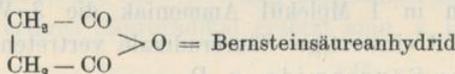
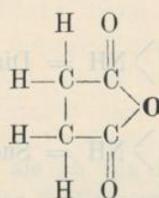
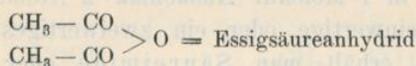
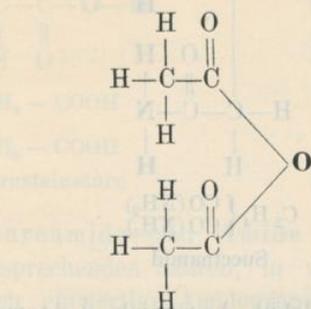


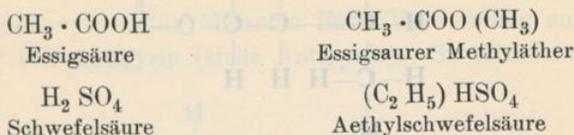
trachten als Oxyde der Säureradikale. Bei den Anhydriden der einbasischen Säuren werden 2 Säureradikale durch 1 Atom Sauerstoff zusammengehalten.



II. Aethersäuren und zusammengesetzte Aether (Ester).

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

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

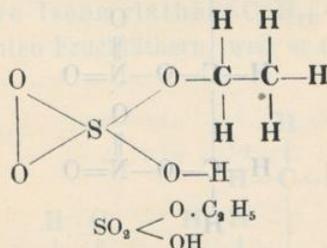


Man kann die zusammengesetzten Aether auch betrachten als Alkohole, in welchen die Wasserstoffe der Hydroxylgruppen durch Säureradikale ersetzt sind; z. B.

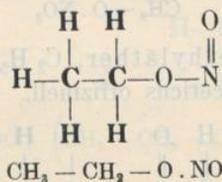


Wichtigere Aethersäuren und zusammengesetzte Aether sind:

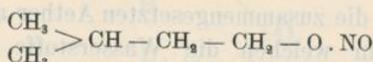
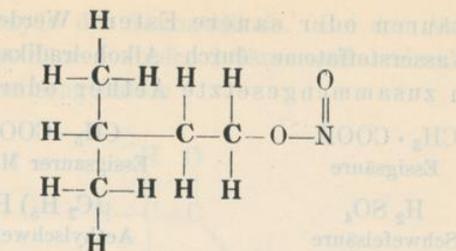
Aethylschwefelsäure, $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{HSO}_4$, ist ein Bestandteil von *Mixtura sulfurica acida*. Strukturformel:



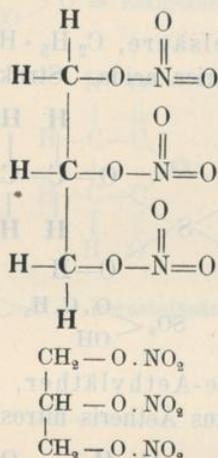
Salpetrigsäure-Aethyläther, $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O} \cdot \text{NO}$, ist ein Bestandteil des *Spiritus Aetheris nitrosi*. Strukturformel:



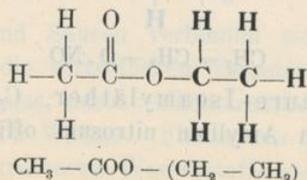
Salpetrigsäure-Isoamyläther, $\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{O} \cdot \text{NO}$, ist unter dem Namen *Amylium nitrosum* officinell. Strukturformel:



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

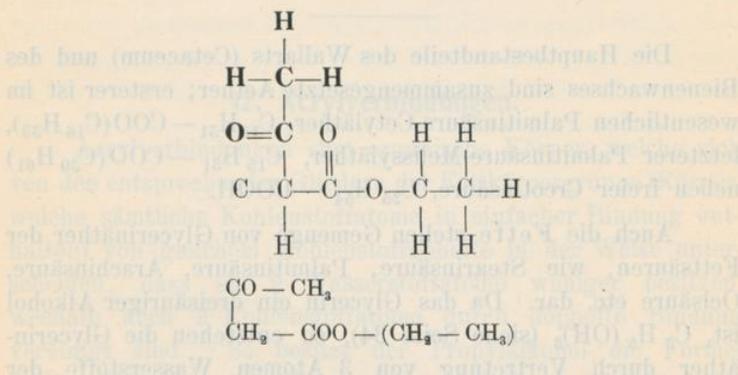


Essigsäure-Aethyläther, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$, ist unter dem Namen Aether aceticus officinell. Strukturformel:

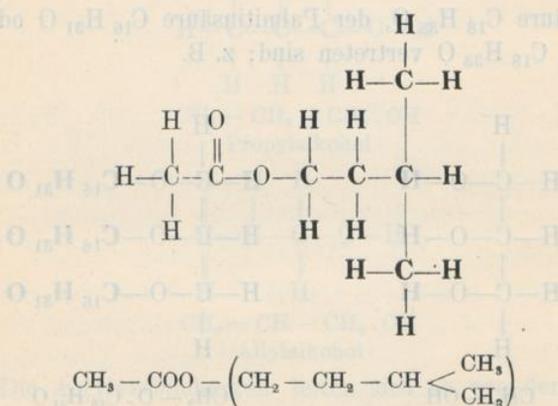


Wird in dem Essigsäure-Aethyläther 1 Wasserstoffatom der CH_3 gruppe der Essigsäure durch das Säureradikal Acetyl: CH_3CO vertreten, so erhält man

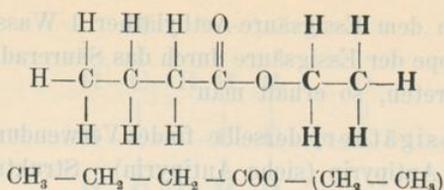
Acetessigäther; derselbe findet Verwendung zur Darstellung von Antipyrin (siehe Antipyrin). Strukturformel:



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

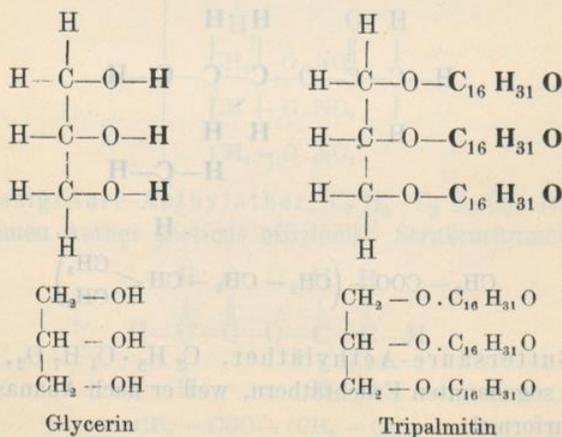


Buttersäure-Aethyläther, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$, gehört zu den sogenannten Fruchtäthern, weil er nach Ananas riecht. Strukturformel:



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

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

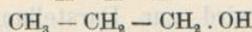
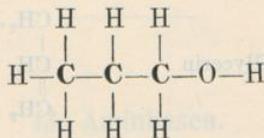


Werden die Fette mit ätzenden Alkalien gekocht, so verbinden sich die Fettsäuren mit den Alkalimetallen zu Seifen, und das Glycerin wird in Freiheit gesetzt.

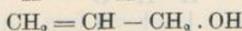
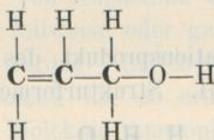
Pflaster stellen Gemenge von Bleisalzen der Fettsäuren dar.

12. Acrylverbindungen.

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



Propylalkohol

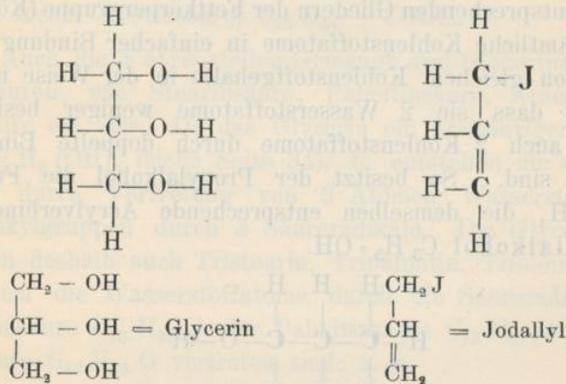


Allylalkohol

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

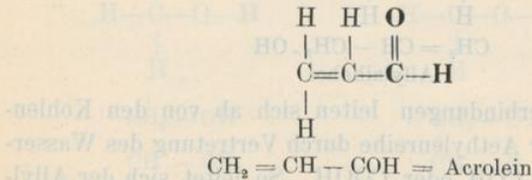
In dem Allylalkohol ist das Radikal Allyl C_3H_5 einwertig, weil 2 Kohlenstoffatome desselben durch doppelte Bindung aneinander gekettet sind. Das dem Allyl isomere Glyceryl, C_3H_5 , welches im Glycerin enthalten ist, ist dreiwertig, weil alle 3 Kohlenstoffatome durch je eine Wertigkeit aneinander gebunden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

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

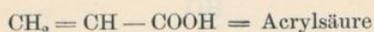
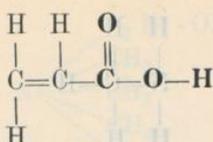


Das Jodallyl wird zur Darstellung von künstlichem Senföl, welches Thiocyanallyl ist, verwendet. Siehe bei den Cyanverbindungen.

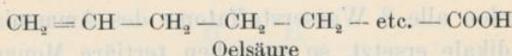
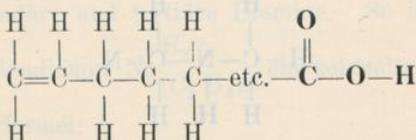
Das erste Oxydationsprodukt des Allylalkohols ist das Acrolein, $C_2H_3 \cdot \text{COH}$. Strukturformel:



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



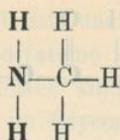
Die Acrylsäure ist das erste Glied der sogenannten Oelsäurereihe. Ein Glied dieser Reihe ist die Oelsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{COOH}$, welche als Glycerinäther, Triolein, fast in allen Fetten, besonders in den trocknenden fetten Oelen vorkommt.



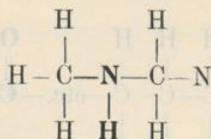
13. Aminbasen.

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

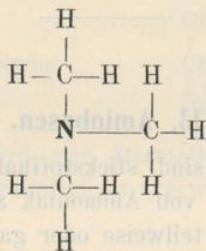
Die Monamine werden in primäre, sekundäre und tertiäre eingeteilt. Die primären Amine, auch Amidbasen genannt, besitzen die einwertige Atomgruppe $-\text{NH}_2$, indem ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, z. B. Methylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$.



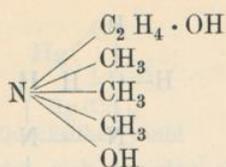
Werden 2 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch 2 Alkoholradikale ersetzt, so entstehen sekundäre Monamine oder Imidbasen, in welchen die zweiwertige Atomgruppe $=\text{NH}$ enthalten ist, z. B. Dimethylamin $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{NH}$.



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



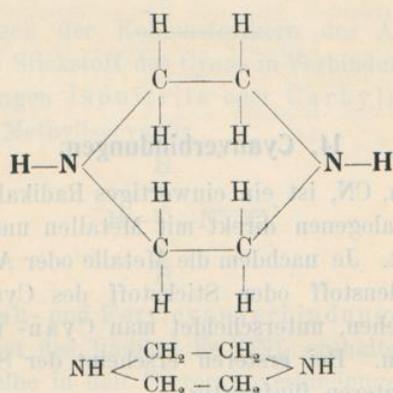
Die Ammoniumbasen leiten sich ab von Ammoniumhydroxyd $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$, in welchem die 4 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch einwertige Alkoholradikale ersetzt sind. Eine solche Ammoniumbase ist die in pflanzlichen und tierischen Stoffen vorkommende Base Cholin. Dieselbe leitet sich ab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



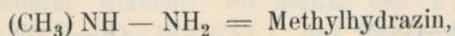
Trimethyl-Oxyäthyl-Ammoniumhydroxyd

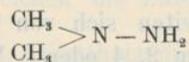
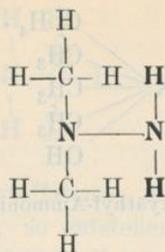
Die Diamine leiten sich von 2 Molekülen Ammoniak N_2H_6 ab. Je nachdem 2, 4 oder 6 Wasserstoffatome durch zweiwertige Alkoholradikale ersetzt sind, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Diamine. So ist das Piperacin Diäthylendiamin $\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ein sekundäres Diamin.

Strukturformel:



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



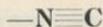
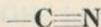


Dimethylhydrazin

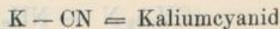
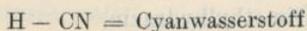
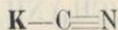
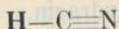
Ueber Phenylhydrazin (C_6H_5)NH — NH₂, welches zur Darstellung von Antipyrin benutzt wird, siehe bei den Benzolderivaten (Antipyrin).

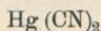
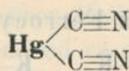
14. Cyanverbindungen.

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



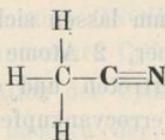
Mit Wasserstoff verbindet sich das Cyan zu Cyanwasserstoff, HCN. Derselbe stellt eine einbasische Säure dar, die sich gegen Metalloxyde wie eine Halloidsäure verhält, damit Cyanmetalle (Cyanide) bildend.



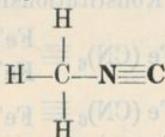


Quecksilbercyanid

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

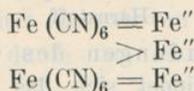


Ist dagegen der Kohlenstoffkern des Alkoholradikals direkt mit dem Stickstoff des Cyans in Verbindung, so heissen diese Verbindungen Isonitrile oder Carbylamine, z. B. $\text{CH}_3 - \text{NC} =$ Methylisoncyanür.



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

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



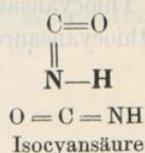
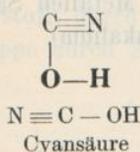
Sauerstoffverbindungen des Cyans. Mit Sauerstoff und Wasserstoff verbindet sich das Cyan zu

Cyansäure CNOH und

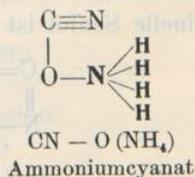
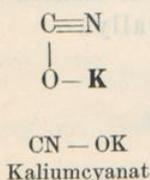
Cyanursäure $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$,

eine polymere Modifikation der Cyansäure.

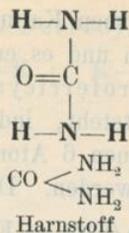
Es existieren 2 Isomere der Cyansäure, nämlich die Cyansäure, bei welchen die Hydroxylgruppe direkt an den Kohlenstoff des Cyans gebunden ist, und die Isocyansäure oder Carbimid, bei welchem das Wasserstoffatom mit dem Stickstoff des Cyans verbunden ist.



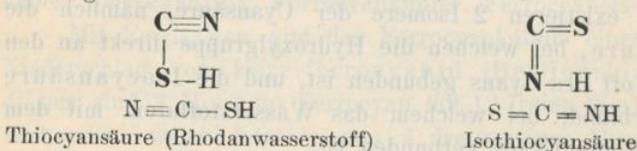
Mit Metallen bildet die Cyansäure cyansaure Salze (Cyanate), z. B.



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



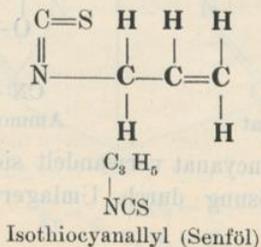
Schwefelverbindungen des Cyans. Mit Schwefel und Wasserstoff verbindet sich das Cyan zu Thiocyan- säure. Es sind 2 Isomere der Thiocyan säure bekannt, näm- lich die Thiocyan säure oder Rhodanwasserstoffsäure, welche die einwertige Atomgruppe $\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}$ enthält und die Isothiocyan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



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



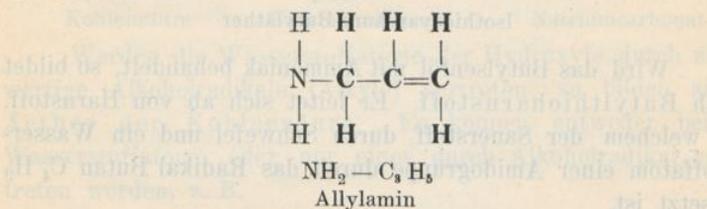
Die Isothiocyan säure ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in Verbindung mit organischen Radi- kalen. Diese zusammengesetzten Aether heissen Senföle. Das officinelle Senföl ist Isothiocyanallyl.



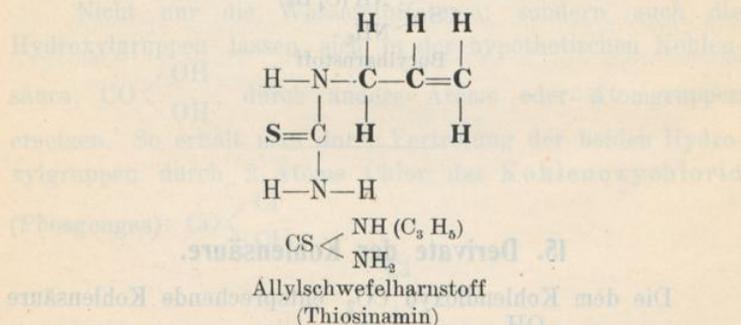
Künstlich wird das Isothiocyanallyl dargestellt durch Erwärmen von Jodallyl (siehe bei den Acrylverbindungen) mit thiocyan-saurem Kalium.

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

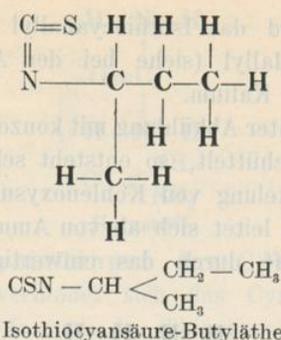
Das Allylamin leitet sich ab von Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einwertige Radikal Allyl, C_3H_5 , ersetzt ist.



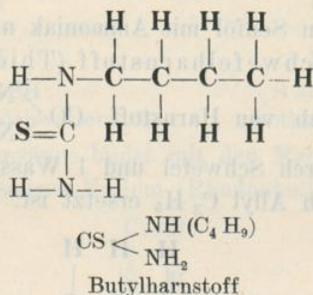
Erwärmt man Senföl mit Ammoniak und Weingeist, so bildet sich Allylschwefelharnstoff (Thiosinamin). Derselbe leitet sich ab von Harnstoff, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel und 1 Wasserstoffatom einer Amidgruppe durch Allyl C_3H_5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



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



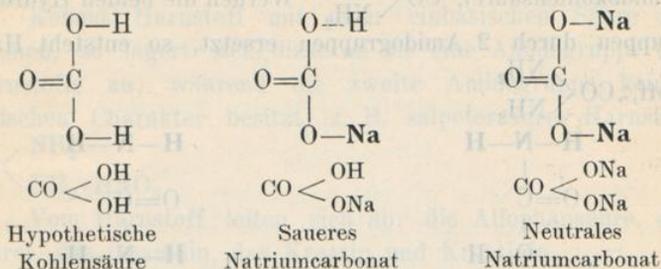
Wird das Butylsenföl mit Ammoniak behandelt, so bildet sich Butylthioharnstoff. Er leitet sich ab von Harnstoff, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel und ein Wasserstoffatom einer Amidogruppe durch das Radikal Butan C_4H_9 ersetzt ist.



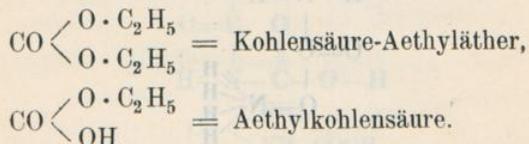
15. Derivate der Kohlensäure.

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

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

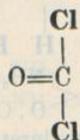


Werden die Wasserstoffatome der Hydroxyle durch einwertige Alkoholradikale (Alkyle) vertreten, so bilden sich Aether der Kohlensäure. Es können entweder beide Wasserstoffatome oder nur eines durch Alkoholradikal vertreten werden, z. B.



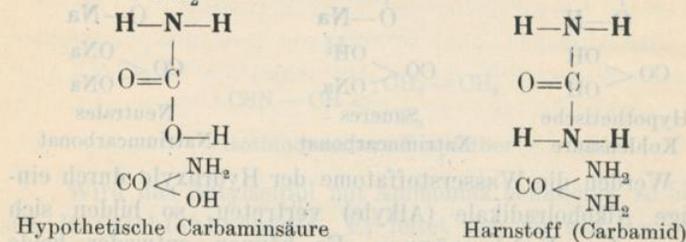
Letztere Verbindung ist in freiem Zustand nicht bekannt, sondern nur als Metallsalz.

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

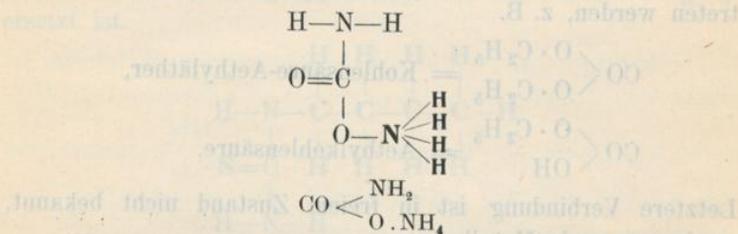


Wird eine Hydroxylgruppe der hypothetischen Kohlensäure durch eine Amidogruppe NH_2 ersetzt, so erhält man

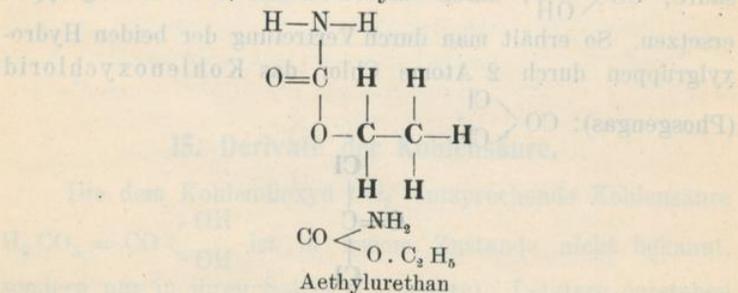
die im freien Zustande nicht bekannte Carbaminsäure (Amidokohlensäure), $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$. Werden die beiden Hydroxylgruppen durch 2 Amidogruppen ersetzt, so entsteht Harnstoff, $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$.



Das carbaminsaure Ammonium ist ein Bestandteil des käuflichen Ammoniumcarbonats.



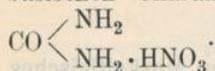
Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe der Carbaminsäure durch ein einwertiges Alkoholradikal vertreten, so entsteht ein Aether der Carbaminsäure. Diese Verbindungen heissen Urethane, z. B. Aethylurethan.



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

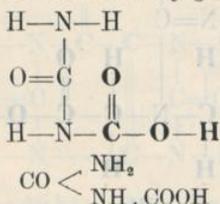
Lösung durch Umlagerung der Atome in Harnstoff übergeht. Siehe bei den Cyanaten Seite 83.

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

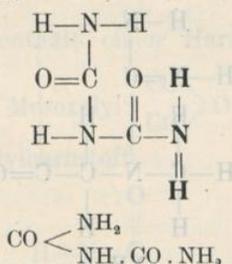


Vom Harnstoff leiten sich ab: die Allophansäure, das Biuret, das Guanidin, das Kreatin und Kreatinin.

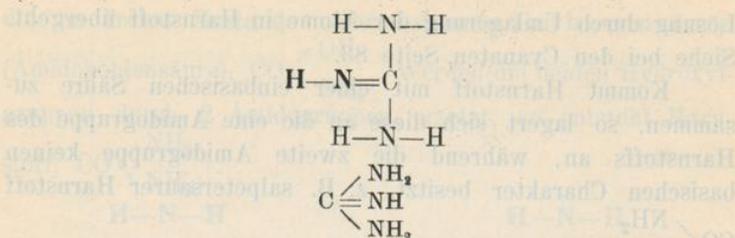
Die Allophansäure, welche in freiem Zustande nicht existiert, sondern nur in Form ihrer Aether und ihres Baryumsalzes, leitet sich vom Harnstoff ab, indem ein Wasserstoffatom einer Amidogruppe durch eine Carboxylgruppe COOH ersetzt ist.



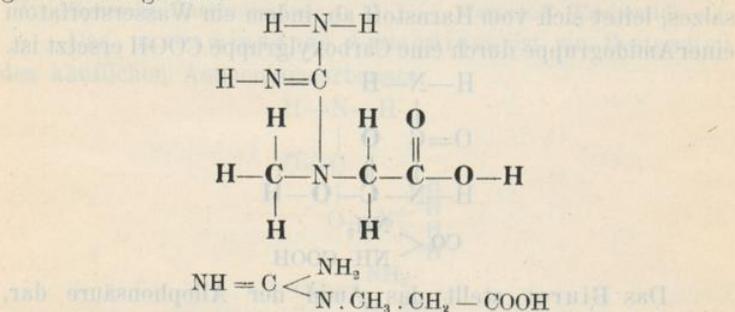
Das Biuret stellt das Amid der Allophansäure dar, indem an Stellè des Hydroxyls der Carboxylgruppe eine Amidogruppe eintritt. Es entsteht beim Erhitzen des Harnstoffs auf 150°, indem aus 2 Molekülen des letzteren 1 Molekül Ammoniak austritt.



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



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



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

