeit von *Kekulé* angegebene Formel erlangt, weil sie nicht bloß alle einschlägigen Verhältnisse genügend zu erklären im Stande ist, sondern weil sie auch die Verhältnisse am klarsten zum Ausdruck bringt.

Kekulé nimmt an, sechs Kohlenstoffatome lagern sich ringförmig, und zwar abwechselnd mit je einer und je zwei Affinitäten aneinander. Es entsteht so ein Kohlenstoffskelett mit sechs freien Affinitäten. Werden dieselben durch sechs Wasserstoffatome gesättigt, so gelangen wir zu dem Kohlenwasserstoff C_6H_6 , zum Benzol.



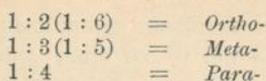
Aus dem Benzol entstehen nun die zahlreichen aromatischen Derivate dadurch, dass die Wasserstoffatome durch andere Atome

oder Atomgruppen ersetzt werden. So können z. B. an Stelle der H-Atome in das Benzol eintreten Halogenatome (Cl, Br, J). Ferner Hydroxylgruppen — OH, Nitrogruppen — NO₂, Amidogruppen — NH₂, der Schwefelsäurerest — SO₃H, Radicale der Fettreihe, z. B. Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Gruppen. Wir sehen auf den ersten Blick, dass eine Fülle von Derivaten möglich ist, um so mehr, als ja nicht blos ein H-Atom vertretbar ist, vielmehr alle sechs Wasserstoffatome des Benzols ersetzt werden können. — Aus diesem Grunde werden wir auch Isomerien der Benzolderivate zu erwarten haben. Beispielsweise wird ein Dimethylbenzol $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung zweier H-Atome durch zwei Methylgruppen entstanden ist, unzweifelhaft isomer sein mit dem Aethylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung eines H-Atoms durch den Aethylrest C₂H₅ entsteht, denn beide Verbindungen haben die Zusammensetzung C₈H₁₀. — Indessen kommt bei den Benzolderivaten noch eine andere Art von Isomerie hinzu, welche mit dem Namen der Stellungs- oder Ortsisomerie bezeichnet wird. Ersetzen wir nämlich nur ein H-Atom im Benzol durch irgend einen anderen Rest, so ist nur ein Derivat möglich; alle sechs Wasserstoffatome sind in dieser Hinsicht gleichwerthig. Anders aber liegt die Sache, sobald noch ein zweites H-Atom substituiert wird, in diesem Falle entstehen je nach der Stellung, welche die beiden substituierenden Gruppen zu einander einnehmen, Körper von verschiedenen Eigenschaften. Und zwar sind für Bisubstitutionsproducte drei Fälle möglich. Um diese klarer zur Anschauung zu bringen, sollen die H-Atome des Benzols weggelassen und die einzelnen Kohlenstoffatome numerirt werden.



Nehmen wir beispielsweise an, zwei Hydroxylgruppen treten substituierend ein und die zuerst eintretende befindet sich an dem mit 1 bezeichneten C-Atom. Dann entstehen, je nachdem die zweite Hydroxylgruppe an das mit 2, 3 oder 4 bezeichnete Kohlenstoffatom tritt, drei verschiedene Bioxybenzole, welche man durch die Bezeichnung als Ortho-, Meta-, Parabioxybenzol unterscheidet. Mehr Isomerien sind nicht möglich, weil der Stellung 1:2 diejenige 1:6

und der Stellung 1:3 diejenige 1:5 entspricht. Somit sind also für Bisubstitutionsproducte folgende Fälle möglich:

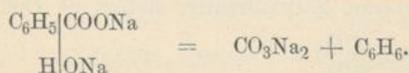


Diese Isomeren zeigen im Allgemeinen ein sehr ähnliches chemisches Verhalten, unterscheiden sich meist nur physikalisch durch Verschiedenheit des Aggregatzustandes, des Siede- und Schmelzpunktes u. s. w.

Bei Trisubstitutionsproducten compliciren sich die Verhältnisse noch mehr, namentlich wenn die substituierenden Gruppen untereinander verschieden sind. Man ist daher übereingekommen, in diesen Fällen den Ort der Substitution durch den betreffenden Gruppen beigefügte Ziffern zu bezeichnen.

Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$.

Benzol, C_6H_6 , *Benzolum*, bildet sich beim Durchleiten von Acetylen durch glühende eiserne Röhren $3C_2H_2 = C_6H_6$ und ist stets im Steinkohlentheer enthalten. Es entsteht ferner beim Erhitzen von benzoësaurem Natrium mit Natronkalk.



Practisch wird es gewonnen durch Destillation des Steinkohlentheeres. Die Destillationsproducte des Steinkohlentheeres werden zunächst in 3 verschiedenen Fractionen aufgefangen. Leichtöl nennt man die bis 180° übergehenden Antheile, welche specifisch leichter als Wasser sind. Die zwischen $180-250^\circ$ übergehenden Antheile sind specifisch schwerer als Wasser und führen darum den Namen Schweröl. Zwischen 250 und 400° destillirt ein grünlich gefärbtes Product, welches Grünöl (oder Anthracenöl) genannt wird.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Bestandtheile aufgeführt, welche in den einzelnen Fractionen enthalten sind. Der Destillationsrückstand findet zur Fabrikation von Dachpappe Verwendung.

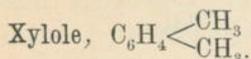
Leichtöl 180°	Schweröl $180-250^\circ$	Grünöl $250-400^\circ$
Benzol Toluol Xylol	Phenol Kresol Anilin Toluidin Naphthalin	Anthracen Phenanthren Pyren Chrysen.

Das Leichtöl wird zunächst nochmals destillirt, das Destillat, um die basischen und sauren Antheile zu entfernen, mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge behandelt, schliesslich mit Wasser gewaschen und wiederholten sorgfältigen fractionirten Rectificationen aus sog. Colonnenapparaten unterworfen. Dieselben sind nach dem Princip der Alkoholdephlegmatoren construiert

und gestatten eine fast vollkommene Trennung von Benzol, Toluol und Xylol auf Grund ihrer verschiedenen Siedepunkte.

Das Benzol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei $80,5^{\circ}$ siedet und bei 0° zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Entzündet brennt es mit leuchtender, russender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge! Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette, Oele, Harze, Schwefel, Phosphor und Jod. Von den durch Destillation des Petroleums gewonnenen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe (Benzin, Petroleumäther) unterscheidet es sich dadurch, dass es durch Salpetersäure in Nitrobenzol übergeführt wird, welches an seinem bittermandelähnlichen Geruch erkannt wird. — Es dient in der Technik in ausgedehntestem Massstabe zur Darstellung der Ausgangsmaterialien für organische Farbstoffe, namentlich zur Fabrikation von Nitrobenzol und Anilin.

Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, hat seinen Namen daher, dass es zuerst bei der Destillation gewisser Harze, namentlich von Tolubalsam, erhalten wurde. Gegenwärtig wird es durch fractionirte Destillation des Leichtöles gewonnen. Es ist dem Benzol äusserlich sehr ähnlich, siedet jedoch bei 111° und erstarrt auch noch nicht bei -20° . Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Benzoësäure.



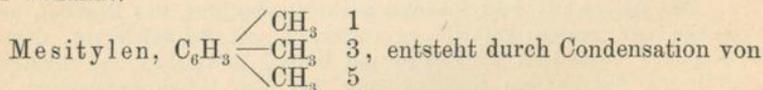
Sämmtliche drei möglichen Xylole sind im Leichtöl enthalten und bilden zusammen das durch fractionirte Destillation desselben gewonnene Rohxylole. Aus diesem werden sie durch umständliche chemische Operationen in reinem Zustande dargestellt.

Ortho-Xylole	$C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	1 2	S.-P. 142—143°.
Meta-Xylole	$C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	1 3	S.-P. 137°.
Para-Xylole	$C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	1 4	S.-P. 136—136°.

Sie sind sämmtlich aromatische, äusserlich einander sehr ähnliche Flüssigkeiten, die bei der Oxydation die betreffenden Phtalsäuren ergeben. Das Metaxylole wird bisweilen in der Medicin innerlich gegen Pocken verordnet.

Trimethylbenzole, C_9H_{12} .

Von den drei theoretisch möglichen Isomeren sind nur zwei bisher bekannt.



Aceton; $3 CH_3-CO-CH_3 = 3 H_2O + C_9H_{12}$. Es ist ferner in den

hochsiedenden Antheilen des Leichtöles enthalten und wird aus diesen gewonnen. Es ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, die bei 163° siedet.

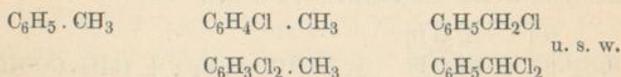
Pseudocumol, C_6H_5 $\left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$ $\begin{array}{l} 1 \\ 3, \\ 4 \end{array}$ ist ebenfalls im Leichtöl ent-

halten und siedet bei 160°.

Cymol, C_6H_4 $\left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$ $\begin{array}{l} 1 \\ 4 \end{array}$, Methylpropylbenzol, ist im römischen Kümmelöl (von *Cuminum cyminum*) enthalten und bildet eine angenehm riechende, bei 170° siedende Flüssigkeit.

Halogenderivate.

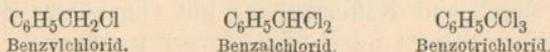
Die Ersetzung der Wasserstoffatome durch Halogenatome gelingt bei den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe leichter als bei den Fettkohlenwasserstoffen. Und zwar kann bei den Homologen des Benzols die Substituierung durch Halogene sowohl im Benzolkern als auch in den Seitenketten stattfinden. Beim Toluol z. B. können ein oder mehrere Chloratome entweder in den Kern oder in die Methylgruppe eintreten.



Die Chlor- und Bromderivate lassen sich durch einfache Einwirkung von Chlor oder Brom auf die betreffenden Kohlenwasserstoffe darstellen, die Jodderivate dagegen sind nur auf Umwegen zu erhalten.

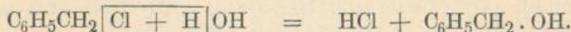
Bei der Chlorirung oder Bromirung von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten hat man es sogar in der Hand, das Chlor oder Brom in den Kern oder in die Seitenkette eintreten zu lassen. — In der Kälte nämlich und bei Gegenwart von Jod treten die Halogene vorzugsweise in den Kern, beim Erwärmen dagegen fast ausschliesslich in die Seitenkette ein. In den Kern eingetretene Chlor- und Bromatome sitzen ungemein fest, sie lassen sich kaum ohne Zerstörung des Moleküls wieder entfernen (sie sind wenig reactionsfähig). Die in den Seitenketten befindlichen sind dagegen ebenso reactionsfähig wie die Halogenatome der Fettverbindungen. Sie können z. B. durch den Amidrest, die Hydroxylgruppe, die Cyangruppe mit Leichtigkeit ersetzt werden.

Von den Derivaten dieser Reihe haben für uns namentlich die Chlorderivate des Toluols $C_6H_5CH_3$ Interesse, bei denen die Chloratome in der Seitenkette stehen.



Dieselben entstehen alle dadurch, dass man gasförmiges Chlor in siedendes Toluol einleitet; je nach der Dauer der Einwirkung erhält man einfach, zweifach oder dreifach chlorirtes Toluol. Bei dem hohen Atomgewicht des Chlors (35,5) giebt eine einfache Wägung genügenden Aufschluss darüber, ob die Reaction zu dem gewünschten Resultate vorgeschritten ist oder nicht.

Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, ist eine bei 176° siedende, hellgelbe Flüssigkeit, deren Dämpfe heftig zu Thränen reizen. Durch Einwirkung von Wasser geht es in Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ über.

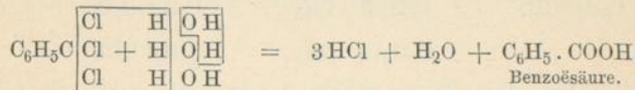


Beim Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat geht das Benzylchlorid in Benzaldehyd über, bei der Oxydation liefert es Benzoëssäure.

Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, ist eine ungemein stechend riechende, bei 206° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° liefert es Benzaldehyd (Bittermandelöl). $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \swarrow O \\ \searrow H \end{array}$



Benzotrichlorid, $C_6H_5CCl_3$, ist eine bei 213° siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Wasser Benzoëssäure liefert.



Nitroderivate.

Alle aromatischen Verbindungen, also alle Derivate des Benzols, haben das gemeinsam, dass sie bei Einwirkung von Salpetersäure leicht Wasserstoffatome gegen die Nitrogruppe — NO_2 austauschen. Die Reaction — Nitrirung — erfolgt in vielen Fällen schon in der Kälte, bisweilen muss sie durch Erwärmen unterstützt werden. In der Regel wird nur ein H-Atom durch die Nitrogruppe ersetzt, da das dabei gebildete Wasser die Salpetersäure verdünnt und so zum weiteren Nitriren ungeeignet macht. Benützt man jedoch zum Nitriren ein Gemisch von 1 Th. conc. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure, sog. „Nitrirsäure“, so bindet die Schwefelsäure das gebildete Wasser und es gelingt dann, zwei, auch drei Nitrogruppen einzuführen. In jedem Falle aber erfolgt die Ersetzung durch Nitrogruppen nur bei den Wasserstoffatomen des Benzolkerns; die mit diesem verbundenen Seitenketten (Fettreste) werden nicht nitriert.

Die Nitrirung wird practisch in der Weise ausgeführt, dass man in die durch eine Kältemischung gut abgekühlte Salpetersäure oder Nitrirsäure den zu nitrirenden Körper tropfenweise unter Um-

rühren einträgt. Die gebildete Nitroverbindung löst sich in den meisten Fällen in dem conc. Säuregemisch auf, scheidet sich aber beim Eingiessen in eine grosse Menge kalten Wassers unlöslich ab und wird durch Destillation oder Umkrystallisiren rein erhalten. Durch Eintritt der Nitrogruppen erhalten alle Verbindungen sauren Character. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in Amido-derivate übergeführt. Alle Nitrokörper haben die Neigung, durch Druck, Schlag oder Erhitzen zu explodiren und müssen daher vorsichtig behandelt werden.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, Mirbanöl, *Essence de Mirban*, entsteht durch tropfenweises Eintragen von Benzol in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure.



Das Reactionsproduct wird in viel kaltes Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Nitrobenzol mit Wasser gewaschen. Da sich stets etwas Dinitrobenzol bildet, welches beim Destilliren über freiem Feuer zu heftigen Explosionen Veranlassung geben könnte, so destillirt man das Rohproduct mit einem Dampfstrom, wobei Dinitrobenzol zurückbleibt. Das übergegangene Nitrobenzol wird vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und nochmals über freiem Feuer vorsichtig rectificirt.

Es bildet eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 220° siedet und nach Bittermandelöl riecht. Der letztere Umstand hat zur Folge gehabt, dass man es fälschlich vielfach künstliches Bittermandelöl nennt, obgleich es mit diesem in seiner Zusammensetzung nur wenig gemein hat. Bei der Reduction geht das Nitrobenzol in Anilin über (s. d.).

In der Technik dient es zur Darstellung von Anilin und unter dem Namen *Essence de Mirban* zum Parfümiren von Seife etc. — Die Dämpfe erzeugen eingeathmet heftige Kopfschmerzen.

Dinitrobenzole, $C_6H_4 \cdot (NO_2)_2$.

Beim Nitriren mit Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen Gemische von Ortho-, Meta-, Paradinitrobenzol, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Sie krystallisiren sämmtlich in farblosen, geruchlosen Nadeln, und unterscheiden sich voneinander durch verschiedenen Schmelzpunkt.

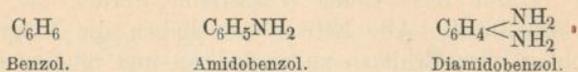
Nitrotoluole, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$.

Durch Nitriren von Toluol mit rauchender Salpetersäure entsteht vorzugsweise flüssiges, dem Mirbanöl sehr ähnliches Ortho-nitrotoluol und ausserdem festes Paranitrotoluol. Beide können durch fractionirte Destillation getrennt werden. Bei der Reduction liefern sie Orthotoluidin $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \frac{1}{2}$ bzw. Paratoluidin

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \frac{1}{4}$.

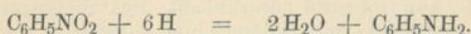
Amidoderivate.

Die Amidoverbindungen leiten sich vom Benzol durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffe mit Amidogruppen $-\text{NH}_2$ ab.



Die Ersetzung kann auch in den Seitenketten erfolgen, für uns haben indess nur die im Kern substituirten Derivate Interesse.

Die Darstellung der Amidokörper geschieht fast ausschliesslich durch Reduction der zugehörigen Nitroverbindungen. Jede Nitrogruppe kann durch Reduction in die Amidogruppe umgewandelt werden. Practisch geschieht dies, indem man die Nitrokörper in ein Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinn und Salzsäure einträgt. Die Reduction wird unter Umständen durch Erwärmen befördert.



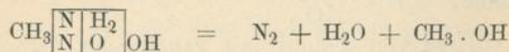
Das Reactionsproduct enthält neben dem salzsauren Salz der Amidoverbindung Zinnchlorür. Letzteres fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zinnsulfür heraus, dampft das Filtrat bis zum Krystallisiren ein und zersetzt das erhaltene salzsaure Salz durch Natronlauge. Dadurch wird die Amidoverbindung in Freiheit gesetzt und kann nun gesammelt und gereinigt werden.

Alle Amidoverbindungen haben basischen Character. Sie geben wie das Ammoniak Salze durch directe Addition zu Säuren, z. B.

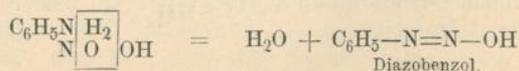


Aus den Salzen werden die freien Basen durch stärkere Basen (KOH, NaOH, $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ etc.) wieder abgeschieden.

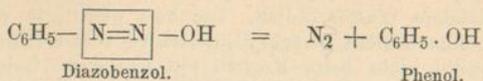
Bei der Einwirkung salpetriger Säure verhalten sie sich abweichend von den Aminen der Fettreihe. Während bei diesen durch salpetrige Säure direct die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird, wobei Alkohole entstehen, z. B.



entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoderivate der aromatischen Reihe in der Kälte zunächst die Diazoverbindungen, z. B.



Erst beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung gehen die Diazoverbindungen unter Stickstoffabscheidung in die entsprechenden Hydroxylderivate (die Phenole) über:

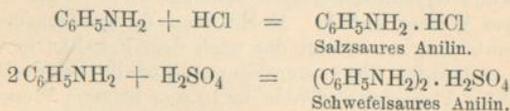


Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, Amidobenzol, Phenylamin, wurde zuerst von *Unverdorben* durch Destillation von Indigo dargestellt und erhielt von dem portugiesischen Worte *Anil* (Indigo) seinen Namen. Später wurde es unter den Destillationsproducten des Steinkohlentheeres gefunden und schliesslich durch Reduction von Nitrobenzol gewonnen, nach welcher Methode es auch noch gegenwärtig dargestellt wird.

Die fabrikmässige Gewinnung von Anilin geschieht dadurch, dass Nitrobenzol der Einwirkung eines Wasserstoff entwickelnden Gemisches von Salzsäure und Eisen unterworfen wird.



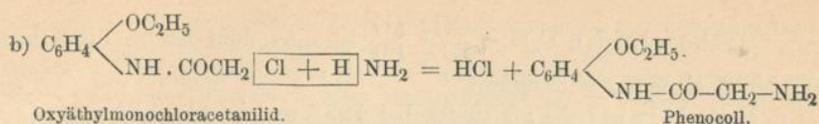
Das gebildete salzsaure Anilin wird durch Aetzkalk in freies Anilin übergeführt und dieses durch gespannte Wasserdämpfe abdestillirt. Das Anilin ist eine ölige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche; es siedet bei 184° . In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch Einwirkung von Luft und Licht verharzt es und nimmt eine dunkle Färbung an, durch Rectification über metallischem Natrium kann es aber leicht wieder rein erhalten werden; durch Chlorkalklösung wird es purpurviolett gefärbt. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist es eine Base, welche durch directe Addition zu Säuren Salze giebt, z. B.



Das schwefelsaure Anilin ist ein Reagens auf Holzstoff, da letzterer durch wässriges Anilinsulfat gelb gefärbt wird (zum Nachweis von Holzstoff in Papier etc.).

Technisch findet das Anilin Verwendung zur Darstellung vieler organischer Verbindungen, namentlich organischer Farbstoffe, z. B. zur Fabrikation der Rosaniline (Fuchsine), des Diphenylaminblau, des Anilinschwarz, ferner zur Darstellung von Chinolinen und Chinaldinen.

Acetanilid, Antifebrin, entsteht theoretisch durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms der NH_2 -Gruppe im Anilin durch den Essigsäurerest CH_3CO . Practisch wird es dargestellt durch längeres Erhitzen gleicher Theile Anilin und Eisessig und darauffolgende Destillation:



Therapeutische Verwerthung findet nicht die freie Base, vielmehr werden deren Salze angewendet:

Phenocollum hydrochloricum, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$, farblose Krystalle, in 20 Th. Wasser löslich.

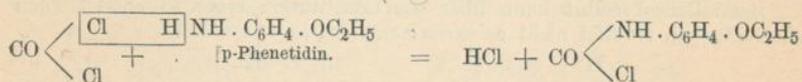
Phenocollum aceticum, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, farblose Krystalle, in 3—4 Th. Wasser löslich.

Phenocollum salicylicum, Salocoll, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, farblose Krystalle, löslich in heissem Wasser.

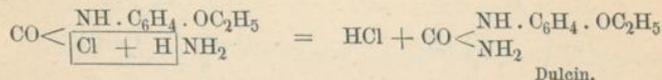
Die Phenocollsalze finden als Antineuralgica therapeutische Verwerthung.

Dulcin, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, Sucrol, p-Phenetolcarbamid, p-Aethoxyphenylharnstoff.

Lässt man auf Kohlenoxychlorid (Phosgen) p-Phenetidin einwirken, so erhält man ein chlorhaltiges Zwischenproduct, welches man durch Behandlung mit Ammoniak in Dulcin überführt:

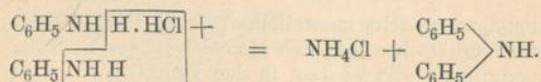


Phosgen.



Farblose, bei 173—174° schmelzende Krystallschuppen, in 800 Th. Wasser von 15° C. löslich. 200 Mal süsser als Zucker.

Diphenylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, wird durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin erhalten.



Es bildet bei 45° schmelzende, nahezu farblose Krystalle und findet technische Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen (Diphenylaminblau). In der Analyse benützt man es als empfindliches Reagens auf Salpetersäureverbindungen. Zu diesem Zwecke löst man ein Körnchen Diphenylamin in conc. reiner Schwefelsäure auf und setzt die zu untersuchende Substanz in Lösung hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht eine prächtige, blaue Färbung.

Toluidine, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, Amidotoluole. Durch Reduction der drei isomeren Nitrotoluole erhält man die entsprechenden Toluidine.

Orthotoluidin $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ (1) ist eine dem Anilin ähnliche, bei 197° siedende Flüssigkeit.

Metatoluidin 1:3 siedet bei 197° und ist gleichfalls flüssig.

Paratoluidin 1:4 bildet weisse, tafelförmige Krystalle, welche bei 45° schmelzen und bei 198° siedend.

Alle diese Toluidine finden als Ausgangsmaterial für Farbstoffe ausgedehnte Verwendung.

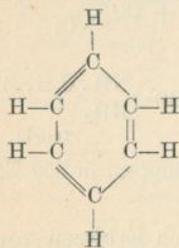
Xylidine, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_2$.

Die drei theoretisch möglichen Xylidine werden durch Reducation der entsprechenden Nitroxylöle erhalten und sind sämtlich Flüssigkeiten, welche sich durch ihre verschiedenen Siedepunkte unterscheiden, im übrigen dem Anilin ähnlich sind.

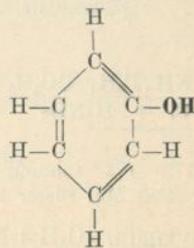
Phenole.

Die Wasserstoffatome des Benzols lassen sich, wie schon erwähnt wurde, durch die Hydroxylgruppe $-OH$ ersetzen. Fassen wir vorläufig die Substituierung eines H-Atomes durch eine $-OH$ -Gruppe ins Auge.

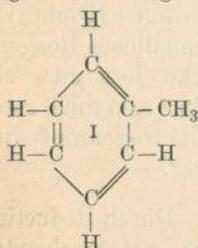
Beim Benzol selbst kann über die Constitution eines so entstehenden Oxyderivates ein Zweifel nicht existiren:



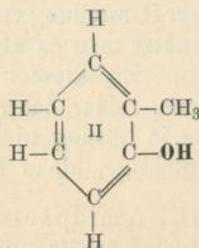
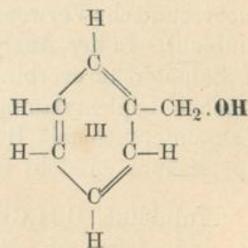
Benzol.

Oxybenzol
(Phenol).

Die Hydroxylgruppe tritt unzweifelhaft in den Benzolkern ein. Anders jedoch liegen die Verhältnisse bei den Homologen des Benzols. Bei diesen kann die Hydroxylgruppe entweder in den Benzolkern, oder in die vorhandenen Seitenketten eintreten. Für das Toluol also werden sich folgende mögliche Fälle ergeben:



Toluol.

Methylphenol
(Kresol).

Benzylalkohol.

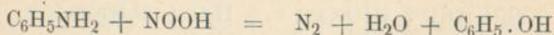
Diejenigen aromatischen Verbindungen, bei welchen die Hydroxylgruppe in die Seitenkette (CH_3) eingetreten ist, nennen wir die Alkohole der aromatischen Reihe, denn sie enthalten die nämlichen alkoholischen Gruppen wie die Alkohole der Fettreihe. Alle Verbindungen jedoch, welche die Hydroxylgruppen im Benzolkern enthalten, nennen wir Phenole. — Die Phenole characterisiren sich namentlich durch ihre sauren Eigenschaften. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ist durch Metalle vertretbar; sie liefern mit gewissen Basen Salze und wurden früher vielfach als Säuren bezeichnet. — So erhielt das gewöhnliche Phenol den Namen „Carbolsäure“, ein später zu erwähnendes den Namen Pyrogallussäure u. s. w. — Wir aber können die Phenole nicht als Säuren ansehen, weil ihnen das Characteristische der organischen Säuren, d. i. die Carboxylgruppe — COOH , fehlt.

Je nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Phenole einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige Phenole u. s. w. Dieselben verhalten sich starken Basen gegenüber wie einbasische, zweibasische, dreibasische Säuren.

Einwerthige Phenole.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der Amine in saurer wässriger Lösung unter Erhitzen. Dabei wird jede vorhandene NH_2 -Gruppe in die OH -Gruppe umgewandelt.



2. Durch Schmelzen der Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Aetznatron



Benzolsulfosäure



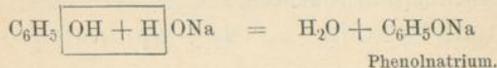
Die Disulfosäurederivate liefern nach dieser Reaction zweiatomige Phenole.

Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, Oxybenzol, Carbolsäure, *Acidum carbolicum*, kommt in geringer Menge im Bibergeil (*Castoreum*) und im Kuhharn vor. Es findet sich in den Producten der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen und wird practisch aus dem Steinkohlentheer gewonnen.

Darstellung. Das zwischen 180 — 250° übergehende, namentlich Phenol und Kresol enthaltende Steinkohlentheeröl (Schweröl) wird mit Natronlauge behandelt, welche sich mit Phenol und Kresol zu wasserlöslichen Natriumsalzen verbindet. In der Ruhe scheidet sich das Gemisch in zwei Schichten, von denen die eine die Phenole, die andere die Basen und die Kohlenwasserstoffe enthält. Man hebt die phenolhaltige Schicht ab, verdünnt sie, um stets gelöste Kohlenwasserstoffe (Naphtalin) abzuscheiden, mit Wasser und versetzt die geklärte

Flüssigkeit mit geringen Mengen Salzsäure, wodurch zunächst Brandharze ausgeschieden werden. Nachdem dieselben abgesetzt sind, werden aus der klaren Lauge die Phenole durch Schwefelsäure abgeschieden und hierauf einer Rectification unterworfen. Das anhaftende Wasser wird dadurch entfernt, dass man durch das siedende Phenol trockene Luft hindurchleitet. Die zwischen 180—190° übergehenden Antheile enthalten vorzugsweise Phenol (Carbonsäure) neben geringen Mengen Kresol. Man lässt das Destillat durch Abkühlung krystallisiren, presst das nicht erstarrende Kresol ab und destillirt den festen Rückstand nochmals unter Zusatz von etwas Kaliumdichromat und Schwefelsäure, um alle Substanzen zu entfernen, welche eine Färbung der Carbonsäure bewirken könnten.

Synthetische Carbonsäure wird durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Natronhydrat (s. Bildungsweise Nr. 2) gewonnen. Das reine Phenol (Carbonsäure) krystallisirt in grossen, farblosen, rhombischen, eigenthümlich riechenden Nadeln, die bei 40—42° schmelzen und bei 178—182° sieden. In wasserfreiem Zustande wirkt es auf Lackmusfarbstoff nicht verändernd; wässrige Lösungen dagegen röthen blaues Lackmuspapier. Es löst sich in 15 Th. Wasser klar auf, wobei etwa verunreinigende Kohlenwasserstoffe sich als ölige Tropfen abscheiden würden. In Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist es in jedem Verhältniss löslich. Mit ätzenden Alkalien (KOH, NaOH) giebt es wasserlösliche Salze,



die aber schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

Reactionen. Wässrige Phenollösungen geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung; bei Gegenwart von Alkohol tritt eine schmutziggrüne Färbung ein, welche aber beim Verdünnen mit viel Wasser in Violett übergeht. — Lösungen von Phenol in wässrigem Ammoniak färben sich durch Einwirkung von Bromdämpfen schön blau. — Wässrige Phenollösungen geben schon in grosser Verdünnung mit freiem Brom einen krystallinischen weissen Niederschlag von unlöslichem Tribromphenol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{OH}$.

In concentrirtem Zustande wirkt die Carbonsäure stark ätzend. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie in kurzer Zeit weisse Flecke und Gefühllosigkeit der betroffenen Parthien. — Sollte man durch Zufall mit conc. Carbonsäure bespritzt werden, so sind die betreffenden Stellen schleunigst mit Weingeist abzuwaschen. — In conc. Lösungen coagulirt sie Eiweiss. In verdünntem Zustande besitzt sie noch antiseptische Eigenschaften, d. h. sie ist ein tödtliches Gift für niedere Organismen (Bakterien) und ist daher ein wichtiges Material für antiseptische Wundbehandlung.

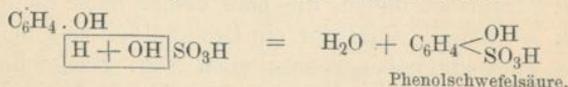
Innerlich genommen wirkt sie leicht toxisch. Bei längerem innerlichem Gebrauch von Carbonsäure nimmt der Urin eine tintenartige Färbung an. Gegenmittel bei Vergiftungen ist flüssiges Eiweiss und schwefelsaures Natrium.

Während der Aufbewahrung nimmt die Carbolsäure sehr häufig eine röthliche Färbung an. Die Ursache derselben ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Acidum carbolicum liquefactum. Obgleich die Carbolsäure erst in 15 Th. Wasser löslich ist, so geben doch 100 Th. geschmolzener Carbolsäure mit 10 Th. destillirtem Wasser eine klare und flüssig bleibende Lösung. Die Erklärung dieser Thatsache ist wahrscheinlich in der Bildung eines Hydrates zu suchen. Der richtige Gehalt an wasserfreier Carbolsäure ergibt sich daraus, dass 10 ccm dieser Säure ohne Trübung bei 15° noch 2,3 ccm Wasser aufnehmen können. Würde unter diesen Umständen eine Trübung eintreten, so enthält die Carbolsäure wahrscheinlich mehr Wasser, als sie enthalten soll.

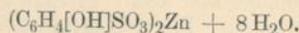
Acidum carbolicum crudum. Dies Präparat wird von der Technik durch Behandeln des Schweröles mit Natronlauge und Versetzen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure erhalten. Es ist eine mehr oder weniger dunkelgefärbte, brenzlich riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht vollkommen klar, in Alkohol und Aether dagegen klar auflöst. Ihr spec. Gewicht ist höher als das des Wassers. Ist nicht im Arzneibuche enthalten.

Phenolschwefelsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3H \end{matrix}$, Sulfocarbolsäure. Lässt man auf geschmolzenes Phenol conc. Schwefelsäure einwirken, so verbinden sich beide Körper zu Phenolschwefelsäure.



Bei mittlerer Temperatur bildet sich vorzugsweise Orthophenolschwefelsäure, durch Erhitzen aber geht dieselbe in Paraphenolschwefelsäure $C_6H_4 \cdot (OH) \cdot SO_3H$ [1 : 4] über. Die letztere bildet einen dicken Syrup, der bisher noch nicht krystallisirt erhalten wurde. Das Zinksalz dieser Säure war als Zinc. sulfocarbol. officinell.

Zincum sulfocarbolicum, Phenolschwefelsaures Zink,

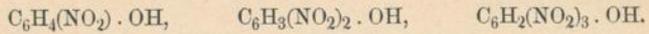


Zur Darstellung bereitet man durch Zusammenmischen und Erhitzen von Phenol und Schwefelsäure zunächst Paraphenolsulfosäure, stellt aus dieser durch Neutralisiren mit Baryumcarbonat das gut krystallisirende Baryumsalz dar und setzt dieses mit Zinksulfat um. Farblose oder schwach röthliche Krystalle, in Wasser und in Weingeist leicht löslich.

Tribromphenol, $C_6H_2Br_3 \cdot OH$, *Bromol*. Zur Darstellung versetzt man eine Lösung von 1 Th. Phenol in 60 Th. Wasser mit einer Auflösung von 5 Th. Brom in 150 Th. Wasser und krystallisirt den entstandenen Niederschlag aus verdünnten Alkohol um. Farblose, bei 92° schmelzende Krystallnadeln, als Antisepticum empfohlen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol entstehen Nitroderivate desselben, und zwar je nach der Dauer der Einwirkung

und der Concentration der Salpetersäure Mono-, Di- oder Trinitrophenole von der Zusammensetzung



Trinitrophenol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, Pikrinsäure, wird durch Erwärmen von Phenol mit conc. Salpetersäure (gefährliche Operation!) erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es bildet gelbe, bei 122° schmelzende Blättchen, die in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich sind. Mit Basen bildet die Pikrinsäure Salze und hat vollkommen die Eigenschaften einer einbasischen Säure. — Sie characterisirt sich ferner durch ihren intensiv bitteren Geschmack (weswegen sie in der Bierbrauerei als Ersatz des Hopfens verwendet werden soll [?]) und durch ihre stark gelb färbenden Eigenschaften, weswegen sie als Farbstoff angewendet wird. Durch Druck, Stoss und Ueberhitzung explodirt die Pikrinsäure, in erhöhtem Maasse kommt diese Eigenschaft noch ihren Salzen zu. Es gehören daher die Pikrinsäure und ihre Verbindungen zu den gefährlichsten Körpern der Chemie. Pikrinsäure findet Anwendung zur Darstellung der brisanten Sprengstoffe und des rauchfreien Schiesspulvers.

Kresole, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, Methylphenole. Bei der Gewinnung der Carbonsäure aus dem Schweröl enthält man neben der festen Carbonsäure auch nichtkrystallisirende Phenole, welche hauptsächlich aus Kresolen bestehen, und zwar ein Gemenge von Ortho-, Meta- und Parakresol bilden, die man bisher noch nicht zu trennen vermochte. — Kresol ist ferner ein Bestandtheil des bei der Destillation des Buchenholztheers erhaltenen sog. Buchenholztheerkreosotes, welches das Arzneibuch unter dem Namen Kreosotum recipirt hat.

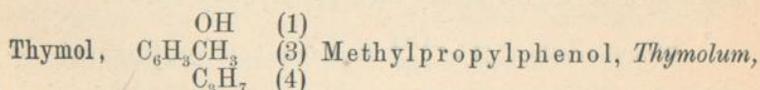
Kreosotum, Kreosot, Buchenholztheerkreosot. Bei der Destillation des Buchenholztheeres erhält man durch fractionirtes Auffangen ebenfalls Producte, die leichter, und solche, die schwerer sind als Wasser. Die letzteren werden mit Natronlauge behandelt; aus der geklärten Lösung werden die Phenole mit Schwefelsäure abgeschieden. Dies Verfahren wird so oft wiederholt, bis sie sich in verdünnter Natronlauge klar lösen. Hierauf unterwirft man das Product einer sorgfältigen Rectification. Die zwischen $205\text{--}220^\circ$ übergehenden Antheile sind das officinelle Kreosot. Dasselbe ist ein Gemisch von Kresol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und Guajacol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Des hohen Preises wegen ist das Kreosot vielfachen Verfälschungen, namentlich mit gewöhnlichem Phenol oder Carbonsäure ausgesetzt. In chemischer Beziehung zeigt es alle Eigenschaften eines Phenoles, verbindet sich z. B. mit ätzenden Basen zu Salzen.

Das Kreosot ist frisch dargestellt eine ölige, klare, fast farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von kräftigem, rauchartigem Geruch und brenzlichem Geschmack. Sein spec. Gewicht sei nicht niedriger als 1,07. Es destillirt zwischen 205 und 220° und wird selbst bei einer Temperatur von -20° nicht fest. Durch Einwirkung von Licht und Luft färbt es sich etwas; es soll aber nicht etwa

tiefbraun sein. In Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst es sich in jedem Verhältniss klar auf, dagegen sind nicht weniger als 120 Th. heisses Wasser zur Erzielung einer klaren Lösung nöthig. Eine so bereitete heisse Lösung wird während des Erkaltens milchig trübe, klärt sich aber allmählig unter Abscheidung öligler Tropfen. Die so erhaltene klare Lösung giebt auf Zusatz von Brom einen harzigen, rothbraunen Niederschlag, durch etwas Eisenchlorid wird sie getrübt und auch wohl vorübergehend graugrün oder blau gefärbt (Carbolsäure giebt bleibende violette Färbung), nach kurzer Zeit aber wird sie blassgelb und scheidet ähnlich gefärbte Flocken ab. Das Kreosot besitzt in noch höherem Grade antiseptische Eigenschaften wie das Phenol; es wurde schon lange zur Conservirung organischer Substanzen benutzt. Sein Name ist aus $\kappa\rho\acute{\epsilon}\alpha\varsigma$ Fleisch und $\sigma\acute{\omega}\zeta\omega$ erhalte gebildet. — Nach neueren Untersuchungen sollen dem Kreosot eigentlich giftige Eigenschaften nicht zukommen; jedenfalls ist es weniger giftig als Carbolsäure.

Prüfung. 1 cem Kreosot mit 0,5 cem Natronlauge geschüttelt soll eine klare, hellgelbe Lösung geben. Dieselbe darf beim Verdünnen mit 50 cem Wasser sich nicht trüben (empyreumatische Stoffe). — Mit einem gleichen Volumen Collodium durchschüttelt, darf es keine Gallerte geben (Carbolsäure würde dies thun). — 1 Raumtheil Kreosot mit 10 Raumtheilen einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung (1 = 5) gemischt, erstarre nach einiger Zeit zu einer festen krystallinischen Masse, welche hauptsächlich aus Guajakalkalium besteht und ein Beweis für einen reichen Gehalt von Guajakol ist. — Wird 1 cem Kreosot mit 2 cem Petroleumbenzin und 2 cem Barytwasser geschüttelt, so darf die Benzinlösung keine blaue oder schmutzige, die wässrige Flüssigkeit keine rothe Färbung annehmen (Pyrogalolester, besonders Coerulignon). In 3 Vol. einer Mischung von 3 Th. Glycerin und 1 Th. Wasser soll es nahezu unlöslich sein (zugesetztes Phenol würde sich lösen). — Vorsichtig aufzubewahren.



kommt fertig gebildet im Thymianöl (von *Thymus serpyllum*) vor. Man erhält es, indem man das Oel mit Kalilauge schüttelt und die alkalische Schicht nach dem Verdünnen mit Wasser und nach dem Filtriren mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Das sich abscheidende Thymol kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt werden.

Das Thymol krystallisirt in Form farbloser schiefer Prismen. Es besitzt den charakteristischen Geruch des Thymianöles und bitterlichen, aromatischen Geschmack. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 50—51°, der Siedepunkt zwischen 228—230°. Die Krystalle sinken in Wasser unter, geschmolzenes Thymol dagegen schwimmt auf Wasser. Es löst sich in weniger als dem gleichen Theile von Spiritus, Aether, Chloroform, auch in etwa 2 Th. Natronlauge; dagegen giebt es erst mit etwa 1100 Th. Wasser klare Lösung. Mit

Wasserdämpfen ist es flüchtig. Das Thymol wirkt ebenfalls, aber in geringerem Maasse als Phenol und Kreosot, antiseptisch. Es findet daher bisweilen in der Chirurgie Anwendung. Von gewöhnlichem Phenol unterscheidet es sich dadurch, dass es in wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Brom aber nur eine milchige Trübung, keine krystallinische Fällung giebt.

Prüfung. In 4 Theilen kalter reiner Schwefelsäure löst sich Thymol zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erhitzen schön rosenrothe Färbung annimmt. Wird diese Lösung in die 10fache Menge Wasser eingegossen und die Schwefelsäure durch zugesetztes Bleiweiss neutralisirt, so muss das Filtrat auf Zusatz geringer Mengen Eisenchlorid violettblaue Färbung annehmen. — In der wässrigen Lösung entstehe beim Einleiten von Bromdämpfen ein weisser, aber nicht krystallinischer Niederschlag. Die wässrige Lösung reagire neutral (saure Reaction könnte von Eisessig, s. oben, herrühren), sie werde durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Phenol). — Thymol muss, im offenen Schälchen der Wasserbadwärme ausgesetzt, vollkommen flüchtig giebt.

Zweiatomige Phenole.

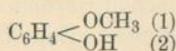
Dieselben leiten sich vom Benzol dadurch ab, dass zwei H-Atome im Benzolkern durch Hydroxylgruppen — OH vertreten werden. Man erhält sie durch Schmelzen der Disulfosäuren der Kohlenwasserstoffe mit Kaliumhydroxyd. Starken Basen gegenüber (KOH, NaOH) verhalten sie sich wie zweiwerthige Säuren; ihre Salze aber werden gleichfalls schon durch Kohlensäure zerlegt.

Wie bei allen Disubstitutionsproducten werden theoretisch auch für das vom Benzol sich ableitende Bioxybenzol $C_6H_4(OH)_2$ 3 Isomere möglich sein, je nachdem die beiden Hydroxylgruppen zu einander in der Ortho-, Meta- oder Parastellung stehen.

Bioxybenzole, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon.

1. Brenzcatechin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OH} \text{ (2)} \end{matrix}$, ist in Steinkohlentheer enthalten und wurde zuerst durch Destillation von Catechu erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 104° schmelzenden Prismen und ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Wässrige Lösungen werden durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

Der Methyläther des Brenzcatechins, das Guajacol



bildet einen Bestandtheil des Buchenholztheerkreosotes.

Guajacol ist der Methyläther des Brenzcatechins = $C_6H_4(OH)(OCH_3)$. Farblose kreosotähnlich riechende Flüssigkeit, bei $200-202^\circ$ siedend. Die alkoholische Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid blaue, mit mehr Eisenchlorid

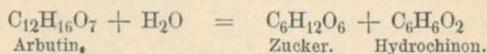
grüne Färbung. Guajacol ist im Kreosot enthalten und wird aus diesem dargestellt. Reines Guajakol ist bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Eugenol, $C_6H_3(OH) \cdot OCH_3 \cdot C_3H_5$, ist Guajacol, in welchem ein H-Atom des Benzolkernes durch den Allylrest $-C_3H_5$ ersetzt ist. Bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Nelkenöls (s. d.).

2. Resorcin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} (1) \\ \text{<} \\ \text{OH} (3) \end{matrix}$, wurde zuerst beim Schmelzen mancher Harze (z. B. Galbanum, Asa foetida) mit Aetzkali erhalten. Die Schmelze enthält Resorcinkalium; sie wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Ausschütteln mit Aether wird der Lösung das Resorcin entzogen. Dasselbe bleibt nach dem Verdampfen des Aethers zurück und wird durch Sublimation gereinigt. Gegenwärtig gewinnt man es durch Schmelzen von Metabenzoldisulfosäure mit Aetzkali. — Das Resorcin bildet farblose Krystalle von nur sehr schwachem Geruch. Es schmilzt bei 110° und siedet bei 271° . In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Wässrige Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bromwasser fällt aus ihnen unlösliches weisses Tribromresorcin $C_6HBr_3(OH)_2$. Erwärmt man 0,05 g Resorcin mit 0,1 g Weinsäure und 10 Tropfen Schwefelsäure, so erhält man eine dunkelcarminrothe Flüssigkeit. (Identität.)

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen findet es in der Medicin Verwendung; vor dem Phenol hat es die Vorzüge, dass es wenig giftig und in Wasser leicht löslich ist. In der Technik dient es namentlich zur Darstellung von Farbstoffen, z. B. zur Fabrikation des Fluoresceins, der beliebten Eosinfarben und vieler Azofarbstoffe. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

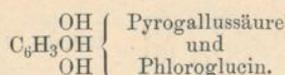
3. Hydrochinon, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (4) \end{matrix}$, wurde zuerst durch Destillation von Chinasäure erhalten. Es entsteht ferner aus Arbutin, einem in den Blättern von *Arbutus uva Ursi* vorkommenden Glycosid durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren



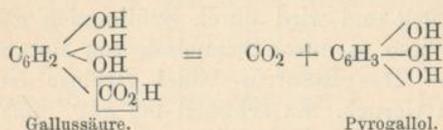
Es krystallisirt aus Wasser in farblosen rhombischen Prismen, die bei 169° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. 1 Th. Hydrochinon löst sich in 20 Th. kaltem Wasser, viel leichter in heissem Wasser auf. Die wässrige Lösung wird durch Ammoniak rothbraun gefärbt. Seiner antiseptischen und antipyretischen Wirkungen wegen findet es zuweilen medicinische Verwendung.

Dreiatomige Phenole.

Dieselben entstehen aus dem Benzol durch Ersetzung dreier H-Atome im Benzolkern durch Hydroxylgruppen.



Pyrogallol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, Pyrogallussäure, *Acidum pyrogallicum*, entsteht beim Erhitzen der Gallussäure auf 210° . Dieselbe spaltet sich in Pyrogallol und Kohlendioxyd.

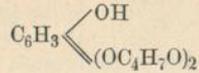


Das erhaltene Rohproduct wird durch Sublimation oder durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Pyrogallussäure bildet sehr leichte, weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmack, die sich in 1,7 Th. Wasser zu einer klaren, farblosen, neutralen Flüssigkeit auflösen. In Alkohol und Aether sind sie gleichfalls leicht löslich, nicht aber in reinem Chloroform. Sie schmelzen bei 131° und sublimiren bei etwa $210-220^\circ$ unzersetzt und ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Chemisch characterisirt sich die Pyrogallussäure als Phenol; sie giebt mit ätzenden Alkalien Salze. Ausserdem ist sie ausgezeichnet durch ein bedeutendes Reductionsvermögen, namentlich in alkalischer Lösung. Conc. Lösungen derselben in Natronlauge entziehen nicht nur der Luft allen Sauerstoff, sondern wirken auch auf eine ganze Reihe von sauerstoffhaltigen Körpern reducirend ein. Dabei wird natürlich die Pyrogallussäure selbst oxydirt, zugleich nimmt sie eine braune Färbung an. — So werden durch alkalische Pyrogallussäurelösungen Silbersalze, Goldsalze, Quecksilbersalze augenblicklich zu den betreffenden Metallen reducirt. Auf Grund dieser Eigenschaft findet die Pyrogallussäure Anwendung in der Photographie und zu Haarfärbemitteln, zum Wäschezeichnen etc. Durch Ferrosulfat werden Pyrogallussäurelösungen schwarzblau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. —

Wegen ihrer antiseptischen und reducirenden Eigenschaften wird sie bisweilen, namentlich äusserlich, als Arzneimittel verwendet. Sie gehört indess keineswegs zu den unschuldigen Arzneistoffen, da sie schon in Dosen von 1—2 Gr. toxische Eigenschaften hat. Bei der Aufbewahrung ist die Pyrogallussäure sorgfältig vor Luft, Licht und Staub zu schützen, da sie andernfalls leicht braune Färbung annimmt.

Phloroglucin ist mit Pyrogallol isomer und wurde zuerst durch Destillation einiger Harze erhalten. Der Dibutyryläther des Phloroglucins,



Filixsäure genannt, ist in dem Wurzelstock von *Aspidium filix mas* enthalten, daher ein Bestandtheil des Extr. Filicis.

Alkohole und Aldehyde.

Die wahren Alkohole der aromatischen Reihe leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxylgruppen in Seitenketten ab. Es werden also wirkliche Alkohole nur von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten, d. h. von den Homologen des Benzols deriviren können (s. S. 434).

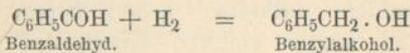
Mit den Phenolen sind die Alkohole isomer, sie unterscheiden sich von jenen aber durch ihr verschiedenes chemisches Verhalten, nach welchem sie die grösste Uebereinstimmung mit den Alkoholen der Fettreihe zeigen. Die primären gehen bei der Oxydation in Aldehyde und Säuren, die secundären in Ketone über, die tertiären bleiben unverändert.

Allgemeine Bildungsweisen.

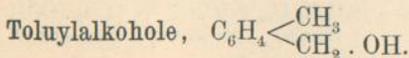
1. Durch Einwirkung von Kalilauge auf die in der Seitenkette chlorirten Kohlenwasserstoffe, z. B.



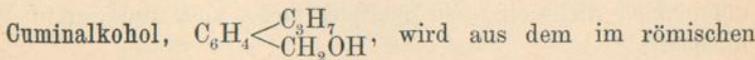
2. Durch Reduction von Aldehyden, z. B.



Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, ist als Benzoësäurebenzyläther im Peru- und Tolubalsam enthalten und wird durch Reduction des Benzaldehydes (Bittermandelöl) gewonnen. Er bildet eine farblose, bei 207° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht er in Benzaldehyd, dann in Benzoësäure über.



Von den drei theoretisch möglichen Isomeren ist bisher nur die Paraverbindung bekannt. Dieselbe bildet schwerlösliche Nadeln, die bei 57° schmelzen.



Kümmelöl enthaltenen Cuminaldehyd durch Reduction erhalten. Angenehm riechende, bei 243° siedende Flüssigkeit.

Anisalkohol, $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 & (1) \\ CH_2OH & (4) \end{cases}$, entsteht aus dem im Anisöl enthaltenen Anisaldehyd durch Reduction und bildet glänzende Prismen, die bei 20° schmelzen und bei 250° sieden.

Benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot CHO$, Bittermandelöl, wird gegenwärtig durch Erhitzen von Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ mit Wasser auf 150° gewonnen.

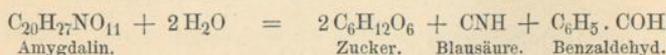


In reinem Zustande bildet der Benzaldehyd eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch, welche bei 180° siedet. Er löst sich in etwa 30 Th. Wasser klar auf, in Alkohol und in Aether ist er in jedem Verhältniss löslich. Durch Reduction geht er in Benzylalkohol über, durch Oxydation, welche schon durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft erfolgt, wird er in Benzoësäure verwandelt. Mit sauren schwefligsauren Alkalien giebt er krystallisirende Verbindungen und unterscheidet sich dadurch von dem ähnlich riechenden Nitrobenzol.

Früher wurde der Benzaldehyd (das Bittermandelöl) durch Destillation von bitteren Mandeln gewonnen; ein so erhaltenes Product ist stets blausäurehaltig und daher mehr oder weniger giftig. Durch Behandeln mit dünner Kalilauge kann ihm die Blausäure entzogen werden. Benzaldehyd an und für sich ist nicht giftig.

Aqua Amygdalarum amararum, Bittermandelwasser. Die bitteren Mandeln enthalten neben fettem Oele etwa 3% Amygdalin und ausser anderen Eiweissstoffen einen eiweissartigen, „Emulsin“ genannten Körper von fermentativen Eigenschaften.

Das Amygdalin ist ein Glycosid und zerfällt bei Gegenwart von Wasser unter dem Einflusse verdünnter Säuren oder gewisser Fermente in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd.



Das Emulsin nun ist ein solches Ferment, welches die Spaltung des Amygdalins in die angeführten Körper zu bewirken im Stande ist. Bei Abwesenheit von Wasser wirken Amygdalin und Emulsin aufeinander nicht ein, die Spaltung findet aber statt, wenn Wasser hinzutritt.

Darstellung. 12 Th. bitterer, von Bruchstücken freier Mandeln werden in ein grübliches Pulver verwandelt und durch Pressen bei gewöhnlicher Temperatur vom fetten Oele so viel wie möglich befreit. Der Pressrückstand wird fein gepulvert und in einer geräumigen Destillirblase mit 20 Th. Wasser zu einem Brei sorgfältig angerührt. Man dichtet das Destillationsgefäß und überläßt das Ganze zwölf Stunden sich selbst. Während dieser Zeit hat das Emulsin Gelegenheit, auf das Amygdalin einzuwirken. Nach Verlauf von zwölf Stunden ist die Spaltung des Amygdalin sicher vollendet. Man destillirt nun am besten, indem man gespannten Wasserdampf in den in der Blase enthaltenen Brei einleitet, unter möglichst guter Kühlung (durch Eis) 9 Theile ab, indem man das Destillat in einer Vorlage sammelt, welche 3 Th. Spiritus enthält. Man stellt hierauf den Gehalt des Destillates an Blausäure fest und verdünnt dasselbe mit einer Mischung von 1 Th. Spiritus und 3 Th. Wasser so weit, dass 1000 Th. Bittermandelwasser 1 Th. Blausäure enthalten.

Das Bittermandelwasser ist nach dem eben Gesagten eine Auflösung von Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) in stark verdünntem Alkohol. Die Anwesenheit von Blausäure zeigt sich dadurch, dass nach Zufügung von etwas Ammoniak durch Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat ein Niederschlag von weissem Cyansilber AgCN entsteht, das in Ammoniak leicht löslich ist. Das Vorhandensein von Benzaldehyd erkennt man daran, dass das Bittermandelwasser auch nach dem Versetzen mit Silbernitrat im Ueberschuss seinen Bittermandelgeruch behält, denn nur die Blausäure, nicht aber der Benzaldehyd wird durch Silbernitrat gebunden.

Auch andere Vegetabilien, z. B. die Blätter von *Prunus Laurocerasus*, enthalten Amygdalin und geben daher bei der Destillation Wasser analoger Zusammensetzung.

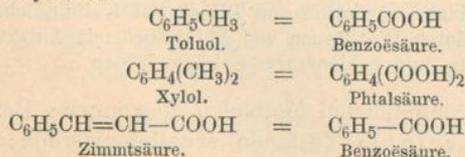
Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maassanalyse.

Säuren.

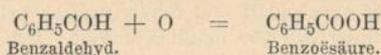
Die aromatischen Säuren leiten sich vom Benzol dadurch ab, dass Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen — COOH ersetzt werden, und zwar kann die Ersetzung entweder im Kern oder in den Seitenketten stattfinden. — Je nach Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen sind die Säuren einbasisch, zweibasisch u. s. w.

Allgemeine Bildungsweisen.

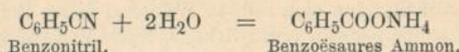
1. Durch Oxydation Seitenketten enthaltender aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dabei wird jede Seitenkette, sie sei so lang und constituirt wie sie wolle, in die Carboxylgruppe verwandelt. Es geben daher bei energischer Oxydation



2. Durch Oxydation der aromatischen Alkohole und Aldehyde, z. B.



3. Durch Verseifen der Cyanide, z. B.



Die aromatischen Säuren sind sämmtlich feste Körper. In Wasser sind sie meist schwer löslich und werden daher durch Mineralsäuren aus ihren Salzlösungen in der Regel abgeschieden.

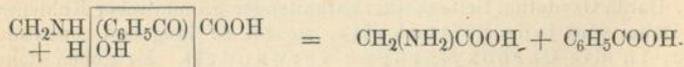
Einbasische Säuren.

Benzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, *Acidum benzoicum*, kommt fertig gebildet in einigen Harzen, namentlich im Benzoëharz vor. Perubalsam, Tolubalsam und Ylang-Ylangöl enthalten Ester der Benzoësäure. Endlich ist ein Derivat der Benzoësäure, die Hippursäure oder das Benzoylglycocol, im Harn der Pflanzenfresser enthalten.

Darstellung. 1. Aus Benzoëharz auf nassem Wege. Grobgepulvertes Benzoëharz wird mit einem Ueberschuss frisch bereiteter Kalkmilch einige Tage erwärmt, dann einige Zeit gekocht. Die Flüssigkeit wird noch warm filtrirt und das Filtrat, welches Calciumbenzoat enthält, mit Salzsäure versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Die ausgeschiedene Säure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

2. Aus Hippursäure. Pferdeharn wird mit Natriumcarbonat soweit neutralisirt, dass er nur ganz schwach sauer reagirt. Man dampft ihn dann auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens ein, fügt Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu und stellt bei Seite. Nach einigen Tagen haben sich Krystalle von Hippursäure abgeschieden. Man sammelt dieselben, löst sie in salzsäurehaltigem Wasser auf und kocht $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde. Nach dem Erkalten krystallisirt die Benzoësäure heraus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Von der Essigsäure CH_3COOH leitet sich die Amidoessigsäure oder das Glycocol $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ab. In diesem können die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe durch Säurereste vertreten werden. Tritt z. B. der Rest der Benzoësäure, der Benzoylrest $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—}$ für ein H-Atom ein, so erhält man das Benzoylglycocol $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{COOH}$ oder die Hippursäure; — durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt dieselbe unter Wasseraufnahme in Glycocol und Benzoësäure.



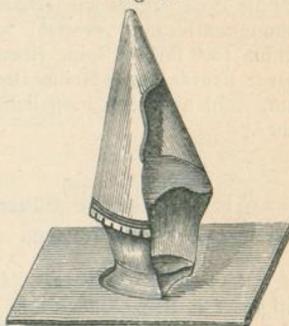
3. Künstlich durch Oxydation von Toluol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure; ferner durch Destillation von Phtalsäure mit Aetzkalk, wobei sich benzoësaures Calcium und kohlenaures Calcium bilden.

Die nach den angeführten Methoden gewonnene Benzoësäure kann zwar in sehr reinem Zustande erhalten werden, indessen

dürfen so hergestellte Präparate pharmaceutische Verwendung nicht finden; die von dem Arzneibuche recipirte Benzoësäure ist vielmehr lediglich durch Sublimation von Benzoëharz darzustellen. Reine Benzoësäure bildet farblose, beinahe geruchlose Krystalle, die bei 120° schmelzen. Sie destillirt bei 250° .

4. *Acidum benzoicum e resina.* Zur Darstellung mischt man gröblich gepulvertes Benzoëharz, welches von Zimmtsäure frei sein muss, mit etwa gleichen Theilen Seesand oder Infusorienerde und unterwirft das Gemisch der Sublimation. Für kleine Mengen benutzt man als Apparat einen eisernen Pillenmörser, über welchen eine Papierdüte gestülpt ist, über den Mörser hat man ausserdem ein sehr poröses Papier zu binden, um zu verhindern, dass die etwa zurückfallenden Krystalle in den Mörser gelangen. Für Gewinnung grösserer Mengen existiren besondere Apparate. — Die Sublimation nimmt man auf einem Sandbade erst bei gelinder, dann bei gesteigerter Temperatur vor. Nach dem Erkalten finden sich die Benzoësäurekrystalle an der Papierdüte hängend vor. Der Sublimationsrückstand kann zu kosmetischen und Räucherzwecken benutzt werden.

Fig. 28.



Die Benzoësäure des Arzneibuches ist nicht reine Benzoësäure, sondern enthält gewisse brenzliche Producte, welche ihr Geruch und Färbung verleihen. — Der hohe Preis des Benzoëharzes und der aus ihm dargestellten Benzoësäure

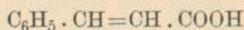
ist Veranlassung zu mannigfachen Fälschungen. Am bequemsten ist natürlich eine Fälschung mit der billigen künstlichen Säure und, falls die Fälschung in der Weise erfolgt, dass man die künstliche Säure gleich dem zu sublimirenden Harze zusetzt, so ist sie nur schwer nachzuweisen. Es empfiehlt sich daher, den Bedarf an diesem Präparat durch eigene Darstellung zu decken.

Die officinelle Benzoësäure bildet gelbliche oder gelbbraune Blättchen oder Nadeln von seidenartigem Glanze und zugleich benzoëartigem und empyreumatischem Geruch. Sie löst sich in 370 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser auf. In Alkohol, Chloroform und Aether ist sie reichlich löslich, mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Die Dämpfe der Benzoësäure reizen die Schleimhäute und erregen Husten und Niesen. Im Reagenscylinder erhitzt, schmilzt die Benzoësäure zunächst zu einer gelblichen oder bräunlichen Flüssigkeit, dann aber verflüchtigt sie sich entweder gänzlich oder mit Hinterlassung eines nur geringen kohligen Rückstandes. Der obere, kältere Theil des Glases ist mit kleinen Krystallnadeln bedeckt.

Prüfung. 50 cem einer kalt gesättigten wässerigen Lösung, mit 1 cem Normalkalilauge vermischt, geben auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchlorid-

lösung einen schmutzigenrothen, auf Zutropfen von Bleiessig einen gelben Niederschlag. (Soll beweisen, dass aus Harz sublimirte Benzoësäure vorliegt, ist aber nicht immer zutreffend.) — Wird 1 Th. der Säure mit einer Lösung von 1 Th. Kaliumpermanganat und 10 Th. Wasser in einem lose verkorkten Reagir-cylinder schwach erwärmt, so darf nach dem Erkalten beim Oeffnen kein Geruch nach Bittermandelöl auftreten (diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an Zimmtsäure [aus Sumatrabenzoe]; letztere von der Formel



enthält eine Seitenkette, welche bei der Oxydation in die Carboxylgruppe übergeht. Als Endproduct der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist also Benzoësäure zu erwarten. Vorher aber bildet sich intermediär Benzaldehyd, welcher am Geruch kenntlich ist). — 0,1 g Benzoësäure soll mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung geben (reine Benzoësäure giebt farblose Lösung); wird durch Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure die Benzoësäure wieder ausgeschieden und die Mischung mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so muss die Flüssigkeit nach Verlauf von acht Stunden fast farblos sein. (Bezieht sich auf eine Verfälschung mit Benzoësäure anderer Provenienz. Reine Benzoësäure nämlich reducirt Kaliumpermanganat kaum, wohl aber das brenzliche Bestandtheile enthaltende Präparat des Arzneibuches.)

Als einbasische Säure liefert die Benzoësäure nur neutrale Salze. Die Salze heissen „Benzoate“.

Natriumbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, *Natrium benzoicum*, wird durch Sättigen von Benzoësäure mit Natriumcarbonat oder -Bicarbonat erhalten. Es bildet ein trocknes weisses Pulver, das in 1,5 Th. Wasser, schwieriger in Spiritus, löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und verbrennt dann unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, der hauptsächlich aus Natriumcarbonat besteht. Die 10%ige wässrige Lösung reagire schwach sauer und gebe beim Ansäuern mit Salzsäure einen Brei von Benzoësäurekrystallen, welche in Aether löslich sind.

Ammoniumbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$, entsteht durch Sättigen von Benzoësäure mit Ammoniak. Das benzoësäure Eisenoxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Fe}$, ist ein in Wasser unlöslicher, braungelber Niederschlag.

Oxysäuren.

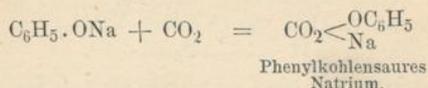
Salicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1), Orthoxybenzoësäure, *Acidum salicylicum*, kommt als Salicylsäuremethyläther im ätherischen Oel von *Gaultheria procumbens* (Wintergreenöl) vor und wurde aus diesem früher durch Behandeln mit Kalihydrat gewonnen.



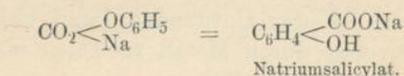
Gegenwärtig wird sie fabrikmässig in grossem Maassstabe aus Phenol (Carbolsäure) dargestellt.

Darstellung. Man vermischt geschmolzenes Phenol mit soviel conc. Natronlauge, als zur Bildung von Phenolnatrium C_6H_5ONa erforderlich ist, und dampft die Lösung zur Trockne. Das resultirende staubig-pulverige Phenolnatrium wird in einer metallenen Retorte auf 100° erhitzt und nun einem Strome trockener Kohlensäure ausgesetzt. Die Temperatur wird sehr allmählig gesteigert. Bei 180° beginnt Phenol überzugehen. Man lässt sie nun rasch bis 220° steigen und erhält sie zuletzt auf 250° , bis Phenol nicht mehr überdestillirt. Es ist jetzt Natriumsalicylat entstanden. Der Vorgang ist folgender:

Aus Phenolnatrium und Kohlensäure entsteht zunächst Phenylkohlen-saures Natrium



Beim raschen Erhitzen lagert sich das Phenylkohlen-saure Natrium zu Salicylsurem Natrium um.



Das gebildete Natriumsalicylat wird in Wasser gelöst, aus der Lösung wird die in Wasser schwer lösliche Salicylsäure durch Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder durch Dialyse gereinigt. Letzteres Verfahren liefert das reinste, im Handel als *Acidum salicylicum dialysatum* vorkommende Product.

Wesentlich ist, dass zur Darstellung Natriumhydrat benutzt wird; bei Anwendung von Kaliumhydrat resultirt nicht Orthoxybenzoësäure oder Salicylsäure, sondern die von dieser verschiedene Paraoxybenzoësäure.

Die Salicylsäure bildet weisse, leichte, nadelförmige Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver. Sie besitzt adstringirenden, süßsäuerlichen Geschmack und löst sich in 500—600 Th. Wasser mittlerer Temperatur auf. Viel leichter löst sie sich in heissem Wasser und heissem Chloroform, am leichtesten in Spiritus und Aether. Sie schmilzt bei etwa 157° und kann bei weiterem vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Beim schnellen Erhitzen spaltet sie sich in Phenol und Kohlensäure.



Ihre wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine lange Zeit beständige violette Färbung; in grosser Verdünnung erscheint dieselbe mehr violett-röthlich. Da die Salicylsäure sehr zur Zersetzung in Phenol neigt, auch eine Verunreinigung mit diesem durch ihre Darstellung möglich ist, so erscheint es geboten, mit Sorgfalt auf dieses zu fahnden, um so mehr, als Salicylsäure ein sehr mildes, Phenol aber ein sehr stark wirkendes Mittel ist. Ein Gehalt an Phenol verräth sich übrigens meist schon durch den charakteristischen Geruch und durch eine röthliche Färbung des Präparates.

Prüfung. In dem 6fachen Gewicht reiner conc. Schwefelsäure soll sich die Salicylsäure in der Kälte ohne Färbung auflösen (Verunreinigungen würden bräunliche Färbung veranlassen). — Wird die Salicylsäure in einem Ueberschuss von Natriumcarbonatlösung gelöst und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so darf derselbe beim Verdampfen keinen nach Carbonsäure riechenden Rückstand hinterlassen (Phenol, da dieses nur mit ätzenden, nicht aber mit kohlensauren Alkalien Salze bildet). — Die alkoholische Lösung der Salicylsäure soll beim freiwilligen Verdunsten vollkommen weisse Krystalle hinterlassen. (Eine Färbung, namentlich der Ränder, würde auf Verunreinigungen deuten.) — Die in 10 Th. Weingeist gelöste Salicylsäure soll nach dem Ansäuern mit nur wenig Salpetersäure durch einige Tropfen Silbernitratlösung nicht verändert werden (Chlor würde weisse Trübung verursachen).

Die Salicylsäure ist eine einbasische Säure, denn sie enthält nur eine Carboxylgruppe. Ihre Salze, „Salicylate“ genannt, entstehen dadurch, dass das H-Atom der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt wird. Unter Umständen kann aber auch noch das H-Atom der OH-Gruppe durch Metall vertreten werden, wie z. B. das Dinatriumsalicylat $C_6H_4 \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{COONa} \end{matrix}$ zeigt, indessen sind die so zusammengesetzten Salze nicht sehr beständig. Pharmaceutisch das wichtigste ist das Natriumsalz.

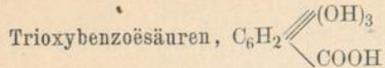
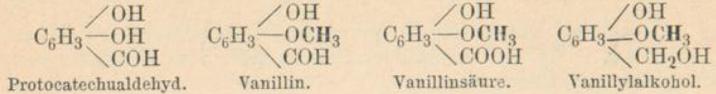
Natriumsalicylat, $C_6H_4(OH) \cdot COONa + \frac{1}{2} H_2O$, *Natrium salicylicum*. Darstellung. 100 Th. Salicylsäure werden in etwa 300 Th. 50%igem Alkohol gelöst und hierauf nach und nach mit 60—61 Th. Natriumbicarbonat versetzt. Die erhaltene Lösung wird filtrirt und möglichst rasch zur Trockne gebracht. Diese Vorschrift ist streng einzuhalten, da ein Abweichen von derselben ein gefärbtes, unbrauchbares Präparat liefert.

Das Natriumsalicylat bildet weisse, glänzende, krystallinische Schüppchen, die sich in 0,9 Th. Wasser und 6 Th. Weingeist lösen. Die concentrirte wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt; Salzsäure scheidet aus ihr weisse, in Aether leicht lösliche Krystalle von Salicylsäure aus. Die verdünnte Lösung (1 : 1000) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Beim Erhitzen hinterlässt das Salz einen kohligen Rückstand, der auf Zusatz von Säuren aufbraust (kohlensaures Natrium) und die nicht leuchtende Flamme gelb färbt (Natriumflamme).

Prüfung. Die concentrirte wässrige Lösung reagire schwach sauer; sie sei farblos und röthe sich beim kurzen Beiseitestellen nur ganz schwach. (Unterschied von Dinatriumsalicylat.) — Von concentrirter reiner Schwefelsäure werde das trockene Salz ohne Aufbrausen (Natriumcarbonat) und ohne Färbung (organische Verunreinigungen, z. B. Zucker) gelöst. — Die 5%ige wässrige Lösung werde weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch nach Zufügung von Salpetersäure und nach dem Auflösen der dadurch abgeschiedenen Krystalle in Weingeist, durch Silbernitrat getrübt (Chlor).

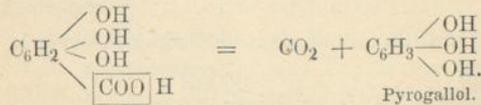
Wismuthsalicylat (basisches), $C_6H_4(OH)CO_2 \cdot Bi(OH)_2$. Wird dargestellt durch Erhitzen von 1 Mol. Wismuthhydroxyd $[Bi(OH)_3]$ mit 1 Mol. Salicylsäure bei Gegenwart von Wasser.

steht in engster Beziehung zum Vanillin. Letzteres bildet den aromatischen Bestandtheil der Vanille und wurde künstlich zuerst aus dem im Cambialsaft aller Coniferen enthaltenen Glycosid Coniferin dargestellt. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es ein Methyläther des Protocatechualdehydes.



Die für den Pharmaceuten wichtigste der theoretisch möglichen Säuren dieser Zusammensetzung ist die Gallussäure.

Gallussäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{CO}_2\text{H}$, *Acidum gallicum*, ist im freien Zustande in den Galläpfeln, im Thee, in den Divi-Divischoten (Früchten von *Caesalpinia coriaria*), in der Granatwurzel und in anderen Pflanzen enthalten, ferner kommt sie mit Zucker verbunden als Glycosid in verschiedenen Gerbsäuren (siehe diese) vor. Man erhält sie aus Galläpfelpulver, indem man dieses mit Wasser einige Wochen lang stehen lässt, bis sich Schimmelbildung zeigt, wobei die gewöhnliche Gerbsäure (Tannin) unter Wasseraufnahme in Gallussäure übergeht; dieselbe Reaction findet in kürzerer Zeit beim Kochen von Tannin mit verdünnten Säuren statt. Die Gallussäure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in dünnen seidenglänzenden Nadeln; sie löst sich in 100 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, auch in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihre wässerigen Lösungen färben sich mit Eisenchlorid tiefblau. Wegen ihrer Eigenschaft, Gold- und Silbersalze zu reduciren, hat sie Anwendung in der Photographie zum Hervorrufen der Bilder gefunden. Sie schmilzt bei 240° , bei weiterem Erhitzen spaltet sie sich in Kohlensäure und Pyrogallol (Pyrogallussäure)



Wismuthsbgallat, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{CO}_2 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_2$, *Dermatol*. Wird dargestellt durch Fällen einer Lösung von Wismuthtrinitrat in Eisessig durch Natriumgallat oder durch Erwärmen von 1 Mol. Wismuthhydroxyd [$\text{Bi}(\text{OH})_3$] mit 1 Mol. Gallussäure und Wasser.

Gelbes, geruchloses Pulver, in Wasser unlöslich. Dient als Trockenantisepticum.

Gerbsäuren.

Unter Gerbsäuren oder Gerbstoffen versteht man eine Reihe in verschiedenen Vegetabilien vorkommender Substanzen, welche mehr oder weniger zusammenziehend (adstringirend) schmecken und die

Eigenschaft besitzen, Eiweissstoffe und Leimsbstanzen zu fällen und mit dem Gewebe der thierischen Haut unlösliche Verbindungen einzugehen (d. i. diese zu gerben).

Je nach der Färbung, welche sie mit Eisensalzen geben, unterscheidet man sie in Eisen blauschwarz- oder grünfällende Gerbstoffe. Je nachdem sie die Eigenschaft besitzen, mit der thierischen Haut unlösliche Verbindungen einzugehen oder nicht, characterisirt man sie als zum Gerben geeignete oder physiologische und zum Gerben nicht geeignete oder pathologische Gerbstoffe; die letzteren gelten als für die Technik der Lederbereitung zwar wenig brauchbar, aber als Arzneisubstanzen verwendbar. Physiologischer Gerbstoff ist enthalten in der Rinde der Eichen, Fichten, Weiden, Buchen, in der Valonia, den Divi-Divischoten, den Myrobalanen und im Sumach. Pathologischer Gerbstoff findet sich in verschiedenen Galläpfeln und in den Knobbern.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Gerbstoffe meist Glycoside der Gallussäure, d. h. ätherartige Verbindungen derselben mit Zucker; sie spalten sich daher beim Kochen mit verdünnten Säuren in Gallussäure und Zucker. — Die gewöhnliche Gerbsäure oder das Tannin ist jedoch kein Glycosid, sondern ein extramolekulares Anhydrid der Gallussäure.

Gallusgerbsäure, $C_{14}H_{10}O_9$, gewöhnliche Gerbsäure, Digallussäure, *Acidum tannicum*, findet sich in grosser Menge in den Galläpfeln. Letztere sind pathologische Concretionen, welche auf Blättern von Eichen durch den Stich der Gallwespe *Cynips Gallae tinctoriae* entstanden sind. Am reichsten an Gerbsäure sind die aus dem Orient stammenden Galläpfel. Für die beste Sorte gelten die aus Aleppo, ihnen fast gleichwerthig sind die chinesischen.

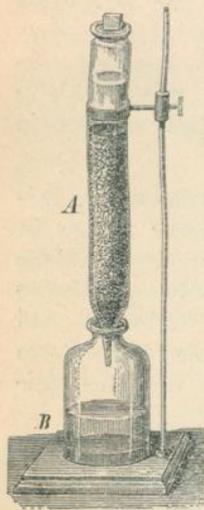
Um die Gewinnung der Gerbsäure aus den Galläpfeln verstehen zu können, muss man sich klar machen, 1. dass Gerbsäure in absolutem Aether nahezu unlöslich ist, 2. dass alkoholischer Aether nur im Verhältniss seines Alkoholgehaltes lösend auf Gerbsäure einwirkt, 3. dass dagegen ein Wasser und Alkohol enthaltender Aether Gerbsäure sehr gut löst.

Gewinnung. Eine beliebige Menge gröblich gestossener, aber vom feinen Pulver befreiter Galläpfel wird in den unten mit einem Wattepfropf geschlossenen und der Glasflasche B aufsitzenden Extractionsapparat A gebracht und nun mit einer Mischung aus 30 Vol. Aether, 5 Vol. Wasser und 2 Vol. Weingeist so weit übergossen, dass die Flüssigkeit etwas über den Galläpfeln steht. Man verschliesst das Gefäss mit einem gut passenden Korke. Nach 12–24 Stunden lässt man die Flüssigkeit ablaufen, giesst ein neues Quantum der Aethermischung auf und wiederholt diese Operation so oft, bis die Galläpfel erschöpft sind. Man schüttelt nun die vereinigten Auszüge mit etwa $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser, welches dem Aether fast alle Gerbsäure entzieht. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Die untere wässerige, dunkel gefärbte, ent-

hält die Gerbsäure neben geringen Mengen Alkohol und Aether, die obere Schicht besteht aus Aether, welcher geringe Mengen Chlorophyll, Fett und andere Substanzen gelöst enthält. Man trennt beide Schichten durch einen Scheidetrichter. Durch Entwässern der ätherischen Flüssigkeit über Chlorcalcium kann der grösste Theil des Aethers wiedergewonnen werden, durch Verdunsten und Eindampfen der wässerigen Gerbsäurelösung erhält man die Gerbsäure oder das Tannin, welches man nach sorgfältigem Trocknen in Pulverform bringt.

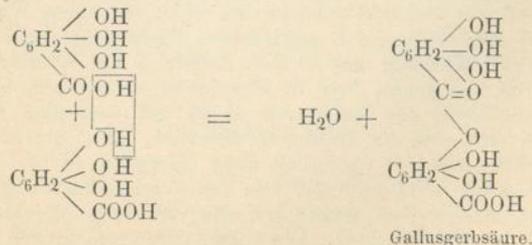
Im Handel kommt die Gerbsäure entweder als weissliches Pulver oder in Form glänzender krystallinischer Schüppchen (*Acid. tannic. levissimum*) vor. Sie löst sich in gleichen Theilen Wasser oder 2 Th. Weingeist klar auf. Die Lösungen besitzen einen eigenthümlichen loheartigen, aber nicht ätherischen Geruch; sie reagiren sauer und schmecken adstringirend. Sie löst sich ferner klar in 8 Th.

Fig. 29.



Glycerin auf; in absolutem Aether dagegen ist sie unlöslich. Aus ihrer 20%igen Lösung wird sie sowohl durch conc. Schwefelsäure als auch durch Kochsalz gefällt. Beide Substanzen wirken Wasser entziehend; man könnte diesen Vorgang mit dem Aussalzen der Seifen und Farbstoffe vergleichen. Mit Eisenchlorid geben Gerbsäurelösungen einen blauschwarzen Niederschlag von Ferritannat, welcher durch conc. Schwefelsäure unter Entfärbung gelöst wird. Mit Bleisalzen entsteht unlösliches Bleitannat (*Plumb. tannic.*), überhaupt sind die Salze der Gerbsäure mit Schwermetallen durch Schwerlöslichkeit charakterisirt. Unlösliche Verbindungen giebt die Gerbsäure ferner mit Blut und Eiweiss — daher ihre Anwendung zum Stillen von Blutungen — ferner mit fast allen Alkaloiden. Aus dem letzteren Grunde ist sie ein werthvolles Arzneimittel, das bei allen Vergiftungen mit Pflanzengiften in erster Linie gereicht wird. — Chemisch ist sie

aufzufassen als extramolekulares Anhydrid der Gallussäure. Zwei Moleküle Gallussäure — daher ihr Name Digallussäure — vereinigen sich unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O zur Gallusgerbsäure.



Durch Wasseraufnahme — z. B. beim Kochen mit verdünnten Säuren — geht die Gerbsäure wieder in Gallussäure über.

Prüfung. Eine wässrige Gerbsäurelösung (1 = 6) gebe mit dem gleichen Volumen Weingeist gemischt eine klare Flüssigkeit (Trübung könnte Dextrin) andeuten, ein Raumtheil der entstandenen weingeistigen Flüssigkeit werde auch durch Zusatz eines gleichen Volumen Aether nicht getrübt (Zucker). — 1,0 g Gerbsäure gebe beim Veraschen keinen wägbaren Rückstand (mineralische Verfälschungen).

Von anderen in Pflanzen gefundenen Gerbsäuren seien nachstehende erwähnt. Sie sind jedoch sämmtlich noch wenig untersucht.

Kinogerbsäure, im Kino enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Catechugerbsäure ist im Catechu (von *Areca Catechu*) enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Kaffeeogerbsäure ist in den Kaffeebohnen enthalten. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Eichengerbsäure, in der Eichenrinde enthalten. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelblau.

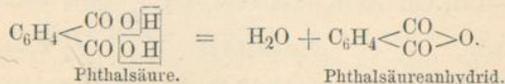
Chinagerbsäure kommt an die Chinaalkaloide gebunden in den Chinarinden vor. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Zweibasische Säuren.

Dieselben leiten sich vom Benzol und dessen Homologen dadurch ab, dass zwei Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen vertreten sind.

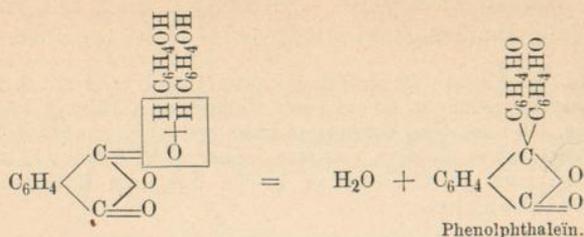
Phthalsäuren, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$. Von den drei theoretisch möglichen Phthalsäuren ist namentlich die Orthophthalsäure wichtig.

Orthophthalsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH (1)} \\ \text{COOH (2)} \end{matrix}$, entsteht durch Oxydation des Naphthalins (s. dieses). Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen, welche bei 185° schmelzen. Beim höheren Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Phthalsäureanhydrid.



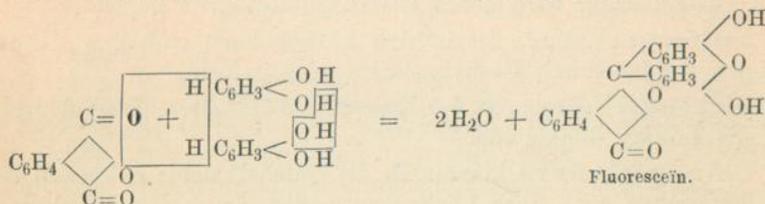
Durch Erhitzen von phthalsurem Calcium entsteht, wie wir sahen, benzoösäures Calcium.

Von besonderer Wichtigkeit ist in neuerer Zeit das Phthalsäureanhydrid für die Farbtechnik geworden, als Ausgangsmaterial für eine Reihe schöner Farbstoffe. Schmilzt man z. B. Phthalsäureanhydrid mit Phenolen und wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink) zusammen, so tritt ein O-Atom der Phthalsäure mit zwei H-Atomen aus zwei Phenolmolekülen unter Wasserbildung aus und man erhält ein „Phthalein“ genanntes Derivat, im vorliegenden Falle das „Phenolphthalein“ $C_{20}H_{14}O_4$.



Das Phenolphthaleïn ist ein farbloser Körper, der alle Eigenschaften eines Phenols besitzt. Mit Alkalien giebt es Salze, welche schön violett gefärbt sind. Durch Säuren wird aus den gefärbten Lösungen wieder das farblose Phenolphthaleïn abgeschieden. Auf diesem Umstande beruht die Verwendung dieses Präparates als Indicator für Acidimetrie.

Resorcinphthaleïn, Fluoresceïn, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$, entsteht auf analoge Weise durch Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin.

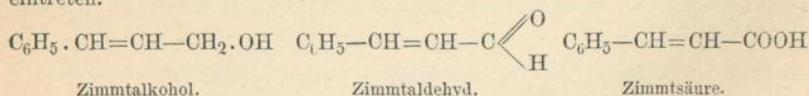


Das Fluoresceïn zeichnet sich durch eine prachtvolle grüne Fluorescenz seiner alkalischen Lösungen aus, die noch in ungeheurer Verdünnung bemerkbar ist.

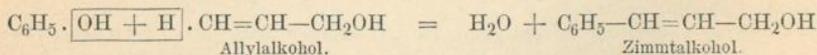
Lässt man auf in Eiseisig gelöstes Fluoresceïn freies Brom einwirken, so werden vier H-Atome durch vier Brom-Atome ersetzt, man erhält das Tetrabromfluoresceïn $\text{C}_{20}\text{H}_8(\text{Br}_4)\text{O}_5$. Das Kaliumsalz dieses Körpers von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{K}_2(\text{Br}_4)\text{O}_5$ ist der unter dem Namen Eosin bekannte, prachtvoll rothfärbende Farbstoff.

Ungesättigte Verbindungen.

Sie entstehen dadurch, dass in das Benzol ungesättigte Seitenketten eintreten.



Zimmtalkohol, Cinnamylalkohol, ist als Phenylderivat des Allylalkoholes aufzufassen.



Kommt als Styracin (Zimmtsäure-Cinnamyläther) im Styrax vor und wird aus diesem durch Verseifen mit Kalihydrat gewonnen. Er bildet seidenartig glänzende Nadeln, die bei 33° schmelzen und hyacinthenartig riechen.

Zimmtaldehyd bildet den Hauptbestandtheil des Ol. Cinnamomi und Ol. Cassiae Cinnamomi. Er besitzt den würzigen Geruch des Zimmtöles und bildet

eine farblose Flüssigkeit, die specifisch schwerer als Wasser ist. Durch Oxydation geht er in Zimmtsäure über.

Zimmtsäure, Phenylacrylsäure, kommt im Peru- und Tolubalsam, im Styrax und einigen Benzoësorten vor. Sie entsteht ferner durch Oxydation des Zimmtalkoholes oder des Zimmtaldehydes und wird neuerdings auch synthetisch dargestellt. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen und geruchlosen Nadeln, die bei 133° schmelzen und bei 290° unzersetzt destilliren.

Die Orthonitrozimmtsäure dient zur Darstellung des künstlichen Indigos.

Isomer mit der Zimmtsäure ist die mit dem Atropin in Zusammenhang stehende Atropasäure $C_9H_9O_2$, welcher die Formel $CH_2=C(C_6H_5)-COOH$ zukommt.

Indigogruppe.

Von den zur Indigogruppe gehörenden Körpern sollen ausser dem Indigo hier noch besprochen werden, Isatin, Indol und Scatol, weil diese Verbindungen als Producte des thierischen Stoffwechsels in physiologischer Hinsicht grosses Interesse bieten.

Indigo, Indicum. Dieser ausgezeichnete Farbstoff kommt in verschiedenen, in Ostindien und Afrika wachsenden *Indigofera*-arten in Form eines Glycosides — des Indicans — vor. Die Gewinnung des Farbstoffes geschieht in der Weise, dass die Blätter und Zweige der *Indigofera*-arten zerquetscht und mit Wasser übergossen einige Tage stehen gelassen werden. Es tritt nun eine Art Gährung ein, durch welche das Indican in Zucker und Indigoweiss gespalten wird. Das letztere oxydirt sich in Berührung mit der Luft zu Indigoblau, welches durch Schlämmen und Absetzen gesammelt wird.

Der im Handel vorkommende Indigo ist ein Gemenge mehrerer Körper, von denen jedoch hier nur das Indigoblau von der Zusammensetzung C_8H_5NO in Betracht gezogen werden kann. In den Handel gelangt er meist in derben Massen von dunkelblauer Farbe mit röthlichem kupferartigem Schimmer. Der Bruch ist muschelrig. — Seine Anwendung verdankt der Indigo der Schönheit und der Echtheit seiner Farbe. Nur wenige chemische Agentien greifen ihn an, bzw. lösen ihn auf. So löst er sich z. B. in starker Natronlauge, auch in sehr conc. Schwefelsäure. Beim Auflösen in dem letzteren Medium entsteht Indigoschwefelsäure; das Kaliumsalz derselben führt im Handel den Namen *Indigokarmin*. Das Färben mit Indigo geschieht meist durch die „Küpe“. In alkalischer Lösung wird nämlich das Indigoblau durch Reduktionsmittel (Traubenzucker, Ferrosulfat u. a.) zu farblosem Indigoweiss reducirt, welches schon durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Indigoblau oxydirt wird. Zum Ausfärben erwärmt man gepulverten Indigo mit Wasser, ätzenden Alkalien (Kalihydrat, Kalkhydrat) und Traubenzucker oder Ferrosulfat bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Durch die so erhaltene „Küpe“ zieht man die zu färbenden Gewebe und setzt sie sodann der Luft aus. Das gebildete Indigoweiss wird durch den Sauerstoff auf der Faser zu Indigoblau oxydirt, welches der Faser sehr fest anhaftet, und mit Berücksichtigung seiner anderen werthvollen Eigenschaften somit sehr echt ist. — In neuerer Zeit ist das Indigoblau künstlich auf verschiedenen Wegen, z. B. durch Erwärmen von Orthonitrobenzaldehyd und Aceton mit Natronlauge erhalten worden.

Isatin, $C_8H_5NO_2$, unterscheidet sich in einer Formel vom Indigo nur durch das Plus eines O-Atomes. Es entsteht auch bei der Oxydation des Indigo mit Salpetersäure und krystallisirt aus Wasser in glänzenden, gelbrothen Blättchen. Umgekehrt ist es auch gelungen, aus dem Isatin wieder Indigoblau zu gewinnen.

Indol, C_8H_7N , ist durch Reduction von Indigoblau erhalten worden. Dieser Körper bildet sich auch im thierischen Organismus durch Einwirkung des Pankreassaftes auf Eiweissstoffe als Product der Darmverdauung. Durch den Harn erfolgt seine Abscheidung in Form indoxylschwefelsaurer Salze, aus denen durch Oxydation an der Luft Indigoblau sich bildet. Namentlich bei gewissen Krankheiten des Darmes ist die Menge des aus dem Harn sich abscheidenden Indigoblaues besonders gross.

Scatol, C_9H_9N , kann man ebenfalls durch Reduction von Indigo erhalten. Im thierischen Organismus wird es gleichfalls durch die Pankreasverdauung aus Eiweiss gebildet und wird durch die Fäces abgeschieden. Es krystallisirt in weissen Blättchen, welche einen fäcalen Geruch besitzen. Im Harne ist es als Scatoxylschwefelsäure gefunden worden, welche gleichfalls zur Bildung von Indigoblau Veranlassung giebt.

Naphthalingruppe.

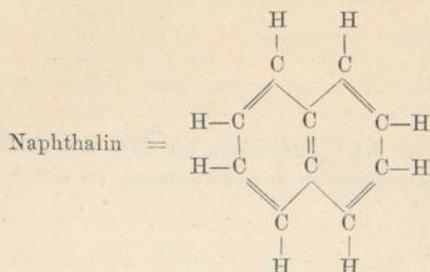
Naphthalin, $C_{10}H_8$.

Aus den zwischen 180 und 250° übergelenden Antheilen des Steinkohlentheeres, aus dem Schweröl, scheidet sich nach dem Erkalten ein fester Kohlenwasserstoff, das Naphthalin, aus. Um dasselbe zu reinigen, wird es zunächst von dem anhaftenden Oel durch Pressen befreit und hierauf der Sublimation unterworfen. Man erhält es so in grossen, weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 80° schmelzen, bei 218° sieden und einen eigenthümlichen, durchdringenden Theergeruch besitzen. — Das Naphthalin verdampft übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur; es ist z. B. stets im Leuchtgas enthalten, krystallinische Abscheidungen von Naphthalin in den Gasröhren geben namentlich in der kalten Jahreszeit häufig zu Verstopfungen Veranlassung. Die Dämpfe des Naphthalins verbrennen mit leuchtender, russender Flamme.

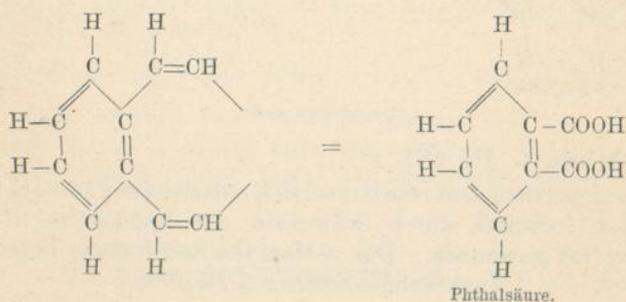
Für die Prüfung auf Reinheit ist wichtig, dass Naphthalin sich beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure selbst bei Wasserbadwärme gar nicht oder höchstens blass röthlich färbe. Auch muss es während der Aufbewahrung, selbst unter der Einwirkung directen Lichtes, ungefärbt bleiben (nicht näher bekannte, aus dem Theer stammende Verunreinigungen).

Früher war das Naphthalin ein lästiges Nebenproduct der Theerdestillation. In neuerer Zeit jedoch findet es täglich steigende Verwerthung. So wird es seines durchdringenden Geruches wegen als Schutz gegen niedere Thiere (Insecten) für Sammlungen etc. benutzt. Bei der Wundbehandlung wird es als werthvolles Antisepticum gerühmt. — Ferner wird es in den sog. Albo-carbonlampen zur Erhöhung der Leuchtkraft des Gases verwendet. In diesen strömt das Gas durch geschmolzenes Naphthalin, beladet sich mit diesem kohlenstoffreichen Körper und verbrennt dann mit schön weissem Lichte. — Endlich dient es in grossem Maasse zur Fabrikation der Naphtha-

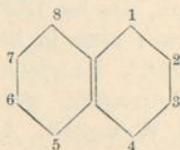
linderivate und einiger Farbstoffe. In chemischer Hinsicht gleicht es dem Benzol ungemein. Es liefert völlig analoge Derivate wie dieses und kann selbst von diesem abgeleitet werden. Ueber seine Constitution machen wir uns die Vorstellung, dass zwei Benzolkerne sich zu Naphthalin in nachstehender Weise verbunden haben:



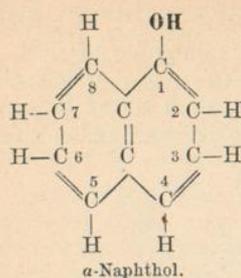
Bei der Oxydation entsteht aus dem Naphthalin Phthalsäure, indem nämlich einer der beiden Benzolkerne gesprengt wird und die nun vorhandenen Seitenketten in Carboxylgruppen verwandelt werden.



Auch bei den Derivaten des Naphthalins sind Isomerien möglich. Es sind nämlich die entstehenden Producte voneinander verschieden, je nachdem ein eintretender Rest näher oder entfernter der Bindungsstelle der beiden Benzolkerne eintritt. Bezeichnen wir die bei der Substituierung in Frage kommenden Kohlenstoffatome mit Ziffern, so ergibt sich,

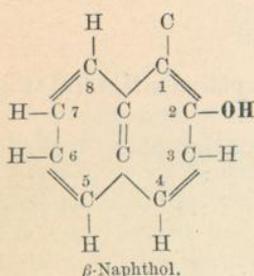


dass die Stellungen 1, 4, 5 und 8 untereinander identisch sind, denn sie sind in gleicher Weise um die Bindungsstelle der beiden Benzolkerne gruppirt. Durch Substituierung der an diesen Kohlenstoffatomen stehenden H-Atome entstehen die α -Derivate, z. B.



Die OH-Gruppe könnte ebenso gut an C_4 , C_5 oder C_8 stehen.

Wird dagegen die Substitution an den mit 2, 3, 6 oder 7 bezeichneten Kohlenstoffatomen vorgenommen, so entstehen die β -Derivate, z. B.



Mit Stellung 2 sind identisch 3, 6 und 7.

Naphthole, $C_{10}H_7 \cdot OH$.

Sie entsprechen dem vom Benzol sich ableitenden Phenol $C_6H_5 \cdot OH$ und werden technisch durch Schmelzen der Naphthalinsulfosäuren mit Kalihydrat gewonnen. Die α -Naphthalinsulfosäure liefert dabei α -Naphthol, die β -Naphthalinsulfosäure β -Naphthol.

α -Naphthol krystallisirt in phenolartig riechenden, seidenartig glänzenden Nadeln, die bei 94° schmelzen; — Siedepunkt liegt bei 280° . In heissem Wasser ist α -Naphthol ziemlich löslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Medicinische Verwendung hat es bisher nicht gefunden; es ist giftiger als β -Naphthol.

Naphtholum, β -Naphthol, Betanaphthol, krystallisirt in glänzenden, weissen Blättchen, die bei 122° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether, schwer aber in heissem Wasser lösen. Der Siedepunkt liegt bei 285 — 286° . Es giebt mit 1000 Th. kaltem oder 75 Th. siedendem Wasser Lösungen, welche gegen Lackmuspapier sich neutral verhalten. In Weingeist, Aether, Chloroform, sowie Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich, in Petroläther schwerer löslich.

Die wässrige Lösung des β -Naphthols zeigt auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit violette Fluorescenz, auf Zusatz von Chlorwasser eine weisse Trübung, welche durch überschüssiges Ammoniak ver-

schwindet. Die so erzielte Lösung nimmt eine grüne, später braune Färbung an (Identitätsreaction, welche auf Oxydation des Naphthols durch Chlorwasser beruht). — Eisenchloridlösung färbt die wässrige Lösung des β -Naphthols grünlich; nach einiger Zeit erfolgt Abscheidung weisser Flocken (Identität). —

Prüfung. Es löse sich in 50 Th. Ammoniakflüssigkeit ohne Rückstand (Naphthalin würde ungelöst bleiben) zu einer nur blass gelb gefärbten Flüssigkeit (deutliche Färbung würde mangelhafte Reinigung anzeigen). — Die heiss gesättigte wässrige Lösung werde durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt (Violett färbung würde Gehalt an α -Naphthol anzeigen). — Es verflüchtige sich beim Erhitzen ohne Rückstand (anorganische Verunreinigungen).

Aufbewahrung. Vor Licht geschützt, weil das Präparat durch Einwirkung des Lichtes Färbung annimmt.

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen wird β -Naphthol medicinisch, namentlich bei Hautkrankheiten verwendet. Es ist stets β -Naphthol zu dispensiren, wenn schlechthin Naphthol verordnet ist.

Salicylsäure- β -Naphtholäther, $C_6H_4-OH.CO_2.C_{10}H_7(\beta)$, *Betol*, *Naphthalol*. Wird dargestellt durch Einwirkung von Salicylsäure auf β -Naphthol bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (PCl_5).



Farblose, bei 95° schmelzende Krystalle, in Wasser unlöslich.

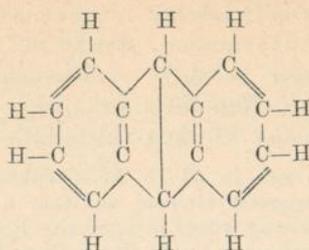
Nitroderivate werden durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Naphthalin, die Amidoderivate aus diesen durch Reduction erhalten.

Anthracengruppe.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

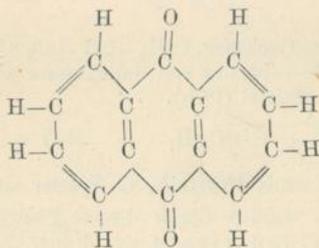
Aus dem Grünöl des Steinkohlentheeres scheidet sich ein fester Kohlenwasserstoff, das Anthracen aus. Dasselbe wird zunächst durch Pressen oder Centrifugiren vom anhaftenden Oel befreit, hierauf aus Benzol umkrystallisirt, nochmals gepresst oder centrifugirt und schliesslich der Sublimation unterworfen. In reinem Zustande krystallisirt es in kleinen farblosen Tafeln, welche schön blaue Fluorescenz zeigen und bei 213° schmelzen. Der Siedepunkt liegt oberhalb 360° . In Wasser ist es nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht löslich in Benzol oder Petroleumäther. Der Umstand, dass das Anthracen das Ausgangsmaterial für Darstellung des künstlichen Alizarins bildet, hat es zu einem der wichtigsten Handelsartikel des chemischen Marktes gemacht.

Ueber die Constitution des Anthracens machen wir uns die Vorstellung, dass drei Benzolkerne sich in nachstehender Weise zu Anthracen verbunden haben:



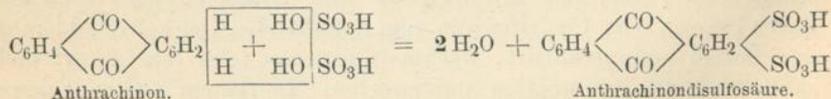
Unterwerfen wir das Anthracen der Einwirkung starker Oxydationsmittel, z. B. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, so wird es zu Anthrachinon oxydirt.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, entsteht durch Oxydation von Anthracen mittels Chromsäure oder Salpetersäure. Seine Constitution haben wir uns in nachstehender Weise zu denken:

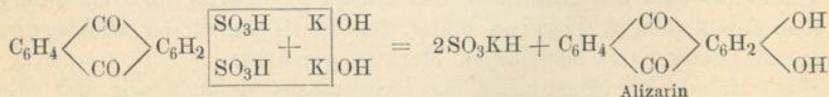


Dieser Körper krystallisirt in grossen gelben Nadeln, welche bei 277° schmelzen und in heissem Benzol oder Petroleumäther löslich sind.

Alizarin, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, Bioxyanthrachinon. Lässt man auf Anthrachinon conc. Schwefelsäure einwirken, so bildet sich unter gewissen Bedingungen Anthrachinondisulfosäure.



Wird diese Anthrachinondisulfosäure mit Kalihydrat geschmolzen, so werden nach der bei den Phenolen angegebenen Reaction die Sulfogruppen gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht und man erhält Bioxyanthrachinon oder Alizarin.



Alizarin ist in Form eines Glycosides — der Ruberythrin-säure — in der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthalten, welche

früher ausschliesslich sämmtliches zum Färben verwendete Alizarin lieferte. In neuerer Zeit hat das künstliche, auf dem angedeuteten Wege erhaltene Alizarin das aus der Krappwurzel gewonnene vollkommen verdrängt; die Hauptmengen werden von deutschen Fabriken hergestellt, z. B. von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Das Alizarin krystallisirt aus Alkohol mit 3 Mol. H_2O , durch Sublimation wird es in goldgelben, bei 277° schmelzenden Nadeln erhalten. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist es ein zweiatomiges Phenol. In Wasser ist es unlöslich, in ätzenden Alkalien dagegen löst es sich mit veilchenblauer Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder in gelben Flocken gefällt.

Trotzdem es in ausgedehntem Maassstabe zum Färben benutzt wird, ist es selbst doch kein eigentlicher Farbstoff, da es ursprünglich sich weder mit thierischer noch mit pflanzlicher Faser verbindet. Dagegen hat es die Eigenschaft, mit gewissen Metalloxyden schön gefärbte, unlösliche Verbindungen einzugehen, „sog. Krapplacke“, z. B. mit Aluminiumsalzen roth gefärbte, mit Eisensalzen braune bis schwarze, mit Zinnsalzen violette u. s. w. Das Färben mit Alizarin geschieht nun in der Weise, dass die zu färbenden Gewebe mit Beizen, welche die betreffenden Metallsalze enthalten, getränkt und dann in einem Bade von feinvertheiltem Alizarin erhitzt werden, worauf sich auf den gebeizten Stellen die entsprechenden gefärbten, unlöslichen Farblacke bilden. Bei der Zeugdruckerei werden nacheinander die Stoffe mit verschiedenen Beizen bedruckt und die Farben dann durch einmaliges Kochen im Alizarinbade hergestellt. Die schönste Alizarinfarbe ist das Türkisch-Roth, welches durch Beizen der Gewebe mit Thonerdesalzen erhalten wird.

Methylalizarin, $C_{15}H_{10}O_4$, Chrysophansäure, ist in der Rhabarberwurzel, deren gelbe Farbe sie bedingt, in geringen Mengen auch in den Sennesblättern enthalten. Man gewinnt sie durch Extraction der Rhabarberwurzel mit heissem Benzol in Form goldglänzender, bei 192° schmelzender Blättchen. Ein Reductionsproduct der Chrysophansäure, das Chrysarobin, $C_{30}H_{26}O_7$, ist in der gleichnamigen Droge (Chrysarobinum) enthalten.

*Chrysarobinum*¹⁾, Goapulver, ist ein gelbes krystallinisches Pulver, welches durch Reinigung einer in den Höhlungen der Stämme von *Andira Araroba* ausgeschiedenen Masse erhalten wird. — Es löst sich nur sehr wenig in Wasser, die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In heissem Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig ist es löslich.

Mit Aetzammoniak geschüttelt, nimmt das Chrysarobin innerhalb 24 Stunden karmoisinrothe Färbung an, indem es durch den Sauerstoff der Luft zu Chrysophansäure oxydirt wird. — Streut man 0,001 Chrysarobin auf 1 Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet

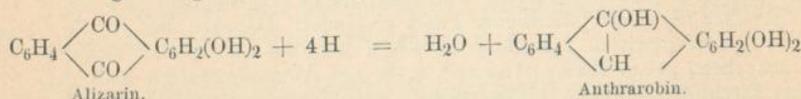
¹⁾ Die als *Chrysarobinum* aufgeführte Droge des Arzneibuches enthält allerdings die als „Chrysarobin“ hier besprochene chemische Verbindung $C_{30}H_{26}O_7$, ist aber mit dieser nicht identisch.

die rothe Lösung in dünner Schicht aus, so wird sie nach dem Betupfen mit Ammoniak violett. — In conc. Schwefelsäure muss es sich mit gelblich rother Farbe, in 150 Th. siedendem Alkohol ohne erheblichen Rückstand lösen; beim Verbrennen darf es keinen Rückstand hinterlassen.

Bestandtheile sind: Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$, Zucker, Harz, Gummi, Faserstoff.

Wenn zu äusserlichem Gebrauche *Acidum chrysophanicum* verschrieben ist, so wird *Chrysarobinum* dispensirt.

Anthrarobinum, Anthrarobin wird durch Reduction von käuflichem Alizarin erhalten. Man löst käufliches Alizarin in Ammoniak und erwärmt diese Lösung mit Zinkstaub bis zum Uebergang der violetten Färbung in Gelb und filtrirt darauf in salzsäurehaltiges Wasser. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird gewaschen und getrocknet.



Gelbes Pulver; löst sich in Alkalien mit braungelber Farbe. Die alkalischen Lösungen absorbiren sehr leicht Sauerstoff: es wird Alizarin zurückgebildet und die Farbe der Lösung geht in Violett über.

Terpene, Campher, ätherische Oele, Harze, Balsame.

Terpene.

Viele, dem Pflanzenreiche entstammende ätherische Oele und Harze enthalten flüssige Kohlenwasserstoffe, welchen fast durchweg die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ zukommt. In ihrem chemischen Verhalten ähneln sich die einzelnen Glieder ausserordentlich, sie characterisiren sich jedoch untereinander durch eine Reihe physikalischer Unterschiede, z. B. durch ihr verschiedenes Verhalten polarisirtem Licht gegenüber (einige sind inactiv, andere drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, andere nach rechts), ferner durch ihr Verhalten gegen Brom und gegen gasförmige Salzsäure. Nach ihrem Hauptrepräsentanten, dem Terpentinöl, werden diese flüssigen Kohlenwasserstoffe Terpene genannt.

Der Siedepunkt der einzelnen Glieder liegt zwischen 150 und 250°, gegen polarisirtes Licht verhalten sie sich verschieden, durch wiederholte Destillation mit conc. Schwefelsäure aber können sie sämmtlich in eine und dieselbe optisch inactive Modification — in das bei 156° siedende Tereben — übergeführt werden. Bezüglich ihrer chemischen Constitution ist anzugeben, dass sie sämmtlich zum Cymol $C_{10}H_{14}$ (Methylpropylbenzol) in engster Beziehung stehen.

Sie können in dieses durch Entziehung von 2 H-Atomen umgewandelt werden.

Wallach unterscheidet folgende Terpene:

1. Pinen, Siedep. 155—156°. Spec. Gewicht 0,858.
2. Camphen, bei gewöhnlicher Temperatur fest. Schmelzp. 50°. Siedep. 160—161°.
3. Fenchon, Siedep. 158—160°. Spec. Gewicht 0,864.
4. Limonen } Siedep. 175—176°. Spec. Gewicht 0,848.
5. Dipenten } Siedep. 175—176°. Spec. Gewicht 0,848.
6. Sylvestren, Siedep. 175°. Spec. Gewicht 0,848.
7. Phellandren, Siedep. ca. 170°.
8. Terpinen, Siedep. ca. 180°.
9. Terpinolen, Siedep. ca. 185°.

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, *Oleum Terebinthinae*. Den Stämmen der meisten Coniferen, namentlich *Pinus Pinaster*, *Pinus australis* und *Pinus Taeda* entfließt entweder freiwillig oder nach absichtlich erzeugten Verletzungen ein Terpentin (*Terebinthina*) genannter Harzsaft. Durch Destillation desselben mit Wasser oder gespannten Wasserdämpfen erhält man ein Terpentinöl genanntes Oel, im Rückstand bleiben Körper mit sauren Eigenschaften, welche man mit dem Namen Harz bezeichnet. Je nach seiner Abstammung besitzt das Terpentinöl verschiedene abweichende Eigenschaften. Die besten Handelsorten sind das französische und amerikanische Terpentinöl, welche auch vom Arzneibuche aufgenommen sind. Dieselben sind farblos, von nicht unangenehmem Geruch, ihr spec. Gewicht liegt zwischen 0,855 und 0,865. Sie bestehen fast vollständig aus Pinen. Das sog. deutsche Terpentinöl ist gelblich gefärbt, besitzt kienigen Geruch und höheres spec. Gewicht. Die verschiedenen Sorten zeigen auch gegenüber polarisirtem Lichte abweichendes Verhalten.

Frisch destillirt ist das Terpentinöl dünnflüssig und von neutraler Reaction. Beim längeren Aufbewahren aber wird es unter Aufnahme von Sauerstoff dickflüssig — es verharzt — und zeigt dann saure Reaction. Zur Darstellung von gereinigtem Terpentinöl wird 1 Th. Terpentinöl mit 6 Th. Kalkwasser geschüttelt (um die Säure zu binden) und dann rectificirt. — Beim Stehen von Terpentinöl mit wenig Wasser bildet sich zuweilen ein krystallinischer, Terpinhydrat genannter Körper $C_{10}H_{16} + 3H_2O$. — Durch Einleiten von Salzsäure in Terpentinöl entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, welcher man ihres campherähnlichen Geruches und ihrer sonstigen Eigenschaften wegen den Namen künstlicher Campher gegeben hat. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Terpentinöl entsteht optisch inactives *Tereben*.

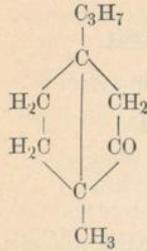
Technisch findet das Terpentinöl ausgedehnte Verwendung. Man benutzt es seines grossen Lösungsvermögens wegen zur Fabrikation von Lacken und Firnissen, zum Entfernen von Flecken aus Stoffen u. s. w.

Interessant ist noch, dass nach Terpentinölgenuß oder nach Einathmen von Terpentinöldämpfen der Urin einen ausgesprochenen Veilchengeruch annimmt.

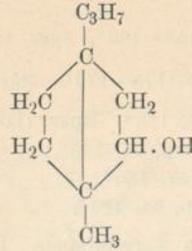
Campherarten.

Unter Camphern versteht man Sauerstoff enthaltende Producte des Pflanzenreiches von eigenthümlichem, aromatischem Geruch, welche entweder bei der Destillation gewisser Pflanzen direct gewonnen oder aus ätherischen Oelen durch gewisse Operationen, z. B. Abkühlung,

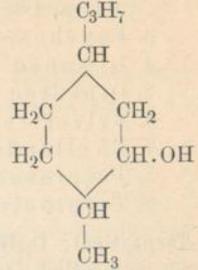
fractionirte Destillation, abgeschieden werden. In chemischer Beziehung stehen sie den Terpenen sehr nahe, wahrscheinlich entstehen sie sogar aus diesen durch Oxydation; ihre Constitution ist noch nicht völlig aufgeklärt, doch ist die der wichtigsten Campherarten wahrscheinlich folgende:



Gewöhnlicher Campher.



Borneo-Campher.



Mentha-Campher.

Japancampher, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, gewöhnlicher Campher, *Camphora*, ist in allen Theilen des in Japan und China einheimischen Campherbaumes *Cinnamomum Camphora* enthalten. Zur Gewinnung werden die klein gehackten Zweige und Aeste einer mehr oder weniger primitiven Destillation mit Wasser unterworfen. Mit den Wasserdämpfen zugleich verflüchtigt sich der Campher und kann nach dem Erstarren gesammelt werden. Dieses Product gelangt als „Rohcampher“ in den Handel. In Europa wird es mit Thon und Kalk gemischt — um die brenzlichen Producte zurückzuhalten — einer vorsichtigen Sublimation aus dem Sandbade unterworfen; das raffinierte Product in Form der bekannten Campherbrode ist die als *Camphora raffinata* oder schlechthin *Camphora* viel gebrauchte Droge.

Der Campher bildet weisse krystallinische Massen von eigenthümlichem Geruch und brennendem bitteren Geschmack. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Spiritus, Aether, Chloroform, fetten und ätherischen Oelen dagegen löst er sich leicht und reichlich. — Beim Reiben oder Stossen ballt er sich zusammen; das Pulvern gelingt nur, wenn man ihn mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln, z. B. Spiritus, Aether, Chloroform befeuchtet in einer Reibschale sanft reibt. Durch Wärmezufuhr verflüchtigt er sich vollständig, entzündet brennt er mit röthlicher, russender Flamme.

Durch Einwirkung von Brom auf Campher entsteht der schön krystallisirende Monobromcampher $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$, der unter dem Namen *Camphora monobromata* bisweilen verordnet wird. — Durch Jod wird der Campher in *Carvacrol* umgewandelt.

Abgesehen von seiner medicinischen Verwendung wird er wegen seines starken Geruches benutzt, um niedere Thiere (Insecten) aus Sammlungen etc. fernzuhalten. Die Aufbewahrung geschieht am besten in Blechgefäßen, welche man an einen kühlen Ort stellt. — Mit Schiessbaumwolle zusammen verarbeitet, bildet er das sog. *Celluloïd*.

Borneocampher, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, wird aus einem, auf Borneo und Sumatra wachsenden Baum (*Dryobalanops Camphora*) gewonnen und ist dem gewöhnlichen Campher sehr ähnlich, doch steht er vielmal höher im Preise als dieser.

Er dient im Orient besonders zu religiösen Ceremonien und wird in Europa namentlich zur Darstellung von Borneol benutzt.

Menthacampher, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, *Menthol*, ist im ätherischen Pfefferminzöl (von *Mentha piperita*) enthalten und scheidet sich beim Abkühlen desselben krystallinisch ab. Durch Abpressen und Sublimiren wird er rein erhalten. Der

Menthacampher besitzt würzigen, pfefferminzartigen Geruch und erzeugt, auf die Haut gestrichen, gelindes Brennen und zugleich das Gefühl von Kälte. Schmelzp. 43° , Siedep. 212° .

Bringt man Menthol in eine Mischung von 1 ccm Essigsäure mit 3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, so darf eine Färbung nicht entstehen, andernfalls ist Thymol zugegen.

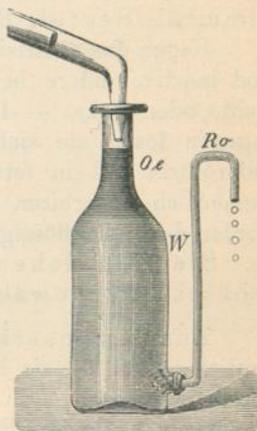
Aetherische Oele.

Die Gerüche der Pflanzen werden in den meisten Fällen bedingt durch in ihnen enthaltene, fertig gebildete Substanzen, welche, wenn sie flüssig, ätherische Oele, wenn sie mehr fester Beschaffenheit sind, dagegen Campher oder Stearoptene genannt werden. In einigen Fällen liefern an und für sich geruchlose Pflanzentheile beim Destilliren mit Wasser dennoch riechende Substanzen; dieselben sind dann im Pflanzenorganismus nicht in fertigem Zustande vorhanden gewesen, sondern erst durch den Einfluss anderer Körper entstanden. Derartige Verhältnisse finden statt bei der Bildung des ätherischen Bittermandelöles aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln, ferner bei der Gewinnung des Senföles aus dem myronsauren Kalium des schwarzen Senfsamens.

Betrachten wir die einzelnen Pflanzenabtheilungen in Bezug auf die Production von ätherischen Oelen, so finden wir, dass von Cryptogamen abstammende überhaupt noch nicht bekannt sind. Unter den Phanerogamen giebt es dagegen Familien, welche die Erzeugung ätherischer Oele geradezu als Specialität betreiben. Hierhin gehören z. B. die Coniferen, Umbelliferen, Labiaten, Rutaceen, Aurantiaceen u. s. w.

Die Gewinnung der ätherischen Oele basirt im Allgemeinen darauf, dass dieselben, trotzdem der Siedepunkt aller zu ihnen gehörigen Glieder beträchtlich über 100° liegt, sämmtlich mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Sie werden daher in der Weise gewonnen, dass man die betreffenden, ölhaltigen Pflanzenorgane mit Wasser destillirt. Das übergangene aromatische Wasser wird, nachdem es vom ausgeschiedenen Oele befreit ist, in die Blase zurückgegeben und dient zur Destillation einer neuen Menge desselben Vegetabiliums. Die Trennung des Oeles geschieht am besten durch die Florentiner Flasche. Dieselbe ist eine gewöhnliche Flasche, welche etwa 1 bis 2 cm über dem Boden ein gebogenes Rohr trägt. Man füllt die

Fig. 30.



Florentiner Flasche beim Gebrauche mit destillirtem Wasser W, und benutzt sie bei der Destillation als Vorlage. Das specifisch leichtere ätherische Oel sammelt sich bei Oe, das ölärmere Wasser fließt durch die Mündung des Rohres Ro ab. — Nur bei den Früchten der Citrusarten zieht es die Praxis vor, das ätherische Oel durch gelindes Pressen zu gewinnen, weil durch Destillation die Feinheit des Aromas dieser Oele ungemein beeinträchtigt wird.

Allgemeine Eigenschaften. Die ätherischen Oele besitzen den Geruch derjenigen Pflanzentheile, aus denen sie gewonnen wurden. Mit Ausnahme des Rosenöls sind sie sämmtlich flüssig. Einige von ihnen sind farblos, viele charakteristisch gefärbt. Die grüne Farbe einiger durch Pressen gewonnener Oele (z. B. Ol. Bergamottae) rührt von einem Chlorophyllgehalt her. — Sie sind durchweg leicht flüchtig, verursachen im Gegensatze zu den fetten Oelen keinen Fettfleck. Das spec. Gewicht der meisten ist niedriger als das des Wassers; specifisch schwerer als Wasser sind von den bekannteren: Nelkenöl, Zimmtöl, Senföl, Bittermandelöl.

Gegen das polarisirte Licht verhalten sie sich verschieden; einige sind inactiv, andere bewirken Drehung der Polarisationsebene nach rechts oder links. — In Wasser sind sie meist nur wenig löslich, dagegen lösen sie sich leicht auf in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und in fetten Oelen. Unter dem Einflusse des Lichtes namentlich absorbiren sie durchweg Sauerstoff aus der Luft, sie werden dabei dickflüssig, verharzen und nehmen Terpentingelb an. Sie sind daher sämmtlich vor Licht und Luft geschützt aufzubewahren.

Zusammensetzung. Die ätherischen Oele sind keine einheitlichen Körper, sie bestehen in den meisten Fällen aus verschiedenen Substanzen — in vielen Fällen ist über ihre Zusammensetzung nur wenig bekannt. Einige von ihnen sind oder enthalten Aldehyde, z. B. Bittermandelöl (Benzaldehyd), Zimmtöl (Zimmtaldehyd); das römische Kümmelöl enthält Cuminaldehyd. Andere bestehen aus Phenolen, z. B. enthält das Thymianöl als Hauptbestandtheil Thymol. Noch andere enthalten Aetherarten, das Gaultheriaöl z. B. Salicylsäuremethyläther. Cyanderivate sind die ätherischen Oele des Löffelkrautes und des Senfsamens.

Neuerdings hat man als wesentliche Bestandtheile namentlich einiger stark duftender Oele Alkohole und Aldehyde der Methanreihe kennen gelernt, z. B. den Alkohol Geraniol $C_{10}H_{18}O$ und dessen Aldehyd Geranial (Citral) $C_{10}H_{16}O$.

Im Allgemeinen aber sind namentlich zwei Arten von Körpern in den ätherischen Oelen und zwar in wechselnden Verhältnissen enthalten; nämlich flüssige Kohlenwasserstoffe oder Terpene (Eliäoptene) meist von der Formel $C_{10}H_{16}$ und sauerstoffhaltige, campherartige

Körper, welche Camphene oder Stearoptene genannt werden und meist die Formel $C_{10}H_{18}O$ besitzen. Die Terpene sind unter allen Umständen flüssig; die Stearoptene sind häufig fest und können dann durch Abkühlung der ätherischen Oele krystallinisch abgetrennt werden, doch giebt es auch flüssige Stearoptene, z. B. Cineol aus *Oleum Cinae*.

Die Terpene und Stearoptene führen, je nachdem sie von verschiedenen Pflanzen abstammen, in der Praxis häufig verschiedene Namen, es ist jedoch erwiesen, dass unter den früher benützten Namen (*Carven*, *Citren* u. s. w.) sich häufig identische Substanzen verbargen. Vergl. über die Terpene S. 465.

Verfälschungen sind bei dem hohen Preise der ätherischen Oele nicht selten. Sie werden vorgenommen mit Alkohol, fetten Oelen, minderwerthigen ätherischen Oelen (Terpentinöl); die schwefelhaltigen Oele wie Senföl werden wohl auch mit Schwefelkohlenstoff verschnitten. Alkohol wird nachgewiesen durch das spec. Gewicht, durch fractionirte Destillation und Nachweis des Alkohols im Filtrat mittels der Jodoformreaction. Auch mischen sich so gefälschte Oele nicht klar mit fetten Oelen. — Fette Oele erkennt man daran, dass sie auf Papier einen bleibenden Fettfleck verursachen; auch mischen sich so verschnittene Oele, ausgenommen wenn sie Ricinusöl enthalten, nicht klar mit 90 %igem Alkohol. — Zusatz minderwerthiger Oele lässt sich nur schwer, am besten durch Vergleichung mit reinen Oelen oder durch das veränderte Drehungsvermögen nachweisen.

Alte Oele sind dickflüssig, besitzen terpentinartigen Geruch, saure Reaction (ist aber kein absolutes Criterium für schlechte Waare, da auch viele gute Oele sauer reagiren); so veränderte Oele sind gleichfalls zu beanstanden.

Die Reinheit des Geruches und Geschmackes aller ätherischen Oele wird am zweckmässigsten in der Weise geprüft, dass man eine geringe Menge derselben mit Zuckerpulver innig verreibt.

Der erhaltene „Oelzucker“ wird in einer grösseren Menge Wasser gelöst und diese Lösung der Prüfung durch Nase und Zunge unterworfen.

Oleum Anisi (von *Pimpinella Anisum*) ist bei niedriger Temperatur fest und schmilzt oberhalb 15° zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit, spec. Gewicht 0,980—0,990. Die alkoholische Lösung sei klar und indifferent gegen Lackmus. Durch Eisenchlorid werde sie nicht gefärbt (saure Reaction könnte von Verfälschung durch phenolartige Körper herrühren). Es enthält etwa 90 % festes Anethol, $C_{10}H_{12}O$, welchem der Anisgeruch eigen ist, ferner ein Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$, welches noch nicht näher untersucht ist. Die nähere Zusammensetzung des Anethols ist $= C_6H_4(OCH_3) \cdot C_3H_5$.

Oleum Aurantii florum (von *Citrus vulgaris*) nimmt mit gesättigter Natriumbisulfidlösung geschüttelt purpurrothe Farbe an. Es enthält etwa 1 % eines

Aurade genannten festen Körpers, der Hauptbestandtheil sind Terpene der Formel $C_{10}H_{16}$.

Oleum Cajeputi (von *Melaleuca Leucadendron*). Die grüne Farbe der Handelswaare rührt von geringem Kupfergehalt her. Wird 1 Th. Jod mit 5 Th. Cajeputöl bei 50° zusammengerieben, so gesteht nach dem Erkalten das Gemisch zu einem Krystallbrei. Enthält ein flüssiges Stearopten Cajeputöl $C_{10}H_{15}O$, welches identisch mit Cineol und Eucalyptol ist; ausserdem ein Cajeputen genanntes Terpen $C_{10}H_{16}$.

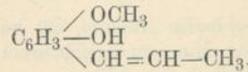
Oleum Bergamottae (von *Citrus Bergamia*, Risso). Ein durch Auspressen der Fruchtschalen erhaltenes grünes Oel. Spec. Gewicht 0,85—0,88; Siedep. 183 bis 195° . Enthält Limonen, Dipenten (beide $C_{10}H_{16}$), das krystallisirende aber geruchlose Bergapten ($C_{11}H_{18}O_4$), endlich als wichtigste Bestandtheile Linalool $C_{10}H_{18}O$ und Linaloolacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (Linalool ist ein ungesättigter Alkohol der Fettreihe).

Oleum Calami (von *Acorus Calamus*) ist ein gelbbraunes Oel von bitterem Geschmack. In gleichem Volumen Alkohol gelöst nimmt es auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine braunrothe Färbung an. Besteht wesentlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Die sauerstoffhaltigen Bestandtheile sind nicht näher bekannt.

Oleum Carvi (von *Carum Carvi*) besteht aus den gegen 224° siedenden Antheilen des Kümmelöles. Spec. Gewicht sei 0,960. Ein niedrigeres spec. Gewicht würde vermuthen lassen, dass dem Oel absichtlich ein Theil des Carvols entzogen wurde. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid entweder nicht verändert oder nur schwach röthlich bis violett gefärbt. Wird eine Mischung von 10 Th. Kümmelöl, 8 Th. Alkohol und 1 Th. Salmiakgeist mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so erstarrt sie zu einem weissen Krystallmagma von Carvolhydrosulfid $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$. — Es enthält etwa 70% flüssiges Carvol $C_{10}H_{14}O$ und etwa 30% eines früher Carven genannten Terpens $C_{10}H_{16}$, welches jetzt als Limonen erkannt ist. Nur das Carvol ist der Träger des specifischen Kümmelaroma's.

Oleum Caryophyllorum (aus den Gewürznelken) besitzt gelbliche bis bräunliche Farbe. Das spec. Gewicht sei mindestens 1,06. Es verändert den Lackmusfarbstoff nicht. — Eine Lösung von 2 Tropfen Nelkenöl in 4,0 Spiritus soll auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine grüne Färbung annehmen. — Mit Nelkenöl geschütteltes heisses Wasser darf keine saure Reaction zeigen (altes Nelkenöl), und wenn es nach dem Erkalten ganz klar filtrirt wurde, durch Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung nicht blau gefärbt werden (Phenol), auf Zusatz von Kalkwasser aber muss es gelb werden. — In dem gleichen oder einem grösseren Volumen Spiritus muss es sich klar lösen (fette Oele).

Das Nelkenöl enthält neben einem Terpen der Formel $C_{15}H_{24}$ als Hauptbestandtheil einen phenolartigen Körper, das Eugenol



Der Träger des Nelkengeruches ist das Eugenol.

Oleum Cinnamomi (von *Cinnamomum Cassia*), ein gelbes oder gelbbraunes Oel von 1,055—1,065 spec. Gewicht. Werden 4 Tropfen Zimmtöl ohne Erwärmung mit 4 Tropfen rauchender Salpetersäure gemischt, so bilden sich Krystalle von Zimmtsäure. — Eine Lösung von 1 Tropfen Zimmtöl in 10 cem Spiritus darf sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung nur braun, nicht aber grün oder blau färben (Nelkenöl). — Das Zimmtöl besteht hauptsächlich

lich aus Zimmtaldehyd $C_6H_5-CH=CH-COH$; hieraus erklärt sich die Bildung von Zimmtsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Zimmtöl.

Oleum Citri (von *Citrus Limonum*), durch Pressen der frischen Citronenschalen gewonnen. Ein gelbliches Oel, welches leicht Bodensätze bildet. Verfälschung mit Spiritus ist durch fractionirte Destillation nachzuweisen. Verfälschungen mit Apfelsinöl (Ol. Portugallo) sind nur durch feine Nasen zu constatiren. Es enthält Kohlenwasserstoffe (Pinen und Limonen) der Formel $C_{10}H_{16}$. Träger des Geruches ist das Citral (oder Geranial) $C_{10}H_{16}O$, ein Aldehyd der Fettreihe.

Oleum Foeniculi (von *Foeniculum capillaceum*), ein fast farbloses Oel. Das spec. Gewicht sei nicht unter 0,960. In der Kälte setzen sich bisweilen Krystalle von Anethol ab. Beim Mischen mit Spiritus darf es sich nicht trüben (fette Oele). Die spirituöse Lösung verändere Lackmuspapier nicht, werde auch nicht durch Eisenchlorid gefärbt (Phenol). Enthält neben Terpenen (Pinen und Dipenten) der Formel $C_{10}H_{16}$ hauptsächlich Anethol $C_{10}H_{12}O$, ausserdem das schon bei $+5^\circ$ schmelzende Fenchon $C_{10}H_{16}O$.

Oleum Juniperi (von *Juniperus communis*) verharzt leicht. Es besteht im Wesentlichen aus Pinen $C_{10}H_{16}$. Der den specifischen Geruch des Oeles bedingende Körper ist noch nicht näher bekannt.

Oleum Lavandulae (von *Lavandula vera*), gelbliches Oel. Spec. Gewicht 0,885—0,895. Mit Spiritus oder 90%iger Essigsäure lässt es sich klar mischen. Weingeistzusatz ist durch fractionirte Destillation zu erforschen. Enthält Limonen $C_{10}H_{16}$, ferner Linalool $C_{10}H_{18}O$ und Ester (der Essigsäure und Buttersäure) dieses Alkohols.

Oleum Macidis (aus dem Samenmantel von *Myristica fragrans*), ein farbloses oder schwach gelbliches Oel von charakteristischem Geruch. Es besteht der Hauptsache nach aus Terpenen $C_{10}H_{16}$ (Pinen und Dipenten), ausserdem enthält es festes Myristicin $C_{12}H_{14}O_3$.

Oleum Menthae piperitae (von *Mentha piperita*), farbloses oder schwach gelbliches Oel. Spec. Gewicht 0,90—0,91. Es lässt sich sowohl mit Spiritus als auch mit Spiritus dilutus klar mischen. Die besten Sorten sind das englische und deutsche Pfefferminzöl. Werden 0,2 g gepulvertes Jod mit dem Oel befeuchtet, so darf keine Verpuffung eintreten, die man an dem reichlichen Auftreten von Joddämpfen erkennen würde. Spirituszusatz wäre durch fractionirte Destillation zu erkennen. Es enthält Menthol oder Menthampher $C_{10}H_{20}O$, ausserdem Terpene (Menthen $C_{10}H_{18}$ und Limonen $C_{10}H_{16}$).

Oleum Rosae (von *Rosa*), blassgelbliches Oel, aus dem sich in niedriger Temperatur Krystallfitter ausscheiden, die bei $12-15^\circ$ wieder verschwinden. (Ist eine höhere Temperatur zum Schmelzen erforderlich, so ist Verdacht auf eine Fälschung, vielleicht mit Cetaceum vorhanden.) Wird 1 Th. des Oeles mit 5 Th. Chloroform verdünnt und dann mit 20 Th. Weingeist versetzt, so scheiden sich krystallinische Flitter aus; die von diesen abfiltrirte weingeistige Mutterlauge darf mit Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier nicht röthen (Stearinsäure). — Die gewöhnlichste Verfälschung ist die mit Rosenholzöl (*Ol. Pelargonii rosei*), dieselbe ist nur durch eine feine Nase herauszufinden.

Bestandtheile: Ein geruchloser, der Paraffinreihe angehöriger fester Kohlenwasserstoff (der sich beim Erkalten ausscheidet) der Zusammensetzung $C_{16}H_{34}$; der riechende Bestandtheil hat die Formel $C_{10}H_{18}O$ und ist identisch mit dem im Geraniumöl enthaltenen Geraniol.

Oleum Rosmarini (von *Rosmarinus officinalis*), farbloses Oel von campherähnlichem Geruch, welches gegen 170° siedet. Es besteht hauptsächlich aus

Pinen $C_{10}H_{16}$, ausserdem sind vorhanden in geringeren Mengen: Cineol $C_{10}H_{18}O$, Japancampher $C_{10}H_{16}O$ und Borneol $C_{10}H_{18}O$.

Oleum Thymi (von *Thymus vulgaris*), ein farbloses oder röthliches Oel; dessen alkoholische Lösung durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nur gelblichbraun gefärbt werden darf. (Blaue oder grüne Färbung würde Phenol anzeigen.)

Bestandtheile: Neben Thymol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7).OH$, ein Kohlenwasserstoff: Cymol = $C_{10}H_{14}$.

Harze.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl von Körpern, welche Baumstämmen entweder freiwillig oder nach absichtlich gemachten Verletzungen entrinnen und durch die Einwirkung der Luft unter Verdickung oder Erhärtung sich mehr oder weniger verändern. Sie sind sämmtlich unkrystallisirbar, von gummiähnlicher Beschaffenheit; in Wasser sind sie nur wenig löslich, reichlicher in anderen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, Aether, Chloroform etc. In chemischer Beziehung sind es meist Gemenge verschiedener, sehr schwer von einander zu trennender Körper, die aber durchweg sauren Character besitzen. Viele von ihnen enthalten Farbstoffe, welche indessen bisher kaum zu definiren waren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben alle Harze bestimmte Producte, nämlich: Resorcin, Phloroglucin, Paroxybenzoësäure, Protocatechusäure.

Resina Pini, Pix alba. Zur Gewinnung wird das der Fichte oder Rothtanne entrinnende Harz durch Destillation mit Wasser zum grössten Theil von seinem Terpeninölgehalt befreit. Der Destillationsrückstand ist das Weisspech. Dasselbe enthält neben Terpeninöl noch Wasser und bildet amorphe gelblichbraune Massen. Es löst sich in Alkohol, Aether, fetten Oelen; mit ätzenden Alkalien giebt es lösliche Salze, welche „Harzseifen“ genannt werden. Hauptbestandtheile sind 2 isomere Harzsäuren, Abietinsäure und Pimarsäure, beide von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$.

Colophonium, Geigenharz, wird gewonnen, indem man das Harz der Abietineen durch Destillation (ohne Wasser) von den ihm anhaftenden Mengen Wasser und Terpeninöl befreit. Es bildet durchsichtige gelbe bis braune Massen, welche sich chemisch ebenso verhalten wie das Weisspech. Bestandtheile sind Abietinsäure und Pimarsäure. Seine Anwendung zum Harzen des Violinbogens, zur Darstellung von Lacken ist bekannt, die Benutzung zur Seifenfabrikation ist schon besprochen.

Succinum, Bernstein, ist das fossile Harz einer ausgestorbenen Coniferenart und wird namentlich in den Ostseeprovinzen gefunden. Schliesst häufig kleine Thiere ein. Wird durch Reiben elektrisch. Löst sich in allen bekannten Lösungsmitteln nur theilweise. Verbrennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung von Wohlgeruch. Bei der Destillation liefert es grosse Mengen Bernsteinsäure (Unterschied vom Copal), im Rückstand bleibt ein hartes Harz, Bernsteincolophonium, welches zur Darstellung von Bernsteinlacken dient. Auch beim Kochen mit Kalihydrat wird Bernsteinsäure erhalten (Unter-

schied vom Copal). Es war schon im Alterthum zu Schmuckgegenständen unter dem Namen Electron (τὸ ἤλεκτρον) beliebt.

Mastix, das Harz verschiedener *Pistacienarten*, ist in Alkohol zum grössten Theil löslich. Beim Kauen zwischen den Zähnen erweicht es. Bestandtheile: Masticin $C_{20}H_{32}O$ und Mastixsäure $C_{20}H_{32}O_2$.

Sandarac (von *Callitris quadrivalis*), dem Mastix sehr ähnlich. Ist in heissem wasserfreien Alkohol ganz löslich. Wird beim Kauen nicht weich. Bestandtheile: Wenig bekannte Harze.

Olibanum (von *Boswellia papyrifera*), ist in Alkohol grösstentheils löslich. Enthält neben citronenartig riechendem ätherischem Oel noch amorphes Harz und Gummi. Erweicht beim Kauen!

Resina Jalapae wird durch Extraction der zerkleinerten Jalapenknollen mit Alkohol gewonnen und ist ein Gemenge mehrerer Körper. Der Hauptbestandtheil ist das Glycosid Convolvulin (Rhodeoretin $C_{31}H_{50}O_{16}$), welches in Zucker und Convolvulinol $C_{13}H_{24}O_3$ gespalten werden kann. Ausserdem enthält es noch eine Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$ genannte, harzartige Substanz.

Resina Draconis, Drachenblut, wird von den Früchten von *Calamus Draco* abgesondert. Es ist in Alkohol und in Aether löslich. Ebenso löst es sich in ätzenden Alkalien; Säuren fällen das Harz aus seiner alkalischen Lösung wieder aus.

Resina Guajaci (von *Guajacum off.*) ist ein sehr oxydationsfähiges Harz. Oxydirende Mittel, wie Chromsäure, Eisenchlorid, Ozon färben es blau. Enthält Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$ und Guajaconsäure $C_{19}H_{20}O_5$; letztere wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt. Durch trockene Destillation des Harzes entsteht Guajakol $C_8H_4(OCH_3)OH$.

Myrrha (von *Balsamea Myrrha*) ist in Alkohol nur theilweise löslich. Bestandtheile sind flüchtiges Oel, Harze, Gummi und Unreinigkeiten.

Die unter dem Namen der Gummiharze bekannten Körper enthalten neben sauren Verbindungen (Harzen) noch ätherische Oele, Proteinstoffe, Gummi und undefinirbare Farbstoffe.

Ammoniacum (von *Dorema Ammoniacum*) enthält verschiedene Harze, Gummi, Leimsubstanz, ätherisches Oel, Wasser.

Galbanum (von verschiedenen *Ferula*-Arten) enthält verschiedene Harze, flüchtiges Oel, Gummi, äpfelsauren Kalk. Durch trockene Destillation des Harzes entsteht Umbelliferon $C_9H_6O_3$.

Asa foetida (von *Ferula Scorodosma*) ist in frischem Zustande weiss, färbt sich an der Luft bald rosaroth. Enthält ein Ferulasäure genanntes Harz, Gummi, verschiedene Salze und einige Procente eines flüchtigen, schwefelhaltigen Oeles, dem der Stinkasant seinen Geruch verdankt.

Gutti (von *Garcinia Morella*) giebt mit Wasser eine goldgelbe Emulsion; löst sich in Ammoniakflüssigkeit auf und fällt beim Neutralisiren der Lösung in gelben Flocken aus. Enthält Gamboghaharz (Gambogiasäure), Gummi und phenolartige Körper.

Cautschouc ist ein Bestandtheil des Milchsaftes vieler Pflanzen. Namentlich liefern verschiedene Mitglieder der Euphorbiaceen diesen werthvollen Stoff. Der an der Luft oder durch künstliche Trocknung erhärtete Milchsaft gelangt als Rohcautschouc in den Handel und ist von bräunlicher Farbe. In reinem Zustande ist es weiss. Alkohol und Aether lösen es nur wenig, am besten löst es sich in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Es enthält

keinen Sauerstoff. — Beim Erwärmen nimmt es Schwefel auf (Vulkanisiren) und wird dann widerstandsfähiger und fester. Cautschouc mit etwa 60% Schwefelgehalt ist hart wie Horn und heisst Hartgummi oder Ebonit. Hart gewordene Cautschouegegenstände können in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre erweicht werden.

Gutta Percha, der eingetrocknete Milchsafte von *Isonandra Gutta*. In rohem Zustande eine zähe braune Masse. Durch Auflösen in Benzin, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff wird sie gereinigt und ist dann weiss. Ist ebenfalls sauerstofffrei und dem Cautschouc sehr ähnlich. In der Wärme erweicht sie und kann dann in Formen gepresst, auch in Platten gewalzt werden.

Balsame.

Sie bilden den Uebergang von den ätherischen Oelen zu den Harzen und sind vielleicht Auflösungen von Harzen in ätherischen Oelen.

Balsamum Copaïve (von div. *Copaïfera*-Arten) giebt bei der Destillation mit Wasser Terpen; im Rückstande hinterbleibt die mit der Pimarsäure isomere Copaïvesäure. — In dünnen Schichten ausgebreitet trocknet der Balsam zu einem glänzenden Lack ein und dient daher zur Darstellung feinerer Lacke.

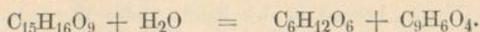
Balsamum Peruvianum (von *Toluifera Pereira*) enthält als Hauptbestandtheil Cinnameïn (Zimmtsäurebenzyläther $C_6H_5-CH=CH-COOC_7H_7$), ferner Harz, freie Zimmtsäure, Extractivstoffe, Wasser. Er löst sich in Alkohol fast vollkommen auf.

Styrax (von *Liquidambar orientale*) ist in Alkohol nur theilweise löslich. Zum pharmaceutischen Gebrauche soll die Handelswaare gereinigt werden. Sie wird in Benzol gelöst und die filtrirte Lösung eingedampft. Bestandtheile sind: Harz, Zimmtalkohol, Styracin und Styrol und Storesin.

Glycoside.

Unter Glycosiden verstehen wir eine Anzahl von im Pflanzenreich weit verbreiteten Substanzen, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, auch durch Einwirkung gewisser Fermente (z. B. Emulsin, Myrosin) in Glycosen (Zuckerarten und zwar meist Traubenzucker) und andere Substanzen zerfallen. Man kann sie daher als ätherartige Verbindungen auffassen, welche aus Zucker und jenen „anderen Substanzen“ durch Wasserabspaltung entstanden sind. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, sowie bei der Einwirkung von Fermenten nehmen sie wiederum Wasser auf und zerfallen in ihre Componenten. Sie sind bisher in fast allen Pflanzen und in allen Pflanzenorganen (Blätter, Rinde, Wurzel, Früchten) gefunden worden. Zu ihrer Gewinnung extrahirt man die Pflanzen mit Wasser, fällt aus der Lösung durch neutrales Bleiacetat die Gerbstoffe und andere Substanzen. Aus der filtrirten Lösung werden dann durch basisches Bleiacetat die Glycoside als unlösliche Bleiverbindungen gefällt, welche man durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

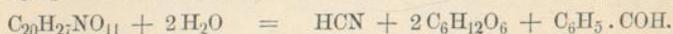
Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9$, kommt namentlich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* vor. Es ist von bitterem Geschmack und in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die wässrige oder wässerig-alkoholische Lösung zeigt schön blaue Fluorescenz. Es zerfällt in Zucker und Aesculetin



Isomer mit Aesculin ist **Daphnin** (in der Rinde von *Daphne alpina*), welches in Zucker und Daphnetin gespalten wird.

Methyläsculetin, $C_9H_8(CH_3)O_4$, ist die sog. Chrysatropasäure, d. i. der Schillerstoff der Belladonna.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, findet sich in den bitteren Mandeln, in den Kernen unseres Steinobstes (z. B. Kirschen, Pflaumen, Apricosen, Pfirsiche), ferner in den Blättern und Früchten des Kirschlorbeers u. a. m. Man gewinnt es durch Ausziehen entölter bitterer Mandeln mit siedendem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung durch Aether als ein weisses Krystallpulver, das leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch Säuren, Alkalien, Fermente wird es gespalten in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd



Das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin verliert in der Siedehitze seine fermentativen Eigenschaften; es muss das Mandelpulver daher behufs der Spaltung stets genügend lange mit kaltem Wasser macerirt werden.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, in den Blättern von *Arbutus Uva ursi* enthalten, wird in Zucker und Hydrochinon gespalten.



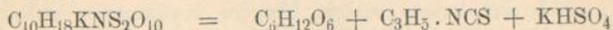
Digitalin (nach *Kiliani* = $[C_5H_8O_2]_x$) in *Digitalis*-Arten enthalten. Die Zusammensetzung und Wirkung des Digitalins ist je nach der Darstellung sehr verschieden. Die amorphen Präparate wirken milder, die krystallisirten sehr intensiv. Der Arzt hat daher genau anzugeben, welches Präparat er verordnen will. Die wichtigsten sind:

1. Digitalin. germanic. (amorph.),
2. — gallic. amorphum,
3. — gallic. crystallisatum = Digitoxin, $C_{31}H_{32}O_7$.

Glycyrrhizin, $C_{44}H_{63}NO_{18}$, ist in der Süssholzwurzel theils frei, theils an Kalkerde und Ammoniak gebunden vorhanden. Man erhält es durch Ausfällen des ammoniakalischen Auszuges der Süssholzwurzel mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist ein braunes süßschmeckendes Pulver, das in kaltem Wasser, in Alkohol und in wässrigem Ammoniak löslich ist. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfällt es in Zucker und Glycyrretin, einen harzartigen Körper.

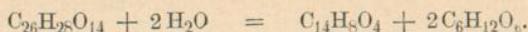
Indican, $C_{52}H_{62}N_2O_{34}$, ist in allen Indigo liefernden Pflanzen enthalten. Bei der Spaltung liefert es neben Zucker verschiedene Körper, von denen der wichtigste das Indigoweiss ist, welches an der Luft bald in Indigoblau übergeht.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$, ist als Kaliumsalz in dem Samen des schwarzen Senfes enthalten. Es zerfällt in Zucker, Allylsenföl und primäres Kaliumsulfat

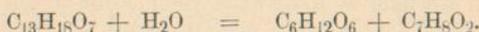


entweder bei der Einwirkung verdünnter Säuren oder des in den Senfsamen enthaltenen Fermentes „Myrosin“.

Ruberythrin säure, $C_{26}H_{28}O_{14}$. Ist in der Krappwurzel enthalten und zerfällt bei der Spaltung in Zucker und Alizarin.



Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, kommt in der Rinde vieler Weiden- und Pappelarten vor. Zerfällt bei der Spaltung in Zucker und Saligenin



Bitterstoffe, Körper unbekannter Constitution.

Unter diesen Namen werden einige dem Thier- und Pflanzenreiche entstammende Substanzen zusammengefasst, welche besonders ihrer medicinischen Verwendung wegen wichtig sind, von denen in chemischer Hinsicht aber wenig mehr als ihre empirischen Formeln bekannt ist.

Aloin, $C_{17}H_{18}O_7$, Aloëbitter, ist in den Aloë-Arten enthalten und kann aus denselben durch Ausziehen mit Wasser gewonnen werden. Es krystallisirt in kleinen gelben Nadeln von bitterem Geschmack, die in warmem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Es bildet den Hauptbestandtheil des *Extr. Aloës*.

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, wird durch Extraction von spanischen Fliegen mit Aether oder Chloroform erhalten; es krystallisirt in feinen weissen Blättchen und ist in heissem Alkohol und in Aether ziemlich leicht löslich. Auf die Haut gebracht zeigt es stark blasenziehende Eigenschaften. Mit ätzenden Alkalien giebt es lösliche Salze; aus den Lösungen wird durch stärkere Säuren wieder Cantharidin gefällt. Das Kaliumsalz $C_{10}H_{14}K_2O_6 + 2H_2O$ wurde subcutan gegen Tuberculose empfohlen.

Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$, wird durch Auskochen der Kokkelskörner (von *Menispermum Cocculus*) mit Alkohol erhalten. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, schmeckt intensiv bitter und besitzt stark giftige Eigenschaften.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, bildet den wirksamen Bestandtheil der *Flores Cinae* (Blüthenkörbchen von *Artemisia maritima*). Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Zwitterblüthen mit Kalkmilch gekocht, — aus dem Filtrat wird das Santonin durch Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Santonin bildet weisse, perlmutterartig glänzende Krystalle, die unter dem Einfluss des Lichtes sich gelb färben (Photosantonin). Schmelzpunkt 170° . Es löst sich in etwa 5000 Th. kaltem oder in 250 Th. siedendem Wasser, ferner in 44 Th. Weingeist oder 4 Th. Chloroform. Schüttelt man 0,01 g Santonin mit 1 ccm Schwefelsäure und 1 ccm Wasser, so darf eine Färbung nicht entstehen, aber beim Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung soll die Flüssigkeit schön violett werden (Identität). — Mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure durchfeuchtet erleidet es zunächst keine Färbung (Unterschied von anderen organischen Verbindungen, mit welchen es verwechselt werden könnte). — Wird Santonin mit 100 Th. Wasser und 5 Th. verdünnter Schwefelsäure aufgekocht, so darf nach vollkommener Abkühlung das Filtrat nicht bitter schmecken, auch auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung keinen Niederschlag geben. (Ein solcher könnte von chromsaurem Strychnin herühren; Verwechslungen von Santonin mit Strychnin, welche die traurigsten Folgen hatten, sind wiederholt vorgekommen.)

In chemischer Beziehung zeigt das Santonin die Eigenschaften eines Säureanhydrides; es löst sich in Alkalien auf und wird durch Säuren aus seinen Salzlösungen wieder abgeschieden. Wegen dieses Verhaltens wird ihm auch der Name Santonsäure beigelegt. Der Genuss starker Dosen von Santonin hat Störung des Sehvermögens zur Folge (es tritt Chromatopsie, d. i. Gelb- und Grünsehen, ein). Der Urin nimmt intensive Gelbfärbung an.

Organische Basen, Alkaloïde.

Unter organischen Basen verstehen wir Verbindungen basischen Characters, welche sich vom Ammoniak dadurch ableiten, dass Wasserstoffatome desselben durch organische Reste vertreten sind. Wir haben bereits eine Reihe solcher Verbindungen kennen gelernt, z. B. Methylamin, Trimethylamin, Anilin, Toluidin u. s. w. Sie characterisiren sich dadurch, dass der basische Character des Ammoniaks in diesen Verbindungen erhalten ist; sie liefern ebenso wie das Ammoniak Salze durch einfache Addition zu den Säuren.

Mit dem Namen Alkaloïde umfasst man nun solche organischen Basen, welche in Pflanzen fertig gebildet vorkommen, bzw. aus Vegetabilien durch einfache Operationen gewonnen werden können. Das natürliche Vorkommen der organischen Basen ist also das Criterium, ob einer solchen Verbindung der Name „Alkaloïd“ beigelegt wird oder nicht. — In physiologischer Beziehung sind die Alkaloïde sehr wichtige Körper, weil man in ihnen fast ohne Ausnahme die wirksamen Bestandtheile derjenigen Pflanzen erkannt hat, aus denen sie gewonnen worden. Und weil es in den meisten Fällen gelingt, sie in reinem Zustande zu gewinnen, so neigt die Medicin immer mehr dazu, statt der unsicher und ungleichmässig wirkenden Vegetabilien die bezüglichen Alkaloïde zu verordnen. — Die aus faulenden thierischen Geweben isolirten Basen, welche gewissen Alkaloïden sehr ähnlich sind, nennt man Ptomaine oder Ptomatine.

Zur Gewinnung der Alkaloïde extrahirt man in der Regel die betreffenden Pflanzentheile mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; aus der Lösung, welche die salzsauren oder schwefelsauren Salze der Alkaloïde enthält, können die mit Wasserdämpfen flüchtigen nach dem Uebersättigen mit Alkalien (Kalilauge, Kalkhydrat, Potasche) durch Destillation abgeschieden werden. Zur Gewinnung der nicht flüchtigen fällt man aus der Lösung zunächst die Gerbstoffe, Glycoside, Farbstoffe mit basischem Bleiacetat aus, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei, fällt die Base mit Alkalien aus und sammelt sie entweder mechanisch (durch Filtriren) oder durch Ausschütteln mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Aether, Chloroform, Amylalkohol.

Alle Alkaloïde geben mit Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid, Kaliumcadmiumjodid, Quecksilberkaliumjodid u. a. sog. „allgemeinen Alkaloïdreagentien“ characteristische Niederschläge, aus denen durch Alkalien die Basen wieder in Freiheit gesetzt werden. Die freien Alkaloïde sind sämmtlich nur schwer in Wasser,

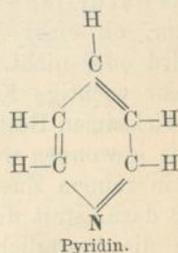
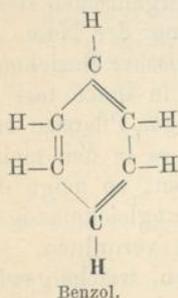
leichter in Alkohol, Aether und Chloroform löslich; sie schmecken meist stark bitter und bläuen rothes Lackmuspapier. Ihre Salze verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser etc. sehr verschieden, die weinsäuren Salze aller bekannten Alkaloïde sind in Alkohol leicht löslich.

Bezüglich ihrer chemischen Constitution ist nur bei wenigen Alkaloïden Genaueres bekannt; in vielen Fällen ist nun ihre empirische Zusammensetzung mit Sicherheit festgestellt. — Man pflegt sie einzuteilen in sauerstofffreie und in sauerstoffhaltige. Erstere sind in der Regel flüssig und mit Wasserdämpfen flüchtig, letztere meist fest und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Als die Muttersubstanz sehr vieler, vielleicht der meisten Alkaloïde wird das Pyridin und das diesem verwandte Chinolin angesehen.

Pyridin, C_5H_5N , bildet sich bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, ist z. B. ein Bestandtheil des Dippel'schen Thieröles, aus welchem es auch dargestellt wird. Farblose, leichtbewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Spec. Gewicht = 0,980, Siedepunkt $116-117^\circ$. In reinem Zustande wird es bei Asthma inhalirt, in unreinem Zustande (als sog. Pyridinbasen) zum Denaturiren von Spiritus verwendet.

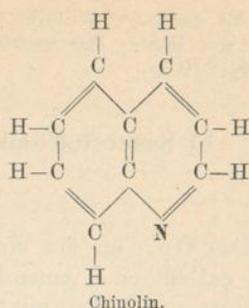
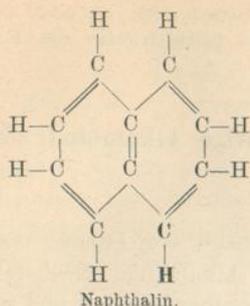
Von seiner Constitution macht man sich die Vorstellung, dass es Benzol ist, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



Von dem Pyridin leiten sich ähnlich wie vom Benzol eine grosse Anzahl Abkömmlinge ab.

Chinolin, C_9H_7N , ist im Steinkohlentheer und im *Dippel'schen* Thieröl (*Ol. animale aeth.*) enthalten und bildet sich bei der Destillation von Chinin und Cinchonin mit Kalilauge.

Synthetisch ist es erhalten worden durch Destillation eines Gemisches von Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure. Es bildet frisch bereitete eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welche beim Aufbewahren nachdunkelt. Es siedet bei 238° , ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Chemisch ist es aufzufassen als Naphthalin, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



Seinem ganzen Verhalten nach characterisirt es sich als Base, giebt also mit Säuren Salze. Pharmaceutisch wichtig ist namentlich das weinsaure Salz.

Chinonium tartaricum wird durch Neutralisiren einer wässerigen Weinsäurelösung mit Chinolin erhalten und krystallisirt in farblosen Krystallen von der Formel $(C_9H_7N)_3 \cdot (C_4H_6O_6)_4$, die schwach nach Bittermandelöl riechen. Es löst sich in etwa 70 Th. kalten Wassers, auch in Alkohol auf; die wässerige Lösung besitzt nicht gerade unangenehmen, pfefferminzähnlichen Geschmack. Wegen ihrer antiseptischen und antipyretischen Eigenschaften finden das Chinolin und seine Salze medicinische Verwendung namentlich zu Pinselungen bei Diphtherie und zu kosmetischen Mundwässern.

a) Sauerstofffreie, flüchtige Alkaloide.

Piperidin, $C_5H_{11}N$, ist in geringer Menge im Pfeffer enthalten und kann in grösserer Menge durch Spaltung des im Pfeffer gleichfalls vorkommenden Piperins erhalten werden. Künstlich ist es dargestellt worden durch Reduction von Pyridin mit nascerendem Wasserstoff und ist daher als Hexahydropyridin aufzufassen: $C_5H_5N + 6H = C_5H_{11}N$. Farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, bei 106° siedend.

Coniin, $C_8H_{17}N$, ist in allen Theilen des Schierlings, *Conium maculatum*, namentlich aber in den Früchten enthalten. Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Früchte mit Alkohol, der etwas Schwefelsäure enthält, extrahirt, der Auszug mit Natronlauge versetzt und destillirt. Das Destillat wird mit Oxalsäure neutralisirt und eingeeogt, der Rückstand mit Alkoholäther ausgezogen, wobei nur das Coniinoxalat, nicht aber die diesem beigemengten Ammoniaksalze, gelöst wird. Man verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Natronlauge, schüttelt die Base mit Aether aus, destillirt den Aether im Wasserbade ab und rectificirt das zurückbleibende Coniin im Wasserstoffstrome. In frischem Zustande bildet es eine schwach gefärbte ölige Flüssigkeit von widerwärtig narkotischem Geruch und höchst giftigen Eigenschaften. Es löst sich in kaltem Wasser reichlicher als in heissem. Durch Einfluss von Luft und Licht wird es dunkler und verharzt unter Sauerstoffaufnahme. Wie durch die von Ladenburg ausgeführte Synthese bewiesen wurde, ist das Coniin = Propylpiperidin = $C_3H_{10}(C_3H_7)N$.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, ist namentlich in den Samen und in den Blättern von *Nicotiana Tabacum* enthalten (Havannatabak enthält etwa 2%, ordinäre Pfälzer Sorten bis zu 10%). Die Darstellung erfolgt aus den Tabaksblättern genau wie unter Coniin angegeben ist. — Das Nicotin bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches, farbloses Oel von widerwärtigem betäubendem Geruch. Unter dem Einfluss von Luft und Licht bräunt es und verdickt es sich

bald. Es gehört gleichfalls zu den stärksten Giften. Es ist eine zweisäurige Base. Das salzsaure Salz hat also beispielsweise die Formel $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$.

b) Sauerstoffhaltige, nicht flüchtige Alkaloïde.

Opiumbasen.

Das Opium, der eingetrocknete Milchsaft von *Papaver somniferum*, enthält eine ganze Musterkarte von Alkaloïden. Nachstehend angeführte sind bisher mit Sicherheit in demselben erkannt und isolirt worden: Morphin, Codeïn, Narcotin, Thebaïn, Narceïn, Papaverin, Cryptopin, Laudanin, Laudanosin, Pseudomorphin, Porphyroxin, Hydrocotarnin, Lanthopin, Codamin, Protopin, Opianin, Rhöadin, Metamorphin. Dieselben sind im Opium theils in freiem Zustande, zum grössten Theile jedoch an Mekonsäure und geringe Mengen an Schwefelsäure gebunden vorhanden.

Das wichtigste dieser Alkaloïde ist das Morphin, es ist auch in grösster Menge vorhanden. Gutes Opium enthält 10—20 % Morphin. — Ebenfalls in reichlicher Menge kommt das Narcotin vor, dessen Gehalt bis auf 10 % steigen kann. Die Menge der übrigen Basen dagegen beträgt für jede einzelne von ihnen noch nicht 1 %. Es sollen hier nur in Betracht gezogen werden Morphin, Codeïn und Narcotin.

Gewinnung der Basen. Man zieht grob gepulvertes Opium mit warmem Wasser aus und schlägt durch Zusatz von Chlorcalciumlösung die Mekonsäure als unlösliches Calciumsalz nieder. Das Filtrat wird durch Eindampfen eingeengt, wobei sich zunächst die salzsauren Salze des Morphins und Codeïns ausscheiden. Man löst dieselben in Wasser und setzt Ammoniak hinzu, wodurch nur Morphin gefällt wird, während Codeïn in Lösung bleibt. — Durch Versetzen der von den salzsauren Salzen des Morphins und Codeïns abfiltrirten Mutterlauge mit Ammoniak wird Narkotin gefällt, während Narceïn in Lösung bleibt.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$, krystallisirt in kleinen, glänzenden, farblosen Prismen, welche sich in 1000 Th. kaltem und 400 Th. siedendem Wasser, sowie in 30 bis 40 Th. Alkohol, auch in heissem Amylalkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es schwer löslich. Es löst sich dagegen in ätzenden Alkalien, auch in flüchtigen Oelen; in Ammoniak ist es nur schwer löslich.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Morphin eine einsäurige Base, es liefert also also den Ammoniaksalzen analog zusammengesetzte Salze. Ferner ist es characterisirt durch ein bedeutendes Reductionsvermögen; es reducirt Ferrisalze zu Ferrosalzen, Silbersalze zu metallischem Silber u. s. w. Auf diese Eigenschaft des Morphins sind eine Anzahl von Reactionen gegründet.

Reactionen. 1. Durch conc. Salpetersäure wird es erst blutroth, dann gelb gefärbt. 2. In conc. Schwefelsäure löst es sich farblos auf; wird diese Lösung aber kurze Zeit auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure oder Natriumhypochlorit versetzt, so färbt sie sich violett, allmählig roth. 3. Eine Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid hat bräunliche Farbe. Auf Zusatz von Morphin oder dessen Salzen entsteht in derselben ein blauer Niederschlag, Berliner Blau, indem das Ferricyankalium zu Ferrocyanalium reducirt wird. 4. Reibt man Morphin mit etwas conc. Schwefelsäure an und streut Wismuthsubnitrat darauf, so erfolgt Abscheidung von schwarzem metall. Wismuth.

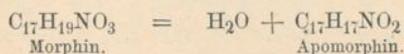
Morphinum aceticum, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2 + H_2O$, wird durch Auflösen von Morphin in Essigsäure und Krystallisirenlassen der Lösung als ein gelbliches Krystallpulver gewonnen. Dieses Salz ist sehr wenig beständig, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure abgibt und in schwerlösliches basisches Acetat übergeht. Das Arzneibuch schreibt daher vor, dass an Stelle dieses Präparates stets das beständigere salzsaure Morphin dispensirt werden soll, wenn *Morph. acetic.* zu subcutanen Einspritzungen verordnet wird.

Morphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$. Durch Auflösen von Morphin in verdünnter Salzsäure und Einengen der filtrirten Lösung zu gewinnen. — Es bildet weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle und kommt im Handel meist in Form von würfelförmigen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Stücken vor. Es löst sich in 25 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur; die Lösung schmeckt stark bitter und reagirt neutral. Ebenso löst es sich in 50 Th. Spiritus.

Prüfung. Bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet verliere es nicht mehr als 14,5% Wasser. (Die 3 Mol. Krystallwasser entsprechen 14,4%.) Die wässrige Lösung soll auf Zusatz von Kaliumcarbonat sofort weisse Krystalle abscheiden. Auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entstehe ein Niederschlag von Morphin, der sich weder in einem Ueberschuss von Ammoniak, noch in Aether leicht löst, mit Leichtigkeit dagegen wieder gelöst wird von Natronlauge oder Kalkwasser (s. oben). — Beim Befeuchten mit Salpetersäure wird das Salz roth. — Reibt man es mit conc. Schwefelsäure an und streut Wismuthsubnitrat darauf, so erfolgt unter Braunfärbung Reduction des letzteren zu metallischem Wismuth. — So oft essigsaures Morphin zu subcutanen Einspritzungen verordnet werden sollte, ist an dessen Stelle das salzsaure Morphin zu dispensiren und zu berechnen.

Morphinum sulfuricum, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$, wird durch Neutralisation von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in farblosen Nadeln und löst sich in 14,5 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur. Auch in Spiritus ist es löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Durch Austrocknen bei 100° bis zu constantem Gewicht verliere es nicht mehr als 12% Wasser (der Formel entsprechen 11,8%).

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$. Erhitzt man Morphin mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 150°, so tritt unter Wasserabspaltung Bildung von Apomorphin ein.



Man übersättigt den Röhreninhalt mit doppeltkohlensaurem Natrium und schüttelt hierauf mit Aether oder Chloroform die freie Base aus. Beim Versetzen der ätherischen oder Chloroformlösung mit conc. Salzsäure scheidet sich das salzsaure Apomorphin unlöslich aus und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Die freie Base neigt sehr zur Zersetzung.

Apomorphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$. Ein weisses oder grauweisses, trockenes krystallinisches Pulver. Die wässrige Lösung reagirt neutral. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. (Die freie Base löst sich darin.) Bei feuchter Luft dem Licht ausgesetzt, färbt es sich bald grün (durch Sauerstoffaufnahme!) Auf Zusatz von Salpetersäure nimmt es blutrothe Färbung an. In einem Ueberschuss von Natronlauge löst es sich auf; diese Lösung aber nimmt im nicht verschlossenen Gefäss bald purpurrothe, schliesslich schwarze Farbe an (durch Oxydation). — Silbernitratlösung wird durch dieses Salz zu Metall reducirt. — Die freie Base, welche sich durch Zusatz von Natriumbicarbonat zu den Lösungen der Salze unlöslich abscheidet, färbt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme rasch grün. —

Die wässrige Lösung sei farblos oder nur schwach grünlich; ein Präparat, welches mit 100 Th. Wasser eine smaragdgrüne Lösung giebt, ist zu verwerfen.

Die Aufbewahrung geschehe geschützt vor Licht.

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$. Methylmorphin krystallisirt aus Aether wasserfrei; aus heissem Wasser mit 1 Mol. H_2O . Kann synthetisch aus Morphin und Jodmethyl erhalten werden. Daher ist seine Formel $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$. — In Spiritus, Aether, Chloroform, ist es leicht löslich, nur wenig aber in Petroleumbenzin. In der Wärme verwirren die Krystalle; das wasserfreie Codeïn schmilzt bei 155° . In verdünnten Säuren ist es leicht löslich, in Aetzkalilauge nur wenig (Unterschied vom Morphin). In Ammoniakflüssigkeit löst es sich etwa im gleichen Verhältniss wie in Wasser auf. (Abweichend vom Morphin.) 0,005 g Codeïn lösen sich in 10 g conc. Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Dieselbe nimmt beim gelinden Erwärmen auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid tiefblaue Färbung an.

Codeïnum phosphoricum, Codeïnphosphat, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4 + 2H_2O$. Wird durch Sättigung von Codeïn mit Phosphorsäure und Fällung der conc. Lösung mit Alkohol erhalten. Enthält etwa 8% Krystallwasser. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Erzeugt in einer Mischung von Ferricyankalium und Ferrichlorid nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit blauen Niederschlag (Unterschied von Morphin). —

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, krystallisirt in farblosen Prismen. In Wasser, Ammoniak oder Kalilauge ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe auf. Die Lösung wird beim Erwärmen erst blutroth, dann violett.

Chinabasen.

Die von verschiedenen *Cinchona*-Arten stammenden Chinarinden enthalten ausser einem Gerbstoff (Chinagerbsäure) eine Anzahl von Basen (Alkaloiden), von denen die nachstehenden die wichtigsten sind.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$,	Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$,
Chinidin (Conchinin) $C_{20}H_{24}N_2O_2$,	Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$.

Am reichlichsten kommen in allen Chinarinden Chinin und Cinchonin vor, und zwar überwiegt in den früher officinellen braunen Chinarinden (*Cortex Chinae fuscus*) das Cinchonin — sie enthalten etwa 1—1,5 % Cinchonin und nur 0,5 % Chinin —, während die gelben und rothen Chinarinden (*Cort. Chinae Calisayae* und *succirubrae*) mehr Chinin (ca. 3,5 % Chinin und 0,5—2 % Cinchonin) enthalten. Das gegenwärtig gültige Arzneibuch lässt jede Chinarinde zu, deren Gesamtgehalt an Alkaloiden mindestens 5 % beträgt, giebt aber unter diesen Umständen der von *Cinchona succirubra* stammenden Culturinde den Vorzug.

Gewinnung der Chinaalkaloide. Man extrahirt die grobgepulverte Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser, engt die Auszüge durch Abdampfen ein und setzt Natriumcarbonat im Ueberschuss hinzu, wodurch ein Niederschlag, aus Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin bestehend, erhalten wird. Man löst denselben in schwefelsäurehaltigem Wasser, und dampft die Lösung nach dem Entfärben mit Thierkohle ein. Es krystallisirt erst Chininsulfat, dann Cinchoninsulfat heraus; die letzten Mutterlauge enthalten Chinidinsulfat und Cinchonidinsulfat. — Durch Versetzen derselben mit Natronlauge erhält man einen dunkelgefärbten harzigen Niederschlag, der wesentlich aus Chinidin und Cinchonidin besteht und als Chinioideum in den Handel kommt.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Die freie Base wird aus den Lösungen der Chininsalze durch Ammoniak, Natriumcarbonat, Kalilauge abgeschieden und bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser nur wenig, dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Es schmilzt bei 120° , schmeckt stark bitter; seine wässrige Lösung reagirt alkalisch. Es ist eine zweisäurige Base und giebt sowohl mit 1 Aequivalent als auch mit 2 Aequivalenten von Säuren Salze.

Reactionen. 1. Fügt man zur Lösung eines Chininsalzes starkes Chlorwasser und hierauf Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (Thalleiochin-Reaction). 2. Löst man ein Chininsalz in Chlorwasser und fügt hierauf geringe Mengen Ferrocyankalium und Kalilauge oder Ammoniak hinzu, so entsteht eine tiefrothe Färbung, welche durch Säuren wieder verschwindet.

Chininum hydrochloricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$; eigentlich ein basisches Salz, wird entweder durch Umsetzung von Chininsulfat mit Baryumchlorid oder durch Auflösen von Chinin in Salzsäure erhalten. Es bildet weisse, weiche Krystallnadeln, welche mit 3 Th. Spiritus oder 34 Th. Wasser neutral reagirende Lösungen geben. Dieselben zeigen, auch auf Zusatz freier Säuren, keine Fluorescenz, dagegen geben sie die Thalleiochinreaction und nach dem Verdünnen durch Wasser mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Chlorsilber.

Prüfung. Bei 100° getrocknet verliere es nicht mehr als 9% Wasser (die Theorie verlangt 9,08%). — 2 g des Salzes werden in einem erwärmten Mörser in 20 ccm Wasser von 60° gelöst; diese Lösung werde mit 1 g unverwittertem, zerriebenem Natrium sulfuric. gleichmässig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten lasse man $\frac{1}{2}$ Stunde bei 15° stehen, dann filtrire man. 5 ccm des Filtrates müssen, in der unter Chin. sulfuricum beschriebenen Form geprüft, zur Klärung nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbrauchen (Prüfung auf Nebenalkaloide, namentlich Cinchonin). — Die 1%ige Lösung werde durch Baryumnitrat nur schwach (Schwefelsäure), durch verdünnte Schwefelsäure gar nicht getrübt (Barytsalze). — Beim Befeuchten mit Salpetersäure färbe es sich nicht roth (Morphin, Brucin). — Mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chlorwasser durchschüttelt, färbe es sich innerhalb fünf Minuten nicht tiefgelb (fremde Alkaloide, namentlich Morphin).

Chininum sulfuricum, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$, eigentlich basisch schwefelsaures Chinin, wird durch Neutralisation von Chinin mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es bildet weiche, seidenglänzende, weisse Krystallnadeln von bitterem Geschmack, die in 6 Th. siedendem Spiritus und in 25 Th. siedendem Wasser löslich sind. Von kaltem Wasser sind etwa 800 Th. zur Lösung erforderlich. Die wässrige Lösung reagirt neutral oder wenigstens nicht sauer (Unterschied von dem folgenden Präparat) und zeigt nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure bläuliche Fluorescenz. Sie zeigt die Thalleiochinreaction und giebt mit Baryumnitrat, nicht aber mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag (Unterschied von Chinin. hydrochlor.).

Prüfung. Durch Trocknen bei 100° darf das Salz höchstens 15% seines Gewichtes an Wasser verlieren (die Theorie verlangt 16,18%, indessen wird das Salz schon durch Verwittern an der Luft meist viel wasserärmer). —

Beim Befeuchten mit Schwefelsäure oder Salpetersäure darf das Chininsulfat nicht gefärbt werden (fremde Alkaloide, wie Morphin, Brucin, Strychnin, ferner organische Stoffe, z. B. Zucker). — 1 g des Chininsulfates muss sich in 7 ccm einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absolutem Alkohol unter kurzer Erwärmung auf $40-50^\circ$ klar lösen; die Lösung muss auch nach dem Erkalten völlig klar bleiben. (Ungelöst würden hierbei bleiben Zucker, unorganische Salze; nach dem Erkalten würden sich ausscheiden Chinidinsulfat, Cinchoninsulfat.) 2 g Chininsulfat, welches bei $40-50^\circ$ völlig verwittert ist, übergiesse man in einem Probirrohr mit 20 ccm destillirtem Wasser und stelle das Ganze $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter häufigem Umschütteln in ein auf $60-65^\circ$ erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probirrohr in Wasser von 15° und lasse es, unter häufigem Schütteln, 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtrire man durch ein aus bestem Filtrirpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 ccm des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probirrohren und mische allmählig Ammoniakflüssigkeit von 15° hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Hierzu sollen nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbraucht werden. Die Prüfung soll einen ungehörig hohen Gehalt an Nebenalkaloiden, besonders Cinchonin nachweisen. Sie beruht auf folgenden Thatsachen: Chininsulfat

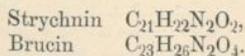
ist in Wasser sehr viel schwieriger löslich als die Sulfate der sog. Nebenalkaloide. Von den letzteren gehen daher sehr viel grössere Mengen in Lösung, welche zur Wiederauflösung der durch Ammoniak aus ihren Lösungen ausgeschiedenen freien Basen auch sehr viel grössere Mengen Ammoniak erfordern. Bei reinem Chininsulfat beträgt die zur Wiederauflösung erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit = 3,5 ccm. (Kerner'sche Probe.)

Chininum bisulfuricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$, entsteht, wenn man Chininsulfat unter Zusatz von Schwefelsäure in Wasser löst und krystallisiren lässt. Es ist eigentlich das neutrale Salz. Es bildet weisse, glänzende, bittere Prismen, welche mit 11 Th. Wasser oder 32 Th. Spiritus bläulich fluorescirende, sauer reagierende Lösungen geben. Es schmilzt bei etwa $80^\circ C$. Durch Trocknen bei $100^\circ C$. darf es nicht mehr als 23 % Wasser verlieren (die Theorie verlangt 22,99 %). Wie alle Chininsalze zeige es die Thalleiochinreaction. Ist nicht mehr officinell.

Chininum ferro-citricum, ist ein Gemenge von Ferrocitrat mit Chinincitrat, welches geringe Mengen von Ferricitrat enthält. Der Gehalt an Chinincitrat soll 13 % betragen, was etwa 10 % Chinin entspricht.

Chinioïdinum. Aus den Mutterlaugen, welche bei Gewinnung der Chinaalkaloide übrig bleiben, wird durch Natriumcarbonat oder Ammoniak ein dunkel gefärbter Niederschlag gefällt, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser umgeschmolzen und meist in Stangenform als Chinioïdinum (oder amorphes Chinin) in den Handel kommt. Dasselbe ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch verschiedener amorpher Basen, die sich wahrscheinlich aus den krystallisirenden Alkaloïden im Verlaufe der Fabrikation erst bilden. Angeblich besteht das Chinioïdin aus amorphem Chinin, amorph. Chinidin, Chinizin, Cinchonidin gemengt mit unbekanntem Farbstoffen. Es bildet dunkelbraune, harzartige, leichtzerbrechliche Massen von glänzendem, muscheligem Bruch und bitterem Geschmack. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich dagegen leicht in angesäuertem Wasser, in Spiritus und in Chloroform.

Strychnosbasen.



Diese beiden Alkaloïde kommen in den Samen und in anderen Theilen verschiedener Strychnosarten, namentlich in den Brechnüssen (von *Strychnos nux vomica*) und in den Ignatiusbohnen (von *Strychnos Ignatii*) vor.

Zur Darstellung extrahirt man gepulverte Brechnüsse mit heissem 50 %igem Alkohol, fällt aus der Lösung die Farbstoffe durch Bleiacetat, hierauf den Ueberschuss von Blei durch Schwefelwasserstoff und scheidet die Basen durch Magnesia ab. Aus dem entstandenen Niederschlage wird durch kalten Alkohol Bruцин, durch den heissen Alkohol Strychnin ausgezogen.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, krystallisirt in farblosen Prismen, schmeckt intensiv bitter und ist in Wasser, absolutem Alkohol und Aether nahezu unlöslich. In wässerigem Alkohol und in Chloroform ist es löslich. Mit 1 Aequivalent der Säuren bildet es neutrale Salze.

Reactionen. 1. Löst man ein Körnchen Strychnin in conc. Schwefelsäure und fügt dann ein angefeuchtetes Kryställchen Kaliumdichromat hinzu, so entstehen schön violette Farbenringe. 2. In Strychninsalzlösungen entsteht auf Zusatz von Sulfoeyankalium (Rhodankalium) ein Niederschlag von sehr schön krystallirtem Sulfoeyanstrychnin.

Strychninum nitricum, $C_{21}H_{21}N_2O_2 \cdot HNO_3$, wird durch Auflösen von Strychnin in verdünnter Salpetersäure gewonnen. Es bildet farblose Krystallnadeln von stark bitterem Geschmack und löst sich in 90 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, ferner ist es in 70 Th. kaltem oder 5 Th. siedendem Spiritus löslich. Wird ein Körnchen dieses Salzes in siedende Salzsäure eingeworfen, so färbt es diese andauernd roth.

Prüfung. Mit Salpetersäure angerieben darf es sich wohl gelb, nicht aber roth färben (Brucin, Morphin). Desgleichen darf es durch conc. Schwefelsäure nicht gefärbt werden (fremde Alkaloïde, Zucker). — Aus einer concentrirten wässerigen Strychninnitratlösung fällt Kaliumchromat rothgelbes chromsaurer Strychnin, welches auf Zusatz von conc. Schwefelsäure violett gefärbt wird (s. oben).

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, bildet farblose Prismen oder Tafeln, die an der Luft leicht verwittern. In Wasser ist es unlöslich, in Aether schwer löslich, in Alkohol aber leicht löslich. Durch conc. Salpetersäure wird es roth gefärbt. Es wird namentlich in der Trinkwasseranalyse zum Nachweis der Salpetersäure benutzt:

Man löst ein Körnchen Brucin in conc. reiner Schwefelsäure und setzt dieser Lösung tropfenweise das zu untersuchende Wasser zu. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht schon bei den ersten Tropfen Rothfärbung.

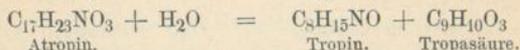
Veratrin kommt in der Nieswurz (von *Veratrum album*) und im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*) vor. Zur Darstellung wird grob gepulverter Sabadillsamen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die filtrirten Colaturen nach dem Einengen mit Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, nochmals mit Ammoniak gefällt und der erhaltene weisse Niederschlag getrocknet. — Es bildet ein lockeres weisses Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist, scharfen, aber nicht bitteren Geschmack besitzt und feuchtes rothes Lackmuspapier langsam bläut. Es löst sich in 4 Th. Spiritus und in 2 Th. Chloroform; etwas weniger löslich ist es in Aether. Diese Lösungen zeigen stark alkalische Reaction. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure giebt es Lösungen von stark bitterem und kratzendem Geschmack. In concentrirter siedender Salzsäure löst es sich mit rother Farbe. Mit 100 Th. conc. Schwefelsäure zu-

sammengerieben, giebt es eine grünlichgelb fluorescirende Lösung, die bald kirschrothe Farbe annimmt. — Breitet man eine Lösung von Veratrin in conc. Schwefelsäure zu einer dünnen Schicht (auf einem Porzellanteller) aus und streut Zuckerpulver auf dieselbe, so entsteht ein Farbenspiel, das aus Gelb in Grün, schliesslich in Blau übergeht; nach einer Stunde etwa ist die Färbung verschwunden.

Veratrin characterisirt sich ausser den angegebenen Reactionen noch dadurch, dass es selbst in geringen Mengen die Schleimhäute stark reizt, z. B. heftiges Niesen erregt. Daher Vorsicht!

Das officinelle Präparat besteht aus mehreren Basen; daher ist hier absichtlich keine Formel angeführt.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, ist in allen Theilen der Tollkirsche, *Atropa Belladonna*, enthalten. Zur Darstellung extrahirt man gepulverte Belladonnawurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dampft die Colaturen bis auf Sirupsdicke ein. Hierauf setzt man Kalihydrat bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu und schüttelt mit Aether wiederholt aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Atropin als amorphe Masse, die durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten desselben krystallinisch erhalten werden kann. Es bildet weisse bei 115° schmelzende Krystalle, die in etwa 300 Th. Wasser löslich sind; die Lösung schmeckt rein bitter. Beim Erhitzen mit Barytwasser oder Salzsäure zerfällt das Atropin in Tropasäure und Tropin.



Neuerdings ist es aus diesen Bestandtheilen auch synthetisch dargestellt worden. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzaldehyd oxydirt. Atropin ist optisch inactiv.

Reactionen. 1. Erwärmt man ein Körnchen Atropin mit conc. Schwefelsäure, bis die Lösung eben anfängt sich schwach zu bräunen und fügt nun vorsichtig ein gleiches Vol. Wasser hinzu, so tritt ein hyacinthenartiger Geruch auf. 2. Die Atropinverbindungen wirken schon in grosser Verdünnung erweiternd auf die Pupille; am empfindlichsten hierfür ist das Katzenauge. 3. Dampf man etwas Atropin mit rauchender Salpetersäure zur Trockne, so erhält man einen gelben Rückstand, welcher durch Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge violett wird (Vitali'sche Reaction).

Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$, wird durch Eintragen von Atropin in eine erwärmte Mischung von 1 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Alkohol bis zur genauen Neutralisation erhalten. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, das sich in gleichen Theilen Wasser oder in 3 Th. Spiritus zu neutral reagierender Flüssigkeit löst; in Aether oder Chloroform ist es unlöslich (Unterschied von der freien Base).

Prüfung. Erhitzt man 0,001 g im Reagensglase vorsichtig, bis weisse Nebel zu entweichen beginnen und darauf unter Zusatz von 1,5 g conc. Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung, so soll sich auf raschen Zusatz von 2 g Wasser ein angenehmer, blumenartiger Geruch entwickeln. — Wirft man als-

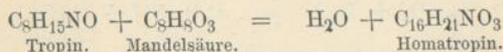
dann in die Flüssigkeit einen kleinen Krystall von Kaliumpermanganat, so muss Bittermandelölgeruch auftreten (s. oben). — Die wässrige Lösung werde wohl durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak getrübt (fremde Alkaloïde) und muss noch bei einem Gehalt von 0,1% des Salzes scharf und bitter schmecken (Zusätze von anderen organischen Substanzen, z. B. Zucker).

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, kommt neben Atropin in der Belladonna, im Bilsenkraute und anderen Solaneen vor. Es ist mit Atropin isomer und verhält sich chemisch ganz so wie dieses. Es unterscheidet sich vom Atropin durch die Eigenschaften des Golddoppelsalzes, ferner dadurch, dass es optisch activ und zwar linksdrehend ist (l^0). — Im übrigen giebt es die oben für Atropin angegebenen drei Reactionen. Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus oder durch Einwirkung von ätzenden Alkalien geht es in Atropin über.

Hyoscin, $C_{17}H_{21}NO_4$, (*Scopolamin*) neben Hyoscyamin und Atropin im Bilsenkraute und anderen Solaneen vorkommend. Es ist bisher noch nicht krystallisirt, sondern nur als Sirup erhalten worden. Es giebt gleichfalls die Reactionen, welche oben für Atropin angegeben waren.

Hyoscinum hydrobromicum, Hyoscinhydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 3\frac{1}{2}H_2O$, wird durch Neutralisiren von Hyoscin mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und giebt die Vitali'sche Reaction; s. bei Atropin.

Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, oder Oxytoluyltropein wird erhalten, indem man Tropin (das Spaltungsproduct des Atropins) mit Mandelsäure bei Gegenwart von Salzsäure erhitzt.



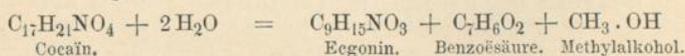
Krystalle, bei etwa 95° schmelzend. Das Homatropin giebt die Vitali'sche Reaction nicht mehr so deutlich wie Atropin und Hyoscyamin.

Homatropinum hydrobromicum, Homatropinhydrobromid, $C_{16}H_{21}NO_3 \cdot HBr$, wird durch Sättigen von Homatropin mit Bromwasserstoffsäure erhalten und bildet ein weisses, geruchloses krystallinisches Pulver, welches die Vitali'sche Reaction nur vorübergehend giebt; vergl. bei Atropin.

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt in den Cocablättern (von *Erythroxylon Coca* Lam.) natürlich vor.

Zur Darstellung werden die gepulverten Cocablätter, um die Base in Freiheit zu setzen, zunächst mit Sodalösung getränkt, alsdann getrocknet und hierauf mit Petroläther, Benzol oder Petroleum extrahirt. Die Auszüge, welche die freie Cocaïnbase enthalten, werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die saure Lösung enthält das Cocaïn als schwefelsaures Salz. Durch Zusatz von Natriumcarbonat wird die freie Cocaïnbase gefällt und hierauf durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzp. 98° . Bitter-schmeckend, macht die Zungennerven vorübergehend gefühllos. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure gespalten in: Benzoësäure, Methylalkohol und Ecgonin.



Aus diesen Spaltungsproducten kann es auch wieder aufgebaut werden (sog. synthetisches Cocaïn). Neben dem Cocaïn sind in den Cocablättern noch andere Basen enthalten, z. B. flüssige, noch ungenügend bekannte, welche als Hygrin zusammengefasst werden, ferner feste, welche als Coca-Nebenalkaloïde bezeichnet werden und (wie das Isatropylcocaïn) zum Theil stark giftig sind.

Cocaïnium hydrochloricum, Cocaïnhydrochlorid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, wird durch Neutralisiren von Cocaïn mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellt. Farblose Krystalle, in Wasser und Weingeist leicht löslich; die Lösungen reagieren neutral. In der wässerigen Lösung erzeugt Quecksilberchlorid einen weissen, Jodlösung einen braunen, Kalilauge einen weissen Niederschlag (von freiem Cocaïn), welcher in Weingeist und in Aether leichtlöslich ist.

Prüfung. Je 0,1 g des Cocaïnhydrochlorids sollen sich in 1 ccm conc. Schwefelsäure, ebenso in 1 ccm Salpetersäure ohne Färbung lösen. (Gelbe oder röthliche Färbung wird durch nicht näher bekannte Verunreinigungen verursacht.) — Man löse 0,1 g des Salzes in 5 ccm Wasser und füge 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure sowie 1 Tropfen einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung hinzu. Es darf innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde keine Abnahme der Färbung bemerkbar sein. (Entfärbung würde bei Gegenwart von Nebenalkaloïden der Coca, besonders Cinnamylcocaïn erfolgen.) —

Physostigmin, $C_{15}H_{21}N_3O_2$, *Eserin*, kommt in den Calabarbohnen (von *Physostigma venenosum*) vor. Zur Darstellung wird das frisch bereitete alkoholische Extract der zerkleinerten Samen mit Natriumbicarbonat und Aether behandelt. Die ätherische Flüssigkeit wird verdampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, alsdann mit Natriumbicarbonat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die freie Base als harzige, zähe Masse. Die Salze des Physostigmins zersetzen sich ungemein leicht unter Rothfärbung, namentlich durch den Einfluss des Lichtes, besonders leicht auch, wenn ätzende oder kohlen-saure Alkalien auf sie einwirken. Am beständigsten erweist sich noch die salicylsäure Verbindung. Im Gegensatze zum Atropin wirkt diese Base stark verengend auf die Pupille.

Physostigminum salicylicum, $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_7H_6O_3$, enthält man durch Neutralisirung des amorphen Physostigmins mit Salicylsäure in wässriger Lösung und Abdunsten des Wassers über Schwefelsäure. Es kommt als Pulver oder in Krystallen im Handel vor; letztere Sorte ist vorzuziehen. Es löst sich in 150 Th. Wasser oder in 12 Th. Weingeist und hält sich in trockenem Zustande recht gut. Wässrige Lösungen jedoch nehmen unter Zersetzung sehr bald schon im zerstreuten Licht eine röthliche Färbung (unter Bildung von Rubreserin) an. —

Prüfung. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett (Salicylsäurereaction), durch Jodlösung wird sie getrübt. — In conc. Schwefelsäure löst sich das Salz anfänglich farblos, die Lösung wird aber sehr bald gelb. Löst man ein kleines Kryställchen des Salzes in warmer Ammoniakflüssigkeit, so erhält man eine gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen einen blauen oder blaugrauen Rückstand giebt, welcher in Weingeist

mit blauer Farbe löslich ist. Diese weingeistige Lösung wird beim Ueber-sättigen mit Essigsäure roth und zeigt starke Fluorescenz. Der obige Verdampfungsrückstand löst sich in wenig Schwefelsäure mit grauer Farbe, welche beim Verdünnen mit Weingeist in Roth übergeht, aber wieder grün wird, wenn der Weingeist verdunstet (Identitätsreaction). Es ist vor Licht geschützt aufzubewahren!

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, kommt neben Jaborin in den Jaborandiblättern vor. Die Abscheidung der Base aus diesem Material geschieht nach einem complicirten Verfahren, dessen Beschreibung uns zu weit führen würde.

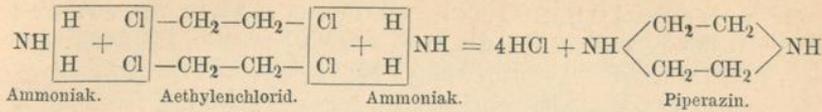
Pilocarpinum hydrochloricum, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$, bildet farblose, hygroskopische Nadeln von bitterem Geschmack und schwach saurer Reaction, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Chloroform und Aether aber fast unlöslich sind. In rauchender Salpetersäure lösen sie sich mit blassgrünlicher Färbung. Die verdünnte wässerige Lösung wird durch Ammoniak nicht getrübt, Natronlauge bringt nur in concentrirten Lösungen Trübung hervor. (Prüfung auf fremde Alkaloide.)

Künstliche Basen.

Der Umstand, dass die Alkaloide meist nur in geringen Mengen aus den betreffenden Pflanzen gewonnen werden können, dass ferner die Cultur vieler Alkaloide liefernden Pflanzen an gewisse örtliche und andere Bedingungen geknüpft ist, dass endlich Naturkräfte, deren Wirkungen nicht abzuwenden sind, bisweilen den Ertrag erheblich reduciren, hat dazu geführt, dass die Chemiker, namentlich in den letzten Jahren, sich mit der Frage beschäftigten, ob die Alkaloide nicht synthetisch, d. h. künstlich herzustellen seien. Der Erfolg, welchen man seiner Zeit mit der Herstellung künstlicher Farbstoffe gehabt hatte, liess diese Hoffnung als eine keineswegs unberechtigte erscheinen. Wenn sich dieselbe nun bisher noch nicht in dem gewünschten Maasse erfüllt hat, so ist doch schon heut mit Bestimmtheit vorauszusehen, dass die künstliche Herstellung aller natürlich vorkommenden Basen gelingen muss und nur noch eine Frage der Zeit ist, deren Lösung vielleicht schneller erfolgen wird, als es vorläufig den Anschein hat. Denn die bisherigen Versuche sind keineswegs fruchtlos geblieben; hat man vorläufig auch noch nicht gelernt, Chinin, Morphin künstlich herzustellen, so ist doch bereits die künstliche Darstellung des Coniins, des Cocaïns, des Atropins gelungen, auch ist man zu bisher unbekanntem Verbindungen gelangt, welche gewissen Alkaloiden (z. B. Chinin) ungemein nahe stehen und wie diese ausserordentlich werthvolle Eigenschaften besitzen. Im Nachstehenden sollen nur die zur Zeit medicinisch wichtigen Basen dieser Art behandelt werden.

Piperazin (C_2H_4NH)₂, Piperazidin, fälschlich auch „Spermin“

genannt. Wird im Princip durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenchlorid erhalten.

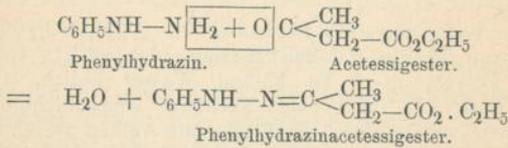


Farblose, stark hygroskopische Krystalle, bei 104—107° schmelzend. In Wasser leicht löslich zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Pikrinsäure giebt einen gelben, Kaliumwismuthjodid einen scharlachrothen Niederschlag.

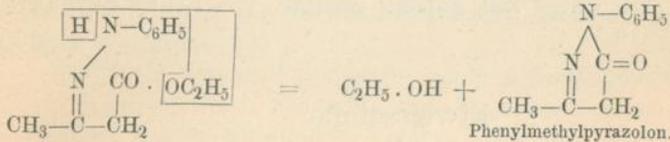
Giebt mit Harnsäure ein relativ leicht lösliches Salz (Piperazinurat), wird daher innerlich gegen Gicht verordnet (s. S. 421).

Antipyrin, Oxydimethylchinizin, Phenylmethylpyrazolon, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, 1882 von Knorr dargestellt.

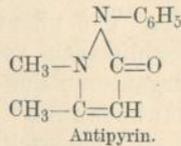
Darstellung. Phenylhydrazin wird mit Acetessigester erhitzt. Es bildet sich zunächst Phenylhydrazinacetessigester



welcher durch Abspaltung von Alkohol in Phenylmethylpyrazolon übergeht.



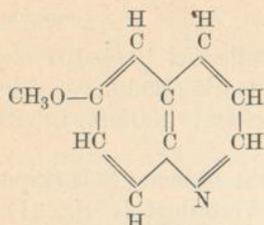
Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylmethylpyrazolon wird Phenylmethylpyrazolon, d. i. Antipyrin gebildet.



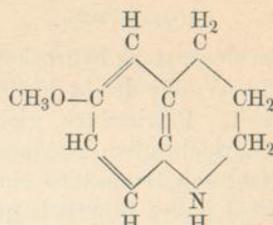
Antipyrin bildet farblose, fast geruchlose Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind. Schmelzp. 113°. Die wässrige Lösung giebt mit Gerbsäure reichliche Fällung von gerbsaurem Antipyrin, mit rauchender Salpetersäure bezw. salpetriger Säure grüne Färbung oder grüne Krystalle von Isonitrosoantipyrin, beim Erhitzen geht diese Färbung in Folge weiter gehender Zersetzung in Roth über. — Durch Eisenchlorid entsteht in der wässrigen Lösung tiefrothe Färbung, welche durch Schwefelsäure in Hellgelb übergeht.

Thallin, $C_9H_{10}N(OCH_3)$, Tetrahydroparachinanisol.

Zur Darstellung wird ein Gemenge von Paranitroanisol $C_6H_4(NO_2)O \cdot CH_3$ und Paraamidoanisol $C_6H_4(NH_2) \cdot OCH_3$ mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt. Es bildet sich Parachinanisol, welches durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff in Tetrahydroparachinanisol verwandelt wird.



Parachinanisol.



Tetrahydroparachinanisol.

Die freie Thallinbase bildet farblose, bei 42° schmelzende Krystalle. Characteristisch für das Thallin ist die Grünfärbung, welche seine Lösungen durch Einwirkung von Eisenchlorid erfahren. Der Name „Thallin“ ist von $\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\varsigma$ = grüner Zweig abgeleitet.

Thallinum sulfuricum, Thallinsulfat $(C_{10}H_{13}NO)_2 \cdot H_2SO_4$. Wird durch Sättigen von Thallin mit Schwefelsäure dargestellt. Gelblich weisses, krystallinisches Pulver, in 7 Th. kaltem Wasser löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. In ihr erzeugt Kalilauge eine milchige Trübung (von freier Thallinbase), welche durch Schütteln mit Aether verschwindet. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung Grünfärbung. In conc. Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung. Diese Lösung wird durch etwas Salpetersäure sofort tiefroth, nach einiger Zeit gelbroth gefärbt. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Eiweissstoffe.

Unter Eiweissstoffen, Proteïnsubstanzen oder Albuminaten verstehen wir eine Anzahl stickstoffhaltiger Körper, welche in allen Theilen des thierischen und pflanzlichen Organismus enthalten sind. Sie werden ausschliesslich von den Pflanzen gebildet und erfahren im thierischen Organismus nur gewisse Umwandlungen. Durch den Namen „Proteïnsubstanzen“ wollte man ausdrücken, dass ein und derselbe Stoff in so mannigfaltigen Gestalten wie einst *Proteus* auftreten könne. Die Zusammensetzung dieser Substanzen ist noch keineswegs aufgeklärt, ja es hat sogar von den bisher aufgestellten empyrischen Formeln noch keine allgemeine Annahme gefunden. Dagegen liegen über ihre procentische Zusammensetzung einigermaassen übereinstimmende Angaben vor. Die nachstehende Zusammenstellung giebt ein ungefähres Bild ihrer Zusammensetzung:

Kohlenstoff	53,5 %
Wasserstoff	7,0 „

Stickstoff	15,5%
Sauerstoff	22,4 „
Schwefel	1,6 „

Demnach also enthalten alle Eiweisssubstanzen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geben sie alle als Spaltungsproducte Ammoniak, Asparaginsäure und andere Verbindungen. —

Die Eiweissstoffe scheinen sämmtlich in zwei Modificationen, einer löslichen und einer nicht löslichen, vorzukommen. In löslicher Form sind sie in den Pflanzen- und Thiersäften enthalten und können aus diesen durch Verdunsten unterhalb 50° gewonnen werden. Die löslichen Modificationen gehen bisweilen freiwillig in die unlöslichen über, oder können durch Erhitzen, durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten in diese übergeführt werden. Dieser Vorgang wird Coaguliren genannt. Ihre wässerige Lösung wird durch Alkohol, starke Mineralsäuren — mit Ausnahme von Ortho- und Pyrophosphorsäure —, durch Gerbsäure und viele Metallsalze gefällt (daher ist Eiweiss bei Vergiftungen mit Metallsalzen in der Regel ein vortreffliches Gegenmittel). In Alkalien, ebenso in conc. Essigsäure lösen sich die Eiweissstoffe auf; durch conc. Salpetersäure werden sie unter Bildung von Xanthoproteinsäure gelb gefärbt. Durch Pepsin, Pancreatin, Papaïn und ähnliche Fermente werden alle Eiweissstoffe in lösliche Peptone umgewandelt.

In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt faulen sie sehr leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und anderen gasförmigen Producten.

Nach der älteren Anschauung wurden sie eingetheilt in Albumine, Caseïne und Fibrine; der Uebersichtlichkeit wegen soll diese Classification beibehalten werden.

Albumine. Eigentliche Eiweissarten. Dieselben gerinnen beim Erhitzen auf 60—70°.

Eieralbumin ist neben Wasser, Fett, Traubenzucker und Salzen zu etwa 12% im Eiweiss der Vogeleiern enthalten. Durch Eintrocknen bei nicht über 50° C. erhält man es in durchscheinenden gelblichen Massen, welche in Wasser aufquellen und schliesslich in Lösung gehen. Die Lösungen gerinnen beim Erhitzen auf 60—70°. Alkalien verhindern das Gerinnen, Säuren befördern es. Abgesehen von der Verwerthung als Nahrungsmittel findet das Eiweiss auch technisch vielfach Verwendung. So z. B. in der Druckerei zum Fixiren der Farben, ferner als Klebmittel zum Vergolden des Holzes, endlich zum Klären trüber Flüssigkeiten.

Blutalbumin oder Serumalbumin ist in fast allen thierischen Flüssigkeiten enthalten und wird am vortheilhaftesten aus dem Blutsrum gewonnen. Es ist dem vorigen sehr ähnlich und unterscheidet sich auch chemisch nur wenig von ihm. Technisch macht es Eieralbumin seiner grösseren Billigkeit wegen erfolgreiche Concurrenz.

Pflanzenalbumin ist in den meisten Pflanzensäften enthalten und coagulirt beim Aufkochen derselben. Es ist in der Regel die Ursache der

schnellen Veränderungen von Pflanzensäften. In reinem Zustande wurde es noch nicht erhalten. — Hierhin gehören die schon früher erwähnten Körper: Emulsin und Myrosin.

Caseine oder Käsestoffe; sie gerinnen nicht beim blossen Erhitzen, wohl aber bei Einwirkung von Säuren oder von Lab.

Casein oder thierischer Käsestoff ist in der Milch aller Säugethiere enthalten. Die Lösungen desselben gerinnen nicht beim Erhitzen, doch bildet sich an der Oberfläche derselben eine unlösliche Haut (Milchhaut); durch Alkohol, Säuren (auch Kohlensäure) und Lab wird das Casein aus der Milch gefällt. In trockenem Zustande ist es eine spröde, gelbliche Masse, welche in Wasser unlöslich, in Lösungen phosphorsaurer, borsaurer, kohlenaurer und ätzender Alkalien aber löslich ist.

Milch ist eine Auflösung von Casein, Eiweiss, Milchzucker und unorganischen Salzen in Wasser, in welcher kleine Fetttropfen suspendirt sind. Kuhmilch besteht durchschnittlich aus etwa 4 % Casein, 3,5 % Butterfett, 4 % Milchzucker, 0,6 % Salzen und 88 % Wasser. Durch Einwirkung von Säuren oder Lab wird das Casein unlöslich abgeschieden und reisst die Hauptmenge des Fettes mit sich. Die vom Käse (Casein + Fett) abcolirte Flüssigkeit — die Molken — ist im Wesentlichen eine wässrige Lösung der unorganischen Salze und des Milchzuckers. Derselbe Process geht auch bei der freiwilligen Säuerung der Milch vor sich; in diesem Falle bewirkt die gebildete Milchsäure das Gerinnen des Caseins.

Legumin oder Pflanzenkäsestoff ist namentlich in den Samen der Leguminosen enthalten und wird aus den wässrigen Auszügen derselben durch Essigsäure gefällt. Es ist dem Casein sehr ähnlich und wird wie dieses durch Lab aus seinen Lösungen ausgeschieden.

Fibrine oder Faserstoffarten sind in löslichem Zustande noch nicht erhalten worden.

Blutfibrin. Im Blut sind in gelöstem Zustande zwei Eiweisskörper enthalten, die man als fibrinoplastische und fibrinogene Substanz unterscheidet. Beide vereinigen sich beim Austritt des Blutes aus dem Organismus zu Fibrin. Man gewinnt Fibrin, indem man frisch gesammeltes Blut mit Ruthen peitscht und das sich fadenartig abscheidende Fibrin mit Wasser bis zum Verschwinden der rothen Farbe wäscht. Es ist eine grauweiße, in feuchtem Zustande zähe, in trockenem Zustande harte, spröde Masse. In Wasser ist es unlöslich. In Kochsalzlösung und in Salpeterlösung quillt es stark auf.

Pflanzenfibrin oder Kleber ist in den Getreidearten enthalten. Zur Gewinnung rührt man Mehl (am besten Weizenmehl) zu einem steifen Teige an, bindet diesen in ein leinenes Tuch ein und wäscht ihn durch anhaltendes Kneten in Wasser aus. Dadurch werden Stärke und lösliche Eiweissstoffe entfernt, während der Kleber als gelblichgraue, zähe, klebende Masse zurückbleibt. Wahrscheinlich ist auch der Kleber nicht fertig gebildet in den Getreidearten vorhanden, sondern bildet sich erst ähnlich dem Blutfibrin bei der Behandlung derselben mit Wasser. Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in Diastase über.

Hornstoff, Keratin, steht den Eiweisssubstanzen sehr nahe und ist die Grundlage des Horngewebes (Klauen, Hufe, Krallen, Nägel, Hörner, Haare, Federn, Wolle, Fischbein, Schildpatt etc.) der höheren Thiere. Seine Zusammensetzung ist annähernd die gleiche wie diejenige der Eiweissstoffe. Insbesondere enthält der Hornstoff auch Stickstoff und Schwefel.

Keratinum. Zur Darstellung werden geschabte Federspulen zunächst entfettet, dann mit Pepsin und Salzsäure behandelt, um alles darin Lösliche (Verdaubare) zu entfernen und hierauf in Eisessig oder Ammoniakflüssigkeit gelöst. Anwendung zu keratinirten Pillen. Der Keratinüberzug wird nicht durch den sauren Magensaft, sondern erst durch den alkalischen Darmsaft gelöst.

Leimsubstanzen.

Verschiedene Theile des thierischen Körpers, z. B. die Sehnen des Fleisches, die Bänder der Knochen, die Knochenknorpel, die mittleren Partien der Haut (Felle) geben beim anhaltenden Kochen mit Wasser an dieses einen in Wasser löslichen und beim Erkalten zu einer gallertigen Masse erstarrenden Körper, den Leim, ab. Von den ähnlich zusammengesetzten Eiweissstoffen unterscheidet sich derselbe durch seine Löslichkeit in heissem Wasser und dadurch, dass er von Säuren nicht gefällt wird. Ueber seine chemische Zusammensetzung ist nur so viel bekannt, dass er aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und geringen Mengen Schwefel besteht. Man unterscheidet im Allgemeinen zwei Hauptarten, nämlich Knochenleim und Knorpelleim.

Knochenleim oder Glutin. Knochen werden durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff entfettet und hierauf mit Salzsäure behandelt. Hierbei wird die Knochenerde (kohlenaurer und phosphorsaurer Kalk) gelöst; dem Rückstand wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser der Leim entzogen. Die nach dem Erkalten der Leimlösung resultirende Gallerte wird in flache Stücke geschnitten, welche auf aus Bindfaden gefertigten Netzen getrocknet werden.

Besonders sorgfältig dargestellter Knochenleim kommt in farblosen, geruch- und geschmacklosen, durchsichtigen Tafeln unter dem Namen Gelatine in den Handel. Die besten Gelatinesorten, im Handel als Grénétine bezeichnet, werden aus Kalbsfüssen und den Häuten junger Thiere bereitet. Die technischen Leimsorten bekommen der Haltbarkeit wegen in der Regel Zusätze von Zinksulfat und Alaun.

Die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren, verliert der Leim durch einen Zusatz von Salpetersäure oder Essigsäure. So behandelte Leimlösungen kommen als flüssiger Leim im Handel vor. Der Knochenleim geht mit Gerbsäure und mit Quecksilberchlorid unlösliche Verbindungen ein, durch Alaun und Bleizucker wird er nicht gefällt.

Knorpelleim oder Chondrin wird aus den verschiedenen Knorpeltheilen durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Technisch steht er dem Knochenleim gleich. Er unterscheidet sich von diesem aber dadurch, dass seine wässrige Lösung durch Alaun und Bleizucker, nicht aber durch Quecksilberchlorid gefällt wird.

Nicht organisirte Fermente.

Bei der Gährung hatten wir als Fermente eine Anzahl meist organisirter Körper (Pilzformen) kennen gelernt, welche namentlich auf die Zuckerarten, bezw. Kohlenhydrate Gährung erregend ein-

wirken. Ausser den dort besprochenen organisirten Fermenten erübrigt es noch, einige nicht organisirte Körper mit fermentativen Eigenschaften kennen zu lernen, und zwar verstehen wir unter fermentativer Wirkung nicht nur die Verwandlung von Stärke in Zucker, sondern auch die der Eiweisskörper in Peptone.

Diastase ist in keimender Gerste enthalten. Zur Darstellung wird gekeimte Gerste geschrotet und mit dem doppelten Gewicht Wasser von 20° C. extrahirt. Die filtrirte Colatur versetzt man mit dem doppelten Volumen Alkohol und reinigt den erhaltenen, aus Diastase bestehenden Niederschlag durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Das Trocknen geschieht bei 40° C. — Die Diastase ist ein weissliches, amorphes Pulver, das in Wasser löslich, in Spiritus unlöslich ist. — Sie besitzt die Eigenschaft, Stärke in Dextrin und Zucker umzuwandeln. Bekannt ist ihre medicinische Anwendung namentlich als Zusatz zu Malzextract (Malzextract mit Diastase).

Ptyalin ist ein im Speichel enthaltenes Ferment, welches gleichfalls die Eigenschaft hat, Stärke in Zucker umzuwandeln; es ist daher für die Verdauung von Bedeutung.

Pepsin ist ein im Magensaft der Warmblüter enthaltenes und von den Labdrüsen abgesondertes Ferment. Die Darstellung geschieht fabrikmässig nach verschiedenen Verfahren, als beste Sorte gilt die vom Schwein und Kalb gewonnene. Der Magensaft wird mechanisch durch Abkratzen der Magenwandung gesammelt und dann verschiedenen Reinigungsverfahren unterworfen. Die medicinische Verwendung des Pepsins beruht darauf, dass es Eiweissstoffe in lösliche Peptone umzuwandeln (zu verdauen) vermag. Doch geschieht dies nur bei Anwesenheit von freier Säure, am besten Salzsäure, in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit wirkt es nicht verdauend. In den Handel gelangt das Pepsin meist mit Dextrin, Milchzucker u. a. Stoffen vermischt. Als 100%iges bezeichnet man ein Pepsin, welcher unter Beihülfe von Salzsäure im Stande ist, das 100fache seines Gewichtes an gekochtem Eiweiss aufzulösen.

Prüfung. Ein feines, fast weisses und fast geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser nicht klar löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Lösung klarer. — Von einem Ei, welches 10 Minuten in kochendem Wasser gelegen hat, wird das erkaltete Eiweiss durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zerkleinerten Eiweisses werden mit 100 ccm Wasser von 50° und 10 Tropfen Salzsäure gemischt und hierauf 0,1 g Pepsin zugefügt. Wird das Gemisch unter wiederholtem Durchschütteln 1 Stunde bei 45° stehen gelassen, so muss das Eiweiss bis auf wenige weissgelbliche Häutchen gelöst sein. Da hier 1 g Pepsin = 100 g Eiweiss lösen soll, so ist ein sog. 100%iges Pepsin verlangt.

Pancreatin wird aus dem Inhalt der Bauchspeicheldrüse (Pancreasdrüse) gewonnen und kommt in fester und in flüssiger Form im Handel vor. Es hat die Fähigkeit, in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit Eiweisskörper zu lösen (peptonisiren), ferner soll es Stärke in Zucker umwandeln und Fette emulgiren. Das im Pancreatin enthaltene Ferment führt in reinem Zustande den Namen Trypsin.

Papaïn ist im Saft von *Carica Papaya* (Cucurbitaceen) enthalten. Zur Darstellung wird der frische, colirte Saft im Vacuum eingeeengt und mit Alkohol gemischt. Der entstehende Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und bei niedriger Temperatur ge-

trocknet. Es ist ein amorphes weisses Pulver, welches die Fähigkeit hat, Eiweiss in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit zu lösen (verdauen, peptonisiren). Die Anwendung dieser Substanz zu Pinselungen bei Diphtherie bezweckt die Lösung der Beläge. Die wässerige Lösung des Papaïns ist leicht zersetzlich.

Emulsin, in den Samen der Mandeln enthalten, hat die Fähigkeit, das **Amygdalin** in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) zu spalten. Durch Erhitzen über 70° verliert es seine Wirkung.

Myrosin, im Samen des schwarzen Senfes enthalten, spaltet das myrosaurische Kalium in Zucker, Allylsenföl und saures Kaliumsulfat.
