

Organischer Theil.

Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Allgemeines.

Der Name „Organische Chemie“ wurde von dem französischen Chemiker Lemery in dessen Werk „Cours de chimie“ 1675 zuerst gebraucht. Stahl, der sich durch Aufstellung der Phlogistontheorie bekannt gemacht hat, unterschied die Organische Chemie von der Anorganischen, indem er zu der ersteren alle diejenigen Körper rechnete, welche das Phlogiston in besonders grosser Menge enthielten, während die in das Gebiet der anorganischen Chemie gehörenden Körper zumeist unverbrennlich wären.

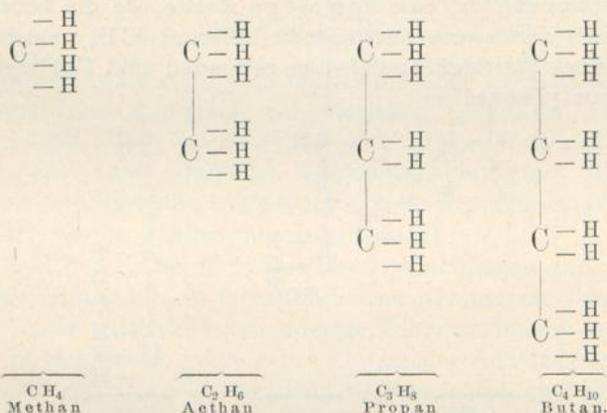
Lavoisier bezeichnete die anorganische Chemie als „die Chemie der einfachen Radikale“, die organische dagegen als „die Chemie der zusammengesetzten Radikale“, und Berzelius schloss sich in seiner 1817 erschienenen Organischen Chemie dieser Ansicht an, um jedoch 1827 in der zweiten Auflage seines Werkes mit einer neuen Begriffsbestimmung vor die Chemiker zu treten. Hiernach sollte die Anorganische Chemie die Chemie der Mineralsubstanzen, die Organische Chemie die Chemie der ausschliesslich im thierischen oder pflanzlichen Organismus gebildeten Stoffe umfassen, zu deren Entstehen die Mitwirkung der Lebenskraft als nothwendig bezeichnet wurde. Diese irrthümliche Ansicht, welche Berzelius zwar später wieder fallen liess, wurde jedoch erst 1828 durch Wöhler völlig gestürzt, welcher die künstliche Darstellung des Harnstoffs, dieses bis dahin nur als thierisches Stoffwechselprodukt bekannten Körpers, lehrte.

Und so griff Liebig in der 1832 von ihm durchgesehenen und neu herausgegebenen Geiger'schen Chemie wieder auf Lavoisier's Definition zurück. In den vierziger Jahren wies sodann Gebhardt auf den Kohlenstoff als den Bestandtheil aller organischen Verbindungen „par excellence“ hin, und Kekulé war es, der den letzten

entscheidenden Schritt that und die Organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen bezeichnete.

Bereits im Anorganischen Theil wurde bei Beschreibung des Kohlenstoffs und seiner einfacheren Verbindungen darauf hingewiesen, dass zufolge der grossen Neigung der Kohlenstoffatome, sich unter einander zu verbinden, d. h. dass von den vier Werthigkeitseinheiten eines Kohlenstoffatoms ein, zwei oder drei Einheiten zur Bindung mit anderen Kohlenstoffatomen benutzt werden können, die so ausserordentlich grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen erklärlich gemacht wird, trotzdem nur wenige Elemente sich an denselben betheiligen.

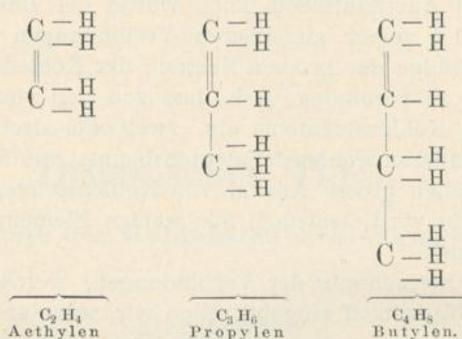
Schon bei Betrachtung der Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff eingeht, sehen wir, wie durch die Bindung von Kohlenstoffatomen unter einander eine grosse Reihe von verschiedenen Verbindungen, Kohlenwasserstoffen, möglich ist:



Man gelangt so zu einer Reihe, deren nächstfolgendes Glied von dem vorhergehenden sich durch ein Mehr von CH_2 unterscheidet. Diese Reihe, welche nach ihrem Anfangsglied, dem Methan, Methanreihe genannt wird, lässt sich durch die allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2(n+1)}$ ausdrücken. Die benachbarten Glieder dieser Reihe sind also durch eine bestimmte Differenz (CH_2) von einander unterschieden. Die Körper bilden daher eine homologe Reihe.

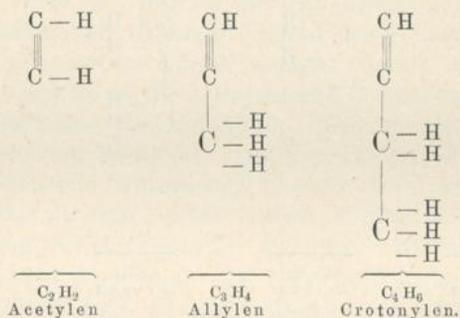
Während bei den Gliedern der Methanreihe je zwei Kohlenstoffatome nur mit einer Werthigkeitseinheit an einander gekettet sind, giebt es auch Kohlenwasserstoffverbindungen, in welchen Kohlenstoffatome mit zwei oder drei Werthigkeitseinheiten unter einander verbunden sind.

Mit zwei Werthigkeitseinheiten gebunden sind Kohlenstoffatome in der Aethylenreihe:



Auch die Aethylenreihe, welche der allgemeinen Formel C_nH_{2n} entspricht, ist eine homologe Reihe, da die benachbarten Glieder sich durch eine feststehende Differenz (CH_2) unterscheiden.

Mit drei Werthigkeitseinheiten gebunden sind Kohlenstoffatome in der Acetylenreihe:



Für die Acetylenreihe, welche aus den vorstehend erörterten Gründen gleichfalls eine homologe Reihe genannt wird, gilt die allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2(n-1)}$.

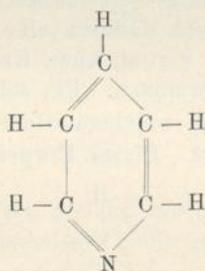
Die doppelten oder dreifachen Bindungen von Kohlenstoffatomen in den genannten beiden Reihen lassen sich unter gewissen Bedingungen lösen und in einfache Bindungen überführen, wodurch dann Abkömmlinge der Methanreihe gebildet werden. Lässt man z. B. auf Aethylen bei Glühhitze Wasserstoff einwirken, so entsteht Aethan:

Die ringförmig mit einander verbundenen sechs Kohlenstoffatome bilden den Kern (Benzolkern), um welchen sich andere Elemente und Gruppen von Elementen lagern.

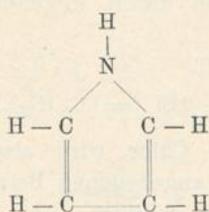
In den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome unter einander zu einer offenen Kette oder zu einem Ringe ist ein bequemer Eintheilungsgrund für die organischen Verbindungen in zwei grosse Klassen gefunden worden.

Die organischen Verbindungen mit offener, d. h. nicht in sich geschlossener Kohlenstoffkette können vom Methan, CH_4 , abgeleitet werden, indem Wasserstoffatome desselben durch andere Elemente oder Gruppen von Elementen ersetzt werden. Man nennt diese organischen Verbindungen daher Methanderivate, und weil zu ihnen die am längsten bekannte wichtige Gruppe der Fette und Oele gehört, bezeichnet man die ganze Reihe als Fettreihe.

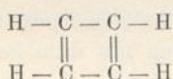
Die organischen Verbindungen, welchen ein geschlossener sechsgliedriger Kohlenstoffring, der Benzolkern, zu Grunde liegt, heissen Benzolderivate, und da zu ihnen viele aromatisch riechende Verbindungen, wie Bittermandelöl, Vanillin, Cumarin u. a. gehören, bezeichnet man die ganze Reihe auch als Aromatische Reihe. Zu den aromatischen Körpern wird ferner eine Verbindung mit einer grossen Anzahl Abkömmlinge gerechnet, der zwar ebenfalls ein sechsgliedriger Ring eigen ist, in welchem aber an Stelle eines Kohlenstoff-Wasserstoffrestes des Benzols Stickstoff vertreten ist. Dieser Körper führt den Namen Pyridin:



Neben den sechsgliedrigen Ringen sind nun noch in beschränkter Anzahl vier- und fünfgliedrige Ringe bekannt. Ein fünfgliedriger Ring liegt in dem Pyrrol:



des Steinkohlentheers vor, und von einem viergliedrigen Ring dem Tetrol:

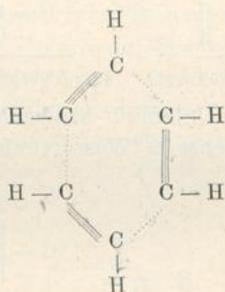


welcher Körper als solcher zwar bisher nicht erhalten wurde, leiten sich mehrere Verbindungen ab.

Der Uebergang von den Körpern der Fettreihe zu den aromatischen Verbindungen ist nicht unüberbrückbar. Es ist bekannt, dass man z. B. von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, dem

Acetylen $\begin{array}{c} \text{CH} \\ || \\ \text{CH} \end{array}$ dadurch zum Benzol gelangen kann, dass man

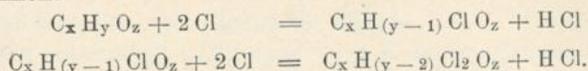
Acetylen durch eine glühende eiserne Röhre leitet. Hierbei treten 3 Moleküle Acetylen zu einem Molekül Benzol zusammen:



Die Einwirkung von Elementen oder gewissen chemischen Verbindungen auf organische Körper vollzieht sich in der Fettreihe wie in der aromatischen Reihe mit wenigen Ausnahmen in gleicher Weise.

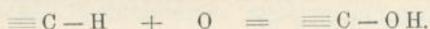
So wirken von den Halogenen Chlor und Brom bei vielen organischen Körpern wasserstoffersetzend ein, d. h. es werden durch Chlor- oder Bromatome Wasserstoffatome aus den Verbindungen herausgelöst und durch die betreffenden Halogenatome ersetzt.

Dieser Vorgang lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung kennzeichnen:

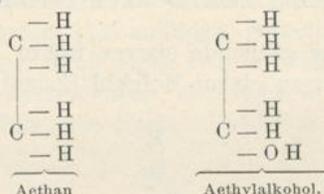


Bei Anwendung von Chlor wird also Chlorwasserstoff abgespalten, und, wie in dem angezogenen Beispiel, ein Monochlor- oder Dichlorsubstitutionsprodukt gebildet.

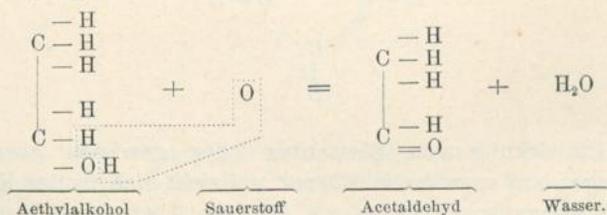
Sauerstoffabgebende Körper, wie Mangansuperoxyd, Quecksilberoxyd, Kaliumpermanganat, Chromsäure u. s. w. wirken in vielen Fällen derartig auf organische Körper ein, dass Wasserstoffatome herausgelöst werden, um sich mit dem Sauerstoff zu Wasser zu vereinigen, oder dass an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome sich in Hydroxyle umwandeln, also Sauerstoffatome zwischengelagert werden:



Diese zwifache Einwirkung lässt sich z. B. bei der Oxydation des Aethylalkohols verfolgen. Aethylalkohol ist aufzufassen als ein Aethan, in welchem an Stelle eines Wasserstoffatoms eine Hydroxylgruppe sich befindet:

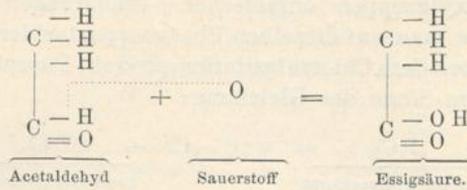


Lässt man auf Aethylalkohol schwache Oxydationsmittel einwirken, so werden zunächst 2 Wasserstoffatome herausgelöst und Acetaldehyd gebildet*):

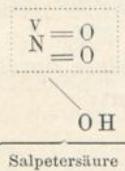


Bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff wird das dem Sauerstoff benachbarte Wasserstoffatom des Acetaldehyds in eine Hydroxylgruppe übergeführt, und Essigsäure entsteht:

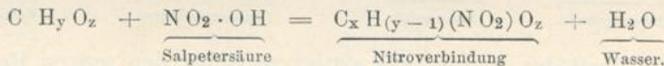
*) Vgl. Aldehyde.



Sehr verdünnte Salpetersäure wirkt gleichfalls als Oxydationsmittel auf organische Körper ein; bei Verwendung stärkerer Salpetersäure wird jedoch der einwerthige Rest NO_2

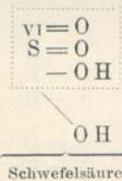


wasserstoffersetzend in organische Verbindungen eingeführt, besonders leicht in diejenigen der aromatischen Reihe, und es werden die sog. Nitrokörper gebildet:

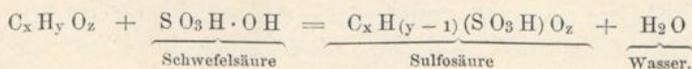


Die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf organische Körper ist zunächst eine wasserentziehende, in gleicher Weise, wie auch Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Glycerin u. a. Körper wirken.

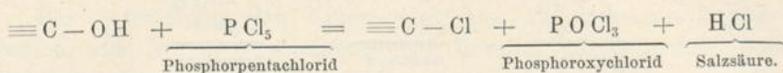
Bei höherer Temperatur oder stärkeren Concentrationsgraden aber wirkt die Schwefelsäure in der Weise ein, dass der einwerthige Sulfurylhydroxydrest SO_3H



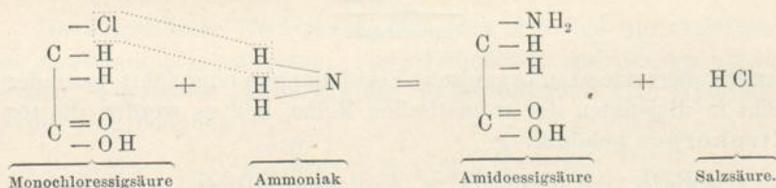
wasserstoffersetzend in organische Verbindungen eintritt, und Körper mit sauren Eigenschaften, die organischen Sulfon- oder Sulfosäuren, gebildet werden:



Um Hydroxylgruppen organischer Verbindungen durch Chlor zu ersetzen, lässt man auf dieselben Phosphorpentachlorid einwirken. Es entstehen neben dem Chlorsubstitutionsprodukt Phosphoroxychlorid und Salzsäure im Sinne der Gleichung:

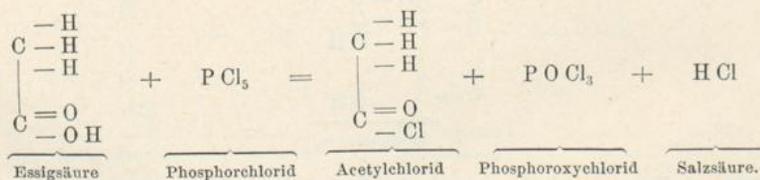


Ammoniak ist vielen organischen Verbindungen gegenüber unter gewöhnlichen Bedingungen ohne Einwirkung, d. h. verändert deren molekulare Zusammensetzung nicht. Unter geeigneten Umständen vermag es in Chlorsubstitutionsprodukten Chloratome herauszulösen und durch den Rest NH_2 , die Amidgruppe, zu ersetzen. So wird z. B. Monochloressigsäure durch Einwirkung von Ammoniak in Amidoessigsäure übergeführt:

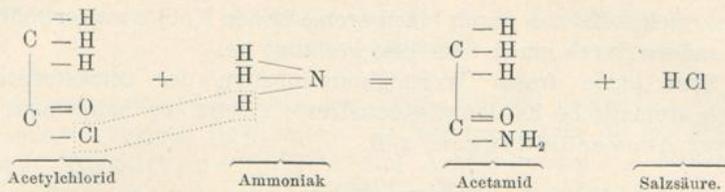


Ein Theil des Ammoniaks sättigt zunächst den sauren Rest der Monochloressigsäure, ein anderer Theil bildet mit der abgespaltenen Salzsäure Ammoniumchlorid.

Auch auf ein anderes Chlorsubstitutionsprodukt der Essigsäure, das Essigsäurechlorid, wirkt das Ammoniak in gleicher Weise ein. Wie wir gesehen, vermag Phosphorpentachlorid an Stelle von Hydroxylgruppen Chloratome in das Molekül eines organischen Körpers einzuführen. Aus Essigsäure entsteht hierbei Essigsäurechlorid (Acetylchlorid):



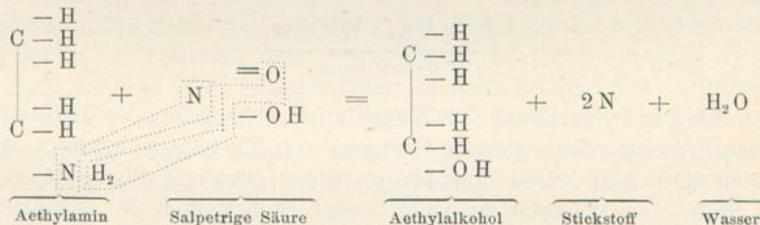
Bei Einwirkung von Ammoniak auf Acetylchlorid wird Essigsäureamid (Acetamid) gebildet:



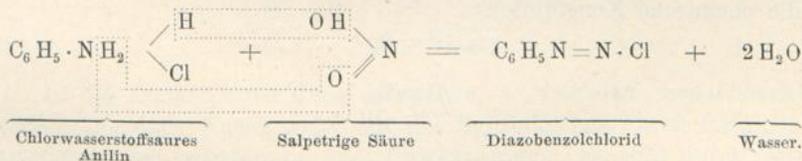
Während beim Behandeln von Monochloressigsäure mit Ammoniak eine Amidosäure erhalten wird, entsteht durch Einwirkung desselben auf Acetylchlorid ein Säureamid.

In der aromatischen Reihe lassen sich Amidverbindungen auch leicht durch Reduktion von Nitrokörpern (mit nascirendem Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür und anderen Reduktionsmitteln) darstellen. Diese Amidverbindungen sind von den entsprechenden Körpern der Fettreihe in mehrfacher Beziehung unterschieden, z. B. hinsichtlich der Einwirkung von salpetriger Säure.

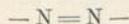
Während letztere auf Amidkörper der Fettreihe in der Weise einwirkt, dass unter Entwicklung von Stickstoff an Stelle der Amidgruppe eine Hydroxylgruppe eintritt:



wird bei den aromatischen Amidverbindungen zwar Wasser, aber nicht Stickstoff abgespalten. Letzterer bindet das Stickstoffatom der salpetrigen Säure im Sinne folgenden Bildes:



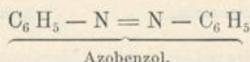
Die solcherart entstehenden Körper kennzeichnen sich durch die Gruppe



und werden deshalb Diazoverbindungen genannt, und zwar wenn, wie in dem vorliegenden Falle, die freie Werthigkeitseinheit des

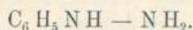
einen Stickstoffatome durch einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, die andere durch einen Säurerest gesättigt ist.

Sind beide freien Werthigkeitseinheiten der Stickstoffatome durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt, so nennt man die Körper Azoverbindungen, z. B.

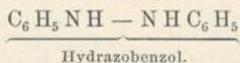


Die Azoverbindungen entstehen durch Reduktion der Nitrokörper in alkalischer Lösung (während in saurer Lösung Amidkörper gebildet werden).

Lässt man auf Diazoverbindungen nasirenden Wasserstoff einwirken, so wird die Doppelbindung der beiden Stickstoffatome gelöst, und man gelangt zu den Hydrazinen, deren einfachster aromatischer Vertreter das Phenylhydrazin ist:



Aus den Azokörpern werden unter gleichen Bedingungen Hydrazokörper gebildet:



Bei der Betrachtung der Konstitution organischer Verbindungen bemerkt man, dass gewisse Gruppen von Elementen häufiger vertreten sind, dass solche Gruppen an Stelle einzelner Elemente, z. B. an Stelle von Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatomen in organische Körper zwanglos eingeführt werden können und bei verschiedenen Umsetzungen unverändert erhalten bleiben. Solche zusammenhängenden Gruppen oder Reste nennt man Radikale.

Der bereits erwähnte Aethylalkohol oder Weingeist besitzt die chemische Konstitution:



Der mit der Hydroxylgruppe —OH verbundene einwerthige Rest $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 -$ führt den Namen Aethyl und ist ein solches Radikal, welches ganz wie Kalium, Natrium u. s. w. in andere Verbindungen eintreten kann. Auch der einwerthige Rest des Methylalkohols oder Holzgeistes CH_3 :

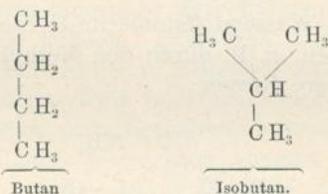


ist ein einwerthiges Radikal und wird Methyl genannt. Ausser den einwerthigen Radikalen, zu welchen ferner die bereits erwähnte Nitrogruppe ($-\text{NO}_2$) und Amidogruppe ($-\text{NH}_2$) gehören, giebt es auch zweiwerthige und dreiwerthige Radikale. Ein zweiwerthiges Radikal ist das Aethylen, $=\text{C}_2\text{H}_4$, ein dreiwerthiges das Allyl $\equiv \text{C}_3\text{H}_5$.

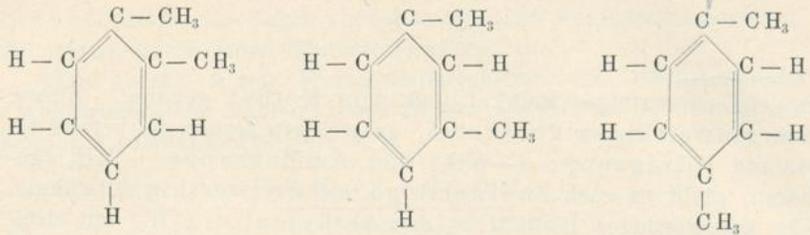
Die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale heissen Alkoholradikale oder Alkyle; sie besitzen einen basischen Charakter und nehmen in Verbindungen daher meist die Stelle von Metallen ein, während die aus Kohlenstoff und Sauerstoff oder aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale, wie die für die organischen Säuren charakteristische Carboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} = \text{O} \\ - \text{O H} \end{array}$, Säureradikale heissen.

Je nach der verschiedenen Anordnung der einzelnen Atome im Molekül einer organischen Verbindung können Körper bei gleicher procentischer Zusammensetzung, gleicher empirischer Formel und gleicher Molekulargrösse verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Man nennt solche Körper isomer.

Ein Beispiel der Isomerie liegt in dem Butan und Isobutan vor, deren verschiedenes physikalisches und chemisches Verhalten durch die in folgendem Bilde ausgedrückte verschiedene Anordnung der einzelnen Kohlenwasserstoffreste bedingt ist:

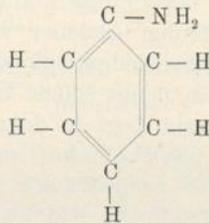


In der aromatischen Reihe entstehen, je nachdem benachbarte oder entferntere Wasserstoffatome des Benzolkernes durch Radikale ersetzt werden, sogenannte Stellungsisomere. So sind durch Eintritt von zwei Methylgruppen in den Benzolkern drei verschiedene Stellungsisomere möglich und bekannt:

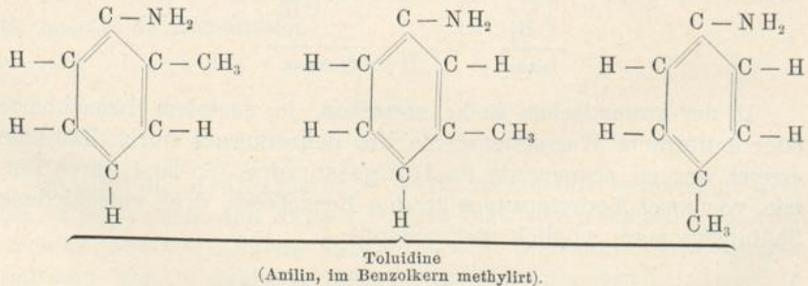


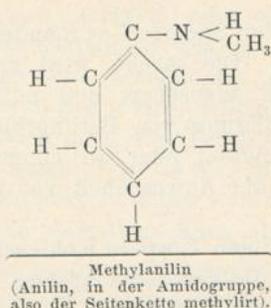
Die an Stelle von Wasserstoffatomen des Benzolkerns tretenden Radikale bilden die Seitenketten. In den soeben erwähnten drei Beispielen sind die Methylgruppen ($-\text{CH}_3$) die Seitenketten. Es können nun nicht nur Wasserstoffatome des Benzolkerns, sondern auch solche der Seitenketten durch andere Elemente oder Radikale ersetzt werden, wodurch eine weitere Reihe von Isomeriefällen möglich ist.

Ein Abkömmling des Benzols, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Amidogruppe ($-\text{NH}_2$) ersetzt ist, heisst Anilin:



Je nachdem nun Wasserstoffatome im Kerne oder in der Amidogruppe ersetzt werden, z. B. durch den Methylrest, entstehen verschiedene, aber isomere Körper:





Organische Verbindungen, welche zwar eine gleiche procentische Zusammensetzung besitzen, deren Molekulargrößen jedoch derartig verschieden sind, dass die Molekularformel der einen ein Vielfaches von der anderen Verbindung ist, heißen polymer, z. B.

Formaldehyd	hat die Molekularformel	$\text{C H}_2 \text{O}$	(n)
Essigsäure	- - -	$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$	(2 n)
Milchsäure	- - -	$\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_3$	(3 n)
Traubenzucker	- - -	$\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6$	(6 n).

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen besteht aus den wenigen Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Die quantitative Bestimmung dieser Elemente (Elementaranalyse) geschieht in der Weise, dass in einem von Kohlensäure und Wasserdampf befreiten, schwer schmelzbaren Glasrohr der betreffende organische Körper im Luft- oder Sauerstoffstrom verbrannt wird und die Verbrennungsgase über glühendes Kupferoxyd (oder Bleichromat) geleitet werden. Hierdurch findet eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd, des Wasserstoffs zu Wasser statt. Letzteres wird in einem vorgelegten Chlorcalcium- oder Schwefelsäurerohr zurückgehalten, während das Kohlendioxyd in einem mit Kalilauge beschickten Apparat (Liebig'schen Kugelapparat) aufgefangen wird. Durch Wägung der Apparate vor und nach der Verbrennung ermittelt man die entstandenen Mengen Kohlendioxyd einerseits und Wasser andererseits und berechnet daraus den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des organischen Körpers. Die Differenz wird als Sauerstoff in Rechnung gestellt, wenn die qualitative Analyse die Abwesenheit von Stickstoff oder anderen Elementen festgestellt hat.

Stickstoff weist man in organischen Körpern dadurch nach, dass man eine kleine Menge der Verbindung mit einem Stückchen metallischen Natriums in einem Glasröhrchen anfangs vorsichtig,

später stark glüht. War Stickstoff vorhanden, so hat eine Cyanbildung stattgefunden. Die Asche wird mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit einer Ferro-Ferrisalzlösung versetzt. Die Bildung von Berlinerblau, kenntlich an einer Blaufärbung der Flüssigkeit oder an einem entstehenden blauen Niederschlag, beweist die Anwesenheit von Stickstoff in der organischen Verbindung.

Um in stickstoffhaltigen Körpern Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, leitet man die Verbrennungsgase vor deren Austritt aus dem Verbrennungsrohr über glühende Kupferspiralen, welche etwa gebildete Stickstoffsauerstoffverbindungen derartig zerlegen, dass Stickstoff gasförmig entweicht und sowohl das Chlorcalcium-(Schwefelsäure-)Rohr, wie auch die Kalilauge, ohne gebunden zu werden, durchstreicht.

Der Nachweis anderer Elemente in organischen Verbindungen, sowie die quantitative Bestimmung jener und des Stickstoffs, die Aufstellung von Formeln auf Grund der gefundenen procentischen Zusammensetzung, die Bestimmung der Molekulargrösse einer Verbindung u. s. w. können in vorliegender Einführung in die Organische Chemie eine Berücksichtigung nicht finden. Wohl aber erscheint es angezeigt, auf zwei wichtige physikalische Hilfsmittel zur Erkennung und Bestimmung vieler organischer Verbindungen hinzuweisen, auch schon aus dem Grunde, weil das Arzneibuch f. d. D. Reich von denselben für eine Reihe medicinisch wichtiger Körper Gebrauch macht. Es sind dies die Bestimmungen des Schmelz- und Siedepunktes.

Durch Temperaturerhöhung wird eine grosse Zahl organischer Körper in ihrem Aggregatzustand verändert: feste Körper verflüssigen sich, flüssige gehen in Dampfform über, ohne hierbei eine Zersetzung zu erleiden. Andere organische Körper wieder lassen sich zwar durch Wärmezufuhr verflüssigen, können aber bei weiterer Erhitzung nicht unzersetzt in Dampfform übergeführt werden, sondern erleiden häufig unter Verköhlung eine durchgreifende Zersetzung. Eine dritte Klasse organischer Körper lässt sich durch Erhitzen auch nicht in den flüssigen Zustand überführen, sondern verkohlt bei stärkerer Wärmezufuhr unter Entstehung fremder flüchtiger Verbindungen.

Die Körper nun, welche sich unzersetzt schmelzen oder unzersetzt verflüchtigen lassen, können, weil der Eintritt des Schmelzens oder des Siedens bei einem feststehenden Temperaturgrad erfolgt, durch die Bestimmung desselben (Feststellung des Schmelz- und Siedepunktes) oftmals charakterisirt werden. Da begleitende Verunreinigungen solcher Körper mit feststehendem Schmelzpunkt

letzteren häufig verändern (erhöhen oder erniedrigen), so liegt in der Bestimmung des Schmelzpunktes zugleich eine Reinheitsprüfung für die betreffende organische Verbindung. Ein Gleiches gilt auch von der Bestimmung des Siedepunktes, welcher bei unreinen Körpern eine Schwankung zwischen mehreren Temperaturgraden zeigt.

Bestimmung des Schmelzpunktes. Man zieht leicht schmelzbare, dünnwandige Glasröhren zu feinen Röhrechen (Kapillaren) aus, schmilzt das eine Ende derselben kurz ab und beschickt diese

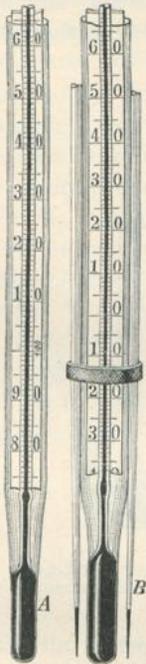


Fig. 58. Thermometer für die Schmelzpunktbestimmung.

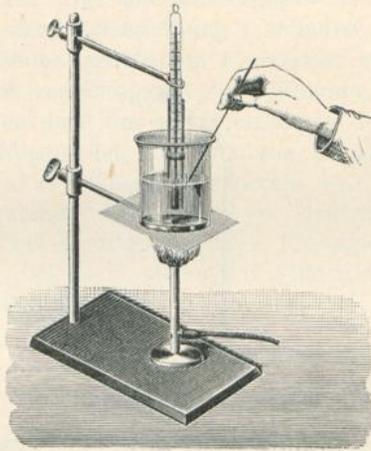


Fig. 59. Schmelzpunktbestimmung.

Röhrchen mit ein wenig des gut über Schwefelsäure oder im Trockenschrank ausgetrockneten, fein zerriebenen Körpers, dessen Schmelzpunkt bestimmt werden soll. Man befestigt ein oder zwei solcher „Schmelzpunktröhrchen“ mittels eines Gummiringes an ein Thermometer (s. Fig. 58, B), so dass der im Röhrchen sich befindende Körper in gleicher Höhe mit dem mittleren Theil des Quecksilbergefäßes des Thermometers steht. Das Einfüllen des Pulvers in das Röhrchen geschieht, indem man das offene Ende desselben in den zu Pulver zerriebenen Körper eintaucht und hierauf durch sanftes Aufklopfen

des zugeschmolzenen Endes das Pulver nach und nach in dem Röhrechen bis zum geschlossenen Ende fortbewegt. Körper, welche einen hohen Schmelzpunkt besitzen, befestigt man an ein sog. Zincke'sches Thermometer, d. h. ein Thermometer, dessen Skala erst in der Nähe von $+100^{\circ}$ beginnt (Fig. 58, A).

Man senkt das Thermometer mit den Röhrechen entweder in destillirtes Wasser (für Körper, die unter 100° schmelzen) oder in concentrirte reine Schwefelsäure (für Körper, die unter 180° schmelzen) oder in geschmolzenes Paraffin (festes) (für Körper, die unter 300° schmelzen) und erwärmt (Fig. 59). Um eine gleichmässige Erwärmung

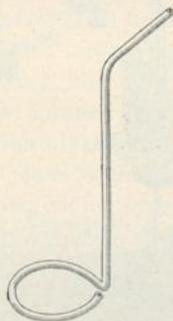


Fig. 60. Glaslöffel für die Schmelzpunktbestimmung.

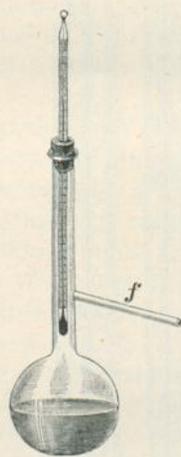


Fig. 61. Fraktionskölbchen für die Siedepunktbestimmung.

der Flüssigkeit zu bewirken, bewegt man dieselbe mit einem Glasstabe hin und her. Zweckmässiger noch benutzt man hierzu einen aus einem Glasstab gebogenen, unten zu einer Schlinge gekrümmten Löffel (Fig. 60), mit welchem man die Flüssigkeit durch Heben und Senken (das Thermometerrohr wird von der Schlinge umfasst) gleichmässiger durchmischen, also auch eine gleichmässig sich erhöhende Temperatur erzielen kann.

Kurz vor dem Schmelzen pflegt der Körper etwas zusammenzusintern, um sich dann plötzlich zu verflüssigen. In dem Augenblick, wo dies eintritt, liest man die Temperatur an der Thermometerskala ab und hat somit den Schmelzpunkt des betreffenden Körpers ermittelt.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten, die sich

in der angegebenen Weise in die Kapillare nicht einfüllen lassen, benutzt man beiderseitig offene Röhren, taucht dieselben in das geschmolzene Fett ein und saugt eine kleine Menge auf. Man schmilzt sodann das eine Ende des Röhrens zu und bestimmt den Schmelzpunkt nach dem Erstarren — zweckmässig erst nach 24stündiger Ruhe, innerhalb welcher Zeit das Fett gleichmässig wieder fest geworden ist.

Bestimmung des Siedepunktes. Hierzu benutzt man sog. Fraktionskölbchen (Fig. 61). Dieselben werden zur Hälfte mit der Flüssigkeit (oder auch dem festen Körper) gefüllt, deren Siedepunkt bestimmt werden soll. Man führt ein Thermometer durch einen durchbohrten Stopfen ein, so dass die Glaswandung des Kölbchens nicht berührt wird. Das Quecksilbergefäss des Thermometers muss sich unterhalb der Abflussöffnung *f* befinden, damit es von dem Dampfe der in's Sieden gebrachten Flüssigkeit vollständig umhüllt wird. Man erwärmt vorsichtig mit einer Flamme, die aber nur die Flüssigkeit umspielen darf, um ein Ueberhitzen der oberen, die Flüssigkeit nicht umschliessenden Glaswandung zu verhindern, und liest die Temperatur auf der Thermometerskala ab, wenn bei ruhigem Sieden eine gleichmässige Destillation vor sich geht. Man verbindet das Abflussrohr *f* bei niedrig siedenden Flüssigkeiten mit einem Liebig'schen Kühler, bei hoch siedenden Flüssigkeiten nur mit einer längeren weiten Glasröhre.

A. Fettreihe.

I. Kohlenwasserstoffe.

a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

(Grenzkohlenwasserstoffe, Paraffine, Aethane.)

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind Abkömmlinge des Methans, in welchen Kohlenstoffatome stets nur mit je einer Werthigkeitseinheit unter einander verbunden sind. Da diese Verbindungen somit als vollständig gesättigt bezeichnet werden können, also die Grenze der Sättigung erreicht haben, heissen sie auch Grenzkohlenwasserstoffe. Die Bezeichnung Paraffine leitet sich ab von *parum affinis* (wenig verwandt), weil sie bei mittlerer Temperatur von einigen sonst stark wirkenden Körpern, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure nicht angegriffen werden.

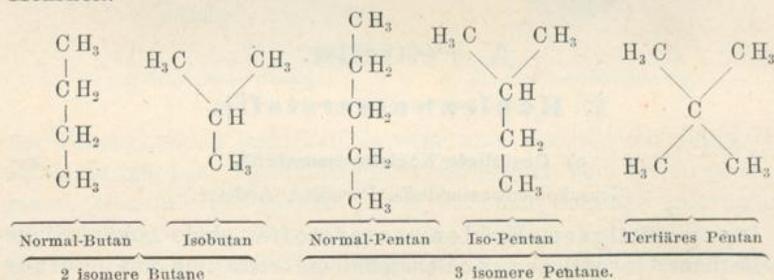
Gesättigte Kohlenwasserstoffe finden sich in der Natur weit ver-

breitet vor; ihre Bildung wird erklärt durch Zersetzung kohlenstoffreicher organischer Verbindungen bei Luftabschluss. Sie sind unter den bei der Fäulnis und Verwesung organischer Körper entstehenden Zersetzungsstoffen beobachtet worden, sowie bei der trockenen Destillation von Holz, Steinkohlen, Braunkohlen und bilden auch die Hauptbestandtheile des Erdöls oder Petroleums.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe lassen sich in einer homologen Reihe zusammenstellen, deren Anfangsglied das Methan, C H_4 , ist:

Methan	C H_4	Heptan	$\text{C}_7 \text{H}_{16}$
Aethan	$\text{C}_2 \text{H}_6$	Octan	$\text{C}_8 \text{H}_{18}$
Propan	$\text{C}_3 \text{H}_8$	Nonan	$\text{C}_9 \text{H}_{20}$
Butan	$\text{C}_4 \text{H}_{10}$	Decan	$\text{C}_{10} \text{H}_{22}$
Pentan	$\text{C}_5 \text{H}_{12}$	Undecan	$\text{C}_{11} \text{H}_{24}$
Hexan	$\text{C}_6 \text{H}_{14}$	Dodecan	$\text{C}_{12} \text{H}_{26}$ u. s. w.

Jedes nächstfolgende Glied dieser Reihe ist von dem vorhergehenden durch ein Mehr von C H_2 unterschieden und kann entstanden gedacht werden durch Ersatz eines Wasserstoffatoms des vorhergehenden Gliedes durch die Methylgruppe C H_3 . Findet dieser Ersatz in einem Endkohlenwasserstoffrest statt, so entstehen die normalen Aethane, im anderen Falle werden isomere Aethane gebildet. Während von den gesättigten Kohlenwasserstoffen $\text{C}_2 \text{H}_6$ und $\text{C}_3 \text{H}_8$ nur je eine Verbindung möglich ist, giebt es vom Butan bereits 2 Isomere, vom Pentan 3 Isomere, und so fort in steigender Mehrheit.

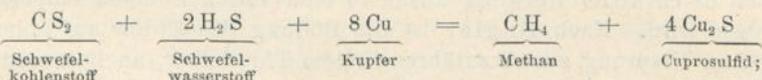


Methan, Sumpfgas, Grubengas, leichter Kohlenwasserstoff, C H_4 , entströmt an verschiedenen Stellen dem Erdboden; die heiligen Feuer von Baku am Kaspischen Meere sind brennendes Sumpfgas, dem andere Körper, wie Stickstoff, Kohlendioxyd, Dämpfe von Steinöl u. s. w. beigemischt sind. In Stein- und Braunkohlenruben entsteht es in Folge der langsamen Zersetzung der Kohlen und bildet, mit Luft gemengt, ein sehr explosives Gemisch, welches,

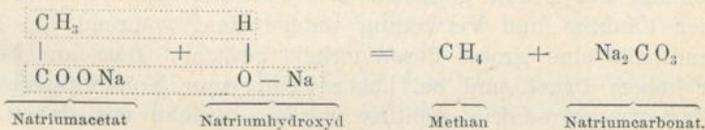
durch Grubenlichter entzündet, die gefücheten schlagenden Wetter oder feurige Schwaden in Bergwerken hervorrufen. Zur Abwendung der Gefahr der Entzündung solcher Grubengasmische benutzt man in Bergwerken die Davy'sche Sicherheitslampe, eine mit feinem Drahtgeflecht umgebene Lampe.

Das Methan lässt sich auf künstlichem Wege darstellen

1. indem man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer leitet:

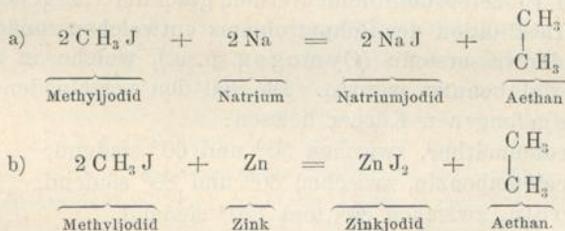


2. indem man ein Gemenge von Natriumacetat (essigsäurem Natrium) und Natriumhydroxyd (man verwendet am besten Natronkalk = $2\text{NaOH} + \text{Ca(OH)}_2$) erhitzt:



Das Methan ist ein farb- und geruchloses Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt. Spec. Gew. = 0,559 (Luft = 1).

Aethan, C_2H_6 , ist ein Bestandtheil des Leuchtgases und findet sich unter den aus Steinölquellen entweichenden gasförmigen Körpern. Es bildet ein farbloses, mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme brennendes Gas und wird erhalten, indem man Methyljodid mit Natrium behandelt oder mit Zink auf gegen 150° erhitzt:



Propan, C_3H_8 , kommt gleichfalls im rohen amerikanischen Erdöl vor und bildet ein farbloses, brennbares Gas.

Aus höheren Homologen der Methanreihe setzt sich im Wesentlichen das unter dem Namen Erdöl oder Petroleum bekannte, für den Haushalt und die Industrie so wichtige Naturerzeugniss zusammen.

Petroleum, Erdöl, Steinöl, Mineralöl, Bergöl, Naphta, Oleum Petrae, bildet eine leicht brennbare Flüssigkeit, die in verschiedenen Ländern des Erdballs, sowie in verschiedenen Gesteinsschichten sich findet. Die bedeutendsten Petroleumgebiete sind Pennsylvanien, welches den Handelsmarkt mit amerikanischem Petroleum hauptsächlich versorgt, und Baku nebst seiner Umgebung, wo das kaukasische Petroleum gewonnen wird.

Das rohe Erdöl wird durch Bohrbrunnen gefördert, aus welchen es entweder freiwillig ausfließt oder durch Pumpen emporgehoben wird. Nach Engler ist die Bildung des Erdöls auf animalischen Ursprung zurückzuführen, indem Thierleiber, an bestimmten Stellen des Meeres zusammengeschwemmt, mit der Zeit von Kalk- und Thonschlamm bedeckt wurden und hiermit erhärteten. Unterlagen solche Sedimentärschichten späterem Druck, vielleicht verbunden mit Erhöhung der Temperatur, so waren die Bedingungen zur Entstehung des Erdöls gegeben. Die stickstoffhaltige Substanz ist rascher Fäulniss und Verwesung unterworfen, während die Fettbestandtheile eine grosse Beständigkeit besitzen. Dass aus Fetten unter hohem Druck und bei hoher Temperatur Kohlenwasserstoffe als Zersetzungsprodukte gebildet werden, welche mit denen des Petroleums grosse Uebereinstimmung zeigen, hat Engler durch den Versuch bestätigt gefunden.

Das rohe Erdöl wird, bevor es zu Leuchtzwecken in den Verkehr gelangt, einer Reinigung unterworfen und von begleitenden Körpern befreit, die ihrerseits wiederum eine wichtige Anwendung finden. Die Reinigung des rohen Erdöls geschieht durch fraktionirte Destillation, d. h. die bei verschiedenen Temperaturen destillirenden Einzelbestandtheile werden gesondert aufgefangen.

Bei der Destillation des Rohpetroleums entweichen zunächst gasförmige Kohlenwasserstoffe (Cymogen u. a.), welche in Amerika als Heizmaterial benutzt werden. Die bei den verschiedenen Temperaturen aufgefangenen Körper heissen:

Petroleumäther, zwischen 50° und 60° siedend,

Petroleumbenzin, zwischen 60° und 80° siedend,

Ligroin, zwischen 80° und 120° siedend,

Putzöl, zwischen 120° und 150° siedend,

Leuchtpetroleum, Siedepunkt 150° bis 270°,

Schmieröl, Möring's Oel, 270° bis 300° siedend,

Paraffin, Vaseline, Siedepunkt über 300°.

Petroleumäther, Aether Petrolei, bildet eine farblose, leicht bewegliche und leicht entzündliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloro-

form, fetten und ätherischen Oelen ist er mischbar. Unter Einwirkung des Lichtes und der Luft nimmt er Sauerstoff auf, wodurch der Siedepunkt und das specifische Gewicht erhöht werden.

Der Petroleumäther besteht im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen Pentan, C_5H_{12} und Hexan, C_6H_{14} und besitzt ein spec. Gew. 0,660 bis 0,670.

Petroleumbenzin, Benzin, Brönner'sches Fleckwasser, ist in seinen Eigenschaften dem Petroleumäther ähnlich, besitzt aber einen höheren Siedepunkt, ein höheres specifisches Gewicht (0,680 bis 0,700) und besteht im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen Hexan, C_6H_{14} und Heptan, C_7H_{16} .

Das Benzin, welches mit dem aus Steinkohlentheer gewonnenen aromatischen Kohlenwasserstoff Benzol, C_6H_6 nicht verwechselt werden darf, findet eine ausgedehnte Anwendung als Fleckwasser (zur „chemischen Wäsche“).

Auch die nachfolgenden höher siedenden Destillate Ligroin und Putzöl werden zu ähnlichen Zwecken wie das Benzin, das Putzöl auch zum Reinigen von Maschinentheilen, zum Lösen von Asphalt, Kautschuk, zur Herstellung von Lacken u. s. w. gebraucht.

Leuchtpetroleum, Erdöl, Steinöl, raffinirtes Petroleum, wird unter sehr wechselnder Bezeichnung in den Verkehr gebracht und bildet eine farblose, oder schwach gelbliche, bläulich fluorescirende, unangenehm riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen 150° und 270° liegt, und deren spec. Gew. 0,790 bis 0,810 beträgt.

Es besteht im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe C_9H_{20} bis $C_{15}H_{32}$, und soll von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, deren Anwesenheit bei Verwendung zu Leuchtzwecken eine Explosionsgefahr bedingt, frei sein.

Das früher unter dem Namen *Oleum petrae*, *Ol. petrae italicum*, Bergöl, Bergnaphta officinelle Petroleum kam aus Italien zu uns, neuerdings auch aus Galizien, Siebenbürgen, Rumänien und bildet eine klare, gelbliche oder röthliche, bläulich fluorescirende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,75 bis 0,85. Es besteht aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, welchen aromatische Kohlenwasserstoffe und harzartige Stoffe beigemischt sind. Das russische Petroleum (Kaukasisches Erdöl, Erdöl von Baku) besteht neueren Untersuchungen zufolge aus gegen 80 Proc. Kohlenwasserstoffen der Formel $C_n H_{2n}$, den Naphtenen. Ausserdem finden sich darin aromatische Kohlenwasserstoffe und kleine Mengen sauerstoffhaltiger Körper.

Paraffin kommt in dem Erdöle gelöst vor und wird in fester Form, durch Verdunstung des Erdöls entstanden, als Erdwachs oder Ozokerit in verschiedenen Gegenden (Galizien, in der Moldau,

in Siebenbürgen u. s. w.) angetroffen. Auch bei der trockenen Destillation von Braunkohlen oder Torf wird Paraffin erhalten. Das aus dem amerikanischen Erdöl gewonnene besteht nur aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, wahrscheinlich $C_{20}H_{42}$ bis $C_{27}H_{56}$, während das aus Ozokerit und aus den Destillationsprodukten der Braunkohlen hergestellte neben jenen Kohlenwasserstoffen auch ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe enthält.

Aus dem Erdöl wird Paraffin gewonnen, indem man die hochsiedenden Antheile stark abkühlt, worauf das Paraffin auskrystallisirt. Das aus dem Erdöl gewonnene Weichparaffin heisst Vaseline oder Cosmolin.

Zur Gewinnung des Paraffins aus dem Braunkohlentheer wird derselbe unter Hinzufügung einer kleinen Menge Aetzkalk einer nochmaligen Destillation unterworfen und das Destillat je nach dem Siedepunkte in einen paraffinarmen und einen paraffinreichen Antheil zerlegt. Letzterer wird zur Befreiung von organischen Basen und Säuren zunächst mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge behandelt und schliesslich nochmals destillirt. Aus dem Destillat scheidet sich dann das Paraffin beim Abkühlen in Schuppen aus. Als Nebenprodukte werden hierbei flüssige Antheile (Mineralöle, Paraffinöle) erhalten.

Das Paraffin bildet nach seiner völligen Reinigung einen geruchlosen, durchscheinenden, glänzenden Körper von bläulich-weisser Farbe. Je nach seiner Herkunft schmilzt das Paraffin zwischen 40° und 85° . Das aus Ozokerit bereitete Paraffin besitzt einen hohen Schmelzpunkt (70° bis 85°), während die aus Erdöl abgeschiedenen Paraffine meist einen niedrigen Schmelzpunkt haben.

Die Paraffinsorten finden eine mannigfaltige Anwendung (zur Herstellung von Kerzen, zum Durchtränken von Papier, Holz, Gips, als Schmiermittel, als Ersatz des gelben und weichen Wachses [Ceresin aus Ozokerit], zur Bereitung der Paraffinsalbe des Arzneibuches u. s. w.).

Paraffinum solidum, Festes Paraffin. Hierunter versteht das Arzneibuch ein weisses Ceresin, d. h. einen aus gebleichtem Ozokerit gewonnenen Körper, welcher bei 74° bis 80° schmilzt und eine feste, weisse, mikrokrySTALLINISCHE, geruchlose Masse bildet.

Paraffinum liquidum, Flüssiges Paraffin, wird nach dem Arzneibuch aus den über 360° siedenden Antheilen des Petroleums gewonnen und ist eine farblose, klare, nicht fluorescirende, ölartige Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack, welche mindestens das spezifische Gewicht 0,880 haben soll.

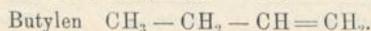
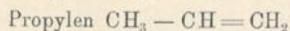
Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. festen Paraffins und 4 Th.

des flüssigen erhält man das Unguentum Paraffini, die Paraffin-salbe des Arzneibuches, welche an Stelle des Vaselins zur Be-reitung verschiedener Salben Verwendung findet und deshalb auch künstliches Vaseline genannt wird.

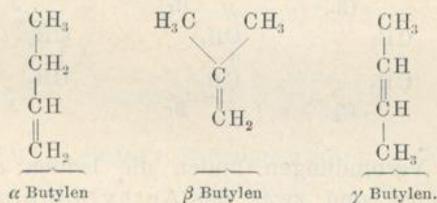
b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

(Olefine.)

In den ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind, wie bereits früher mitgeteilt, Kohlenstoffatome mit zwei oder drei Werthig-keitseinheiten unter einander gebunden. Kohlenwasserstoffe mit doppelter Bindung gehören der Aethylenreihe an:

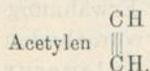


Jedes nächstfolgende Glied dieser Reihe ist von dem vorher-gehenden durch ein Mehr von CH_2 unterschieden und kann ent-standen gedacht werden durch Substitution eines Wasserstoffatoms des vorhergehenden Gliedes durch die Methylgruppe CH_3 . Findet diese Substitution stetig in dem Endkohlenwasserstoffrest derselben Richtung statt, so entstehen die normalen Aethylene, im anderen Falle werden isomere Aethylene gebildet. Während von dem ungesättigten Kohlenwasserstoff C_3H_6 nur eine Verbindung möglich ist, sind vom Butylen drei Isomere bekannt, welche als α , β und γ Butylen bezeichnet werden:

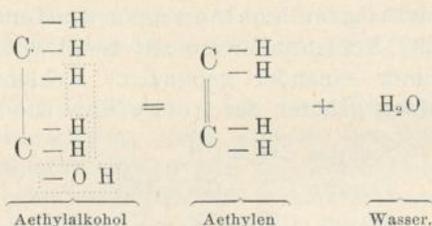


Mit den Halogenen geben die Glieder der Aethylenreihe Ad-ditionsprodukte von ölartiger Beschaffenheit, weshalb die Aethylene auch Oelbildner oder Olefine heissen.

In der Acetylenreihe, welche hier nicht eingehender betrachtet werden soll, sind Kohlenstoffatome mit drei Werthigkeitseinheiten unter einander verbunden:



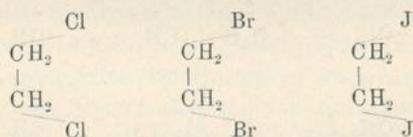
Aethylen, Oelbildendes Gas, C_2H_4 , ist ein Bestandtheil des Leuchtgases und entsteht bei der trockenen Destillation von Ameisensäuren und essigsäuren Salzen, von Fetten und vielen anderen organischen Verbindungen. Seine praktische Darstellung geschieht durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Aethylalkohol in der Wärme. Die Schwefelsäure wirkt hierbei wasserentziehend auf den Aethylalkohol ein:



Nebenher bilden sich bei dieser Reaction kleine Mengen Kohlensäure und Schwefligsäureanhydrid, welche durch vorgelegte Waschflaschen, mit Natronlauge beschickt, zurückgehalten werden.

Das Aethylen ist ein farbloses, schwach ätherisch riechendes Gas, das angezündet mit leuchtender Flamme brennt.

Lässt man auf das Gas Chlor oder Brom oder Jod einwirken, so lagern sich diese Elemente an die Kohlenstoffatome an, indem sie die doppelte Bindung der letzteren aufheben und Aethylenchlorid, Aethylenbromid oder Aethylenjodid bilden:



Von diesen Verbindungen finden die beiden ersteren medicinische Verwendung, und zwar das Aethylenchlorid unter dem Namen *Elaylum chloratum* oder *Liquor hollandicus* als örtliches Anästhetikum. Es ist eine farblose, ätherisch riechende, süß schmeckende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,2545 bei 15°. Das Aethylenbromid, *Aethylenum bromatum*, welches zu äusserlichen Zwecken gebraucht wird, darf nicht verwechselt werden mit dem Aethylbromid oder *Aether bromatus* des Arzneibuches, welcher später eine Erwähnung finden wird.

Während die soeben betrachteten Halogenabkömmlinge von Kohlenwasserstoffen durch Anlagerung (Addition) von Halogen-

atomen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstanden sind, können auch auf dem Wege der Substitution Halogenabkömmlinge gebildet werden.

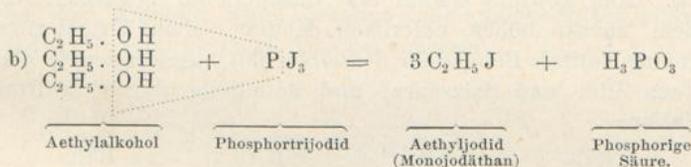
c) Halogenabkömmlinge von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe.

Die Ersetzung von Wasserstoffatomen in den Kohlenwasserstoffen durch Halogenatome geschieht durch Einwirkung der Halogene unter Abspaltung von Halogenwasserstoff. Lässt man auf Aethan Chlor einwirken, so entsteht Monochloräthan:

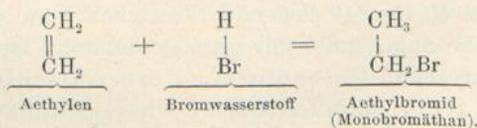


Hierbei wird jedoch meist ein Gemisch mehrerer Substitutionskörper erhalten, weshalb man besonders zur Gewinnung einfach halogensubstituierter Körper (der Monohalogenstitutionsprodukte) andere Verfahren wählt.

Die Darstellung der letzteren geschieht am besten, indem man gasförmigen Halogenwasserstoff oder Halogenverbindungen des Phosphors auf einsäurige Alkohole (s. später!) einwirken lässt:

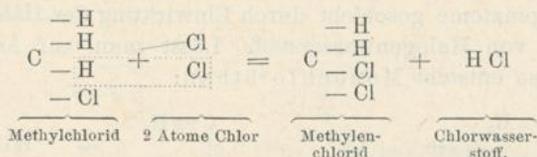


Die Gewinnung einfach halogensubstituierter Körper durch Behandeln von Olefinen mit Halogenwasserstoff ist bereits erwähnt:



Zur Darstellung von zweifach halogensubstituierten Körpern (der Dihalogenstitutionsprodukte) der Methanreihe kann man auf Olefine Halogenatome einwirken lassen, wobei, wie wir beim Aethylen gesehen haben, die Halogenatome unter Aufhebung

der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome sich anlagern. Man kann aber auch durch Behandeln von Monohalogensubstitutionsprodukten mit Halogen zweifach halogensubstituirte Körper erhalten, denn hat einmal das Halogen substituierend in das Molekül eines Kohlenwasserstoffes eingegriffen, so lässt sich die Ersetzbarkeit anderer Wasserstoffatome leichter durchführen:



In gleicher Weise lassen sich auch drei- oder mehrfach halogensubstituirte Körper der Methanreihe gewinnen, doch sind noch eine grosse Anzahl anderer Darstellungsverfahren bekannt, deren Einzelaufführung hier nicht der Platz ist.

Von Halogenabkömmlingen der Methanreihe, welche in medicinisch-pharmaceutischer Hinsicht wichtig sind, kommen folgende in Betracht:

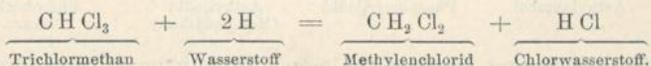
Dichlormethan, CH_2Cl_2 ,

Trichlormethan, CHCl_3 — Tribrommethan, CHBr_3 —

Trijodmethan, CHI_3 ,

Monochloräthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ — Monobromäthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Dichlormethan, Methylenechlorid, Methyleneum chloratum, CH_2Cl_2 . Man gewinnt diesen als Anästheticum benutzten Körper aus dem nächst höher chlorirten Methan, dem Trichlormethan (Chloroform) durch Behandeln desselben mit nascirendem*) Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) und Reinigung durch mehrmalige Destillation:



Das Methylenechlorid bildet eine farblose, eigenthümlich süsslich riechende, bei 40 bis 41° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,345 bei 15°, welche angezündet mit grün gesäumter Flamme brennt.

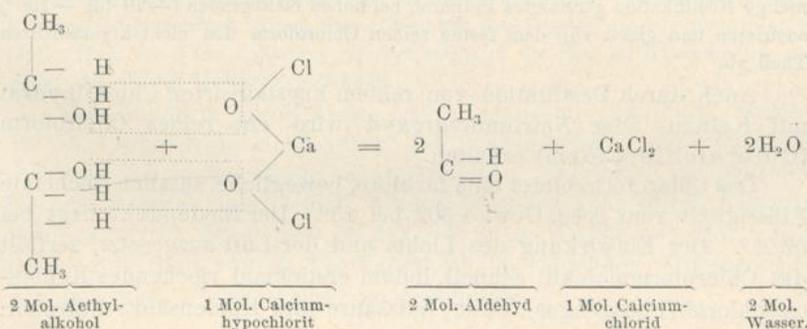
Trichlormethan, Chloroform, Formyltrichlorid, Chloroformium, CHCl_3 . Die Darstellung dieses wichtigen Körpers ge-

*) Unter nascirendem Wasserstoff oder Wasserstoff in statu nascendi versteht man frisch entwickelten Wasserstoff, dem im Augenblick des Entstehens Gelegenheit gegeben ist, auf andere Körper einzuwirken, wodurch seine Wirkungsfähigkeit bedeutend erhöht wird.

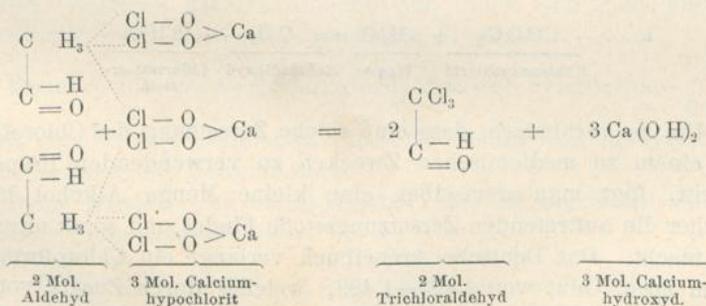
schiebt, indem man Aethylalkohol (oder Aceton, oder essigsaurer Salze) mit Chlorkalk der Destillation unterwirft.

Zu dem Zwecke werden 50 Th. Chlorkalk (mit 30 Proc. wirksamem Chlor) in eine durch Dampf zu heizende Destillirblase gegeben, welche 200 Th. Wasser enthält. Nach sorgfältiger Mischung fügt man 7,5 Th. fuselfreien 90 procentigen Alkohols hinzu, erwärmt auf 45° und sorgt (unter Umständen durch Kühlung) dafür, dass die nunmehr eintretende Selbsterwärmung nicht 60° überschreitet. Hierauf destillirt man bei einer Temperatur von 65 bis 70° ab, wäscht das destillierte Chloroform mit Wasser, lässt es 24 Stunden mit Aetzkalkstücken an einem dunklen Orte stehen, entwässert es vollständig mit Calciumchlorid und destillirt es bei einer 65° nicht überschreitenden Temperatur.

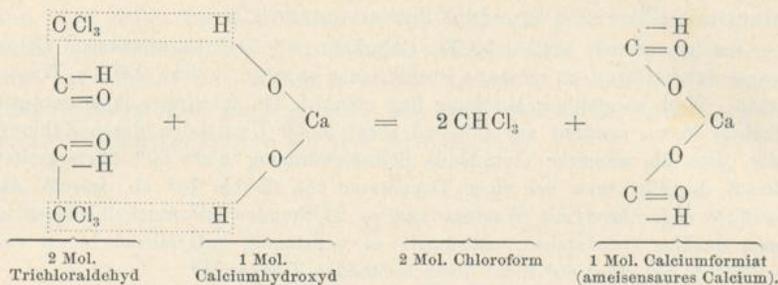
Das Calciumhypochlorit des Chlorkalks wirkt auf den Aethylalkohol oxydirend ein, indem sich vermuthlich zunächst Aldehyd bildet:



Auf den Aldehyd wirkt weiteres Calciumhypochlorit chlorirend ein, indem Trichloraldehyd (Chloral) entsteht:



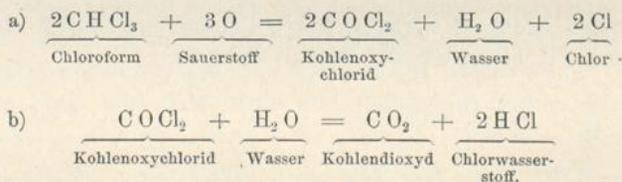
Der Trichloraldehyd wird durch Einwirkung des Calciumhydroxyds in Chloroform übergeführt:



Um ein von begleitenden Verunreinigungen möglichst freies Chloroform zu gewinnen, lässt man nach dem Pictet'schen Verfahren ein zuvor durch mehrmalige Rectifikation gereinigtes Präparat bei hohen Kältegraden (-70 bis -100°) ausfrieren und giesst von dem festen reinen Chloroform den nicht krystallisirten Theil ab.

Auch durch Destillation von reinem krystallisirten Chloralhydrat mit Kalium- oder Natriumhydroxyd wird ein reines Chloroform (Chloralchloroform) erhalten.

Das Chloroform bildet eine farblose, bewegliche, süßlich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,502 bei 15° . Der Siedepunkt liegt bei $62,05^\circ$. Der Einwirkung des Lichts und der Luft ausgesetzt, zerfällt das Chloroformmolekül schnell, indem erstickend riechendes Kohlenoxychlorid (Phosgengas), Chlor, Salzsäure und Kohlensäure auftreten:



Um zu verhindern, dass eine solche Zersetzung des Chloroforms bei einem zu medicinischen Zwecken zu verwendenden Präparate eintritt, fügt man demselben eine kleine Menge Alkohol hinzu, welcher die auftretenden Zersetzungsstoffe bindet und somit unschädlich macht. Das Deutsche Arzneibuch verlangt ein Chloroform mit einem spec. Gew. von 1,485—1,489, welches durch Zusatz von ca. 1 Proc. Alkohol erreicht wird. Der Siedepunkt eines mit 1 Proc. Alkohol versetzten Chloroforms liegt zwischen $60,27$ und $61,6^\circ$.

Das Chloroform soll im Dunkeln aufbewahrt werden.

Tribrommethan, Bromoform, Formyltribromid, CHBr_3 . Zur Darstellung wird Kalkmilch (8 Th. Aetzkalk und 40 Th. Wasser)

mit 20 Th. Brom in der Kälte gesättigt und nach dem Hinzufügen von 3,5 Th. Aceton der Destillation unterworfen.

Das Bromoform bildet eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende, sehr schwere Flüssigkeit. Das spec. Gew. beträgt 2,775 bei 14,5°. Der Siedepunkt liegt bei 150°.

Trijodmethan, Jodoform, Formyltrijodid, CHJ_3 , wird bei der Einwirkung von Jod auf wässrigen Aethylalkohol bei Gegenwart von ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien gebildet.

Darstellung. Man löst 2 Th. krystallisirten Natriumcarbonats in 8 Th. Wasser, fügt 1 Th. Aethylalkohol von 90 Proc. hinzu, erwärmt im Wasserbade auf 80° und trägt nach und nach 1 Th. zerriebenes Jod ein. Die braune Färbung verschwindet allmählich, und nach dem Erkalten der Flüssigkeit hat sich das Jodoform in Krystallen abgeschieden. Dieselben werden mit wenig kaltem Wasser auf einem Filter abgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fillesspapier getrocknet. Nach dieser Methode der Darstellung hat etwa nur der fünfte Theil des Jods Jodoform gebildet, während der Rest als Natriumjodid und -jodat sich in der Mutterlauge befindet.

Das Jodoform bildet kleine, gelbe, glänzende Blättchen, welche bei 119° schmelzen, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Es besitzt einen eigenthümlichen, an Safran erinnernden Geruch, welcher durch einige ätherische Oele, auch durch Cumarin verdeckt wird. Spec. Gew. = 2,0. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich und wird von 50 Th. kalten, 10 Th. siedenden 90procentigen Alkohols und 5,2 Th. Aether aufgenommen.

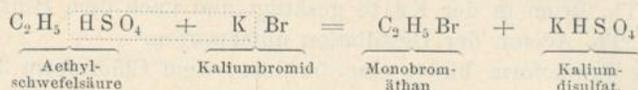
Monochloräthan, Aethylchlorid, Aether chloratus, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C H}_2 \text{Cl} \end{array}$, wird durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf gut gekühlten, absoluten Alkohol erhalten und bildet eine leicht flüchtige (Siedepunkt = 12°), ätherisch riechende Flüssigkeit.

Monobromäthan, Aethylbromid, Aether bromatus, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C H}_2 \text{Br} \end{array}$, erhält man durch Destillation eines Gemisches von Aethylalkohol, Schwefelsäure und Kaliumbromid.

Beim Mischen von Aethylalkohol mit Schwefelsäure entsteht zunächst Aethylschwefelsäure:



welche durch Kaliumbromid zu Monobromäthan und saurem schwefelsaurem Kalium umgesetzt wird:



Der besseren Haltbarkeit wegen versetzt man das als Anästheticum benutzte Monobromäthan mit einer kleinen Menge Alkohol. Das vom Deutschen Arzneibuch für Aether bromatus verlangte spec. Gew. 1,450 entspricht einem Präparate mit ca. 1 Proc. Alkohol. Es ist eine ätherisch riechende, farblose Flüssigkeit. Im Dunkeln aufzubewahren.

II. Alkohole.

Mit dem Namen Alkohole bezeichnet man eine Gruppe von Körpern, die als Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen betrachtet werden können, und zwar in welchen Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen vertreten sind. Nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen theilt man die Alkohole in einsäurige (einsäurige) und mehrsäurige (mehratomige) ein. Die von den gesättigten oder Grenzkohlenwasserstoffen sich ableitenden Alkohole bezeichnet man als Grenzalkohole, die von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Alkohole als ungesättigt.

a) Grenzalkohole.

Uebersicht der wichtigsten Grenzalkohole.

1. Einsäurige.

Methylalkohol, CH_3OH (Methan, in welchem 1 Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist).

Aethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (abzuleiten vom Aethan).

Propylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (abzuleiten vom Propan).

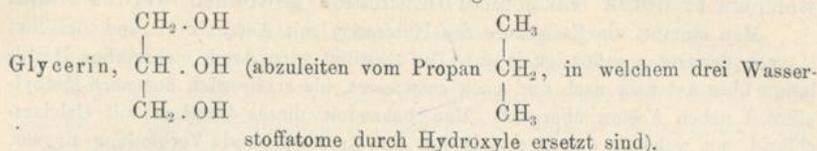
Butylalkohol, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (abzuleiten vom Butan).

Amylalkohol, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (abzuleiten vom Pentan).

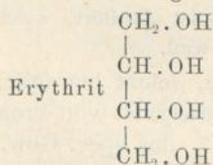
2. Zweisäurige.

Glykolalkohol, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{.OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{.OH} \end{array}$ (abzuleiten vom Aethan, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Hydroxyle ersetzt sind).

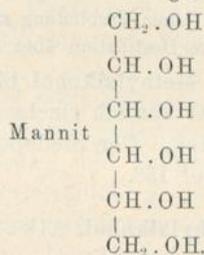
3. Dreisäurige.



4. Viersäurige.



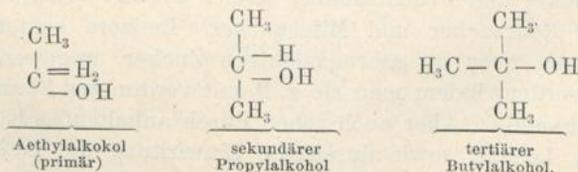
5. Sechssäurige.



Die einsäurigen Alkohole werden, je nachdem das die Hydroxylgruppe enthaltende Kohlenstoffatom mit ein oder mehreren Kohlenstoffatomen direkt verbunden ist, in drei verschiedene Klassen eingetheilt, in primäre, sekundäre, tertiäre.

Bei den primären Alkoholen findet sich das Hydroxyl an einem endständigen Kohlenstoffatom. Bei den sekundären Alkoholen ist das die Hydroxylgruppe gebunden haltende Kohlenstoffatom noch mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden. In den tertiären Alkoholen ist das die Hydroxylgruppe gebunden haltende Kohlenstoffatom noch mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden:

Die primären Alkohole sind daher durch die Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{array}$,
die sekundären durch die Gruppe $=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array}$,
die tertiären durch die Gruppe $\equiv\text{C} - \text{OH}$ gekennzeichnet:



Methylalkohol, Holzgeist, CH_3OH , kommt im freien Zustande in den Früchten verschiedener Heracleumarten vor, sowie im Gaultheriaöl als Salicylsäureäther. Er bildet sich bei der trockenen

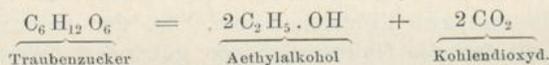
Destillation des Holzes und findet sich daher im Holzessig, aus welchem er durch fraktionirte Destillation gewonnen werden kann.

Man stumpft die Essigsäure des Holzessigs mit Aetzkalk ab und destillirt $\frac{1}{10}$ von der Gesamtlüssigkeit ab. Das Destillat wird durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk nach und nach entwässert, bis schliesslich nur noch Methylalkohol neben Aceton übergeht. Man behandelt dieses Gemisch mit Calciumchlorid, mit welchem der Methylalkohol eine krystallisirende Verbindung eingeht, und bewirkt dadurch eine Trennung vom Aceton. Unterwirft man die Verbindung Calciumchlorid-Methylalkohol einer Destillation mit Wasser, so findet eine Zerlegung jener Verbindung statt, und Methylalkohol destillirt, welcher durch wiederholte Destillation über Aetzkalk entwässert wird.

Der Methylalkohol bildet eine farblose, leicht bewegliche, dem Weingeist ähnlich riechende, brennbare Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei 66° , das spec. Gew. beträgt 0,7997 bei 15° .

Aethylalkohol, Alkohol, Weingeist, Spiritus Vini, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$,

kommt im freien Zustande vor in den Früchten von *Heracleumarten*, von *Pastinaca sativa*, *Anthriscus cerefolium* und bildet sich bei der geistigen oder alkoholischen Gährung verschiedener Zuckerarten. Durch die Lebensthätigkeit niederer pflanzlicher Organismen (Hefe)*) zerfällt der Traubenzucker in Alkohol und Kohlendioxyd:



Diese Umsetzung verläuft nicht völlig glatt; gegen 6 Proc. Zucker werden bei der Gährung theilweise in andere Körper, wie Fuselöl, Glycerin, Bernsteinsäure umgewandelt und dienen theilweise auch zur Ernährung und Fortpflanzung der niederen Organismen, zur Bildung von Cellulose, Fett, Eiweissstoffen.

Nicht alle Zuckerarten zerfallen durch die Thätigkeit der Hefe direkt in dem angegebenen Sinne. Direkt gährungsfähig sind z. B. Traubenzucker und Fruchtzucker, nicht direkt (indirekt) gährungsfähig Rohrzucker und Milchzucker. Letztere beiden Zuckerarten können aber in gährungsfähigen Zucker umgewandelt, invertirt, werden, indem man sie z. B. mit verdünnten Säuren in der Wärme behandelt. Aber auch schon durch anhaltendes Kochen der wässrigen Lösung sowie durch die Einwirkung der Hefe werden

*) Die Hefe besteht im Wesentlichen aus ca. 0,01 mm langen, fadenförmig an einander hängenden Zellen des *Saccharomyces cerevisiae*, zur Familie der Sprosspilze gehörig.

die letztgenannten Zucker gährungsfähig. Sie nehmen noch ein Molekül Wasser auf und erleiden nun durch die weitere Thätigkeit der Hefe den Zerfall in Alkohol und Kohlensäure.

Man kann endlich noch das in vielen Pflanzentheilen vorkommende Stärkemehl zur Alkoholgewinnung heranziehen, indem beim Behandeln stärkemehlhaltiger Körper bei höherer Temperatur mit einem wässerigen Gerstenmalzauszug ein in letzterem enthaltenes eigenthümliches Ferment, die Diastase, die Verzuckerung des Stärkemehls (Bildung von Maltose neben Dextrin) bewirkt. Die Maltose wird sodann durch die Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerlegt.

Viele zuckerhaltige Pflanzensäfte (von Weintrauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren u. s. w.) unterliegen unter geeigneten Bedingungen gleichfalls einer alkoholischen Gährung und liefern die als Wein (Obstweine) bekannten alkoholischen Getränke. Je nach dem Zuckergehalt des der Gährung unterworfenen Saftes wird ein alkoholreicheres oder -ärmeres Erzeugniss erhalten. Der Alkoholgehalt der verschiedenen Weine schwankt bei leichten deutschen Weinen zwischen 6 bis 8 Volum-(Raum-)procenten, bei guten deutschen Weinen zwischen 8 bis 12, bei französischen Weinen zwischen 10 und 12 Volumprocenten. Südländische (spanische, italienische, griechische, ungarische) Weine, welche bei hohem Zuckergehalte gleichzeitig einen hohen Alkoholgehalt besitzen (15 bis 20 Volumprocente) sind Kunsterzeugnisse. Die südländischen Weine werden nämlich in der Weise hergestellt, dass der Traubensaft (Most) nicht unmittelbar der Gährung unterworfen, sondern zuvor durch Eindampfen concentrirt oder auch mit einem Zuckerzusatz vor der Gährung versehen wird.

Eine Vergährung von Gerstenmalzauszügen mit nachfolgendem Zusatz von Hopfenextrakt liefert das Bier. Die Lagerbiere enthalten gegen 5 Volumprocente Alkohol.

Unterwirft man Traubenwein der Destillation, so geht im Anfange der Destillation eine alkoholreiche Flüssigkeit über, welche ausserdem ätherisch riechende Körper (Fruchtäther) enthält. Das von vergohrenem Traubensaft (Wein) erhaltene Destillat führt den Namen Cognac*), enthält gegen 50 Proc. Alkohol und wird im Deutschen Arzneibuch als Spiritus e Vino, Weinbranntwein, bezeichnet.

Aus vergohrenem Reis oder vergohrenem Palmensaft wird in

*) Nach der gleichnamigen Stadt Frankreichs, in welcher diese Destillation vorzugsweise vorgenommen wird.

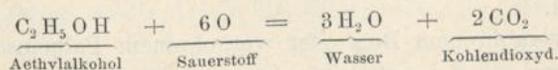
Ostindien der Arrac, aus vergohrener Zuckermelasse der Rum, aus vergohrenen reifen Zwetschen der Zwetschenbranntwein, aus vergohrenen, mit den Kernen zerstoßenen Kirschen das Kirschwasser gewonnen.

Man nennt das Verfahren, aus alkoholhaltigen Körpern durch Destillation alkoholreiche Flüssigkeiten zu gewinnen, das Brennen und das Erzeugniß selbst Branntwein. Insbesondere wird unter Branntwein die durch Vergähren verzuckerter Kartoffelstärke erhaltene alkoholische Flüssigkeit verstanden. Der Alkohol oder Spiritus oder Weingeist, welcher in der Technik, im Haushalt, in der Apotheke zur Herstellung pharmaceutischer Präparate, zu Trinkzwecken u. s. w. so vielseitige Verwendung findet, wird meist aus Kartoffeln „gebrannt“. Nur geringe Mengen werden aus Getreide hergestellt und als Kornbranntwein, Korn, fast ausschliesslich zu Trinkzwecken benutzt.

Alkoholgewinnung aus Kartoffeln. Die Kartoffeln werden gekocht, zerkleinert, mit Wasser zu einem Brei angerührt und, mit 5 Proc. Malz versetzt, bei einer Temperatur von 60° belassen. Die jetzt dünnflüssig gewordene Masse (die Maische) lässt man in Bottichen abkühlen und leitet bei einer Temperatur von 15 bis 20° mit Hefe die alkoholische Gährung ein. Die vergohrene Masse unterwirft man sodann der Destillation und reinigt das Destillat von Nebenkörpern, wie Acetaldehyd, Acetal, Fuselöl u. s. w. durch fraktionirte Destillation in besonders gebauten Kolonnenapparaten (Dephlegmatoren). Als Vorlauf gehen in das Destillat Acetaldehyd, Acetal u. s. w. über, während in den letzten Antheilen, dem Nachlauf, das dem Organismus besonders schädliche Fuselöl, das Phlegma, enthalten ist.

Der in den Handel gelangende Sprit oder rektificirte Weingeist enthält noch 5 bis 10 Proc. Wasser. Um ihn davon zu befreien, wird er über wasserentziehenden Mitteln (Aetzkalk, geglühter Pottasche) wiederholt destillirt. Man erhält so den Alcohol absolutus des Handels mit gewöhnlich noch 0,25 bis 0,5 Proc. Wassergehalt.

Der wasserfreie Alkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm geistigem Geruch und brennendem Geschmack. Im wasserfreien Zustand wirkt der Aethylalkohol giftig, mit Wasser verdünnt anregend. Er ist leicht entzündlich und verbrennt angezündet mit bläulicher Flamme zu Wasser und Kohlenensäure:



Mit Wasser, Aether, Chloroform lässt er sich in jedem Verhältniss klar mischen. Beim Verdünnen mit Wasser findet Erwärmung

und Kontraktion (Raumverminderung) statt. Die grösste Raumverminderung tritt ein beim Vermischen von 53,94 Raumtheilen Alkohol mit 49,83 Raumtheilen Wasser. Es werden hierbei 100 Raumtheile Flüssigkeit erhalten.

Das specifische Gewicht des Aethylalkohols beträgt 0,79377 bei 15° C., der Siedepunkt liegt bei 78,4°. Die Siedepunkte der Gemische von Alkohol und Wasser sind je nach dem darin enthaltenen Alkohol verschieden, liegen niedriger bei hohem Alkoholgehalt und umgekehrt. Es gelingt nicht, durch fraktionirte Destillation aus wasserhaltigem Alkohol einen wasserfreien zu gewinnen.

Den Alkoholgehalt bestimmt man durch sog. Alkoholometer, das sind gläserne Spindeln, welche durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen beim Schwimmen das specifische Gewicht des Alkoholgemisches anzeigen. Auf der Skala dieser Spindeln ist aber nicht das specifische Gewicht, sondern der demselben entsprechende Alkoholgehalt in Procenten angegeben, und zwar entweder in Gewichtsprocenten (Alkoholometer nach Richter) oder in Volum- oder Raumprocenten (Alkoholometer nach Tralles).

Das Deutsche Arzneibuch führt einen Spiritus oder Weingeist von 90—91,2 Proc. (nach Tralles) oder 85,6—87,2 Proc. (nach Richter), d. h. einen Weingeist, von welchem 100 Raumtheile 90 bis 91,2 Raumtheile oder 100 Gewichtstheile 85,6—87,2 Gewichtstheile absoluten Alkohols enthalten. Das specifische Gewicht eines solchen Weingeistes beträgt 0,830—0,834.

Ausserdem ist im Arzneibuch ein Spiritus dilutus aufgeführt, welcher durch Mischen von 7 Theilen Spiritus von 90 bis 91,2 Proc. (nach Tralles) mit 3 Theilen destillirten Wassers hergestellt werden soll. Eine solche Flüssigkeit entspricht 68—69 Raumprocenten oder 60—61 Gewichtsprocenten an absolutem Alkohol und besitzt das spec. Gew. 0,892—0,896.

Der Nachweis des Aethylalkohols wird in der Weise geführt, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit der Destillation auf dem Wasserbade unterwirft und die ersten Antheile des Destillates, in welchen der Aethylalkohol sich befindet, wie folgt behandelt. Man stumpft, wenn das Destillat sauer reagiren sollte, die Säure mit Kaliumcarbonat ab, fügt zu einer kleinen Menge der Flüssigkeit verdünnte Kalilauge, erwärmt das Gemisch auf etwa 50° und fügt sodann unter Umschütteln so viel einer verdünnten Lösung von Jod in Kaliumjodid hinzu, dass eine schwache Gelbfärbung der Flüssigkeit bestehen bleibt. Beim Vorhandensein von Alkohol haben sich nach mehrstündiger Einwirkung am Boden des Gefässes kleine

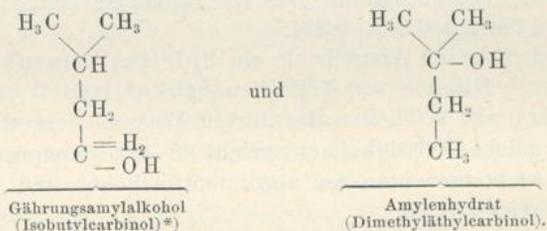
gelbe Krystalle von Jodoform gebildet. Man nennt diesen Nachweis die Lieben'sche Jodoformreaktion.

Enthält das Destillat grössere Mengen Alkohol, so lassen sich dieselben schon durch den Geruch und die Brennbarkeit der Flüssigkeit nachweisen.

Der wasserfreie Alkohol wird fast nur zu wissenschaftlichen Zwecken benutzt, der wasserhaltige Alkohol hingegen findet eine sehr weitgehende Anwendung, vor allem zu Genusszwecken in Gestalt von Branntwein, Liqueuren, Cognac, Rum, Arrac, Wein, Bier u. s. w., zur Herstellung pharmaceutischer Präparate, besonders der Tinkturen und Extrakte, zur Bereitung von Parfümerien, von Lacken, Firnissen, zur Darstellung vieler chemischer Präparate, zu Brenn zwecken, als Erhaltungsmittel anatomischer Präparate u. s. w.

Der zu Genusszwecken benutzte Spiritus ist mit einer hohen Steuer belastet; um den Spiritus für Genusszwecke untauglich zu machen und ihn der steueramtlichen Controle zu entziehen, wird er denaturirt, d. h. mit Stoffen versetzt, die eine Verwendung zu Genusszwecken von selbst verbieten. In vielen Ländern werden als Denaturierungsmittel die Pyridinbasen (s. später) benutzt.

Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$. Es sind 8 isomere Verbindungen dieser Formel möglich, von welchen die beiden folgenden in pharmaceutischer Hinsicht wichtig sind:



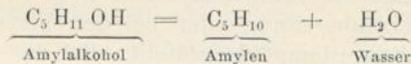
Der Gährungsamylalkohol bildet den Hauptbestandtheil des Fuselöls, des bei der Rektifikation des Kartoffelspiritus in den Dephlegmatoren hinterbleibenden Körpers, des Phlegmas. Durch fraktionirte Destillation des Fuselöls wird der Gährungsamylalkohol

*) Mit Carbinol werden in der Fettreihe die die Alkohole kennzeichnenden Gruppen $-C \begin{array}{l} = O \\ - OH \end{array}$ oder $=C \begin{array}{l} - H \\ - OH \end{array}$ oder $=C - OH$ verstanden; der Methylalkohol heisst einfach Carbinol $H - C \begin{array}{l} = H_2 \\ - OH \end{array}$, der Aethylalkohol = Methylcarbinol $H_3C - C \begin{array}{l} = H_2 \\ - OH \end{array}$ u. s. w.

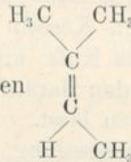
als eine bei 130° siedende, klare, farblose, ölige Flüssigkeit erhalten, die in Wasser fast unlöslich ist.

Das Amylenhydrat oder Dimethyläthylcarbinol, welches als Hypnoticum medicinisch verwendet wird, gewinnt man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen, Alkalischemachen mit Natronlauge und nachfolgende Destillation.

Amylen wird aus Gährungsamylalkohol durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln (conc. Schwefelsäure, Chlorzink) dargestellt:



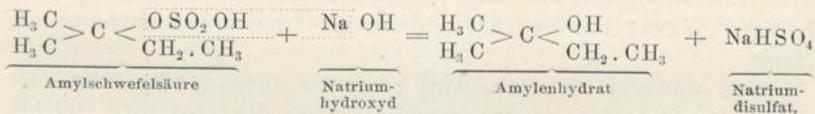
und besteht im Wesentlichen aus Trimethyläthylen



Wirkt ein Gemisch gleicher Raumtheile Schwefelsäure und Wasser auf letzteres ein, so bildet sich Amylschwefelsäure

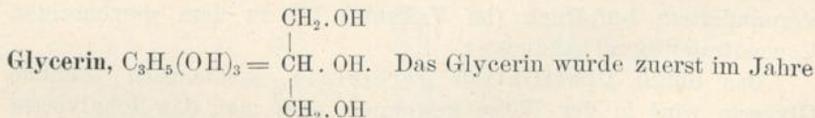


welche durch Natronlauge unter Abspaltung von saurem Natriumsulfat zerlegt wird:



Das Amylenhydrat ist eine bei 102–103° siedende Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruch.

Ein dreisäuriger Grenzalkohol ist das

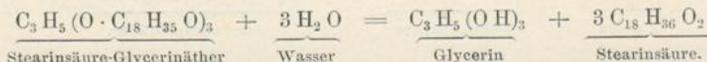


1799 von Scheele bei der Bereitung von Bleipflaster beobachtet und Oelsüß genannt. Chevreul gab dem Körper später den Namen Glycerin (von γλυκύς = süß). Das Glycerin ist ein Bestandtheil der Fette und ist darin, an Säuren der Fettsäure- und Oelsäurereihe gebunden, in Form zusammengesetzter Aether enthalten.

Behandelt man Fette mit wässrigen Aetzalkalien oder Schwermetalloxyden (besonders Bleioxyd) in der Wärme, so findet eine Zerlegung der zusammengesetzten Aether statt. Die Säuren werden an die Metalle gebunden, bei der Verwendung von Aetzalkalien Seifen, bei der Verwendung von Bleioxyd Pflaster bildend, während das Glycerin in Freiheit gesetzt wird. Das bei der Seifenbereitung abgeschiedene Glycerin lässt sich bisher mit Vortheil nicht gewinnen; eher möglich ist es bei der Bleipflasterbereitung.

Die Hauptmenge des Handelsglycerins aber wird als Nebenstoff bei der Stearinkerzenbereitung oder bei der Verseifung der Fette mit überhitztem Wasserdampf dargestellt. Bei der Stearinkerzenbereitung geschieht die Verseifung der Fette mit Kalkmilch in geschlossenen Kesseln (Autoklaven) bei höherer Temperatur, wobei eine etwas Kalk enthaltende Glycerinlösung erhalten wird, welche sich von den darauf schwimmenden Fettsäuren und den Kalkseifen gut trennen lässt.

Die Verseifung der Fette mit Wasserdampf wird in der Weise bewirkt, dass in die in Destillirblasen befindlichen Fette bis auf 300° und darüber erhitzter Wasserdampf geleitet wird. Letzterer zerlegt die Fette in Glycerin und Fettsäuren (bez. Oelsäure) im Sinne folgender Gleichung:



Das Glycerin sowohl wie die Fettsäuren verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, und im Destillat schwimmen auf dem glycerinhaltenen Wasser die Fettsäuren dann als feste zusammenhängende Masse.

Das wässrige Glycerin wird entweder durch Raffiniren oder durch Destillation weiter gereinigt. Das Raffiniren, welches nur technisch verwertbare Glycerine liefert, besteht darin, dass man einen etwaigen Säuregehalt durch Abstumpfen mit Kalk beseitigt, die gefärbte Flüssigkeit mit Knochenkohle entfärbt und unter vermindertem Luftdruck (im Vakuum) bis zu dem gewünschten Concentrationsgrad eindunstet.

Das durch Destillation gereinigte, medicinisch benutzte Glycerin wird in der Weise gewonnen, dass man das Rohglycerin im Vakuum zunächst bis zu einem spec. Gew. von 1,15 eindampft, hierauf mit einem Dampfstrom auf 110° erhitzt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt und sodann mit gespannten Wasserdämpfen bei 175 bis 180° destillirt. Man fängt das Destillat in besonders gebauten Vorlagen auf, welche zugleich eine Concentration in der

Weise gestatten, dass durch fraktionirte Abkühlung in dem ersten Verdichtungsraum ein nur noch wenig Wasser enthaltendes Glycerin gesammelt werden kann.

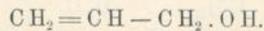
Zwecks weiterer Reinigung kann man das Glycerin auch krystallisiren lassen. Das geschieht, wenn man möglichst wasserfreies Glycerin längere Zeit bei 0° stehen lässt. Haben sich einmal Krystalle gebildet, so kann man mit kleinen Mengen solcher grosse Mengen Glycerin bei 0° zum Krystallisiren bringen.

Das Glycerin bildet eine klare, farblose und geruchlose, süsse, neutrale, sirupartige Flüssigkeit, welche in jedem Verhältniss in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist, nicht aber in Aether, Chloroform und fetten Oelen löslich ist. Das Deutsche Arzneibuch verlangt von dem Glycerin das spec. Gew. 1,225 bis 1,235, was einem Gehalte von gegen 90 Theilen reinen Glycerins in 100 Theilen entspricht.

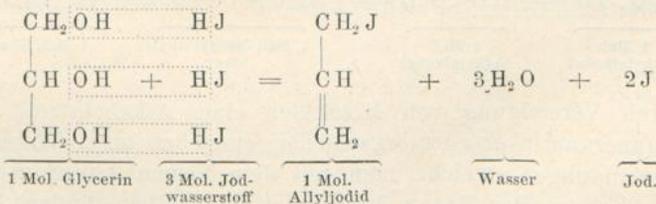
b) Ungesättigte Alkohole.

Die ungesättigten Alkohole leiten sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, den Olefinen, ab. Unter den dieser Reihe angehörenden ungesättigten Alkoholen soll nur der

Allylalkohol betrachtet werden, der ein Abkömmling des Propylens, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$, ist, in welchem ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist. Die Konstitution des Allylalkohols lässt sich daher durch das Bild wiedergeben:



Man gelangt vom Glycerin zum Allylalkohol, indem man auf ein Gemisch von 4,5 Th. Glycerin und 3 Th. Jod 1,5 bis 2 Th. gelben Phosphors (Jodwasserstoff in statu nascendi) in einer tubulirten, gekühlten Retorte einwirken lässt. Man wäscht das Einwirkungsprodukt mit verdünnter Natronlauge, entwässert mit Chlorcalcium, destillirt das entstandene Allyljodid ab und befreit es durch nochmalige Destillation von mitentstandenen Nebenkörpern.



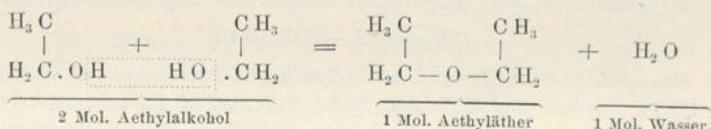
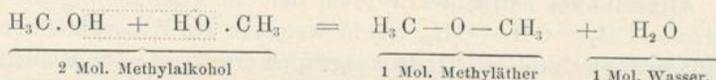
Das Allyljodid ist eine farblose, bei 101° siedende Flüssigkeit, welche zur Darstellung des künstlichen Senföls (s. dort) Verwendung findet. Behandelt man Allyljodid mit oxalsaurem Silber, so entsteht Oxalsäure-Allyläther, welcher

durch Kaliumhydroxyd zersetzt wird, indem neben Kaliumoxalat Allylalkohol entsteht. Auch beim Erhitzen von 4 Th. Glycerin und 1 Th. krystallisirter Oxalsäure bildet sich unter Kohlensäureentwicklung Allylalkohol. Bei der Oxydation des Allylalkohols entsteht Allylaldehyd oder Acrolein, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ derselbe Körper, welcher auch bei der trockenen Destillation von Glycerin oder Fetten erhalten wird und den hierbei auftretenden stechenden, die Nase und die Augen reizenden Geruch bedingt.

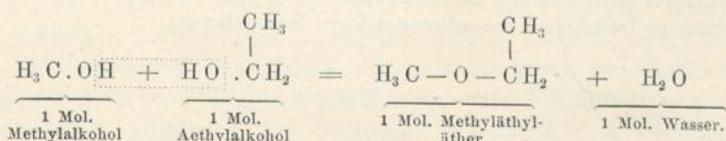
III. Aether.

Unter der Bezeichnung „Aether“ fasst man eine Anzahl meist leicht entzündlicher, flüchtiger Verbindungen zusammen, welche in der Weise entstehen, dass Moleküle von Alkoholen unter Wasseraustritt sich vereinigen. Findet eine solche Vereinigung zwischen Molekülen eines und desselben Alkohols statt, so nennt man das Erzeugniss einfachen Aether, sind aber die zusammentretenden Alkohole verschieden, so erhält man einen gemischten Aether:

Einfache Aether sind der Methyl- und Aethyläther:



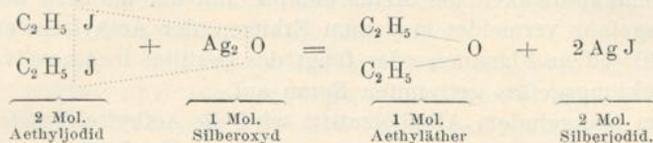
Ein gemischter Aether ist der Methyl-Aethyläther:



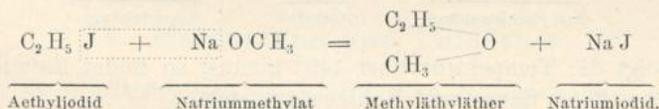
Durch Vereinigung von Molekülen eines Alkohols und einer Säure (anorganischer oder organischer) entstehen unter Wasseraustritt Verbindungen, welche man mit dem Namen zusammengesetzte Aether oder Ester bezeichnet. Dieselben finden später nach Betrachtung der organischen Säuren eine Berücksichtigung.

Die einfachen und gemischten Aether bilden sich durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (z. B. Schwefelsäure, Zink-

chlorid u. s. w.) auf die Alkohole oder durch Einwirkung von Silberoxyd auf Jodalkyle (Jodverbindungen der Alkoholradikale):

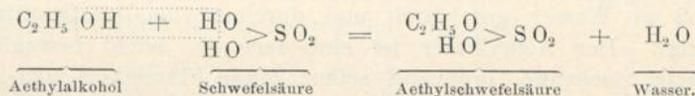


Auch bei der Behandlung von Jodalkylen mit den Metallverbindungen der Alkohole (den Alkoholaten) entstehen Aether:

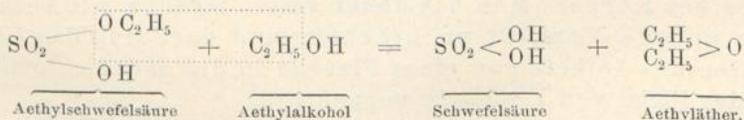


Aethyläther, Aether, Schwefeläther, Aether sulfuricus, $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{O}$, wird durch Destillation von Aethylalkohol mit conc. Schwefelsäure gewonnen und trug früher, auch theilweise jetzt noch, den Namen Schwefeläther, weil man irrthümlicherweise Schwefel als Bestandtheil des Aethers vermuthete.

Zur Darstellung des Aethyläthers mischt man 9 Th. concentrirter Schwefelsäure und 5 Th. Aethylalkohol (von 96 Proc.), wobei unter Wasseraustritt zunächst Aethylschwefelsäure gebildet wird:



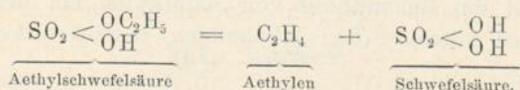
Erhitzt man zum Sieden (bei 140 bis 145°) und lässt mittelst eines Rohres zu der siedenden Flüssigkeit Aethylalkohol hinzufließen, ohne dass hierdurch das Sieden unterbrochen wird, so wirkt der Aethylalkohol derartig auf die Aethylschwefelsäure ein, dass Schwefelsäure zurückgebildet wird, während Aethyläther entsteht:



Man nimmt die Darstellung in gläsernen Destillirkolben (bei der Darstellung im Grossen in Blei- oder Kupferretorten) vor. In den Destillirkolben taucht ein Thermometer sowie die mit Hahnschluss versehene Zuleitungsröhre für Aethylalkohol ein. Die Aetherdämpfe

werden neben entweichendem Wasserdampf und kleinen Mengen Aethylalkohol in einem Liebig'schen Kühler verdichtet. Wegen der Leichtentzündlichkeit der Aetherdämpfe und der dadurch bedingten Feuersgefahr vermeidet man zum Erhitzen der Aethylschwefelsäure auf 140° offene Flammen oder fängt das Destillat in einem von dem Entwicklungsgefäß getrennten Raum auf.

Bei mangelndem Alkoholzutritt wird die Aethylschwefelsäure in Aethylen und Schwefelsäure zerlegt (s. Aethylen S. 278):



Steigt die Temperatur über 145° hinaus, so findet Entwicklung von schwefeliger Säure und Kohlensäure statt.

Da durch Einwirkung des Aethylalkohols auf die Aethylschwefelsäure Schwefelsäure stetig zurückgebildet wird, so kann letztere mit neuen Mengen Aethylalkohol Aethylschwefelsäure bilden. Diese Fähigkeit hört jedoch mit dem Grade, als die Schwefelsäure wasserhaltiger wird, auf, und man muss sodann neue concentrirte Säure verwenden. In der Regel vermag 1 Th. Schwefelsäure 10 Th. Alkohol in Aether überzuführen.

Das wasser- und alkoholhaltige Destillat, welchem ausserdem noch Vinylalkohol, schweflige Säure und andere Körper als Verunreinigung beigemischt sein können, wird mit Kalkmilch, darauffolgend mit Wasser geschüttelt und durch nochmalige Destillation gereinigt. Der Aethyläther ist eine farblose, leicht bewegliche, eigenartig riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,720 bei 15°. Der Siedepunkt liegt bei 34,9°. Der Aether ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender Flamme. Er verdampft unter starker Wärmeentziehung; lässt man einige Tropfen Aether auf der Handfläche verdunsten, so macht sich ein augenblickliches Kältegefühl bemerkbar. Die Aetherdämpfe bilden mit atmosphärischer Luft gemengt einen sehr explosiven Körper. Man hat daher beim Umgehen mit Aether die grösste Vorsicht zu beachten und darf z. B. das Umfüllen des Aethers von einer Flasche in die andere niemals in der Nähe von Flammen vornehmen!

Der Aethyläther lässt sich mit Alkohol in jedem Verhältniss mischen; von Wasser hingegen sind 10 Th. zur Lösung von 1 Th. Aether erforderlich. Andererseits nehmen 36 Th. Aether 1 Th. Wasser auf. Schüttelt man daher gleiche Raumtheile Wasser und Aether, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten: die untere ist mit Aether

gesättigtes Wasser, die obere wasserhaltiger Aether. Der Aether ist ein gutes Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Oele, Fette, Harze, Alkaloide und findet deshalb eine weitgehende Anwendung in der Industrie und im chemischen Laboratorium.

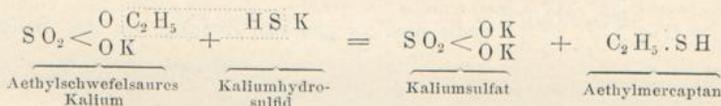
Ein Gemisch von 1 Th. Aether und 3 Th. Weingeist wird unter der Bezeichnung Spiritus aethereus, Aetherweingeist, Hoffmannstropfen medicinisch benutzt. Auch zur Herstellung einiger Tinkturen kommt der Aethyläther entweder für sich oder mit Alkohol gemischt in Anwendung.

IV. Mercaptane und Thioäther.

Die Mercaptane und Thioäther sind schwefelhaltige Verbindungen, welche zu den Alkoholen und Aethern in Beziehung stehen, d. h. an Stelle des Sauerstoffatoms im Molekül derselben Schwefel enthalten.

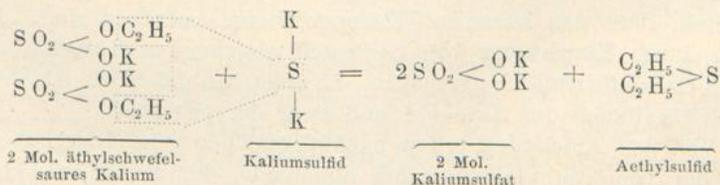
Die Mercaptane werden als Alkylsulphydrate, z. B. $C_2H_5 \cdot SH$, Aethylsulphydrat (Aethylmercaptan), die Thioäther auch als Alkylsulfide, z. B. $\begin{matrix} C_2H_5 \\ > S \\ C_2H_5 \end{matrix}$, Aethylsulfid, bezeichnet. Der Name „Mercaptan“ leitet sich von der Eigenschaft dieser Körper ab, sich mit Quecksilberoxyd leicht zu Verbindungen zu vereinigen (Mercurio aptum).

Die Mercaptane werden durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze (s. Ester) mit Kaliumhydro-sulfid dargestellt:



und bilden durchdringend und ekelhaft riechende, farblose Flüssigkeiten.

Auch die Thioäther, die bei der Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfid entstehen:

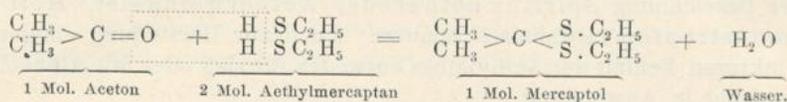


sind sehr unangenehm riechende Flüssigkeiten.

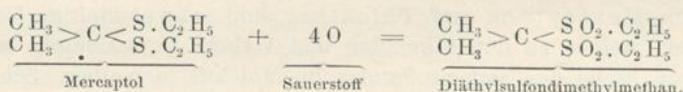
Von dem Aethylmercaptan leitet sich ein als Schlafmittel verwendeter Körper ab, das

Sulfonal oder Diäthylsulfondimethylmethan.

Bringt man Aethylmercaptan und Aceton (s. später) zusammen, so entsteht unter Wasserabspaltung Mercaptol:



Bei der Oxydation des Mercaptols mit Kaliumpermanganat wird der Schwefel in einen höher werthigen Zustand übergeführt und Diäthylsulfondimethylmethan gebildet:



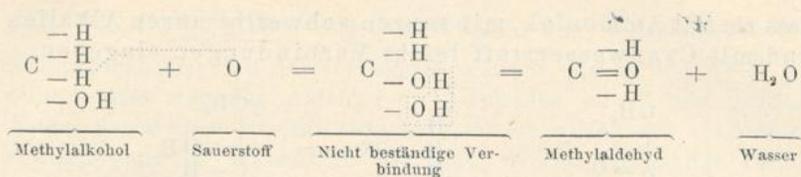
Das Sulfonal stellt farb-, geruch-, geschmacklose, prismatische Krystalle dar, welche in der Wärme vollkommen flüchtig sind und mit 500 Th. kalten, 15 Th. siedenden Wassers, mit 65 Th. kalten und 2 Th. siedenden Weingeistes, sowie mit 135 Th. Aether neutrale Lösungen geben. Der Schmelzpunkt liegt bei 125—126°. Beim Erhitzen mit einem Stückchen Holzkohle erfährt das Sulfonal eine Reduktion, und der Mercaptangeruch tritt auf.

Unter dem Namen Trional wird auch das Diäthylsulfonäthylmethylmethan $\text{C}_2 \text{H}_5 > \text{C} < \begin{array}{c} \text{S O}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{S O}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$, als Tetronal das Diäthylsulfondiäthylmethan $\text{C}_2 \text{H}_5 > \text{C} < \begin{array}{c} \text{S O}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{S O}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ medicinisch zu gleichem Zwecke, wie das Sulfonal, benutzt.

V. Aldehyde.

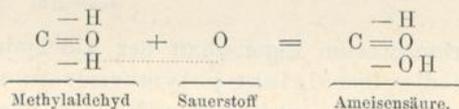
Der Name „Aldehyd“ ist entstanden durch Zusammenziehung der Worte Alcohol dehydrogenatus und besagt, dass die dieser Klasse angehörenden Körper von den Alkoholen sich in der Weise ableiten, dass den letzteren Wasserstoffatome entzogen sind. Das kann durch Einwirkung von Sauerstoff abgebenden Körpern, also durch Oxydationsmittel, geschehen. Es entstehen daher die Aldehyde durch Oxydation der Alkohole, und zwar der primären.

Von den Aldehyden sollen nachfolgend der vom Methylalkohol und der vom Aethylalkohol sich ableitende, der Methylaldehyd und der Aethylaldehyd, betrachtet werden:

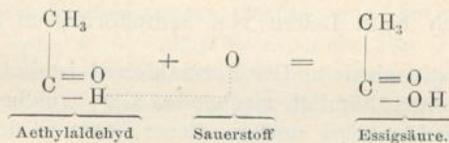


Als Oxydationsmittel für die Darstellung der Aldehyde aus Alkoholen kommen Kaliumpermanganat oder Mangansuperoxyd und Schwefelsäure oder endlich und besonders Kaliumdichromat und Schwefelsäure (Chromsäure) in Anwendung.

Die Aldehyde sind einer weiteren Oxydation fähig und gehen dabei in Säuren über. So entsteht aus dem Methylaldehyd die Ameisensäure:



Aus dem Aethylaldehyd wird Essigsäure gebildet:

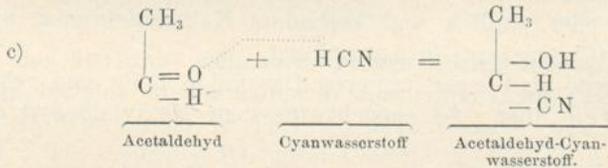
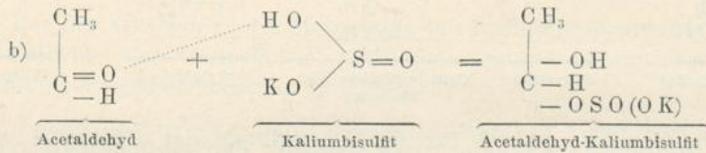
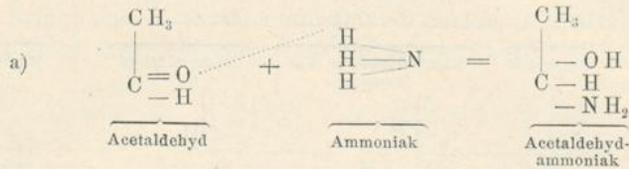


Man pflegt die Aldehyde daher auch meist nach den aus ihnen entstehenden Säuren zu benennen. Methylaldehyd wird daher als Formaldehyd (Acidum formicium = Ameisensäure), Aethylaldehyd als Acetaldehyd (Acidum aceticum = Essigsäure) bezeichnet.

Ihrer leichten Oxydirbarkeit halber wirken die Aldehyde einer grossen Anzahl von Verbindungen gegenüber als kräftige Reduktionsmittel: Aus ammoniakalischer Silberlösung scheiden die Aldehyde metallisches Silber in Form eines glänzenden Spiegels (Silberspiegel) ab.

Die Aldehyde sind ferner dadurch gekennzeichnet,

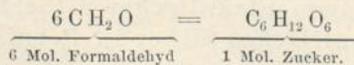
dass sie mit Ammoniak, mit sauren schwefligsauren Alkalien und mit Cyanwasserstoff leicht Verbindungen eingehen:



Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Aldehyde besteht noch darin, dass sie sich leicht polymerisiren, und zwar wird hierbei die Molekulargrösse meist verdreifacht (s. Paraldehyd).

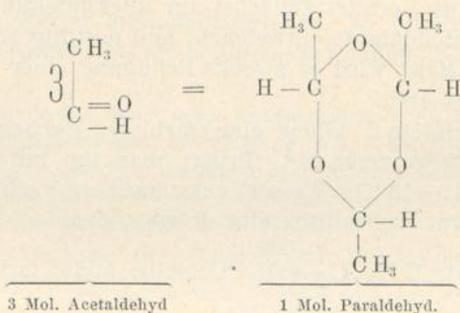
Formaldehyd, Methylaldehyd, Ameisensäurealdehyd,
 $\begin{array}{c} -\text{H} \\ \text{C}=\text{O} \\ -\text{H} \end{array}$, bildet sich beim Leiten von dampfförmigem Methylalkohol

über glühende Platinspiralen. Der Formaldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein eigenthümlich riechendes Gas, welches von Wasser bis zu 50 Proc. gelöst wird und in dieser Form in den Handel gelangt. Der Formaldehyd polymerisirt sich leicht zu Paraformaldehyd $(\text{CH}_2\text{O})_3$. Es besteht eine Hypothese, der zufolge in dem Formaldehyd ein durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen gebildeter erster Umwandlungsstoff vorliegt, aus welchem durch Polymerisation Stärke und Zucker entstehen. Thatsächlich ist es gelungen, beim mehrtägigen Stehenlassen einer mit Calciumhydroxyd gesättigten 5 procentigen wässrigen Formaldehydlösung eine Zuckerart, die Formose, zu erhalten:



Acetaldehyd, Aethylaldehyd, Essigsäurealdehyd, Alde-

hyd, $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{=} \\ \text{O} \end{array}$, wird durch Destillation von Aethylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten und in der Weise gereinigt, dass man den Aldehyd an Ammoniak bindet und das mit Aether gewaschene krystallisirte Aldehyd-Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade destillirt. Durch nochmalige Destillation über Calciumchlorid erhält man den Acetaldehyd als eine farblose, leicht bewegliche, erstickend riechende, bei 21° siedende Flüssigkeit. Lässt man dieselbe bei mittlerer Temperatur mit kleinen Mengen Schwefelsäure oder Salzsäure oder Zinkchlorid stehen, so polymerisirt sich der Acetaldehyd, indem 3 Moleküle desselben zu einer Verbindung von anderen physikalischen Eigenschaften, dem Paraldehyd, zusammentreten:



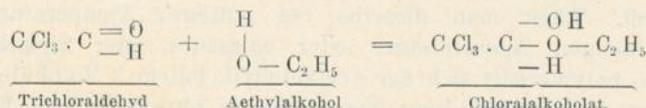
Der **Paraldehyd** bildet eine klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruch und brennend kühlendem Geschmack. Spec. Gew. 0,998, Siedepunkt $123-125^\circ$. Bei starker Abkühlung erstarrt der Paraldehyd zu einer krystallinischen, bei $+10,5^\circ$ schmelzenden Masse. Er löst sich in 8,5 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen trübt. Mit Weingeist und Aether mischt er sich in jedem Verhältniss. — Der Paraldehyd muss vor Licht geschützt aufbewahrt werden; er findet als Schlafmittel medicinische Verwendung.

Ein wichtiger Abkömmling des Acetaldehyds ist der Trichloraldehyd oder das Chloral, ein Acetaldehyd, dessen drei Methylenwasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind.

Trichloraldehyd, Chloral, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{H} \end{array}$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol. Man leitet zu dem Zwecke trockenes Chlorgas in Alkohol von 96 Proc. so lange ein, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört und das Chlor als solches durch die Reaktionsflüssigkeit hindurchgeht. Beim Beginn der Einwirkung

kühlt man, gegen Ende derselben erwärmt man auf 60—70°. Das Chlor bildet mit dem Alkohol aber noch Nebenkörper, unter welchen das Aethylchlorid, das Aethylen- und Aethylidenchlorid, Trichloräthan, Trichloressigsäure, Chlorkohlenoxyd genannt sein mögen.

Der Trichloraldehyd selbst findet sich an Alkohol gebunden als krystallinische Masse in dem Einwirkungsprodukt:

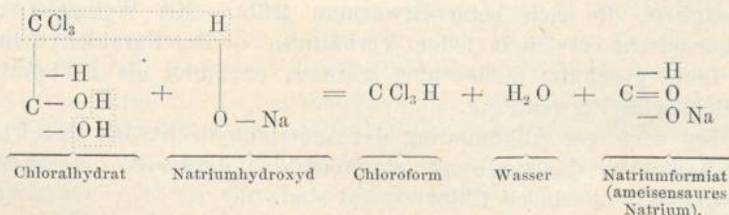


Man versetzt die Krystalle mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure, erhitzt zunächst am Rückflusskühler, so lange noch Chlorwasserstoffdämpfe entweichen, und destillirt sodann bei 94° das Chloral ab. Meist wird es zwecks Reinigung einer nochmaligen Destillation unterworfen.

Der Trichloraldehyd bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 94°. Bringt man ihn mit Wasser (auf 100 Th. Chloral 12—13 Th. Wasser) zusammen, so verbindet er sich damit zu einem gut krystallisirenden Körper, dem

Chloralhydrat, $\text{C Cl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{— O H} \\ \text{— O H} \\ \text{— H} \end{array}$. Dasselbe bildet farblose, bei 58°

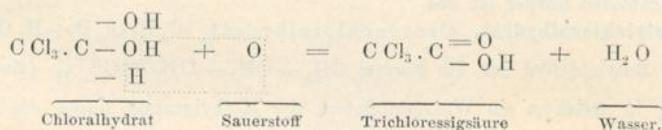
schmelzende, rhomboëderähnliche Krystalle von stechendem Geruch und schwach bitterem, ätzendem Geschmack. Sie lösen sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, weniger in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff. Beim Erwärmen mit Natronlauge geben sie eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung:



Die Zersetzbarkeit des Chloralhydrats durch Alkalien in Chloroform war die Veranlassung, dass das Chloralhydrat im Jahre 1869 von O. Liebreich als Schlafmittel in den Arzneischatz eingeführt wurde. Man nahm an, dass das alkalisch reagirende Blut eine Spaltung in dem erwähnten Sinne veranlasse. Diese Annahme hat

sich zwar als nicht zutreffend erwiesen, das Chloralhydrat ist aber ein geschätztes Arzneimittel geblieben.

Schon bei mittlerer Temperatur verflüchtigt sich das Chloralhydrat in geringer Menge; erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt hinaus, so zerfällt es in Chloral und Wasser. Durch Oxydationsmittel wird Chloralhydrat (ebenso wie Chloral) in Trichloressigsäure übergeführt:

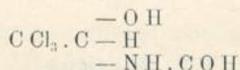


Wird Chloralhydrat mit einem gleichen Gewichtstheil Kampfer bei gelinder Wärme zusammengerieben, so erhält man eine klare, ölartige Flüssigkeit, das medicinisch verwendete Chloral-Kampferliniment.

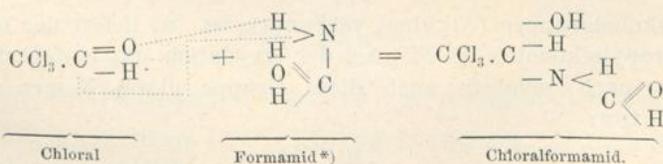
Das Chloralhydrat findet neben seinem Gebrauch als Schlafmittel auch Anwendung in der Mikroskopie: Eine Lösung von 5 Th. Chloralhydrat in 2 Th. Wasser dient zum Aufhellen der durch den Pflanzenkörper gemachten Schnitte, indem die meisten Inhaltsstoffe der Zellen gelöst werden oder stark verquellen, während die Zellmembranen sich kaum verändern.

Eine Verbindung des Chlorals mit Formamid oder Ameisensäureamid liefert das gleichfalls als Schlafmittel benutzte

Chloralformamid, Chloralum formamidatum,



Zur Darstellung desselben werden 146,5 Th. Chloral und 45 Th. Formamid mit einander gemischt, wobei unter Erwärmung eine Vereinigung zu Chloralformamid stattfindet:



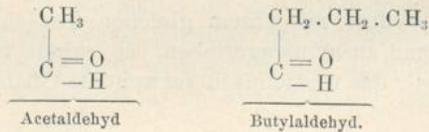
*) Zu betrachten als Ameisensäure $\begin{array}{c} -\text{H} \\ \text{C}=\text{O} \\ -\text{OH} \end{array}$, deren Hydroxylgruppe durch

Amid ersetzt ist: $\begin{array}{c} -\text{H} \\ \text{C}=\text{O} \\ -\text{NH}_2 \end{array}$.

Das Chloralformamid lässt sich in Form farbloser, glänzender, geruchloser Krystalle von schwach bitterem Geschmack erhalten, die bei 114 bis 115° schmelzen, sich langsam in etwa 20 Th. kalten Wassers, sowie in 1,5 Th. Weingeist lösen. Beim Erwärmen mit Natronlauge geben die Krystalle eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung.

Ein den Abkömmlingen der Aldehyde angehörender, ebenfalls als Schlafmittel benutzter Körper ist das

Butylechloralhydrat, Crotonchloralhydrat, $C_4H_5Cl_3O + H_2O$. Der normale Butylaldehyd hat die Formel $CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \begin{array}{l} \text{=} O \\ \text{---} H \end{array}$ (ein Acetaldehyd, in welchem ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch die Aethylgruppe ersetzt ist):



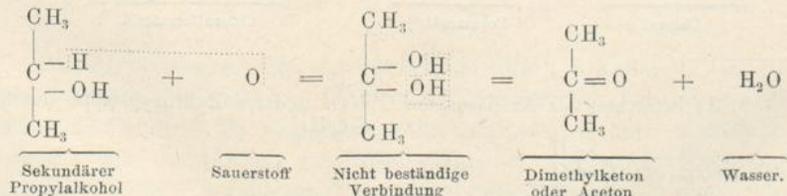
Der Trichlorbutylaldehyd ist das Butylechloral, welches mit Wasser Butylchloralhydrat $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$

bildet. Man erhält das Butylechloral durch Leiten

eines langsamen Stromes trockenen Chlorgases in Paraldehyd, so lange letzterer noch davon aufnimmt. Durch fraktionirte Destillation wird das Butylechloral (Siedepunkt 163—165°) von mitentstandenen Nebenkörpern getrennt.

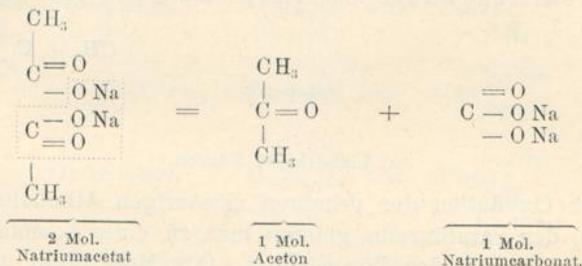
VI. Ketone.

Während durch Oxydation der primären Alkohole Aldehyde gebildet werden, entstehen durch Oxydation der sekundären Alkohole Ketone, Körper, in welchen die Ketongruppe $C=O$ mit zwei Alkoholgruppen (Alkylen) verbunden ist. So liefert der sekundäre Propylalkohol (s. S. 285) bei der Oxydation das einfachste der Ketone, nach welchem auch diese Gruppe ihren Namen trägt, das Aceton:



Andererseits werden Ketone durch Einwirkung von Reduktionsmitteln (nascirendem Wasserstoff) in sekundäre Alkohole zurückverwandelt.

Die Ketone lassen sich ferner in der Weise gewinnen, dass man Salze der Fettsäuren der trockenen Destillation unterwirft. So entsteht bei der trockenen Destillation des Natriumacetats Aceton:



Das Aceton, welches sich auch bei der trockenen Destillation des Holzes bildet, ist eine farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich riechende, brennbare Flüssigkeit vom Siedepunkt 56—58°. Es findet zur Darstellung des Sulfonals (S. 298) Anwendung.

Das Aceton ist ein einfaches Keton, da seine beiden Alkoholgruppen die gleichen sind. Enthält ein Keton verschiedene Alkoholgruppen, so spricht man von einem gemischten Keton. Ein solches ist z. B. das in dem ätherischen Oel der Gartenraute (*Ruta graveolens*) vorkommende Methylonylketon, $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_9\text{H}_{19}$.

Die Ketone gehen grösstentheils, ebenso wie die Aldehyde, mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen ein. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Ketone nicht reducirt, und Oxydationsmittel wirken nur schwer auf dieselben ein.

VII. Säuren.

Wie bereits mehrfach erwähnt, sind die organischen Säuren durch die Carboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} =\text{O} \\ -\text{O H} \end{array}$ gekennzeichnet. Je nach der Anzahl der in einem Molekül vorhandenen Carboxylgruppen bemisst man die Basicität der Säuren:

Eine einbasische Säure ist z. B. die Ameisensäure $\text{C} \begin{array}{l} -\text{H} \\ =\text{O} \\ -\text{O H} \end{array}$,

eine zweibasische Säure die Bernsteinsäure $\begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \\ \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \end{array}$,

eine dreibasische Säure die Citronensäure $\begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \\ \text{C(OH) - C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \\ \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \end{array}$

u. s. w.

a) Einbasische Säuren.

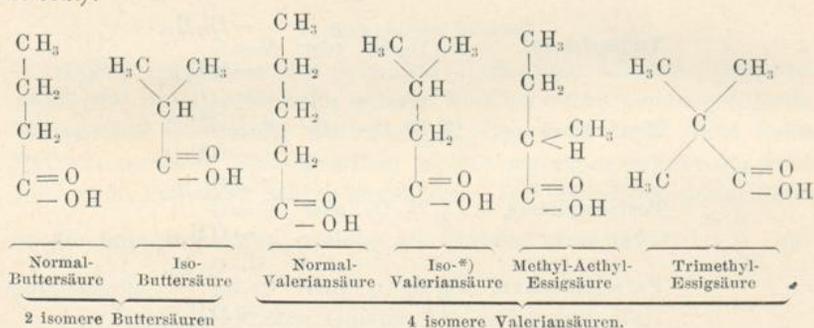
Durch Oxydation der primären einsäurigen Alkohole (bez. der Aldehyde) der Paraffinreihe gelangt man zu einer homologen Reihe einbasischer Säuren der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Man nennt diese Reihe Fettsäurereihe, weil derselben die der wichtigen Gruppe der Fette zu Grunde liegenden Säuren angehören. Das erste Glied dieser Reihe ist die Ameisensäure, welche als Carboxylwasserstoff $\begin{array}{l} \text{---} \text{H} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \end{array}$ aufzufassen ist.

Die bisher bekannten Glieder der Reihe sind die:

Ameisensäure,	$\text{C H}_2 \text{O}_2$	oder	$\begin{array}{l} \text{---} \text{H} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \end{array}$
Essigsäure,	$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$	oder	$\begin{array}{l} \text{---} \text{C H}_3 \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \end{array}$
Propionsäure,	$\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_2$	oder	$\begin{array}{l} \text{---} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \end{array}$
Buttersäuren,	$\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$	oder	$\begin{array}{l} \text{---} \text{C}_3 \text{H}_7 \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \end{array}$
Valeriansäuren,	$\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2$	oder	$\begin{array}{l} \text{---} \text{C}_4 \text{H}_9 \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \end{array}$
Capronsäuren,	$\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_2$	oder	$\begin{array}{l} \text{---} \text{C}_5 \text{H}_{11} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \end{array}$
Oenanthylsäuren,	$\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}_2$	oder	$\begin{array}{l} \text{---} \text{C}_6 \text{H}_{13} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \end{array}$
Caprylsäuren,	$\text{C}_8 \text{H}_{16} \text{O}_2$	oder	$\begin{array}{l} \text{---} \text{C}_7 \text{H}_{15} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O H} \end{array} \end{array}$

Pelargonsäure,	$C_9 H_{18} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_9 H_{17} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Caprinsäure,	$C_{10} H_{20} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{10} H_{19} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Undecylsäure,	$C_{11} H_{22} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{11} H_{21} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Laurinsäure,	$C_{12} H_{24} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{12} H_{23} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Tridecylsäure,	$C_{13} H_{26} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{13} H_{25} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Myristinsäure,	$C_{14} H_{28} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{14} H_{27} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Pentadecylsäure,	$C_{15} H_{30} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{15} H_{29} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Palmitinsäure,	$C_{16} H_{32} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{16} H_{31} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Margarinsäure,	$C_{17} H_{34} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{16} H_{33} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Stearinsäure,	$C_{18} H_{36} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{17} H_{35} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Arachinsäure,	$C_{20} H_{40} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{19} H_{39} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Behensäure,	$C_{22} H_{44} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{21} H_{43} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Hyänasäure,	$C_{25} H_{50} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{24} H_{49} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Cerotinsäure,	$C_{27} H_{54} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{26} H_{53} \\ C = O \\ - O H, \end{array}$
Melissinsäure,	$C_{30} H_{60} O_2$	oder	$\begin{array}{l} - C_{29} H_{59} \\ C = O \\ - O H. \end{array}$

Jedes nächstfolgende Glied dieser Reihe ist von dem vorhergehenden durch ein Mehr von CH_2 unterschieden und kann entstanden gedacht werden durch Ersatz eines Wasserstoffatoms des vorhergehenden Gliedes durch die Methylgruppe CH_3 . Findet dieser Ersatz in einem End-Kohlenwasserstoffrest statt, so entstehen die normalen Säuren, in anderem Falle werden isomere Säuren gebildet. Während von den drei ersten Gliedern nur je eine Säure möglich ist, giebt es von dem vierten Glied bereits zwei isomere Säuren, von dem fünften Glied vier isomere Säuren u. s. w. (Vergl. die isomeren Verbindungen in der Kohlenwasserstoffreihe S. 272.):

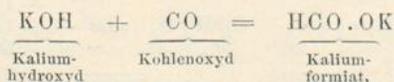


Ameisensäure, Acidum formicicum, Acidum formicarum,

$\begin{array}{c} -\text{H} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-OH} \end{array} \end{array}$, findet sich im freien Zustande in den Ameisen (besonders in *Formica rufa*), in den Brennstacheln mancher Insekten, in den Brennhaaren der Brennnessel (*Urtica urens* und *dioica*), in den Fichtennadeln, im Terpentin u. s. w. Sie bildet sich bei der Oxydation des Methylalkohols, entsteht bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Chloroform, Bromoform, Jodoform:

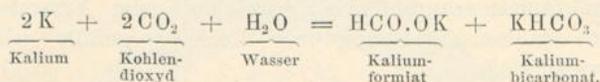


Auch bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Chloral, sowie beim Erhitzen des ersteren mit Kohlenoxyd auf 100° :



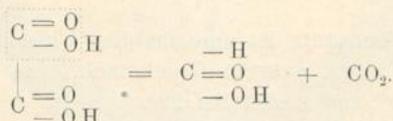
*) Die in der Baldrianwurzel vorkommende Baldriansäure ist Isovaleriansäure.

oder endlich bei der Einwirkung von metallischem Kalium auf Kohlen-säureanhydrid, welches sich in einer durch lauwarmes Wasser ab-gesperrenen Glocke befindet, wird Ameisensäure gebildet:

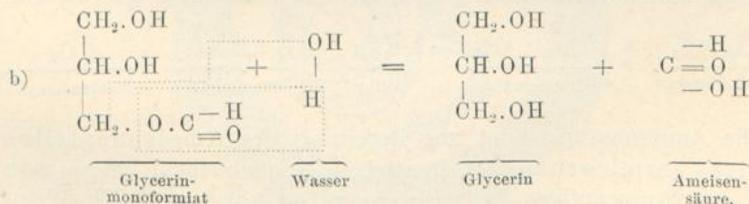
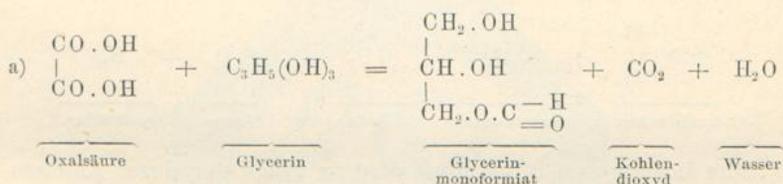


Wird nach Liebig 1 Th. Stärke der oxydirenden Einwirkung von Braunstein (4 Th.), conc. Schwefelsäure (4 Th.) und Wasser (4 Th.) unterworfen, so destillirt Ameisensäure.

Die Darstellung derselben geschieht jedoch meist aus Oxalsäure, die beim Erhitzen unter Kohlensäureabgabe in Ameisensäure übergeht:



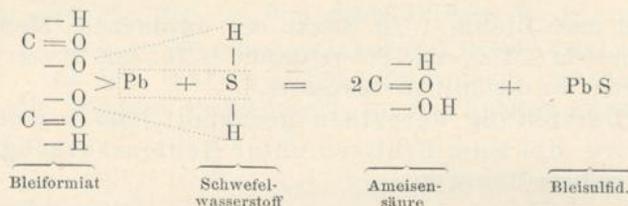
Zur Erzielung guter Ausbeuten nach diesem Verfahren erhitzt man zweckmässig ein Gemisch gleicher Theile krystallisirter Oxal-säure und Glycerin. Hierbei wird zunächst ein Glycerinäther der Ameisensäure (Glycerinformiat) gebildet, welcher durch die Ein-wirkung von Wasser in Glycerin und Ameisensäure zerlegt wird:



Man erhält durch Destillation nach diesem Verfahren eine bis gegen 50 Proc. Ameisensäure haltende wässerige Lösung, welche zur Herstellung der Ameisensäure des Deutschen Arzneibuches entsprechend mit Wasser verdünnt werden muss. Letztere soll das

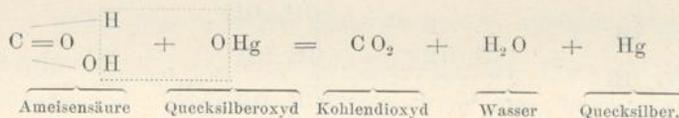
spec. Gew. 1,060 bis 1,063 besitzen, was einem Gehalt von 24 bis 25 Procent Ameisensäure entspricht.

Eine wasserfreie Ameisensäure erzielt man durch Zerlegung von Bleiformiat (ameisensaurem Blei), welches beim Versetzen einer wässrigen Ameisensäurelösung mit Bleiessig gefällt wird, mit Schwefelwasserstoff:

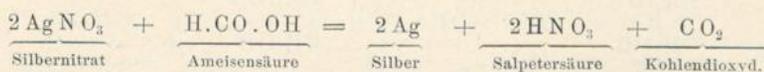


Die reine Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und stark saurem Geschmack. Sie besitzt das spec. Gew. 1,2353 bei 15° und siedet bei 99°.

Die Ameisensäure äussert zufolge der in ihrem Molekül enthaltenen Aldehydgruppe $\begin{array}{c} -\text{H} \\ \text{C}=\text{O} \\ -\text{H} \end{array}$, wie die Aldehyde, Reduktionserscheinungen. Schüttelt man fein vertheiltes Quecksilberoxyd mit wässriger Ameisensäure, so wird letztere zu Kohlensäure oxydirt und das Quecksilberoxyd zu metallischem, grauem Quecksilber reducirt:



Eine Lösung von Silbernitrat wird in Folge der durch Ameisensäure bewirkten Ausscheidung von metallischem Silber geschwärzt:



Die Ameisensäure dient zur Bereitung des Ameisenspiritus (Spiritus formicarum) des Deutschen Arzneibuches, indem man 2 Th. der 25procentigen Säure in einem Gemisch aus 35 Th. Weingeist (von 96 Proc.) und 13 Th. Wasser löst. Der Ameisenspiritus enthält daher gegen 1 Proc. reine Ameisensäure.

Essigsäure, Acidum aceticum, $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} =\text{O} \\ -\text{O} \text{H} \end{array}$, entsteht bei der Oxydation des Aethylalkohols. Bei der sog. Essigsäuregärung

und der trockenen Destillation des Holzes erhält man verdünnte Essigsäurelösungen, welche den Namen **Essig** führen und je nach

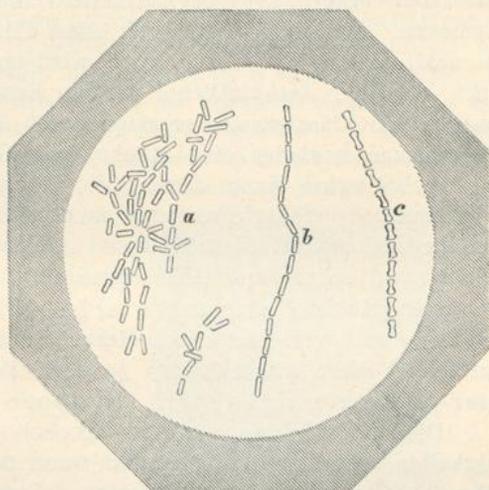


Fig. 62. Essigsäure-Bacillen.
500fache lineare Vergrößerung.

ihrer Herkunft mit besonderen Bezeichnungen (Weinessig, Bieressig, Holzessig u. s. w.) versehen werden. Da der Darstellung

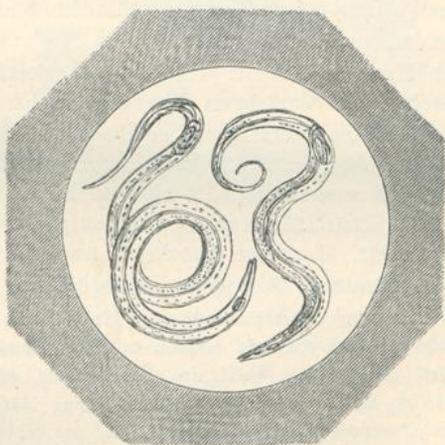


Fig. 63. Essigälchen.
50fache lineare Vergrößerung.

der reinen Essigsäure stets diejenige des Essigs vorangeht, so soll letztere zunächst betrachtet werden.

Das älteste Verfahren der Essigbereitung besteht darin, dass man verdünnte alkohol- oder zuckerhaltige Flüssigkeiten, wie Wein, Bier, Fruchtsäfte, Bierwürze u. s. w. bei Luftzutritt einer Temperatur von 20° — 35° aussetzt. Durch die Thätigkeit eines Pilzes, des Essigpilzes (*Bacillus acidi acetici*, *Mycoderma aceti*) wird eine Essigsäuregährung bewirkt, d. h. der Aethylalkohol wird in Essigsäure umgewandelt. Zuckerhaltige Flüssigkeiten erleiden durch die Thätigkeit pflanzlicher Organismen zunächst eine alkoholische Gährung, und der gebildete Alkohol wird dann durch die Essigpilze oxydirt. Letztere sind vermuthlich befähigt, Sauerstoff zu ozonisiren, wodurch letzterer seine Oxydationskraft dem Alkohol gegenüber äussern kann. Man erhält sauer schmeckende Flüssigkeiten, welche je nach Art der verwendeten alkohol- oder zuckerhaltigen Flüssigkeit von verschiedener Farbe und verschiedenem Geruch und Geschmack sind. Man bezeichnet diese Flüssigkeiten je nach ihrer Herkunft als Wein-, Bier-, Fruchtesig (Aepfel-, Himbeer-, Pflaumenssig u. s. w.). Die Essigbildung wird in alkohol- oder zuckerhaltigen Flüssigkeiten schneller hervorgerufen, wenn man denselben eine kleine Menge fertigen Essigs hinzusetzt. Letzterer enthält stets Essigpilze. In Fig. 62 sind solche Essigsäure-Bacillen in verschiedener Form bei 500facher linearer Vergrößerung abgebildet, während Fig. 63 die Abbildung der im Essig sich häufig findenden, den Nematoden angehörenden Essigälchen (*Leptodera oxyphila* oder *Anguilla aceti*), 0,2—0,5 cm lange, schlanke Fadenwürmer von grosser Beweglichkeit wiedergiebt.

Die grössten Mengen des in den Handel gelangenden Essigs werden aber nach dem Verfahren der sog. Schnellessigfabrikation gewonnen. Dieses Verfahren besteht darin, dass man reinen verdünnten Aethylalkohol, mit 20 Proc. fertigen Essigs versetzt (Essiggut), in besonders gebauten, 2 bis 3 m hohen und 1 bis 1,5 m weiten Fässern (den Gradirfässern oder Essigbildnern) (Fig. 64) der Oxydation aussetzt. Letztere geschieht auch hier in Folge der Ozonisirung des Luftsauerstoffs durch die Essigsäure-Bacillen.

Auf dem siebartig durchlöcherten Boden des Gradirfasses sind Buchenholzspähne, welche vorher ausgekocht und sodann mit Essig angefeuchtet wurden, locker aufgeschichtet. Im oberen Theil des Fasses ruht auf einem Falz die hölzerne Siebbütte *d*, deren siebartige Durchlöcherung durch herabhängende baumwollene Fäden geschlossen ist. Man giesst auf die Siebbütte ein Gemisch aus 1 Th. 60 procentigen Weingeistes, 5 Th. Wasser und 1,5 Th. Essig, welches an den Fäden auf die Spähne langsam herabtropft. An der seitlichen Wandung des Fasses befinden sich kleine Oeffnungen (*e*), in der Siebbütte weitere, offene Glasrohre, damit die atmosphärische Luft ungehinderten Zu- und Austritt hat. Das aus Glas gefertigte Heberrohr *g* steigt bis zur untersten Löcherreihe auf,

so dass der Theil des Fasses unter dem Siebboden i stets mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Hierdurch wird ein zu schnelles Abkühlen des Inhalts des Gradirfasses vermieden. Dem herabtropfenden Essiggut ist durch die Hobelspähne eine grosse Oberfläche geboten. Zufolge der Oxydationswirkung findet eine Temperaturerhöhung bis auf 40° statt, über welche hinaus aber eine Erwärmung nicht gehen darf, will man nicht Verluste an Weingeist und bereits gebildeter Essigsäure erleiden. Man mässigt die Wärme durch Aufgiessen kalten Essiggutes. Das aus dem Gradirfass Abfliessende giebt man in die Siebbütte eines zweiten Gradirfasses und bewirkt schliesslich noch in einem dritten Gradirfass die vollständige Ueberführung des Aethylalkohols in Essigsäure.

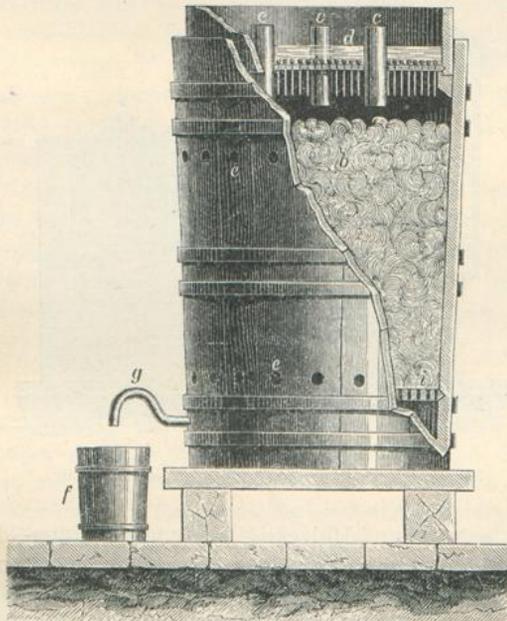


Fig. 64. Gradirfass oder Essigbildner.

Man kann, wenn jedem Aufgusse noch etwas Weingeist hinzugesetzt wird, den Essigsäuregehalt des Essigs auf 12—14 Proc. bringen. Meist enthält derselbe jedoch weniger. Das Deutsche Arzneibuch lässt einen Essig (Acetum) verwenden, welcher einen Mindestgehalt von 6 Proc. Essigsäure haben muss.

Bei der trockenen Destillation des Holzes wird neben gasförmigen und theerartigen Produkten eine wässrige Flüssigkeit erhalten, deren wichtigste Bestandtheile Essigsäure, Methylalkohol, Aceton, Furfurol und empyreumatische Stoffe verschiedener Art sind. Man nennt dieses Destillat Holzessig, Acetum pyrologig-

nosum. Das Rohdestillat stellt eine braune, nach Theer und zugleich nach Essigsäure riechende, sauer und bitterlich schmeckende Flüssigkeit dar, aus welcher beim Aufbewahren theerartige Körper sich abcheiden. Sie enthält gegen 6 Proc. Essigsäure. Durch nochmalige Destillation erhält man daraus den rektificirten Holzessig, *Acetum pyrolignosum rectificatum*, eine farblose oder gelbliche, klare Flüssigkeit von brenzlichem und saurem Geruch und Geschmack, welche nach dem Deutschen Arzneibuch mindestens 4,5 Proc. Essigsäure enthalten soll.

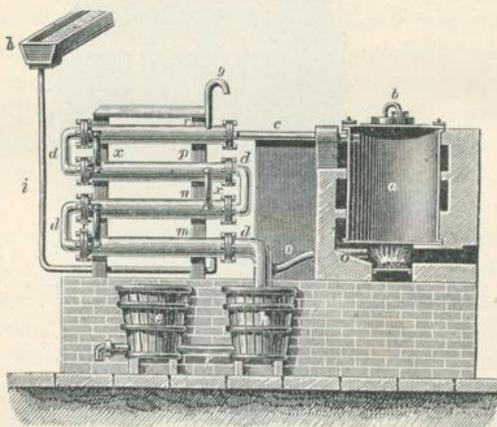


Fig. 65. Vorrichtung zur Destillation von Holzessig.

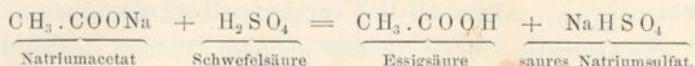
Zur Verarbeitung auf Holzessig kommen Fichten-, Birken- und Buchenholz in Anwendung. Die Destillation wird meist in stehenden Cylindern aus Gusseisen vorgenommen (Fig. 65).

Nach Abheben des Deckels *b* wird die Retorte *a* mit dem kleingespaltenen Holz (noch besser mit Sägespänen) besetzt. Durch ein Röhrensystem, welches durch Zufluss von Wasser gekühlt wird, werden die Destillationsprodukte verdichtet und sammeln sich in *h* und *e*, während die gasigen Produkte (Kohlenoxyd, Methan u. s. w.) durch *o* in den Feuerungsraum geleitet werden und als Heizstoffe dienen.

Der Holzessig wird neben der Gewinnung von Methylalkohol und Aceton und seiner immerhin beschränkten Anwendung als Arzneimittel vorzugsweise zur Gewinnung der Essigsäure benutzt.

Zu dem Zwecke neutralisirt man den Holzessig mit Calciumhydroxyd und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation, wobei Methylalkohol und Aceton in das Destillat übergehen. Den Destillationsrückstand löst man in Wasser, trennt die theerartige Pro-

dukte durch Filtration und versetzt die Lösung des Calciumacetats mit Natriumsulfat, wobei sich schwer lösliches Calciumsulfat abscheidet, während Natriumacetat in Lösung bleibt. Man dampft dieselbe zur Trockene ein, erhitzt längere Zeit auf 250°–260° und destillirt mit Schwefelsäure die Essigsäure ab:



Die reine Essigsäure, Acidum aceticum concentratum, Acidum aceticum glaciale, bildet unterhalb der Temperatur von 16° eine aus rhombischen Tafeln bestehende, eisartige Krystallmasse (daher die Bezeichnung Eisessig), welche gegen 17° zu einer farblosen, stechend sauer riechenden und schmeckenden Flüssigkeit vom Siedepunkt 118° schmilzt. Die reine Essigsäure mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

Das Acidum aceticum des Deutschen Arzneibuches soll das spec. Gew. 1,064 besitzen, welches einem Procentgehalt von 96 an reiner Essigsäure entspricht. Ausserdem ist ein Acidum aceticum dilutum (verdünnte Essigsäure) officinell, welches in 100 Theilen 30 Theile Essigsäure enthalten soll und das spec. Gew. 1,041 besitzt.

Salze der Essigsäure.

Kaliumacetat, essigsäures Kalium, Kalium aceticum, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOK}$, wird durch Sättigen von Essigsäure mit Kaliumcarbonat und Eindampfen auf dem Wasserbade zur Trockene als ein weisses, zerfliessliches Salz erhalten. Das Deutsche Arzneibuch schreibt, da der zerfliesslichen Eigenschaft halber trockenes Salz nur schlecht aufbewahrt werden kann, die Bereitung eines Liquor Kalii acetici vor: Zu 50 Th. verdünnter Essigsäure (= 30 Proc. Essigsäure) fügt man allmählich 24 Th. Kaliumbicarbonat, erhitzt zum Sieden, neutralisirt hierauf vollständig mit Kaliumbicarbonat und verdünnt die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser bis zu einem spec. Gew. 1,176 bis 1,180. Man erhält so eine klare, farblose Flüssigkeit, von welcher 3 Th. 1 Th. Kaliumacetat enthalten.

Natriumacetat, essigsäures Natrium, Natrium aceticum, $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$, wird durch Sättigen des rohen Holzessigs mit Natriumcarbonat, Abdampfen zur Trockene, Erhitzen bis 250°, Aufnehmen in Wasser und Abdampfen zur Krystallisation gewonnen. Es krystallisirt in monoklinen Prismen, welche in warmer, trockener Luft verwittern.

Ammoniumacetatlösung, Liquor Ammonii acetici. Durch Eindampfen einer durch Ammoniak gesättigten Essigsäurelösung lässt sich ein Ammoniumacetat der Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{COONH}_4$ nicht gewinnen, da beim Eindunsten unter Ammoniakverlust saure Salze verschiedener Zusammensetzung entstehen. Nach dem Deutschen Arzneibuch ist ein Liquor Ammonii acetici officinell, welcher durch Mischen von 5 Th. Salmiakgeist (spec. Gew. 0,960) und

6 Th. verdünnter Essigsäure (= 30 Proc. Essigsäure), Erhitzen bis zum Sieden, nach vollständigem Erkalten Neutralisiren mit Ammoniak und Verdünnung mit Wasser auf ein spec. Gew. von 1,032 bis 1,034 (= 15 Proc. Ammoniumacetat) bereitet wird.

Bleiacetat, essigsäures Blei, Bleizucker, Plumbum aceticum, $\text{CH}_3\text{COO} > \text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$. Zur Darstellung desselben löst man fein geschlämmtes Bleioxyd bei gelinder Wärme in verdünnter Essigsäure und dampft die Lösung zur Krystallisation ein.

Das Bleiacetat bildet farblose, durchscheinende, schwach verwitternde Krystalle oder weisse krystallinische Massen, welche nach Essigsäure riechen, sich in 2,3 Th. Wasser und in 29 Th. Weingeist lösen. Die wässrige Lösung besitzt einen süsslich zusammenziehenden Geschmack. Die verdünnte wässrige Lösung trübt sich in Folge der Einwirkung von Kohlensäure der Luft oder des Wassers, indem sich kohlen-saures Blei abscheidet. Die gleichzeitig frei werdende geringe Menge Essigsäure verhindert einen weiteren Eingriff der Kohlensäure. Auch beim Aufbewahren des krystallisirten Bleiacetats erleidet dasselbe durch die Kohlensäure der Luft eine oberflächliche Zersetzung und löst sich dann trübe in Wasser.

Basisches Bleiacetat, basisch essigsäures Blei, Plumbum subaceticum, ist eine Verbindung, welche in dem medicinisch verwendeten **Bleieisig**, **Liquor Plumbi subacetic**, Acetum Plumbi, enthalten ist. Das Bleiacetat vermag sich mit dem Bleioxyd zu verschiedenen basischen Salzen zu verbinden, indem man entweder die Lösung von Bleiacetat mit Bleioxyd erwärmt oder beide Körper durch Zusammenschmelzen vereinigt. Es sind Verbindungen bekannt, die als halbbasisch-, als einfach-, zweifach-, fünffachbasisch-essigsäures Blei anzusehen sind. Von diesen ist das halbbasisch-essigsäure Blei der Zusammensetzung $2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ in dem Bleieisig enthalten. Man pflegt dieses basische Salz auch als basisches Blei- $\frac{2}{3}$ -Acetat zu bezeichnen, d. h. es sind in dem Molekül 2 Bleiacetatgruppen und 3 Bleiatome enthalten.

Zur Bereitung des Bleieisigs verreibt man 1 Th. Bleiglätte (Bleioxyd) mit 3 Th. Bleiacetat und erhitzt unter Zusatz von 0,5 Th. Wasser in einem bedeckten Gefässe auf dem Wasserbade, bis eine gleichmässig weisse oder röthlich-weiße Mischung entstanden ist. Man fügt sodann noch $9\frac{1}{2}$ Th. Wasser allmählich hinzu, stellt, wenn die Masse ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst ist, die letztere in einem wohl verschlossenen Gefäss zum Absetzen bei Seite und filtrirt schliesslich.

Der Bleieisig bildet eine klare, farblose Flüssigkeit von süssem, zusammenziehendem Geschmack. Spec. Gew. 1,235 bis 1,240. Kohlen-

säurehaltiges Wasser ruft darin eine Fällung von basischem Bleicarbonat hervor. Bleiessig trübt sich daher beim Stehen an der Luft.

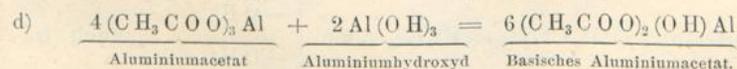
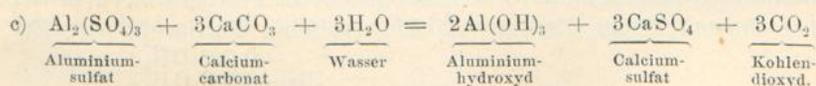
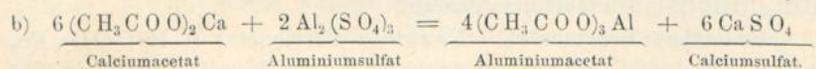
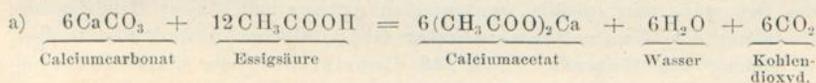
Der Bleiessig findet pharmaceutische Anwendung vorwiegend zur Bereitung von Bleiwasser (Aqua Plumbi, Aqua Goulardi) und von Bleisalbe (Unguentum Plumbi, Ung. Saturni).

Basisches Aluminiumacetat. Das neutrale Aluminiumacetat $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ ist nur in wässriger Lösung bekannt und wird durch Zusammenbringen von Aluminiumsulfatlösung mit einer äquivalenten Menge Baryumacetatlösung erhalten, wobei sich Baryumsulfat abscheidet. Das in dem als Antisepticum benutzten Liquor Aluminii aceticum (Aluminiumacetatlösung, essigsäure Thonerdelösung) enthaltene basische Salz entspricht der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})\text{Al}$ und lässt sich durch die Konstitutions-

formel $\text{Al} \begin{array}{l} -\text{OOC} \cdot \text{CH}_3^* \\ -\text{OH} \\ -\text{OOC} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ ausdrücken.

Zur Darstellung der Aluminiumacetatlösung lässt das Deutsche Arzneibuch 30 Th. Aluminiumsulfat in 80 Th. Wasser lösen, 36 Th. verdünnter Essigsäure zusetzen und in diese Flüssigkeit allmählich unter beständigem Umrühren 13 Th. Calciumcarbonat, mit 20 Th. Wasser angerieben, eintragen. Die Mischung bleibt 24 Stunden bei gewöhnlicher Wärme stehen und wird inzwischen wiederholt umgerührt. Nach dem Durchsiehen wird der Niederschlag (Calciumsulfat) ohne Auswaschen gepresst und die Flüssigkeit filtrirt.

Die Essigsäure führt einen Theil des Calciumcarbonats unter Entwicklung von Kohlensäure in Calciumacetat über; letzteres setzt sich mit Aluminiumsulfat in Calciumsulfat und Aluminiumacetat um, während ein anderer Theil des Aluminiumsulfats mit dem im Ueberschuss vorhandenen Calciumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung Aluminiumhydroxyd bildet. Dieses erzeugt mit dem Aluminiumacetat basisches Salz von obiger Zusammensetzung. Die chemischen Vorgänge lassen sich daher durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



*) Bei Annahme der Vierwerthigkeit des Aluminiums (s. Aluminium S. 170) muss die Formel verdoppelt werden $(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2\text{Al}_2$. Dieses Salz kann dann als basisches Aluminium- $\frac{2}{3}$ -Acetat bezeichnet werden.

Zufolge dieser Gleichungen sind

3 Moleküle Aluminiumsulfat	= 1999,8 Gew.-Th.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$	= 30
12 - Essigsäure	= 2400	- - CH_3COOH (30 proc.)	= 36
9 - Calciumcarbonat	= 900	- - CaCO_3	= 13

erforderlich, so dass die vom Arzneibuch angegebenen Mengen diesen Verhältnissen entsprechen.

Die Aluminiumacetatlösung bildet eine klare, farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,044 bis 1,046 und enthält 7,5 bis 8 Proc. basisches Salz. Beim Erhitzen im Wasserbade gerinnt sie nach Zusatz des fünfzigsten Theils Kaliumsulfat und wird nach dem Erkalten in kurzer Zeit wieder flüssig und klar. Diese Reaktion beruht darauf, dass in der Wärme zwischen basischem Aluminiumacetat und Kaliumsulfat eine Umsetzung in dem Sinne erfolgt, dass unter Bildung von Aluminiumsulfat und Kaliumacetat sich Aluminiumhydroxyd gelatinartig abscheidet. Beim Abkühlen vollzieht sich wieder eine Umsetzung in entgegengesetztem Sinne, und das Aluminiumhydroxyd wird vom Aluminiumacetat gelöst.

Erwärmt man die basische Aluminiumacetatlösung für sich auf gegen 40° , so scheidet sich unter Abspaltung von Essigsäure ein unlösliches basisches Salz ab.

Cupriacetat, essigsäures Kupfer, Cuprum aceticum, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, auch krystallisirter Grünspan genannt, wird durch Auflösen von gewöhnlichem Grünspan (basisch essigsäurem Kupfer) in verdünnter Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation erhalten. Er bildet dunkelblaugrüne, monokline Krystalle. Der Grünspan, Aerugo, Cuprum subaceticum, besteht aus basischem Cupriacetat verschiedener Zusammensetzung und wird in der Weise bereitet, dass man auf Kupferbleche verdünnte Essigsäurelösungen unter Luftzutritt einwirken lässt und die auf den Blechen sich erzeugende Grünspannschicht des öfteren abstreicht. Je nach der grösseren oder geringeren Basicität des Grünspans unterscheidet man zwischen grüner und blauer Handelsware.

Unter dem Namen Schweinfurter Grün, Giftgrün wird eine Doppelverbindung von Cupriacetat und Cupriarsenit der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ verstanden.

Basisches Ferriacetat. Neutrales Ferriacetat $(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Fe}_2$ bildet sich beim Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in der berechneten Menge Essigsäure. Ein basisches Ferriacetat der Zu-

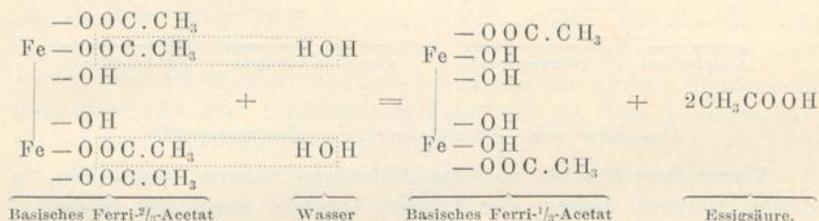
sammensetzung $(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2\text{Fe}_2$ oder

$$\begin{array}{l} \text{Fe} - \text{OOC} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{Fe} - \text{OOC} \cdot \text{CH}_3 \\ - \text{OH} \\ - \text{OH} \\ \text{Fe} - \text{OOC} \cdot \text{CH}_3 \\ - \text{OOC} \cdot \text{CH}_3 \end{array}, \text{ auch ba-}$$

sisches Ferri- $\frac{2}{3}$ -Acetat genannt, ist in dem Liquor Ferri acetici des Deutschen Arzneibuches enthalten.

Zur Bereitung desselben werden 5 Th. Ferrichloridlösung (spec. Gew. 1,280—1,282) mit 25 Th. Wasser verdünnt und alsdann unter Umrühren einer Mischung von 5 Th. Salmiakgeist (spec. Gew. 0,960) und 100 Th. Wasser hinzugefügt mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, dann möglichst stark ausgepresst und in einer Flasche mit 4 Th. verdünnter Essigsäure an einem kühlen Orte unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis er sich fast vollkommen gelöst hat. Hierauf setzt man der filtrirten Lösung so viel Wasser zu, dass ihr spec. Gew. 1,087 bis 1,091 beträgt.

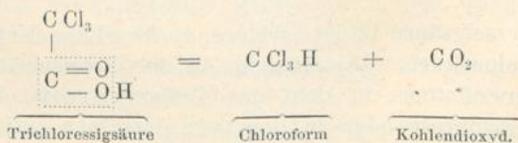
Die basische Eisenacetatlösung ist eine Flüssigkeit von rothbrauner Farbe. Spec. Gew. 1,087 bis 1,091. Sie scheidet in der Siedhitze unter Essigsäureabspaltung einen rothbraunen Niederschlag ab, welcher aus basischem Ferri- $\frac{1}{3}$ -Acetat besteht:



Halogenabkömmlinge der Essigsäure.

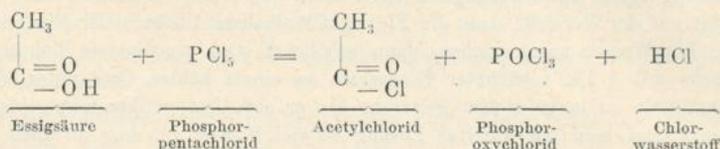
Bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure, werden nach und nach die drei Methylwasserstoffatome derselben durch Chlor ersetzt, und man erhält Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure. Von diesen findet die

Trichloressigsäure, Acidum trichloraceticum, $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$, medicinische Verwendung. Sie bildet farblose, leicht zerfliessliche, rhomboëdrische Krystalle von schwach stechendem Geruch, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, bei etwa 55° schmelzend und bei etwa 195° siedend. Die Krystalle entwickeln, mit überschüssigem Natriumcarbonat erwärmt, Chloroform. Die Trichloressigsäure zerfällt hierbei in Chloroform und Kohlensäure:

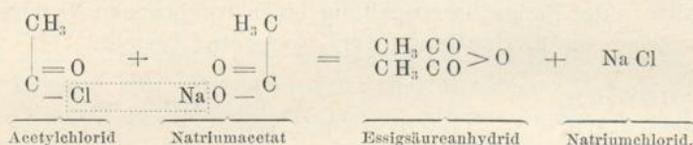


Lässt man auf Essigsäure Phosphorpentachlorid einwirken, so

wird das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor ersetzt, und man gelangt zum Acetylchlorid*):



Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumacetat entsteht Essigsäureanhydrid:



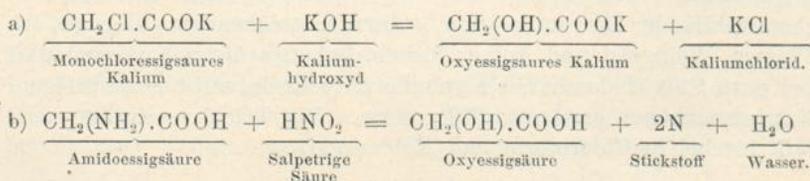
Oxysäuren oder Alkoholsäuren der Essigsäurereihe.

Unter Oxysäuren werden diejenigen Säuren verstanden, in deren Molekül ausser der Carboxylgruppe noch ein Hydroxyl enthalten ist. Sie tragen zugleich das Kennzeichen eines Alkohols und heissen deshalb auch Alkoholsäuren.

Zwei hierhergehörige Säuren sind die

Oxyessigsäure oder Glycolsäure und die
Oxypropionsäure oder Milchsäure.

Oxyessigsäure, Glycolsäure, $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{COOH}$, entsteht als Kaliumsalz bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf monochloressigsäures Kalium oder beim Behandeln von Amidoessigsäure (Glycocoll) mit salpetriger Säure:

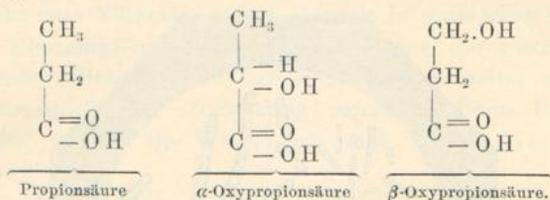


Die Oxyessigsäure bildet farblose, zerfliessliche Krystalle.

Oxypropionsäure. Je nachdem in der Propionsäure an Stelle eines Wasserstoffatoms in dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenwasserstoffrest oder in dem von derselben entfernten eine

*) Acetyl wird der einwerthige Rest $\text{CH}_3.\text{CO}-$ genannt.

Hydroxylgruppe getreten ist, unterscheidet man α - und β -Oxypropionsäure:



Die α -Oxypropionsäure wird wegen der darin enthaltenen Gruppe $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$ als Aethylidenmilchsäure, die β -Oxypropionsäure wegen der darin enthaltenen Aethylengruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ als Aethylenmilchsäure bezeichnet. Von der Aethylidenmilchsäure sind ferner zwei Formen bekannt, von welchen die eine optisch inaktiv, die andere optisch aktiv ist. Letztere heisst auch Para- oder Fleischmilchsäure, während die optisch inaktive die gewöhnliche oder Gährungsmilchsäure ist, das Acidum lacticum des Deutschen Arzneibuches.

Milchsäure, optisch inaktive Aethylidenmilchsäure, Acidum lacticum, $\text{CH}_3-\text{CH}.\text{OH}-\text{COOH}$. Die Milchsäure findet sich als Zersetzungsprodukt des Milchzuckers oder anderer Zuckerarten, des Gummis, Stärkemehls und vieler anderer organischer Stoffe im Thier- und Pflanzenreich, so im Magensaft, in der sauren Milch, im Sauerkraut, in den sauren Gurken, in eingemachten Früchten, in Pflanzenextrakten u. s. w.

Man gewinnt die Milchsäure durch die sog. Milchsäuregärung des Zuckers, welche durch Mikroorganismen veranlasst wird. Zwar können nachweislich eine grosse Zahl von Bakterienarten Milchsäuregärung hervorrufen, so die sämtlichen Eiterpilze, besonders die Staphylokokken. Als die Ursache des freiwilligen Gerinnens der Kuhmilch nimmt man aber unter den Bakterien derselben einen besonderen Pilz an, welcher als *Bacillus acidi lactici* bezeichnet wird und in Fig. 66 abgebildet ist. Früher hielt man die sog. Glieder- oder Milchsäurehefe, das *Oidium lactis* (Fig. 67), für den Erreger der Milchsäuregärung, doch hat dieser, zwar fast in jeder Milch vorkommende Fadenpilz keinen Einfluss auf die Milchsäurebildung.

Als die Ursache der Buttersäuregärung wird u. a. der *Bacillus butyricus* (Fig. 66b) angesprochen.

Zur Bereitung der Milchsäure löst man 3 kg Rohrzucker und 15 g Weinsäure in 17 l siedendem Wassers und überlässt einen Tag sich selbst. Der Rohrzucker ist nunmehr in Invertzucker (Gemenge von Dextrose und Lävulose)

übergeführt worden. Der Mischung fügt man 4 l saurer Milch hinzu, in welche 100 g alter Käse gleichmässig vertheilt eingebracht sind, und zur Bindung der sich

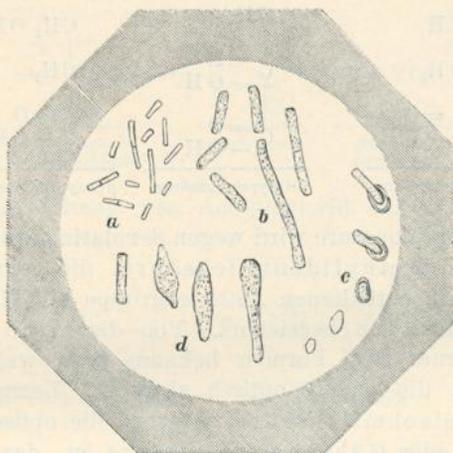


Fig. 66. a *Bacillus lactici*. b *Bacillus butyrius*.
d Derselbe in Spindel- und Kaulquappenform.
c In Keimung begriffene Sporen.
1020fache lineare Vergrößerung.

bildenden Milchsäure 1,2 kg Zinkcarbonat. Man lässt 8 Tage unter öfterem Umrühren bei einer Temperatur von 35 bis 45° stehen, sammelt hierauf das in

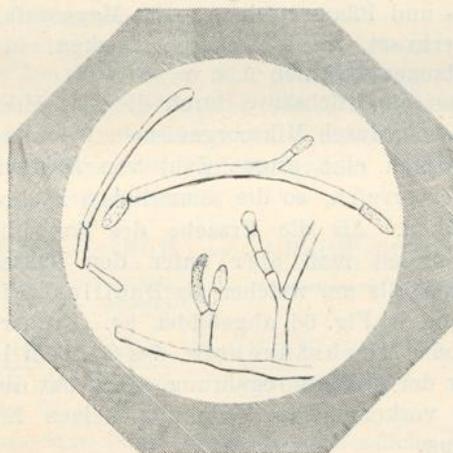
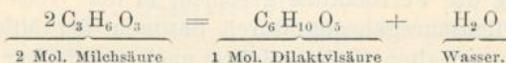


Fig. 67. *Oidium lactis*.
200fache lineare Vergrößerung.

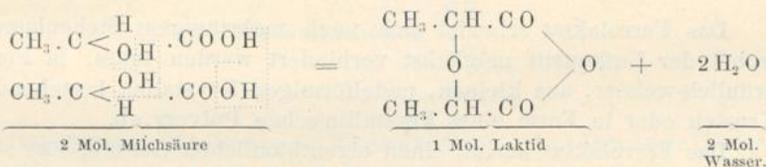
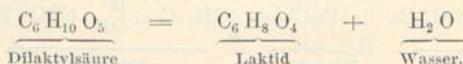
Krusten abgeschiedene Zinklaktat, krystallisirt es aus Wasser um und zersetzt das mit Wasser angeriebene Salz durch Schwefelwasserstoff. Man dunstet die vom Zinksulfid abfiltrirte Flüssigkeit bis zu der Konsistenz eines dünnen Sirups

ein, zieht denselben mit Aether aus, um unzersetztes Zinksalz und gleichzeitig in kleiner Menge gebildeten Mannit abzusecheiden, und dampft die ätherische Lösung, welche reine Milchsäure enthält, abermals zu einem Sirup ein.

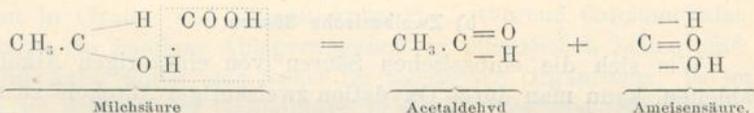
Durch Eindampfen gelingt es nicht, eine der Formel $C_3H_6O_3$ entsprechende Milchsäure zu erhalten, weil dieselbe nahe diesem Konzentrationsgrad eine Zersetzung erleidet. Beim Erhitzen auf 130 bis 140° spaltet sie Wasser ab und bildet Dilaktylsäure (Dimilchsäure):



Die Dilaktylsäure geht beim Erhitzen über 150° unter weiterer Wasserabspaltung in Laktid über:



Beim Erhitzen von Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° werden Aldehyd und Ameisensäure gebildet:

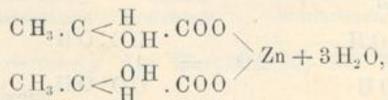


Die reine Milchsäure ist eine farblose, sirupdicke Flüssigkeit, welche mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss klar mischbar ist.

Das Deutsche Arzneibuch fordert das spec. Gew. 1,21—1,22, welches einer Säure von gegen 75 Proc. Milchsäuregehalt entspricht.

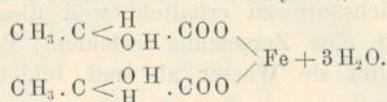
Salze der Milchsäure.

Zinklaktat, milchsaures Zink, Zincum lacticum,

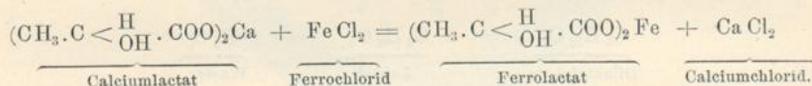


wird durch Sättigen reiner Milchsäure mit Zinkoxyd und Umkrystallisieren aus Wasser in Form farbloser, luftbeständiger, rhombischer Säulen erhalten.

Ferrolaktat, milchsaures Eisenoxydul, Ferrum lacticum,



Die Darstellung des Ferrolaktats geschieht in der Weise, dass man das bei der Milchsäuregärung durch Sättigen der Milchsäure mit Calciumcarbonat erhaltene Calciumlaktat nach mehrfacher Umkrystallisation aus Wasser in concentrirter Lösung mit der berechneten Menge Ferrochlorid versetzt:



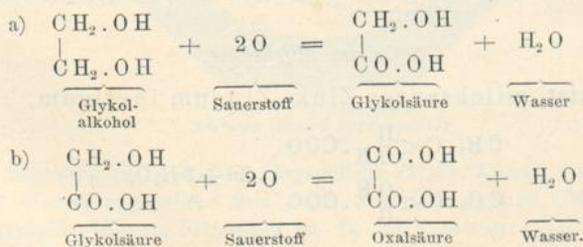
Das Ferrolaktat scheidet sich nach mehrtägigem Stehenlassen, wobei der Luftzutritt möglichst verhindert werden muss, in Form grünlich-weisser, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehender Krusten oder in Form eines krystallinischen Pulvers ab.

Das Ferrolaktat besitzt einen eigenthümlichen Geruch, löst sich bei fortgesetztem Schütteln langsam in 40 Th. kalten Wassers, in 12 Th. siedenden Wassers und kaum in Weingeist.

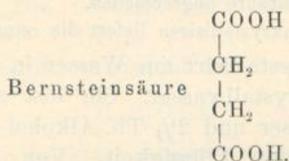
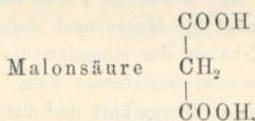
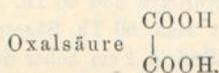
b) Zweibasische Säuren.

Wie sich die einbasischen Säuren von einsäurigen Alkoholen ableiten, kann man durch Oxydation zweisäuriger Alkohole zu zweibasischen Säuren gelangen. Als zweisäurigen gesättigten Alkohol haben wir den Glykolalkohol (S. 284), $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{OH} \end{array}$, kennen gelernt. Bei

der Oxydation des Glykolalkohols bildet sich zunächst eine Alkoholsäure, bei weiterer Oxydation eine zweibasische Säure (Oxalsäure):

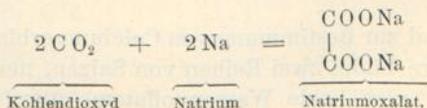


Die Oxalsäure ist das Anfangsglied einer Reihe zweibasischer Säuren, welche der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ entsprechen und sich von den Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch je eine Carboxylgruppe ableiten. Nach ihrem Anfangsglied, der Oxalsäure, nennt man diese Reihe Oxalsäurereihe. Die ersten drei Glieder sind die

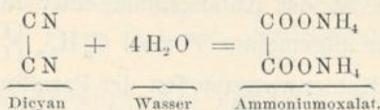


Oxalsäure, Kleesäure, Zuckersäure, Acidum oxalicum, $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} + 2H_2O$, findet sich in Form ihrer Salze, besonders der Kalium- und Calciumsalze, in vielen Pflanzen. Das Kaliumsalz kommt in Oxalis- und Rumex-Arten vor, während Calciumoxalatkristalle ein häufiger Ablagerungsstoff in pflanzlichen Zellen sind. Calciumoxalat findet sich ferner im thierischen Organismus, so im Harn, im Schleim der Gallenblase, in den Harnsteinen (Maulbeersteinen) u. s. w.

Die Oxalsäure bildet sich beim Behandeln zahlreicher organischer Körper mit Oxydationsmitteln (z. B. von Zucker mit Salpetersäure) oder beim Schmelzen mit Aetzalkalien (z. B. von Cellulose mit Kaliumhydroxyd). Oxalsäure entsteht ferner bei der Einwirkung von trockenem Kohlensäureanhydrid auf Natrium bei 350 bis 360°:



sowie bei der Zersetzung des Dicyangases mit Wasser oder wässrigen starken Säuren:

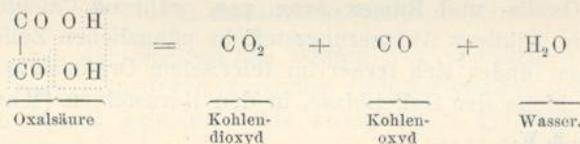


Die Gewinnung der Oxalsäure geschieht meist durch Einwirkung ätzender Alkalien auf Holz (Sägespähne).

In eine aus 40 Th. Kaliumhydroxyd und 60 Th. Natriumhydroxyd bereitete Lauge vom spec. Gew. 1,35 trägt man 50 Th. Sägespähne (von Tannen- oder Kiefernholz) ein und erhitzt den Brei in 1 cm hoher Schicht auf eisernen Platten auf 240–250°, bis die Masse eine weissliche Farbe angenommen hat und völlig trocken geworden ist. Man laugt die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aus und sammelt das nach dem Erkalten der eingedampften Lösung auskrystallisirte, im Wesentlichen aus Natriumoxalat bestehende Salz. Dasselbe wird mit Kalkmilch in unlösliches Calciumoxalat übergeführt und aus letzterem durch Behandeln mit Schwefelsäure die Oxalsäure abgeschieden.

Ein mehrmaliges Umkrystallisiren liefert die reine Säure.

Die Oxalsäure krystallisirt aus Wasser in farblosen, monoklinen Säulen mit 2 Mol. Krystallwasser. Sie löst sich bei gewöhnlicher Wärme in 9 Th. Wasser und 2½ Th. Alkohol von 96 Proc. zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit. Von heissem Wasser oder Alkohol wird die Oxalsäure leicht gelöst. Beim Erwärmen auf 100° schmilzt sie in ihrem Krystallwasser und verliert dasselbe. Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure oder anderen wasserentziehenden Mitteln zerfällt die Oxalsäure in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd:



Zum Nachweis der Oxalsäure oder ihrer Salze dienen lösliche Calciumsalze, welche in ammoniakalischer (oder essigsaurer) Lösung in Oxalsäure haltenden Flüssigkeiten eine Fällung von Calcium-

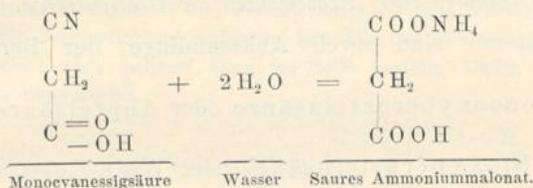
oxalat, $\left. \begin{array}{l} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array} \right\} \text{Ca}$, bewirken. Andererseits werden oxalsaure Salze zum Nachweis und zur Bestimmung von Calciumverbindungen benutzt.

Die Oxalsäure bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, je nachdem ein oder beide Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind. Unter dem Namen Kleesalz ist das Kaliumbioxalat, Ka-

lium bioxalicum, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOK} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$, bekannt und gebräuchlich. Es

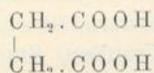
krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, sauer und bitter schmeckenden Rhomben (giftig!).

Malonsäure, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, bildet sich bei der Oxydation der Aepfelsäure oder beim Kochen von Monocyanessigsäure mit Wasser:

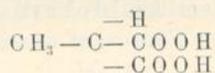


Die Malonsäure bildet wasser-, alkohol- und ätherlösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 132° .

Bernsteinsäure. Die normale oder gewöhnliche Bernsteinsäure, Succinsäure, Acidum succinicum, auch Aethylenbernsteinsäure genannt, entspricht der Zusammensetzung



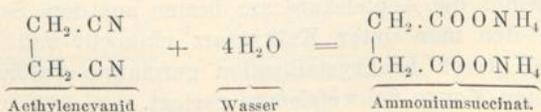
Als Aethylenbernsteinsäure bezeichnet man eine der Formel



entsprechende Verbindung.

Die gewöhnliche Bernsteinsäure kommt im freien Zustande im Bernstein vor und findet sich auch in Form von Salzen in einigen Pflanzen sowie im thierischen Organismus.

Zur Darstellung der Bernsteinsäure erhitzt man Bernstein in Retorten, wobei sich Bernsteinsäure in dem Hals derselben ansetzt, während in die Vorlage ein theerartiger Körper, das rohe Bernsteinöl, übergeht. Auch bei der Gährung von äpfelsaurem Salz wird Bernsteinsäure gebildet. Auf synthetischem Wege gelangt man zur Bernsteinsäure durch Kochen von Aethylencyanid mit Wasser:



Die reine Bernsteinsäure bildet farb- und geruchlose, wasserlösliche, monokline Prismen vom Schmelzpunkt 180° . Schon gegen 125° fängt sie an zu sublimiren.

Früher officinell war eine durch Sättigen der rohen, durch Destillation aus dem Bernstein gewonnenen Säure mit Salmiakgeist oder kohlensaurem Ammon erhaltene Lösung, der Liquor Ammonii succinici.

Oxysäuren oder Alkoholsäuren der Oxalsäurereihe.

Unter diesen sind zwei Abkömmlinge der Bernsteinsäure wichtig, die

Monooxybernsteinsäure oder Aepfelsäure

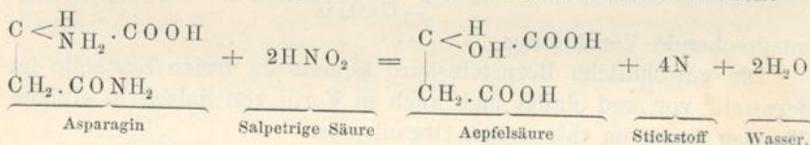
und

Dioxybernsteinsäure oder Weinsäure.

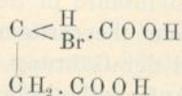
Monooxybernsteinsäure, Aepfelsäure, Acidum malicum, $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array} \cdot \text{COOH}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ist eine der im Pflanzenreich am häufigsten vor-

kommenden organischen Säuren. Sie ist theils frei, theils an Kalium, Calcium, Magnesium, auch an organische Säuren gebunden in der Wurzel, in Stengeltheilen, Blättern, besonders aber in den Früchten (sauren Aepfeln, unreifen Trauben, Stachel- und Johannisbeeren, Himbeeren, unreifen Vogelbeeren u. s. w.) enthalten.

Künstlich kann sie aus dem in vielen Pflanzensäften vorkommenden Asparagin, einem Amidobernsteinsäureamid, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dasselbe erhalten werden:



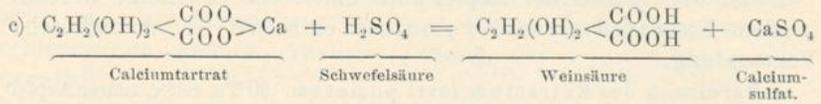
Auch beim Behandeln von Monobrombernsteinsäure



mit feuchtem Silberoxyd wird Aepfelsäure gebildet.

Man gewinnt die Aepfelsäure am besten aus dem Saft unreifer Vogelbeeren, den man unter Kalkzusatz einkocht und das abgeschiedene und durch Umkrystallisation gereinigte Calciumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt.

Die Aepfelsäure krystallisirt schwer. Beim Erhitzen auf 150° geht sie unter Wasserabspaltung in Fumarsäure, $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$ über.



Die von dem Calciumsulfat abfiltrirte Lösung von Weinsäure wird mit Thierkohle geklärt, bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur eingedunstet und der Krystallisation überlassen.

Die Weinsäure krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, monoklinen Prismen, welche in 0,8 Th. Wasser, 2,5 Th. Weingeist löslich sind und beim Erhitzen unter Verbreitung von Karamelgeruch verkohlen. Die Weinsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab. Beim Erhitzen der Weinsäure mit wenig Wasser auf 170 — 180° geht sie in ein Gemisch von Traubensäure und inaktiver Weinsäure über, von welchen die erstere ihrer schwereren Löslichkeit halber zuerst auskrystallisirt. Die Traubensäure ist optisch inaktiv; stellt man das Natrium-Ammoniumsals der

Traubensäure dar $\left| \begin{array}{c} \text{CH(OH)COONa} \\ \text{CH(OH)COO(NH}_4\text{)} \end{array} \right.$, so erhält man verschieden ge-

staltete Krystalle; bei den einen ist nach rechts eine hemiedrische Fläche, bei den andern eine solche nach links gewandt ausgebildet. Sammelt man diese und jene Krystalle für sich und stellt aus ihnen die freie Säure dar, so erhält man aus den mit nach linksgewandter Fläche die Polarisationssebene nach links drehende, aus ersteren nach rechts drehende Weinsäure. Traubensäure kann daher als aus Rechts- und Linksweinsäure bestehend betrachtet werden, und thatsächlich gelingt es durch Zusammenkrystallisirenlassen beider Säuren Traubensäure zu erhalten.

Alle auf synthetischem Wege dargestellte Weinsäure ist optisch inaktiv.

Salze der Rechtsweinsäure.

Kaliumbitartrat, saures weinsaures Kalium, Weinstein, CH(OH)COOH Kalium bitartaricum, Tartarus, $\left| \begin{array}{c} \text{CH(OH)COOH} \\ \text{CH(OH)COOK} \end{array} \right.$, findet sich in den Weinbeeren und scheidet sich bei der Gährung des Weinmostes neben saurem Calciumtartrat in Form krystallinischer Krusten in den Weinfässern ab. Es gelangt meist röthlich gefärbt als roher Weinstein, Tartarus crudus, in den Handel.

Zur Darstellung des reinen Weinstein, Tartarus depuratus, löst man den rohen Weinstein in kochendem Wasser, fällt durch Behandlung mit eisenfreiem Thon, Eiweiss und Knochen-

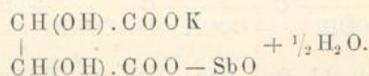
oder Blutkohle den Weinfarbstoff und lässt das Filtrat unter stetem Umrühren auskrystallisiren. Der Weinstein scheidet sich auf diese Weise in Form eines feinen, weissen, krystallinischen Pulvers (Weinsteinrahm, Cremor tartari) ab.

Kaliumtartrat, neutrales weinsaures Kalium, Kalium tartaricum, $\begin{array}{c} \text{CH(OH).COOK} \\ | \\ \text{CH(OH).COOK} \end{array} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, wird durch Eintragen des reinen Weinsteins in eine Lösung von Kaliumcarbonat oder -bicarbonat bis zur Sättigung und Eindampfen der Lösung in Form farbloser, luftbeständiger, monokliner Krystalle erhalten, die sich leicht in Wasser, in Weingeist sehr schwer lösen.

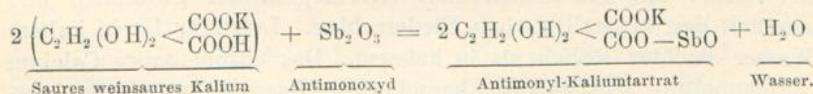
Natrium-Kaliumtartrat, weinsaures Kalium-Natrium, Seignettesalz, Rochellesalz, Tartarus natronatus, Sal polychrestum Seignetti, $\begin{array}{c} \text{CH(OH)COOK} \\ | \\ \text{CH(OH)COONa} \end{array} + 4\text{H}_2\text{O}$. Zur Darstellung desselben bringt man 4 Th. krystallisirten Natriumcarbonats, 5 Th. reinen Weinsteins und 25 Th. destillirten Wassers unter Erwärmung zusammen und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein.

Das Natrium-Kaliumtartrat bildet farblose, durchsichtige Säulen von mildsalzigem Geschmack, welche von 1,4 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden.

Antimonyl-Kaliumtartrat, weinsaures Antimonyl-Kalium, Brechweinstein, Tartarus stibiatus, Tartarus emeticus,



Man erwärmt 4 Th. Antimonoxyd und 5 Th. reinen Weinsteins in einer Porcellanschale mit 40 Th. destillirten Wassers unter öfterem Ergänzen des verdampfenden Wassers, bis fast alles gelöst ist:



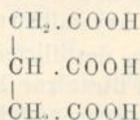
Der einwerthige Rest $-\text{Sb}=\text{O}$, welcher sich von der meta-antimonigen Säure $\text{Sb} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OH} \end{array}$ (s. S. 106) ableitet, heisst Antimonyl.

Das Filtrat liefert, zur Krystallisation abgedampft, farblose, leicht verwitternde, rhombische Oktaëder, die sich in 17 Th. kalten und 3 Th. siedenden Wassers lösen, in Weingeist unlöslich sind und beim Erhitzen verkohlen. Wegen seiner Erbrechen bewirkenden Eigenschaft wird das Antimonyl-Kaliumtartrat als Brechmittel benutzt.

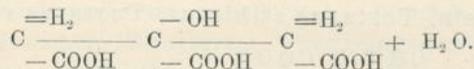
Unter **Borax-Weinstein**, *Tartarus boraxatus*, wird ein Gemisch aus Borax und Weinstein verstanden, welches, wie folgt, bereitet wird: 2 Th. Borax werden in einer Porcellanschale in 15 Th. Wasser im Dampfbade gelöst, dann 5 Th. Weinsteinpulver zugesetzt. Man lässt die Mischung unter öfterem Umrühren im Dampfbade stehen, bis sich der Weinstein gelöst hat. Die filtrirte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme zu einer zähen, nach dem Erkalten zerreiblichen Masse abgedampft, welche man in Bänder auszieht, völlig austrocknet und noch warm pulvert.

c) Dreibasische Säuren.

Von dem Kohlenwasserstoff Propan, C_3H_8 , leitet sich eine dreibasische Säure, die **Tricarballylsäure**, ab, die gewisser Beziehungen zu Glycerin, dem dreisäurigen Alkohol, halber (die drei Hydroxylgruppen des Glycerins sind durch Carboxyle ersetzt) auch **Glyceryltricarbonsäure** genannt wird. Ihre Konstitution drückt folgendes Bild aus:



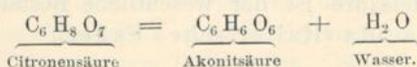
Eine **Oxy-Tricarballylsäure** ist die **Citronensäure**, *Acidum citricum*,



Dieselbe kommt sowohl frei wie auch an Kalium und Calcium, meist von den Salzen der Wein- und Aepfelsäure begleitet, in vielen Pflanzen vor. Besonders reich an Citronensäure ist der Saft der noch nicht völlig reifen Citronen. Man klärt denselben mit Eiweiss, neutralisirt mit Calciumcarbonat (Kreide) in der Siedehitze und sammelt den krystallinischen Niederschlag. Letzterer ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Das citronensaure Calcium (*Calciumcitrat*) wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt, die Citronensäurelösung vom Calciumsulfat abfiltrirt, wenn nöthig durch Thierkohle geklärt und zur Krystallisation eingedampft.

Man erhält so die Citronensäure in Form farbloser, durchscheinender, luftbeständiger Krystalle, welche bei geringer Wärmehöherung verwittern, bei höheren Wärmegraden schmelzen und beim Glühen verkohlen. 1 Th. der Säure bedarf zur Lösung 0,54 Th. Wasser, 1 Th. Weingeist und etwa 50 Th. Aether.

Beim Erhitzen der Citronensäure auf 175° verliert sie Wasser und geht in Akonitsäure über:

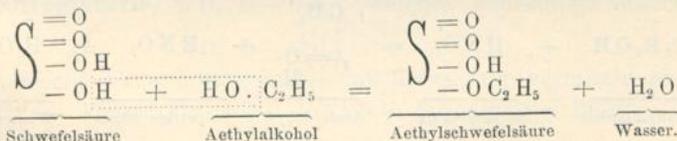


Von citronensauren Salzen werden besonders ein Ferri-Ammoniumcitrat (Ferricitrat + Ammoniumcitrat) und ein Ferri-pyrophosphat mit Ammoniumcitrat (Ferrum pyrophosphoricum cum Ammonio citrico) der Formel $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 2\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_4)_2\text{O}_7$ medicinisch verwendet. Ferrum citricum effervescens ist ein in gekörnter Form in den Handel gebrachtes Gemisch aus Natriumbicarbonat, Citronensäure, Weinsäure und Ferri-Ammoniumcitrat und besitzt eine eigelbe Farbe.

VIII. Zusammengesetzte Aether oder Ester.

Zusammengesetzte Aether oder Ester entstehen durch Vereinigung von Alkoholen und Säuren unter Wasserabspaltung. Man kann die zusammengesetzten Aether auffassen als hervorgegangen durch Ersatz von Wasserstoffatomen (von Hydroxylwasserstoffatomen in anorganischen und Carboxylwasserstoffatomen in organischen Säuren) durch Alkoholreste (Alkyle). Ist dieser Eintritt von Alkylen nur ein unvollkommener, d. h. werden nicht alle ersetzbaren Wasserstoffatome vertreten, so erhält man saure Ester oder Aethersäuren.

Eine solche Aethersäure bildet sich z. B. beim schnellen Vermischen gleicher Raumtheile Aethylalkohol und concentrirter Schwefelsäure:



Nach mehrstündigem Stehenlassen der Mischung an einem warmen Orte ist die grösste Menge der Schwefelsäure in Aethylschwefelsäure übergeführt worden. Verdünnt man mit Wasser und fügt eine Anreicherung von Baryumcarbonat hinzu, so wird die nicht gebundene Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt, während äthylschwefelsaures Baryum in Lösung geht.

Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalihydroxyden zerfällt die

Aethylschwefelsäure (und andere Aethersäuren) in Alkohol und Schwefelsäure, bez. schwefelsaures Salz.

Aethylschwefelsäure ist der wesentliche Bestandtheil der *Mixtura sulfurica acida* (Haller'sches Sauer).

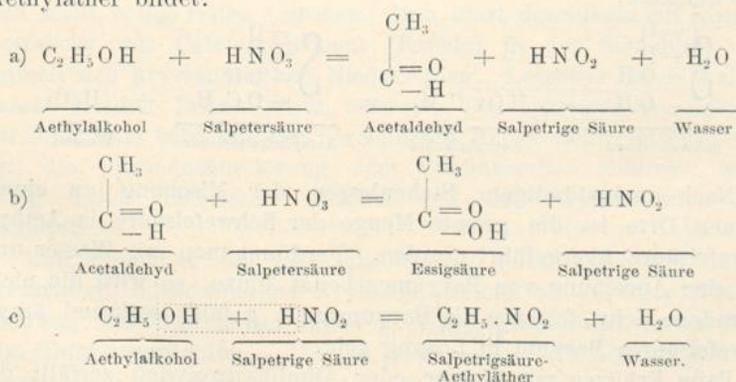
Von Aethern der salpetrigen Säure sind wichtig der Salpetrigsäureäthyläther und der Salpetrigsäureamyläther.

Salpetrigsäureäthyläther, $\text{N} \begin{array}{c} \text{=} \\ \text{O} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5$, entsteht in reiner Form bei der Destillation von Aethylalkohol mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure. Salpetrigsäureäthyläther bildet ferner einen Hauptbestandtheil des durch Destillation von Aethylalkohol und Salpetersäure erhaltenen officinellen

Spiritus nitrico-aethereus, *Spiritus Aetheris nitrosi*, *Spiritus nitri dulcis*, versüsster Salpetergeist.

Zur Darstellung desselben werden 3 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1,153) mit 5 Th. Weingeist (spec. Gew. 0,830) vorsichtig überschichtet und 2 Tage ohne umzuschütteln bei Seite gestellt. Alsdann wird die Mischung in einer Glasretorte der Destillation im Wasserbade unterworfen und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, welche 5 Th. Weingeist obiger Stärke enthält. Die Destillation wird fortgesetzt, so lange noch im Wasserbade etwas übergeht, jedoch abgebrochen, wenn in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten sollten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisirt und nach 24 Stunden aus dem Wasserbade bei anfänglich sehr gelinder Erwärmung rektificirt, bis 8 Th. übergegangen sind.

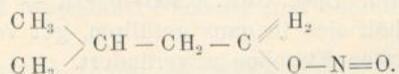
Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Aethylalkohol vollzieht sich im Wesentlichen in der Weise, dass ein Theil des Alkohols durch die Salpetersäure zu Acetaldehyd und Essigsäure oxydirt wird, und die andererseits entstandene salpetrige Säure Salpetrigsäureäthyläther bildet:



Die Essigsäure bildet mit Aethylalkohol Essigsäure-Aethyläther, welcher gleichfalls mit in das Destillat übergeht.

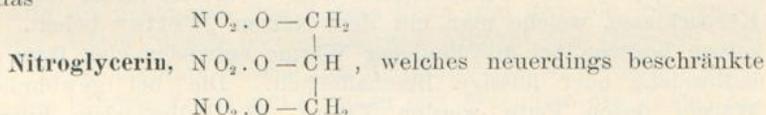
Der Spiritus Aetheris nitrosi ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch und süßlichem, brennendem Geschmack. Sie ist mit Wasser klar mischbar und besitzt das spec. Gew. 0,840 bis 0,850. Bei längerer Aufbewahrung erfährt der in dem Präparat enthaltene Acetaldehyd eine Oxydation zu Essigsäure. Um letztere zu binden, liess Pharm. Germ. II das Präparat über einigen Krystallen von Kaliumtartrat aufbewahren. Letzteres wird durch Essigsäure in Kaliumacetat und Kaliumbitartrat umgewandelt, welche beiden Salze sich am Boden des Aufbewahrungsgefässes absetzen.

Salpetrigsäure-Amyläther, Salpetrigsäure-Isoamyläther, Amylnitrit, Amylium nitrosum, $N \begin{array}{c} =O \\ -O \end{array} C_5 H_{11}$, wird durch Einleiten von salpetriger oder Untersalpetersäure in Gährungsamylalkohol bei gegen 100° gewonnen und besitzt die Konstitution



Das Amylnitrit bildet eine klare, gelbliche, flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, fruchtartigem Geruche, von brennendem, gewürzhaftem Geschmacke, welche kaum löslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether mischbar ist, bei 97—99° siedet und angezündet mit gelber, leuchtender und russender Flamme verbrennt. Spec. Gew. 0,87 bis 0,88.

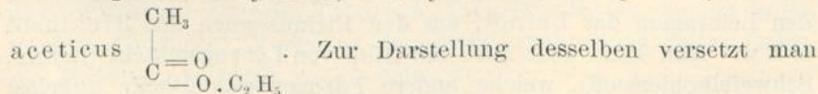
Ein Salpetersäureäther eines dreisäurigen Alkohols, des Glycerins, ist das



medizinische Verwendung findet, mit Kieselguhr vermisch aber das unter dem Namen Dynamit bekannte Sprengmittel liefert.

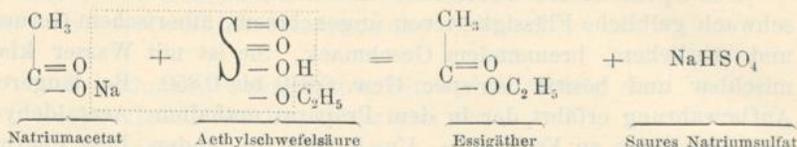
Von zusammengesetzten Aethern, denen eine organische Säure zu Grunde liegt, ist wichtig der

Essigsäure-Aethyläther, Aethylacetat, Essigäther, Aether



entwässertes Natriumacetat mit der berechneten Menge Aethyl-

schwefelsäure, überlässt einige Zeit sich selbst und unterwirft sodann im Wasserbade der Destillation. Zufolge der Gleichung:



destillirt Essigäther nebst wechselnden Mengen Wasser, Aethylalkohol und freier Essigsäure. Zur Befreiung von letztgenannten Körpern wird das Destillat mit sehr verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, sodann mit Calciumchlorid entwässert und der nochmaligen Destillation aus dem Wasserbade unterworfen.

Der Essigäther bildet eine klare, farblose, flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm erfrischemdem Geruche, mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, bei 74—76° siedend. Spec. Gew. 0,900—0,904. — Ein völlig wasserfreier Essigäther hält sich in ganz gefüllten, gut verschlossenen und vor Licht geschützten Flaschen unverändert.

Zu den zusammengesetzten Aethern gehören auch die für den Haushalt, für die chemische Grossindustrie und für die Pharmacie wichtige Gruppe der **Fette**, ferner das **Wachs** und der **Walrat**.

Die Fette.

Im Thier- und Pflanzenreich weit verbreitet findet sich eine Körperklasse, welche man mit dem Namen „Fette“ belegt. Dieselben besitzen bei gewöhnlicher Wärme entweder eine feste oder halbweiche oder flüssige Beschaffenheit. Die bei gewöhnlicher Wärme festen Fette werden Talge, die halbweichen kurzweg Fette (oder Schmalz) und die flüssigen Oele oder fette Oele genannt. Die im Thierkörper in vielen Geweben verbreiteten Fette werden daraus meist durch Ausschmelzen gewonnen. Im Pflanzenreich enthalten besonders viele Früchte und alle Samen Fette, bez. fette Oele, welche sich durch starkes Auspressen gewinnen lassen. Auf diese Weise erhält man aus den Mandeln das Mandelöl, aus den Leinsamen das Leinöl, aus den Ricinussamen das Ricinusöl u. s. w. Man kann aber auch mit Hilfe von Lösungsmitteln (Benzin, Schwefelkohlenstoff), welche andere Pflanzenbestandtheile ungelöst lassen, die fetten Oele aus den Samen ausziehen und erreicht hier-

durch meist eine vollkommene Abscheidung. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt dann das fette Oel. Gewöhnlich ist dasselbe aber, mag es nun durch Pressung oder durch Extraktion gewonnen sein, durch in kleiner Menge beigemischte Farb- oder andere Extraktivstoffe gefärbt. Der im frisch gewonnenen Olivenöl befindliche grüne Farbstoff ist das Chlorophyll.

Sowohl das Thier- wie das Pflanzenreich liefert der Pharmacie eine Reihe wichtiger Fette.

Von thierischen festen Fetten ist zunächst der Hammeltalg (Unschlitt, *Sebum ovile*) zu nennen, welcher aus dem in der Bauchhöhle des Schafes abgelagerten Fette durch Ausschmelzen gewonnen wird, ferner als halbweiches Fett das Schweineschmalz (*Adeps suillus*), das aus dem Zellgewebe des Netzes und der Nieren des Schweines ausgeschmolzene, gewaschene und von Wasser befreite Fett. Ein flüssiges Fett ist der Leberthran (*Oleum Jecoris Aselli*), das aus frischen Lebern des *Gadus Morrhua* bei thunlichst gelinder Wärme im Dampfbade gewonnene Oel von blassgelber Färbung und eigenthümlichem Geruch und Geschmack.

Das Pflanzenreich liefert an festen Fetten die Kakaobutter (*Oleum Cacao*), aus den entschalteten Samen der *Theobroma Cacao* gepresst, an fetten Oelen Mandelöl (*Oleum Amygdalarum*) aus den Mandeln, Leinöl (*Oleum Lini*) aus den Leinsamen, Mohnöl (*Oleum Papaveris*) aus den Mohnsamen, Ricinusöl (*Oleum Ricini*) aus den Samen des *Ricinus communis*, Crotonöl (*Oleum Crotonis*) aus den Samen von *Croton Tiglium*, Olivenöl (*Oleum Olivarum*) aus den Früchten der *Olea europaea*, Lorbeeröl (*Oleum Lauri*) aus den Früchten von *Laurus nobilis* u. s. w.

Alle die genannten und andere Fette sind neutrale, zusammengesetzte Aether, denen ein dreisäuriger Alkohol, das Glycerin, und meist hochmolekulare Säuren der Fettsäurereihe zu Grunde liegen. Von den höheren Fettsäuren kommen hier besonders die Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, und die Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, in Betracht. Ein grösserer Gehalt an Glycerinäthern der genannten Säuren bedingt die festere Beschaffenheit der Fette. In den fetten Oelen findet sich neben den Glycerinäthern der Fettsäuren auch der ölige Glycerinäther der Oelsäure (Oleinsäure, Elainsäure), einer ungesättigten Säure der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_2$. Der Oelsäureglycerinäther oder das Triolein, $C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$, kommt in besonders reichlicher Menge in den nicht trocknenden fetten Oelen, wie Mandelöl, Olivenöl u. s. w. vor.

Das Tristearin	$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$	schmilzt gegen 70° ,
- Tripalmitin	$C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_3$	- - 62° ,
- Triolein	$C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$	erstarbt bei -6° .

Ausser den genannten Säuren der Fettsäurereihe finden sich in den Fetten Glycerinäther der Buttersäure (in der Kuhbutter), der Capron-, Capryl- und Caprinsäure, der Laurinsäure (im Lorbeeröl), der Myristinsäure (im Muskatnussöl). Anderen Reihen angehörende Säuren, welche an Glycerin gebunden in Fetten angetroffen werden, sind ausser der bereits erwähnten Oelsäure die Leinölsäure oder Linoleinsäure*) (im Leinöl), die Crotonölsäure und Tiglinsäure (im Crotonöl), die Ricinölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, (im Ricinusöl) u. s. w.

Erhitzt man die Fette mit gespannten Wasserdämpfen oder mit Aetzalkalien, so werden sie, wie andere zusammengesetzte Aether, in Alkohol (Glycerin) und Säuren zerlegt. Man nennt diesen Vorgang Verseifen der Fette und die bei Verwendung von Aetzalkalien neben Glycerin gebildeten fettsauren und ölsauren Alkalien Seifen. Auch beim Erhitzen der Fette mit Metalloxyden, besonders Bleioxyd, findet eine Zerlegung in dem angegebenen Sinne statt. Die hierdurch erzielten Bleiverbindungen der Fett- und Oelsäuren werden Pflaster genannt (vergl. Glycerin, S. 292).

Erhitzt man die Fette für sich, so entwickelt sich ein die Athmungswerkzeuge heftig angreifender Dampf, herrührend von einem Zersetzungsstoff des Glycerins, dem Acrolein oder Aldehyd des Allylalkohols, $CH_2=CH-C \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$ (s. S. 294).

Die ganz reinen und frischen Fette sind farb- und geruchlos und besitzen eine neutrale Reaction. Bei der Aufbewahrung aber erleiden sie besonders in Folge der Einwirkung des Luftsauerstoffs Veränderungen; sie nehmen saure Reaction und üblen Geruch an, färben sich und tragen somit alle Kennzeichen an sich, die man unter der Bezeichnung „das Ranzigwerden der Fette“ zusammenfasst. Hieran theilnehmen sich einerseits die Zersetzungen, welchen die verunreinigenden Beimengungen der Fette, wie Schleim, Eiweissstoff, Gewebsreste u. s. w. besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit durch den Luftsauerstoff unterworfen sind, sowie andererseits die durch diese Körper bewirkte theilweise Spaltung der Fette in Glycerin und Fettsäuren, welche letztere durch den Sauerstoff zu unangenehm riechenden und schmeckenden Körpern oxydirt werden.

*) Neueren Untersuchungen zufolge besteht dieselbe aus einem Gemisch von Linolen-, Isolinolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$ und Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$.

Einige Fette, besonders mehrere fette Oele des Pflanzenreichs, verwandeln sich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft zu festen, firnissartigen Massen. Man nennt diese Oele, zu welchen Leinöl, Mohnöl, Nussöl gehören, trocknende fette Oele, im Gegensatz zu den nicht trocknenden fetten Oelen (Olivenöl, Mandelöl) u. a.

Sämmtliche Fette besitzen ein niedrigeres specifisches Gewicht als Wasser und schwimmen daher auf diesem. Sie lassen sich mit Hilfe von Eiweissstoffen oder Gummi mit Wasser zu Flüssigkeiten von schleimiger Beschaffenheit mischen. Die so erhaltenen Flüssigkeiten, in welchen Fetttröpfchen im Wasser auf das Feinste vertheilt sind, besitzen ein milchig-trübes Aussehen und werden Emulsionen genannt. Eine solche im Thierkörper sich bildende Emulsion ist die Milch (Kuhmilch), eine Flüssigkeit, in welcher neben Eiweissstoffen, Milchzucker und Alkalisalzen Butterfett in sehr feiner Vertheilung sich befindet.

Seifen, Sapones. Zur Bereitung der Seifen dienen sowohl thierische wie pflanzliche Fette. Die Eigenschaften der Seifen sind je nach der Natur der Rohstoffe, welche zur Seifenbereitung verwendet werden, verschieden. Kalilauge liefert weiche, gallertartige, schmierige Seifen (Kaliseifen), Natronlauge hingegen feste, harte Seifen (Natronseifen). Aber auch von der Verschiedenheit der verwendeten Fette ist die Bildung einer härteren oder weicheren Seife abhängig. Der Talg liefert vermöge seines grösseren Gehaltes an Stearinsäure eine härtere Seife als die flüssigen Fette, deren grösserer Oelsäuregehalt die weichere Oelseife giebt. Man benutzt in Frankreich vorzugsweise Olivenöl (Marseiller Seife), in Deutschland und Russland Talg, in letzterem Lande auch Hanföl, Leinöl, Thran, in England Palmöl und Kokosöl, doch sind natürlich die erwähnten Fettsubstanzen hinsichtlich der Seifenbereitung nicht auf die genannten Länder beschränkt, und werden besonders Palmöl und Kokosöl überall benutzt.

Die beim Kochen von Alkalien mit Fett gebildete, wasserlösliche, dickflüssige Masse heisst Seifenleim. Die Natronseifen lösen sich in verdünnten Kochsalzlösungen; beträgt der Gehalt an Kochsalz in letzteren jedoch mehr als 5 Proc., so scheiden sich die Natronseifen ab. Man benutzt diese Eigenschaft zur Abtrennung derselben, indem man dem Seifenleim Kochsalz hinzufügt (Aussalzen der Seife). Die unter der abgeschiedenen erstarrenden Seife befindliche Flüssigkeit heisst Unterlauge und enthält neben Glycerin überschüssiges Alkali und Kochsalz. Ist der Seifenleim sehr concentrirt und werden grössere Mengen Kochsalz zur Abscheidung benutzt, so wird die Seife verhältnissmässig wasserarm. In die Natronseifen geht Wasser bis zu 70 Proc., gewöhnlich enthalten sie 15—25 Proc. Sie werden in letzterem Falle Kernseifen genannt zum Unterschiede von den gefüllten oder geschliffenen Seifen, in welchen grössere Mengen Wasser, auch Glycerin und verunreinigende Salze enthalten sind.

Da bei der Herstellung der Kaliseifen das Aussalzen fortfällt — ein Zusatz von Kochsalz würde die Kaliseifen in Natronseifen umwandeln, während Kaliumchlorid in die Unterlauge geht — bleibt letztere den Kaliseifen beigemischt.

Das Deutsche Arzneibuch lässt eine Kaliseife, *Sapo kalinus*, wie folgt bereiten: 20 Th. Leinöl werden im Dampfbade in einem geräumigen, tiefen Zinn- oder Porcellangefässe erwärmt und dann unter Umrühren 27 Th. Kalilauge (spec. Gew. 1,130), welche mit 2 Th. Weingeist vermischt sind, hinzugefügt. Die erhaltene Mischung wird im Dampfbade bis zur Verseifung erwärmt.

Eine Kaliseife ist auch in dem medicinisch verwendeten Seifenspiritus, *Spiritus saponatus*, enthalten, welcher aus 6 Th. Olivenöl, 7 Th. Kalilauge (spec. Gew. 1,130), 30 Th. Weingeist und 17 Th. Wasser bereitet werden soll. Das Oel wird mit der Kalilauge und 7,5 Th. Weingeist auf dem Wasserbade im Sieden erhalten, bis Verseifung erfolgt ist und eine Probe der Flüssigkeit mit Wasser und Weingeist ohne Trübung sich mischen lässt. Nachdem der durch Verdampfen verloren gegangene Weingeist ersetzt ist, werden die noch übrigen 22,5 Th. desselben und das Wasser hinzugefügt und die Mischung nach dem Erkalten filtrirt.

Zur Bereitung der Natronseifen kommen Talg (Talgkornseife, Hausseife), Olivenöl, Kokosöl, Palmöl u. s. w. in Anwendung. Das Kokosöl dient, mit anderen Fetten vermischt, besonders zur Herstellung der feineren Toiletteseifen. Natronseifen erhalten je nach ihrem bestimmten Verwendungszwecke verschiedene Zusätze wie Kolophonium, Wasserglas, Sand, Bimstein und liefern dann die Harz-, Wasserglas-, Sand-, Bimsteinseife.

Eine zu medicinischen Zwecken bestimmte Natronseife, *Sapo medicatus*, lässt das Deutsche Arzneibuch nach folgender Vorschrift bereiten:

120 Th. Natronlauge (spec. Gew. 1,172) werden im Dampfbade erhitzt und mit einem geschmolzenen Gemenge von 50 Th. Schweineschmalz und 50 Th. Olivenöl versetzt. Nach halbstündigem Erhitzen fügt man 12 Th. Weingeist und, sobald die Masse gleichförmig geworden ist, nach und nach 200 Th. Wasser hinzu. Alsdann erhitzt man nöthigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge weiter, bis sich ein durchsichtiger, in heissem Wasser ohne Abscheidung von Fett löslicher Seifenleim gebildet hat. Hierauf wird eine filtrirte Lösung von 25 Th. Kochsalz und 3 Th. Natriumcarbonat in 80 Th. Wasser gelöst hinzugefügt und die ganze Masse unter Umrühren weiter erhitzt, bis sich die Seife vollständig abgeschieden hat.

Von Wichtigkeit sind ferner die mit verschiedenen Arzneistoffen versetzten medicinischen Seifen (Schwefel-, Jod-, Borax-, Tannin-, Theer-Sublimat-, Thiol-, Ichthyolseife u. s. w.), welche nach Unna's Vorschlag neuerdings überfettet, d. h. mit einem Ueberschuss an Fettstoffen versetzt werden.

Pflaster, Emplastra. Zur Bereitung des Bleipflasters (*Emplastrum Lithargyri*) werden 5 Th. Olivenöl, 5 Th. Schweineschmalz, 5 Th. feingepulverter Bleiglätte, welche mit 1 Th. Wasser zu einem Brei angerieben, bei mässigem Feuer unter bisweiligem Zusätze von Wasser und unter fortdauerndem Umrühren so lange gekocht, bis die Pflasterbildung beendet ist. Das noch warme Pflaster wird sofort durch wiederholtes Durchkneten mit warmem Wasser von Glycerin und darauf durch längeres Erwärmen im

Dampfbade vom Wasser befreit. — Wird beim Pflasterkochen kein Wasser zugesetzt, wie bei der Bereitung des Emplastrum fuscum, des Mutterpflasters, vorgeschrieben ist, so nimmt das Pflaster in Folge Anbrennens eine dunkle Farbe an, und gegen Ende der Pflasterbildung treten durch Zersetzung des Glycerins sich bildende Acroleindämpfe auf.

Die Mehrzahl der von den Arzneibüchern aufgeführten Pflaster (Heftpflaster, Spanischfliegenpflaster, Bleiweisspflaster, Quecksilberpflaster, Seifenpflaster u. s. w.) sind Gemische aus Bleipflaster und verschiedenen Arzneikörpern.

Wachs.

Das Wachs, Bienenwachs, *Cera flava*, welches als ein Verdauungsstoff der geschlechtslosen Arbeitsbienen auf den Wachshäuten ihrer schuppigen Hinterleibsringe abgesondert und zum Aufbau der aus den bekannten sechseckigen Zellen bestehenden „Waben“ benutzt wird, bildet im ausgeschmolzenen Zustande eine gelbe, auf dem Bruche körnige Masse von angenehm honigartigem Geruche. Es schmilzt zwischen 63° und 64° und hat ein spec. Gew. von 0,962 bis 0,966; der Schmelzpunkt des durch das Sonnenlicht gebleichten Waxes, der *Cera alba*, liegt etwas höher, zwischen 64° und 65° , und sein spec. Gew. beträgt 0,966 bis 0,970.

Bienenwachs ist kein einheitlicher Körper. Es lässt sich durch siedenden Alkohol in zwei Körper zerlegen: in Cerin (gegen 20 Proc.) und Myricin (gegen 80 Proc.), welchen verschiedene andere Stoffe in kleiner Menge beigemischt sind. Cerin besteht im Wesentlichen aus einer freien Fettsäure, der Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, das Myricin aus Palmitinsäure-Melissyläther, $C_{15}H_{31}CO.OOC_{30}H_{61}$; ausserdem finden sich in dem Myricin kleine Mengen Palmitinsäure-Cetyläther, $C_{15}H_{31}CO.OOC_{16}H_{33}$, Stearinsäure-Melissyläther, $C_{17}H_{35}CO.OOC_{30}H_{61}$ und Stearinsäure-Cetyläther, $C_{17}H_{35}CO.OOC_{16}H_{33}$.

Walrat.

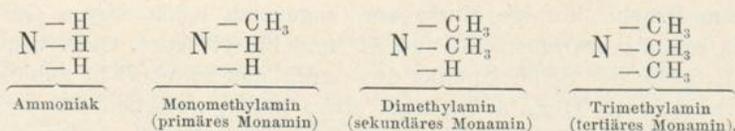
Der Walrat, *Cetaceum*, *Spermaceti*, ist der gereinigte, feste Antheil des Inhalts besonderer Höhlen im Körper der Potwale, besonders des *Physeter macrocephalus*. Der Hauptbestandtheil des Walrats ist das Cetin oder Palmitinsäure-Cetyläther, $C_{15}H_{31}CO.OOC_{16}H_{33}$, neben welchem sich noch Aether der Laurin-, Myristin- und Stearinsäure mit anderen hochmolekularen Alkoholen befinden.

Walrat bildet eine grossblättrige, glänzende, leicht zerreibliche Krystallmasse vom spec. Gew. 0,943, welche zwischen 45° und 50° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit schmilzt.

IX. Amine.

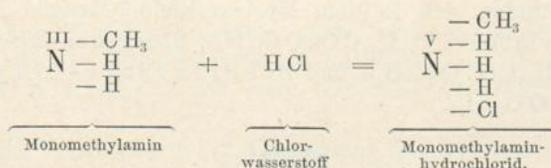
Die Amine, Amid- oder Ammoniakbasen, sind basische Verbindungen, die sich vom Ammoniak in der Weise ableiten, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome desselben durch Alkoholreste (Alkyle) ersetzt sind. Leiten sich diese Verbindungen von einem Molekül Ammoniak ab, so nennt man sie Monamine, während den nur wenig bekannten Diaminen zwei Moleküle Ammoniak zu Grunde liegen.

Die Monamine werden, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome ersetzt sind, in primäre, sekundäre und tertiäre Monamine eingetheilt:



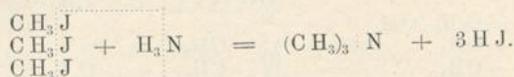
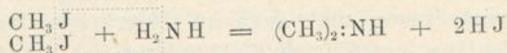
Die sekundären Monamine, welche durch den zweiwerthigen Rest = NH gekennzeichnet sind, heissen auch Imidbasen, während die tertiären Monamine als Nitrilbasen bezeichnet zu werden pflegen.

Die Amine besitzen basische Eigenschaften und liefern, wie Ammoniak, mit Säuren durch Anlagerung der letzteren Salze:



Die salzsauren Salze bilden mit Platinchlorid meist schwer lösliche, gut krystallisierende Doppelsalze.

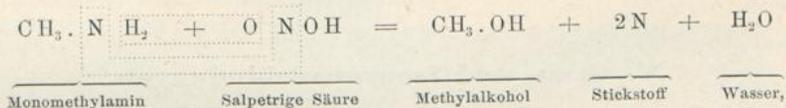
Die Darstellung der Monamine geschieht durch Erhitzen der Jod- oder Bromverbindungen einwerthiger Alkoholreste mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen unter Druck (Autoklaven) gegen 100°:



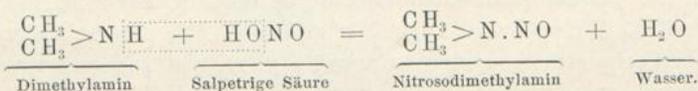
Der abgespaltene Halogenwasserstoff verbindet sich, wie oben angegeben, mit den Basen zu Salzen, aus welchen bei der Destillation der letzteren mit Kali- oder Natronlauge erstere in das Destillat übergehen.

Die primären, sekundären und tertiären Basen sind hinsichtlich ihres Verhaltens zu salpetriger Säure zu unterscheiden.

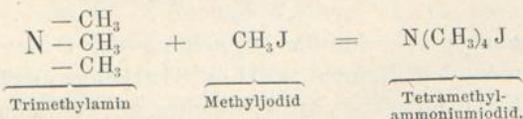
Während bei der Einwirkung derselben auf primäre Basen eine Spaltung in Stickstoff, Wasser und einen einsäurigen Alkohol erfolgt:



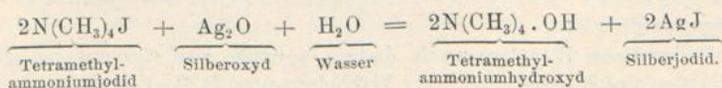
liefern die sekundären Basen unter gleichen Bedingungen Nitrosoverbindungen:



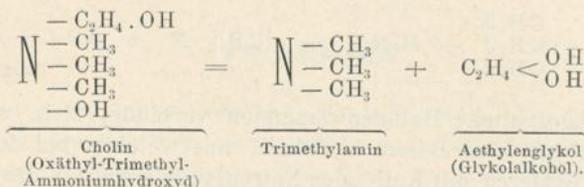
Die tertiären Basen werden durch salpetrige Säure nicht verändert. Dieselben sind ferner dadurch gekennzeichnet, dass sie sich beim Erwärmen mit Alkyljodid vereinigen und Tetraalkylammoniumjodide bilden:



Behandelt man diese Verbindungen mit feuchtem Silberoxyd, so wird das Jodatome herausgelöst, durch Hydroxyl ersetzt, und man erhält Tetraalkylammoniumbasen:



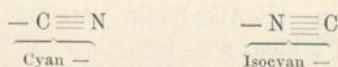
Von den Methylaminen ist besonders das Trimethylamin eine in vielen Pflanzen vorkommende, durch Zersetzung einer im Pflanzenreich sehr verbreiteten und auch im Thierkörper vorkommenden Base, des Cholins, entstehende Verbindung:



Das im Vorstehenden an einem einfachen Beispiel gekennzeichnete Verhalten der Aminbasen ist deshalb von Wichtigkeit, weil zu den Aminen die für die Medicin so wichtige Körperklasse der organischen Pflanzenbasen oder Alkaloide gehört, von denen später die Rede sein wird.

X. Cyan- und Isocyanverbindungen.

Unter Cyanverbindungen werden Körper verstanden, in welchen die einwerthige Gruppe CN (Cyan von *καυός*, blau*) enthalten ist. Je nachdem in dieser Gruppe das Stickstoffatom mit drei oder mit fünf Werthigkeitseinheiten gebunden ist, unterscheidet man zwischen eigentlichen oder kurzweg Cyan- und Isocyanverbindungen. In ersterem Falle vermittelt das Kohlenstoffatom, in letzterem das Stickstoffatom die Bindung an andere Elemente oder Gruppen von Elementen:



Als Ausgangskörper für die Darstellung der Cyanverbindungen dient die unter dem Namen „gelbes Blutlaugensalz“ bekannte Verbindung Kaliumferrocyanid, welches, mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, die einfachste der Cyanverbindungen, den Cyanwasserstoff, liefert.

Cyanwasserstoff, Cyanwasserstoffsäure, Blausäure*), Acidum hydrocyanicum, $\text{H—C} \equiv \text{N}$. Bei der Darstellung dieses

*) Der Name Blausäure wurde deshalb gewählt, weil Cyanwasserstoff mit den Oxyden des Eisens blaufarbte Verbindungen (z. B. Berlinerblau) liefert.

Körpers ist die höchste Vorsicht geboten, da derselbe als eine der giftigsten Verbindungen bezeichnet werden muss; schon ein Athemzug des reinen Gases kann den Tod eines Menschen herbeiführen. Die Zersetzung des Kaliumferrocyanids durch verdünnte Schwefelsäure erfolgt im Sinne der Gleichung:

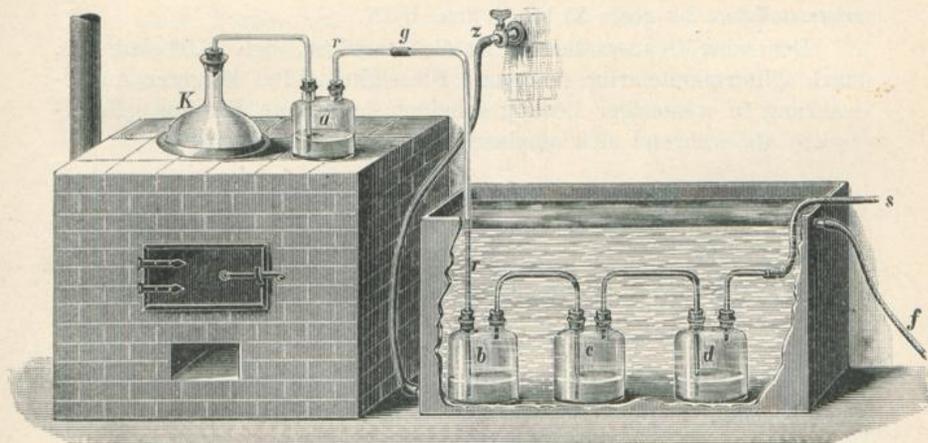
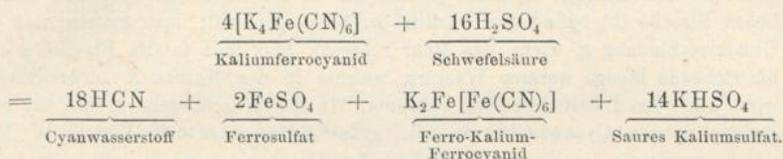


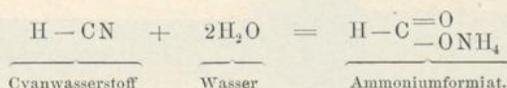
Fig. 68. Vorrichtung zur Darstellung von Blausäure.

In einen geräumigen Kolben K (Fig. 68) giebt man 6 Th. Wasser und 3 Th. conc. Schwefelsäure und nach völligem Erkalten 5 Th. grob pulverisirten, gelben Blutlaugensalzes.

Der Kolben wird in ein Sandbad eingesetzt und mit einer Woulf'schen Flasche (a), die $\frac{1}{4}$ mit Wasser gefüllt ist, verbunden. Die Ableitungsröhre r ist durch den Gummischlauch g mit der Röhre r₁ verbunden, die zu einer Reihe unter Wasser befindlicher und durch zu- und abfließendes Wasser gekühlter, wenig Wasser enthaltender Woulf'scher Flaschen führt. An dem Ableitungrohr der letzten Flasche (d) ist der Gummischlauch s befestigt, dessen Ende beim Beginn der Entwicklung unter Wasser taucht, um so feststellen zu können, dass beim Eintreten der ersten Gasblasen in die Waschflasche a ein gleichzeitiges Austreten solcher aus dem Gummischlauche stattfindet. Ist dies der Fall, so ist der Verschluss der unter Wasser befindlichen Flaschen ein hinreichend guter. Sobald die Luft aus den Flaschen entfernt ist und sich Cyanwasserstoff entwickelt, hört das Austreten von Gasblasen aus dem Gummischlauch auf, und

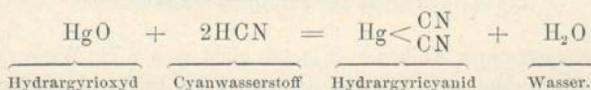
letzterer kann jetzt aus dem Wasser herausgenommen werden. Man erwärmt zunächst vorsichtig und lässt das Feuer fast ganz erlöschen, sobald die Entwicklung von Cyanwasserstoff beginnt. Die erste Entwicklung ist gewöhnlich eine sehr stürmische, weshalb man die angegebene Vorsicht gebraucht. Ist die Entwicklung erst einmal im Gange, kann man wieder kräftiger feuern. Die Cyanwasserstoffentwicklung hört auf, sobald das in der ersten unter Wasser befindlichen Flasche (b) befindliche Destillat zurücksteigen will: man entfernt nun die Gummiverbindung g, zieht das Rohr r heraus und füllt in die Flasche a eine hinreichende Menge warmen Wassers, welches in den Kolben K zurückgezogen wird und den Inhalt desselben verdünnt. In der Waschflasche a sind nur sehr geringe Spuren Cyanwasserstoff, die grösste Menge enthält Flasche b. Man mischt vorsichtig im Freien den Inhalt der Flaschen b und c und spült beide mit Inhalt der Flasche d nach. — Man erhält nach dieser Methode eine Cyanwasserstoffsäure mit gegen 25 bis 30 Proc. HCN.

Der reine Cyanwasserstoff ist eine farblose, bei 26,5° siedende, stark bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Bei längerer Aufbewahrung in wässriger Lösung scheidet sie braune Flocken (Paracyan) ab, während sich ameisensaures Ammonium bildet:

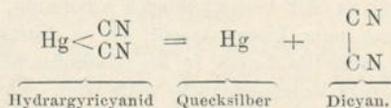


Cyanwasserstoff findet in Form des Bittermandelwassers (s. Benzaldehyd), worin er zu 1 p. M. enthalten ist, arzneiliche Verwendung.

Cyanwasserstoff ist zwar nur eine schwache Säure, wirkt aber doch — ähnlich den Halogenwasserstoffen — auf Metalloxyde lösend ein unter Bildung von Cyaniden:



Das Hydrargyrieyanid, Hydrargyrum cyanatum, bildet farblose, durchscheinende, säulenförmige Krystalle, welche sich in 12,8 Th. kalten, 3 Th. siedenden Wassers und 14,5 Th. Weingeist lösen. Erhitzt man Hydrargyrieyanid, so zerfällt dasselbe in Quecksilber und ein farbloses Gas, das Dicyan:



Als lockerer, braunschwarzer Körper bleibt hierbei ein polymeres Cyan (C₂N₂)_n, das Paracyan, in dem Entwicklungsgefäss zurück.

Gleich den Halogenwasserstoffen giebt der Cyanwasserstoff auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag von Silbercyanid, AgCN .

Von seinen Salzen ist das Kaliumcyanid, KCN , das wichtigste. Man kann dasselbe durch Sättigen von Cyanwasserstoff mit Kaliumhydroxyd gewinnen, pflegt es jedoch ebenfalls aus dem Kaliumferrocyanid darzustellen. Es sei daher zunächst das letztere betrachtet.

Die den Halogeneisenverbindungen entsprechenden Körper

Ferrocyan $\text{Fe}_2(\text{CN})_4$ bez. $\text{Fe}(\text{CN})_2^*$) und

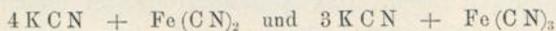
Ferricyan $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ bez. $\text{Fe}(\text{CN})_3$

sind in reinem Zustande bisher nicht erhalten worden. Durch Fällung einer Ferro- bez. Ferrisalzlösung mit Kaliumcyanid werden Niederschläge erhalten, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind. Aus diesen Lösungen krystallisiren Verbindungen von folgender Zusammensetzung heraus:

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6^*$), das Kaliumferrocyanid oder gelbes Blutlaugensalz und

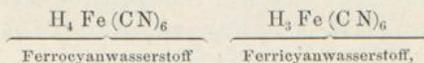
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6^*$) das Kaliumferricyanid oder rothes Blutlaugensalz.

Diese Verbindungen können nicht etwa in folgendem Sinne:



als Doppelsalze betrachtet werden, da in ihnen weder Eisen noch Cyan in gewohnter Weise, d. h. ohne vorherige Zerstörung des Moleküls, nachzuweisen sind.

Man fasst die Verbindungen als Salze einer Ferro-, bez. Ferricyanwasserstoffsäure auf:

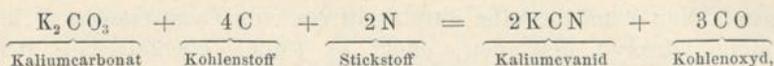


d. h. als Verbindungen, in welchen die Gruppe $\text{Fe}(\text{CN})_6$ in ersterem Fall 4, in letzterem 3 Werthigkeitseinheiten eines anderen Elementes oder Gruppen von Elementen zu binden vermag. Das Kaliumferrocyanid ist daher ein Ferrocyanwasserstoff, dessen 4 Wasserstoffatome durch Kalium ersetzt sind.

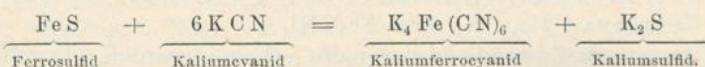
Kaliumferrocyanid, Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, Kalium ferrocyanatum, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$.

*) Dem allgemeinen Brauche folgend, sollen auch hier die halbirtten Formeln für die Eisenverbindungen des Cyans gebraucht werden, so dass anscheinend in den Ferroverbindungen ein 2werthiges, in den Ferriverbindungen ein 3werthiges Eisen vorliegt.

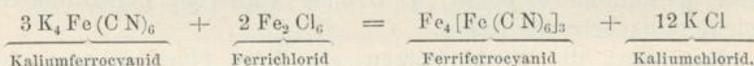
Zur Darstellung desselben werden stickstoffhaltige organische Stoffe (Blut, Horn, Lederabfälle, Gasreinigungsmassen u. s. w.) oder daraus bereitete Kohle mit Kaliumcarbonat unter Zusatz von Eisen erhitzt. Durch Einwirkung der stickstoffhaltigen Kohle auf Kaliumcarbonat entsteht Kaliumcyanid:



welches beim Anlaugen mit Wasser mit Schwefeleisen, durch Einwirkung der schwefelhaltigen organischen Körper auf Eisen gebildet, sich umsetzt zu Kaliumferrocyanid und Kaliumsulfid:



Das Kaliumferrocyanid krystallisirt in Form grosser, gelber, luftbeständiger Oktaëder des quadratischen Systems. Die Krystalle sind sehr weich; bei 100° verlieren sie das ganze Wasser und zerfallen zu einem weissen Pulver. Sie lösen sich bei gewöhnlicher Wärme in 4 Th. Wasser und in 2 Th. siedenden Wassers. Die Lösung ist nicht giftig. Mit mässig verdünnter Schwefelsäure wird beim Erhitzen Cyanwasserstoff entwickelt (s. oben). Das Kalium lässt sich durch andere Metalle ersetzen, z. B. durch Silber, Kupfer, Zink, selbst durch Eisen. Das Kaliumferrocyanid bildet mit Eisen, das sich in der Oxydform befindet, einen blau gefärbten Niederschlag, das Berlinerblau, ein Ferriferrocyanid:

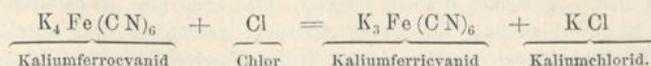


Das Kaliumferrocyanid dient daher als Reagenz auf Eisenoxydsalze, mit welchen es eine Blaufärbung, bez. blauen Niederschlag hervorruft!

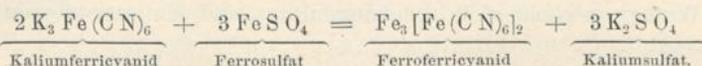
In reinem Wasser ist das Berlinerblau löslich, nicht aber in Salzlösungen.

Durch Einwirkung oxydirender Mittel auf Kaliumferrocyanid, z. B. durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung desselben, bis ein Tropfen mit einem Ferrisalze keine Blaufärbung mehr giebt, entsteht

Kaliumferricyanid, Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, Kalium ferricyanat, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$:



Das Kaliumferricyanid bildet dunkelrubinrothe, rhombische Prismen, welche sich in 2½ Th. kalten und 1½ Th. siedenden Wassers zu einer ebenfalls nicht giftigen Flüssigkeit lösen. Auch in dem Molekül des Kaliumferricyanids können die Stelle des Kaliums andere Metalle einnehmen. Lässt man Kaliumferricyanid auf Ferrosalze einwirken, so wird ein blau gefärbter Körper, Turnbull's Blau, ein Ferroferricyanid, gefällt:



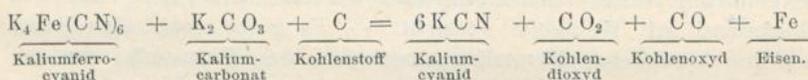
Berlinerblau leitet sich also von der Ferrocyanwasserstoffsäure ab, deren Wasserstoffatome durch Eisen (in der Oxydform) ersetzt sind,

Turnbull's Blau von der Ferricyanwasserstoffsäure, deren Wasserstoffatome durch Eisen (in der Oxydulform) ersetzt sind.

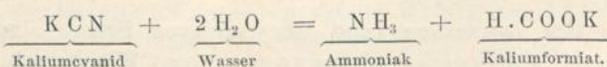
Kaliumcyanid, Cyankalium, Kalium cyanatum, KCN. Zur Darstellung desselben mischt man 8 Th. entwässerten Kaliumferrocyanids und 3 Th. Kaliumcarbonat und erhitzt bis zum ruhigen Schmelzen. Da zufolge der Gleichung:



neben Kaliumcyanid stets auch Kaliumcyanat gebildet wird, so fügt man dem obigen Gemisch vor dem Schmelzen etwas Kohle bei, welche eine Reduktion des Cyanats zu Cyanid veranlasst:

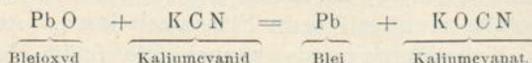


Das Kaliumcyanid ist ein farbloses, stark giftiges Salz. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren, schneller beim Kochen, indem unter Entweichen von Ammoniak Kaliumformiat gebildet wird:

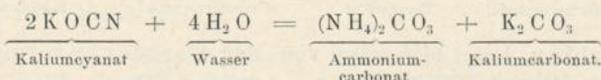


In völlig trockenem Zustand ist Kaliumcyanid geruchlos; es zieht jedoch leicht Feuchtigkeit an und riecht dann in Folge der Einwirkung der Kohlensäure der Luft nach Blausäure. Wird Kaliumcyanid mit Bleioxyd zusammengeschmolzen, so entzieht es dem letzteren Sauerstoff (auch anderen Metalloxyden gegenüber wirkt es

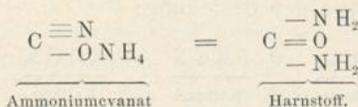
als Reduktionsmittel) und geht in cyansaures Kalium (Kaliumcyanat) über:



Kaliumcyanat, cyansaures Kalium, Kalium cyanicum, $\text{C} \begin{array}{l} \equiv \text{N} \\ - \text{O K} \end{array}$, krystallisirt aus Alkohol in Form farbloser Blättchen, die mit Wasser gekocht sich zu Ammonium- und Kaliumcarbonat umwandeln:



Ammoniumcyanat, cyansaures Ammon, $\text{C} \begin{array}{l} \equiv \text{N} \\ - \text{ONH}_4 \end{array}$, welches als lockeres Pulver durch Vereinigung von Cyansäure und Ammoniakdampf erhalten werden kann, hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, in wässriger Lösung beim Eindampfen eine molekulare Umlagerung zu erleiden und Harnstoff, das Diamid der Kohlensäure, zu bilden:



Man stellt den Harnstoff, welcher bekanntlich als natürliches Stoffwechselerzeugniß sich im Harn findet, daher auf künstlichem Wege dar, indem man eine concentrirte Kaliumcyanatlösung mit der berechneten Menge Ammoniumsulfat versetzt, eindunstet und den Rückstand mit Weingeist auszieht. — Es giebt noch eine Reihe anderer künstlicher Darstellungsmethoden des Harnstoffs; die genannte ist die von Wöhler 1828 zuerst angegebene, der zufolge der Begriff „Organische Chemie“ eine völlige Umgestaltung erfuhr (vergl. S. 254).

Eine Isocyansäure, von welcher gleichfalls mehrere Salze bekannt sind, entspricht der Formel $\text{C} \begin{array}{l} = \text{O} \\ = \text{N} \cdot \text{H} \end{array}$ und leitet sich von dem Isocyan $-\text{N} \equiv \text{C}$ ab.

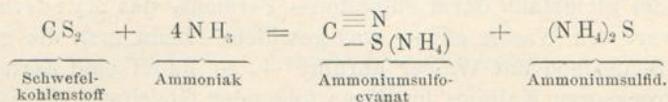
Neben den cyansauren und isocyansauren Salzen sind auch entsprechende Schwefelverbindungen von Wichtigkeit, d. h. Körper, welche an Stelle des Sauerstoffs im Molekül der Cyansäure oder Isocyansäure Schwefel enthalten:



Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoff lässt sich durch Destillation des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure erhalten.

Das Kaliumsalz, Kalium rhodanatum, Kalium sulfocyanatum, $C \begin{smallmatrix} \equiv N \\ - S K \end{smallmatrix}$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliumcarbonat und Schwefel oder mit einem Schwefelmetall. Auch entsteht es beim Kochen einer conc. wässerigen Kaliumcyanidlösung mit Schwefel und krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, an feuchter Luft zerfliesslichen Prismen.

Thiocyansaures Ammonium, Ammonium rhodanatum, Ammonium sulfocyanatum, wird am besten durch Eintragen von 25 Th. Schwefelkohlenstoff in ein Gemisch aus 100 Th. starken Salmiakgeistes und 100 Th. Alkohol dargestellt:



Das thiocyansaure Ammonium bildet farblose, zerfliessliche Prismen.

Die Salze der Thiocyansäure geben mit anorganischen Eisenoxydsalzen blutrothe Färbungen und werden daher als Reagenz auf Eisenoxydsalze benutzt.

Die Isothiocyansäure ist ebensowenig wie ihre Salze im freien Zustande bekannt, wohl aber spielen ihre Aether in der Medicin und Pharmacie eine wichtige Rolle:

Die unter dem Namen **Senföle** bekannte Reihe schwefelhaltiger organischer Verbindungen leitet sich von der Isothiocyansäure ab.

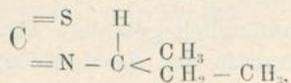
Hier kommen besonders zwei Senföle in Betracht:

das **Allylsenföl** oder Oleum Sinapis des Deutschen Arzneibuches, als

Isothiocyansäure-Allyläther, $C \begin{smallmatrix} = S \\ = N \end{smallmatrix} - CH_2 - CH = CH_2$,
aufzufassen, und

das **Butylsenföl**, welches sich im ätherischen Oele des Löffelkrauts (*Cochlearia officinalis*) findet und daher auch im Spiritus Cochleariae enthalten ist. Es wird als

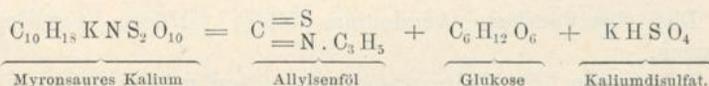
Isothiocyansäureäther des sekundären Butylalkohols,



aufgefasst.

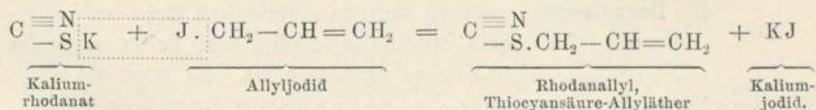
Allylsenföl, Senföl, Oleum Sinapis, $C \begin{smallmatrix} =S \\ =N \end{smallmatrix} . C_3 H_3$.

Das Senföl wird aus dem schwarzen Senfsamen (*Sinapis nigra*) oder Sareptasensamen (*Sinapis juncea*) gewonnen. Es ist darin nicht fertig gebildet enthalten, sondern wird daraus durch Einwirkung zweier verschiedener Körper auf einander bei Gegenwart von Wasser erzeugt. In den genannten Senfsamen findet sich nämlich eine myronsaures Kalium genannte Verbindung, welche die Eigenschaften eines Glukosides besitzt, d. h. eines Körpers, der unter verschiedenen Einflüssen (Erwärmen mit verdünnten Säuren, Einwirkung fermentartiger Stoffe u. s. w.) in Glukose (eine Zuckerart) und einen anderen, nicht den Zuckerarten angehörenden Körper gespalten wird. Wirkt auf das myronsaure Kalium der Senfsamen ein gleichfalls darin enthaltenes Ferment, das Myrosin, bei Gegenwart von Wasser ein — was geschieht, wenn man die gepulverten Senfsamen mit Wasser anrührt —, so findet eine Zerlegung des myronsauren Kaliums im Sinne folgender Gleichung statt:



Man rührt in einer verzinnnten Destillirblase 1 Th. gepulverter und durch Pressen vom fetten Oel befreiter Senfsamen mit 6 Th. kalten Wassers an, überlässt einige Stunden sich selbst und unterwirft der Destillation. Das Senföl ist in dem wässerigen Destillat enthalten und scheidet sich auf der Oberfläche desselben nach Hinzufügung von Natriumsulfat (wodurch das spec. Gew. der wässerigen Flüssigkeit erhöht wird) ab; es wird abgehoben, mit geschmolzenem Calciumchlorid entwässert und einer nochmaligen direkten Destillation unterworfen.

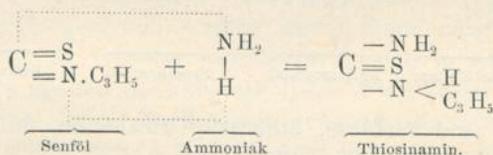
Man kann aber auch auf künstlichem Wege Allylsenföl gewinnen, und zwar aus dem Allyljodid (s. S. 293). Zu dem Zwecke erhitzt man am Rückflusskühler ein Gemisch von Kaliumrhodanat und Allyljodid in alkoholischer Lösung so lange, bis die Menge des sich abscheidenden Kaliumjodids sich nicht mehr vermehrt, verdünnt hierauf mit Wasser, hebt das Senföl ab, entwässert es und reinigt es durch Destillation:



Der solcherweise anfänglich gebildete Allyläther der Thiocyan säure wird in der Wärme in den der Isothiocyan säure umgelagert:



Das Senföl bildet eine äusserst scharf riechende, gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,016 bis 1,022. Der Siedepunkt liegt zwischen 148° und 150°. Beim Erwärmen mit Ammoniak bildet sich Thiosinamin oder Allylschwefelharnstoff, worauf das Deutsche Arzneibuch eine quantitative Bestimmungsmethode des Senföls gründet;

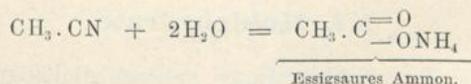


Das Senföl findet, in 49 Th. Weingeist gelöst, medicinische Anwendung als Spiritus Sinapis. Das Thiosinamin wird neuerdings äusserlich gegen Lupus verwendet.

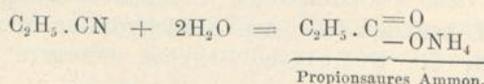
Im Vorstehenden wurden Verbindungen der Thio- und Isothiocyansäure mit Alkoholresten besprochen; es sind solche Verbindungen aber auch von der Cyansäure und Isocyansäure bekannt, welche ein weiteres Interesse hier nicht beanspruchen, wohl aber die Verbindungen des Cyans und Isocyans mit Alkoholresten.

Der Cyanwasserstoff zeigt in dieser Beziehung mit den Halogenwasserstoffen eine weitere Uebereinstimmung, indem sein Wasserstoffatom durch Alkoholreste (Alkyle) ersetzt werden kann.

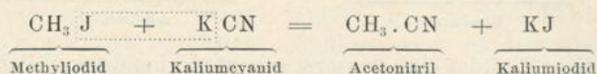
Diese Alkylcyanide, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ u. s. w. werden mit dem Namen Nitrile bezeichnet. Da sie beim Erhitzen mit Wasser leicht in Säuren, bez. deren Ammonsalze übergehen, so nennt man sie auch Säurenitrile, und zwar je nach der entstehenden Säure, z. B. heisst $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ Acetonitril, denn



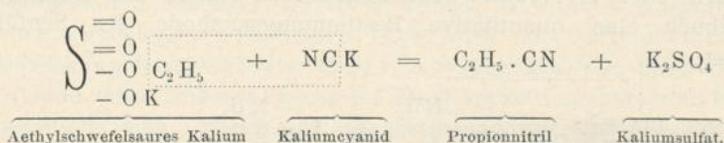
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ heisst Propionnitril, denn



Die Nitrile werden gebildet durch Erhitzen von Jodalkylen mit Kaliumcyanid:

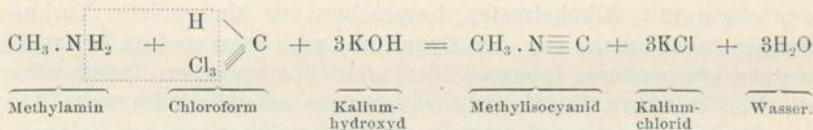


oder bei der Destillation von Kaliumcyanid mit alkylschwefelsauren Salzen:



Die Nitrile sind farblose, ätherartig riechende, flüchtige Flüssigkeiten.

Unter Isonitrile werden diejenigen Verbindungen verstanden, die sich vom Isocyan $\text{N}\equiv\text{C}$ ableiten, welches an einen Alkoholrest gekettet ist. Die Isonitrile sind äusserst unangenehm riechende, giftige Flüssigkeiten, die beim Erwärmen von Chloroform und einer primären Aminbase mit alkoholischer Kalilauge gebildet werden:



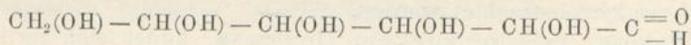
Auch die der aromatischen Reihe angehörenden Amine geben, mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erhitzt, Isonitrile, deren Entstehen sich durch den widerlichen Geruch kennzeichnet. Das Deutsche Arzneibuch hat zur Feststellung der Identität des Acetanilids (s. später) von der „Isonitrilreaktion“ Gebrauch gemacht.

XI. Kohlehydrate.

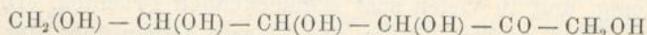
Der Gruppe der „Kohlehydrate“ gehören diejenigen organischen Verbindungen an, in welchen die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff sich in dem Verhältniss der Zusammensetzung des Wassers, also wie 2:1 befinden. Zu den Kohlehydraten rechnet man die Zuckerarten, die Cellulose, Stärke, Dextrin, Gummi und Pflanzenschleim.

a) Zuckerarten.

Die Zuckerarten sind meist krystallisirbare, wasser- und alkohol-lösliche, mehr oder weniger süß schmeckende Körper, welche in zwei Hauptgruppen zerlegt werden, in Zuckerarten der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ (Gruppe des Traubenzuckers) und solche der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Gruppe des Rohrzuckers). Eine andere Eintheilung ist auf das Verhalten des Zuckers gegen Hefe gegründet, indem gährungsfähige und nicht gährungsfähige Zuckerarten unterschieden werden. Direkt gährungsfähig heißen die Zuckerarten, welche durch Hefe unmittelbar in den Gährungszustand versetzt werden, d. h. sich in Aethylalkohol und Kohlensäure spalten (s. Aethylalkohol S. 286); indirekt gährungsfähig werden solche Zuckerarten genannt, die zuvor unter Mitwirkung des Fermentes 1 Mol. Wasser aufnehmen müssen, um eine Spaltung in der angegebenen Weise zu erleiden. Die besonders der Gruppe $C_6H_{12}O_6$ angehörenden Zuckerarten sind durch die Forschungen E. Fischer's hinsichtlich Konstitution und ihres chemischen Verhaltens auf das beste gekennzeichnet worden. Schon vor E. Fischer waren für Traubenzucker und Galaktose die Formel:



und für Fruchtzucker die Formel:



aufgestellt und diese Annahme durch die Thatsachen begründet, dass die Zuckerarten durch Natriumamalgam zu Mannit bez. Dulcit, also zu sechssäurigen Alkoholen reducirt werden. Ferner gehen Traubenzucker und Galaktose bei vorsichtig geleiteter Oxydation durch Chlor- oder Bromwasser in die einbasische Glukon- bez. Galaktonsäure und bei fortgesetzter Oxydation in die zweibasische Zucker- bez. Schleimsäure über. Sie müssen demnach die Aldehydgruppe enthalten.

Man nennt die der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprechenden Zuckerarten **Hexosen**, und zwar, je nachdem in ihnen (wie in der ersten Formel) eine Aldehydgruppe enthalten ist, Aldosen, oder beim Vorhandensein einer Ketongruppe (wie in der zweiten Formel) Ketosen.

Zu den **Hexosen** rechnet Fischer:

Glukose (= Traubenzucker, Dextrose), eine Aldose,

Mannose (durch Oxydation des Mannits gebildet), eine Aldose,

Fruktose (= Fruchtzucker, Lävulose), eine Ketose, Galaktose (Aldose der Dulcitreihe), u. s. w.

Bei Besprechung des Formaldehyds (S. 300) war bereits darauf hingewiesen worden, dass es gelungen ist, aus Formaldehyd eine Zuckerart zu erhalten. Fischer ist noch auf anderem synthetischen Wege zu einer solchen gelangt.

Der **Rohrzuckergruppe** gehören an:

Rohrzucker,
Milchzucker,
Maltose,
Trehalose u. s. w.

Als wichtigstes Reagenz für die Zuckergruppe fand E. Fischer das Phenylhydrazin ($C_6H_5.NH-NH_2$) (s. S. 264) auf, welches, wie mit anderen Ketonen und Aldehyden, auch mit den Zuckerarten gut krystallisirende Verbindungen, die Hydrazone und Osazone eingeht, die, hinsichtlich Zusammensetzung und Schmelzpunkt verschieden, einen Rückschluss auf die Art des vorliegenden Zuckers und seiner Konstitution gestatten.

Im Folgenden sollen von den Zuckerarten nur die Glukose und die der Rohrzuckergruppe angehörenden Rohrzucker und Milchzucker betrachtet werden.

Glukose, Traubenzucker, Dextrose, findet sich fertig gebildet in dem Saft der Trauben, der Feigen, neben Fruktose in dem Honig und in vielen süß schmeckenden Früchten. Das Blut, die Leber und andere Theile des inneren Organismus der Säugethiere enthalten kleine Mengen Glukose; bei einigen Krankheiten, z. B. der Harnruhr (Diabetes mellitus), wird sie in erheblicher Menge erzeugt und durch den Harn abgeführt (Harnzucker). Aus dem Rohrzucker entsteht neben Fruktose Glukose, wenn Lösungen des ersteren mit verdünnten Säuren erwärmt, „invertirt“ werden (Invertzucker). Fabrikmässig wird Glukose aus dem Stärkemehl durch Erhitzen desselben mit verdünnten Säuren oder mit Malzwürze gewonnen (Stärkezucker).

Der Honig besteht aus einem krystallisirbaren (Glukose) und einem nicht krystallisirbaren Antheil (Fruktose); ersterer scheidet sich bei längerem Stehen des Honigs ab, kann von letzterem daher getrennt werden und liefert durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reine Glukose.

Die Glukose krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser meist in kleinen, farblosen, warzenförmigen Krystallen, die zu blumenkohlartigen Massen vereinigt sind. 100 Th. Wasser lösen bei

gewöhnlicher Wärme 100 Th. der krystallwasserhaltigen, 100 Th. 85procentigen Alkohols bei 17° 2 Th. der krystallwasserfreien Glukose, bei Siedhitze 21,7 Th. Die Glukose ist direkt vergährbar; ihre wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Beim Erwärmen reducirt Glukose alkalische Kupferoxydlösung (Fehling'sche Lösung), indem rothes Kupferoxydul abgeschieden wird. (S. 195).

Auf diese Reaktion gründet sich eine quantitative Bestimmung der Glukose. Zum Nachweis derselben kann man auch eine alkalische Wismutoxydlösung benutzen, die beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Wismut eine Dunkelfärbung erleidet.

Rohrzucker, Saccharose, Saccharum, $C_{12}H_{22}O_{11}$, findet sich fertig gebildet im Saft des Zuckerrohrs (*Saccharum officinarum* L.), der Zuckerrübe (mehrerer durch Kultur erzeugter Spielarten von *Beta vulgaris*), des Zuckerahorns (*Acer dasycarpum* Willd.), des Sorghos (*Sorghum vulgare* Pers.) u. s. w. Auch der Saft des Stammes einiger einheimischen Laubbäume, z. B. der Birke, enthält Rohrzucker. Für Europa ist die Rübenzuckerergewinnung von grösster Bedeutung.

Die gegen 12 Proc. Zucker enthaltenden Rüben werden zunächst in eisernen, mit Flügelwelle versehenen Cylindern gewaschen, das Kopfende und etwaige faulige Stellen durch Ausschneiden beseitigt und die Rüben sodann zu einem gleichmässigen Brei zerquetscht. Zweckmässig macht man den Brei durch Hinzufügen von Wasser noch dünnflüssiger und presst ihn dann aus (Pressverfahren). Man kann aber auch durch Centrifugiren den Saft von den festen Bestandtheilen sondern. Augenblicklich wird am meisten das sog. Diffusionsverfahren angewendet, welches darin besteht, dass die in feine „Schnitzel“ gebrachten Rüben in Diffusionsapparaten mit Wasser ausgelaugt werden.

Der nach der einen oder anderen Methode gewonnene Saft wird auf gegen 80° erwärmt, mit frisch gelöschtem Kalk versetzt, bis zum Sieden erhitzt und einige Zeit im Kochen erhalten. Eiweiss, Schleim und andere Verunreinigungen des Saftes werden hierdurch theils als feste Schaumdecke, theils als schlammiger Bodensatz abgeschieden. Man überlässt die Flüssigkeit einige Zeit dem Klären, scheidet den Schlamm ab, welcher nochmals mit Wasser ausgezogen wird, und bringt die vom Bodensatz befreite Flüssigkeit auf die Vorfilter, das sind Eisenblechkästen mit siebartig durchlöcherter Boden. Der Boden ist mit einem Tuche bedeckt, auf welchem eine Schicht gekörnter Knochenkohle ausgebreitet ist. In den filtrirten Saft, welcher neben Salzen freien und an Calcium gebundenen Zucker (Calciumsaccharat) enthält, wird Kohlensäure zur Zerlegung des letzteren geleitet. Nach dem Absetzen des Calciumcarbonats wird die überstehende klare Zuckerlösung zur Entfärbung durch mit gekörnter Knochenkohle gefüllte cylindrische Gefässe gedrückt und der erhaltene „Dünnsaft“ in grossen Vakuumpumpen eingedickt. Der „Dicksaft“ wird nochmals durch Knochenkohle

filtrirt und sodann in den Vakuumapparaten bis zur Krystallisation eingedampft. Neuerdings benutzt man zur Klärung der gefärbten Zuckersirupe an Stelle der Knochenkohle die entfärbende Kraft der schwefligen Säure. — Der krystallisirende Antheil, die Moscovade, wird von der nicht krystallisirenden Melasse, einem dicken, braunen Sirup, getrennt und den Zuckerraffinerien übergeben, wo durch nochmaliges Umkrystallisiren schliesslich der reine Zucker in Form von Hut-zucker, Würfelzucker, Farin dargestellt wird.

Zu dem Zweck lässt man die im Vakuum hinreichend eingekochten Flüssigkeiten in einen geräumigen, durch Dampf heizbaren Kessel, den Kühler, abfliessen, erhitzt in diesem zunächst auf 85—90° und überlässt einem ganz allmählichen Abkühlen unter zeitweiligem Umrühren. Sobald sich Krystalle in reichlicher Menge abscheiden, schöpft man die Flüssigkeit in die bekannten Zuckerhutformen aus Eisenblech, welche im Innern mit Copallack überzogen sind und in der Spitze eine durch Pfropf verschliessbare Oeffnung besitzen. Man rührt den Inhalt der gefüllten Form häufig um, zieht, nachdem derselbe erstarrt ist, den Pfropfen aus und lässt die Mutterlauge abfliessen. Es bleibt jedoch eine gewisse Menge des bräunlich gefärbten Sirups in den Zwischenräumen der Krystalle hängen und ertheilt dem Zuckerbrode eine gelbliche Färbung. Zur Beseitigung des Sirups befestigt man die Formen mit der offenen Spitze auf Röhren, in denen ein luftverdünnter Raum hergestellt ist (Nutschapparat) und bringt auf die obere, breite Fläche des Zuckerhutes eine Schicht farblosen Zuckersirups (das „Decken“ des Zuckers). Diese durchdringt allmählich das Zuckerbrod und verdrängt die gefärbte Mutterlauge, welche durch die Thätigkeit des Nutschapparates in die Röhren abfliesst. Das Zuckerbrod erscheint dann bis auf die Spitze weiss; die gelblich gefärbte Spitze wird abgeschlagen, dem Brode eine neue Spitze angedreht und dasselbe schliesslich bei 25°—30° völlig ausgetrocknet.

In den eingekochten Saft pflegt man vor dem Ausschöpfen in die Form eine geringe Menge Ultramarinblau einzurühren, wodurch der Raffinadzucker einen schwach bläulichen Ton erhält und hierdurch eine „blendende Weisse“ vortäuscht.

Zur Bereitung von Melis verwendet man den von der Raffinade abfliessenden Sirup, welcher auf „gröberes Korn“ eingekocht wird.

Unter Kandis versteht man einen gross krystallisirten Zucker.

Aus der Melasse, in welcher noch reichlich krystallisirbarer Zucker enthalten ist, wird durch weitere Concentration das sog. Nachprodukt oder Farin gewonnen. Man kann aber auch den darin enthaltenen Rohrzucker entweder durch das Osmose- oder das Elutionsverfahren abscheiden. Ersteres Verfahren bezweckt, den grossen Salzgehalt der Melasse durch Dialyse zu entfernen; der Salzgehalt verhindert nämlich die Krystallisirbarkeit des Zuckers. Bei dem Elutionsverfahren bindet man den Zucker an Kalk oder Strontian und zerlegt die Zuckerverbindungen durch Kohlensäure.

Die Rübenmelasse findet auch Verwendung zur Gewinnung von Weingeist.

Der Rohrzucker krystallisirt in farblosen, monoklinen Prismen, welche sich leicht in Wasser zu einer klaren, rein süss schmeckenden Flüssigkeit lösen. In 90procentigem Alkohol ist er schwer

löslich. Die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab und ist in der Wärme ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung. Beim Erhitzen bis auf 160° schmilzt der Rohrzucker und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse (Gerstenzucker), welche erst nach längerem Liegen wieder krystallinisch wird. Beim Erhitzen bis auf 200° geht der Rohrzucker in Karamel über; eine wässerige Lösung von Karamel dient als „Zuckercouleur“ zum Braunfärben von Liqueuren, Saucen u. s. w.

Auf dem Platinblech stark erhitzt, schwärzt sich der Rohrzucker unter reichlicher Entwicklung von Kohlenoxyd, Sumpfgas, Kohlen-säure u. s. w. Auch beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefel-säure findet Verkohlung des Zuckers statt. Mit starken Basen vereinigt sich der Rohrzucker nach bestimmten Gewichtsverhältnissen zu Saccharaten; setzt man zu Zuckersirup Kalkhydrat, so wird letzteres in beträchtlicher Menge gelöst und auf Zusatz von Weingeist fällt ein Calciumsaccharat aus. Einige Metalloxyde (Kupferoxyd, Eisenoxyd), welche in reinem Wasser unlöslich sind, werden von zuckerhaltigem Wasser in kleiner Menge gelöst, namentlich bei Gegenwart von Alkalien (vergl. Ferrum oxydatum saccharatum S. 229). Rohrzuckerlösungen werden beim Erwärmen mit wenig Schwefelsäure oder Salzsäure invertirt, d. h. Rohrzucker geht in direkt gährungsfähigen Invertzucker, ein Gemisch von Glukose und Fruktose, über. Auch Hefe veranlasst die gleiche Umwandlung.

Milchzucker, Saccharum Lactis, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, findet sich in der Milch der Säugethiere. Die Gewinnung des Milchzuckers geschieht in grösseren Molkereien, indem man die Molken — die nach Entfernung des Butterfettes und des Caseins aus der Milch hinterbleibende Flüssigkeit — zu einem dünnen Sirup eindunstet. Es werden in denselben Holzstäbe eingehängt, an welchen sich die Milchzuckerkrystalle ansetzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wird der Milchzucker in Form rhombischer Krystalle rein weiss erhalten. Dieselben lösen sich in 6 Th. kalten und $2\frac{1}{2}$ Th. siedenden Wassers und werden von absolutem Alkohol und von Aether nicht aufgenommen. Die wässerige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Milchzucker schmeckt nur wenig süß. Er reducirt Fehling'sche Lösung und alkalische Wismutoxydlösung.

Reine Hefe versetzt Milchzucker nicht in Gährung, jedoch wird dieselbe durch zymogene Schizomyceten veranlasst. Es wird neben Milchsäure hierbei stets Alkohol gebildet. In der Kirgisensteppe bereitet man aus Stutenmilch ein alkoholisches Getränk, Kumys

genannt, aus Kuhmilch ein solches, welches Kephyr heisst und als diätetisches Heilmittel vielfach angewendet wird. Das Sauerwerden der Milch beruht darauf, dass ein Theil des Milchzuckers in Milchsäure übergeht, welche letztere die Gerinnung des Caseins und damit das „Dickwerden“ der Milch bewirkt.

b) Cellulosegruppe.

Der Cellulosegruppe gehören eine Reihe Körper an, welche der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechen, bez. deren einzelne Vertreter eine Zusammensetzung besitzen, die ein Vielfaches dieser Formel $C_6H_{10}O_5$ ist. Man rechnet zur Cellulosegruppe die Cellulose selbst, ferner Stärke, Dextrin, Gummi und Pflanzenschleim.

Die Cellulose kommt in mehr oder weniger reinem Zustande in allen Pflanzen vor, den Hauptbestandtheil der Zellwänden bildend. Meist ist die Cellulose von fremdartigen Körpern durchsetzt, die nur schwer daraus abgeschieden werden können. Der wesentliche Bestandtheil des Holzes, ferner die Flachsfaser, Baumwolle, das Hollundermark u. s. w. sind Cellulose. In besonders reiner Form kann man dieselbe aus der Baumwolle gewinnen, indem man letztere mit verdünnten Aetzalkalien, darauffolgend mit verdünnter Salzsäure, mit Chlorwasser, Wasser, Alkohol und schliesslich Aether behandelt.

Reine Cellulose ist ein weisser, etwas durchscheinender Körper, welcher eine grosse Aufsaugungsfähigkeit für Flüssigkeiten besitzt und daher als Verbandwatte bei der Wundbehandlung in Anwendung kommt. Aus mehr oder weniger reiner Cellulose wird Papier bereitet und werden Kleidungsstoffe hergestellt. Die Cellulose ist durch ihre Löslichkeit in concentrirter wässriger Lösung von Kupferoxydammoniak (Schweizer's Reagenz) gekennzeichnet. Bei der Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure auf Cellulose quillt dieselbe zu einer kleisterartigen Masse auf (Amyloid). Wird Papier kurze Zeit in kalte concentrirte Schwefelsäure getaucht, so überzieht sich die Oberfläche desselben mit Amyloid, und man erhält Pergamentpapier. Starke Salpetersäure führt die Cellulose in Nitrocellulose über. Je nach der Stärke der Salpetersäure, der Dauer der Einwirkung und der Höhe der hierbei obwaltenden Temperatur entstehen Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentanitrocellulose, d. h. es sind ein, zwei, drei, vier oder fünf Wasserstoffatome des Cellulosemoleküls durch Nitrogruppen ersetzt.

Die **Trinitrocellulose**, $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, ist die unter dem Namen Schiessbaumwolle oder Pyroxylin bekannte Verbindung. Die

Dinitrocellulose, $C_6H_8(NO_2)_2O_5$, findet als Collodiumwolle zur Herstellung des **Collodiums** Verwendung. Zur Bereitung desselben werden in ein erkaltetes Gemisch aus 40 Th. roher Salpetersäure und 100 Th. concentrirter Schwefelsäure 5,5 Th. reiner Baumwolle eingedrückt und bei einer Temperatur von 15° bis 20° darin belassen. Hierauf bringt man die Masse auf einen Trichter und wäscht nach völligem Abtropfen des Säureüberschusses mit Wasser völlig aus, presst die Feuchtigkeit möglichst ab und trocknet bei 25° — am besten an der Luft. 2 Th. dieser Collodiumwolle werden mit 6 Th. Weingeist durchfeuchtet, darauf mit 42 Th. Aether versetzt und wiederholt geschüttelt. Die gewonnene Lösung wird nach dem Absetzen abgegossen und bildet das **Collodium**. Dasselbe hinterlässt, in dünnen Schichten auf Körpertheile aufgetragen, nach dem Verdunsten des Aetherweingeistes ein farbloses, fest zusammenhängendes Häutchen und dient daher u. a. zum Verschliessen von Wunden.

Es ist zu beachten, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Cellulose meist Gemische der verschiedenen Nitrocellulosen gebildet werden. So ist also auch die Collodiumwolle nicht reine Dinitrocellulose, sondern ihr sind kleine Mengen Trinitrocellulose beigemischt; auch die Schiessbaumwolle enthält neben Trinitrocellulose (als Hauptbestandtheil) noch kleine Beimengungen von Di-, Tetra- und Pentanitrocellulose.

Das **Stärkemehl**, *Amylum*, kommt in vielen Pflanzenzellen in Form mikroskopischer, eigenthümlich geschichteter Körnchen vor, die unter dem Einflusse des Lichtes und der Kohlensäure der Luft in den Chlorophyllkörnern der Pflanzen gebildet werden. Das Stärkemehl lagert sich entweder in den Wurzeln oder Knollen ab (Marantastärke oder Arrow-root, Kartoffelstärke), im Innern des Stammes (Sago), oder in den Früchten und Samen (Weizenstärke, Mais-, Reisstärke u. s. w.).

Das Deutsche Arzneibuch lässt als Stärkemehlart die

Weizenstärke, *Amylum Triticum*, verwenden. Diese Stärke wird entweder aus dem Mehl oder den ganzen Körnern des Weizens mit Wasser ausgewaschen. In letzterem Falle werden die Körner mit Wasser eingeweicht, sodann zwischen Walzen zerquetscht und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben. Man überlässt der Ruhe, bis das Wasser einen säuerlichen Geschmack angenommen hat (der Kleber wird auf diese Weise durch Gährung zerstört), knetet und wäscht in Haarsieben aus. Aus dem abfließenden „Stärkewasser“ setzt sich dann das Stärkemehl (Satzmehl) ab und wird durch öfteres Aufrühren mit neuen Mengen kalten Wassers ausgewaschen, d. h. von löslichen Körpern gereinigt.

Die Weizenstärke bildet ein weisses, sehr feines Pulver, unter Wasser bei 150facher Vergrösserung betrachtet, annähernd kreisrunde Körner, die einen von sehr geringem, die anderen, weniger zahlreichen von sehr viel grösserem Durchmesser. Mittlere Körner finden sich seltener. Lässt man Weingeist dazu treten, so zeigt sich, dass die grossen Körner linsenförmig oder planconvex sind.

Die **Kartoffelstärke** besteht aus mehr eiförmigen, geschichteten Körnchen mit excentrischem Kerne (s. Fig. 69 und 70).

Stärke-mehl hat die Eigenschaft, mit Wasser über 55° aufzuquellen und Kleister zu bilden. Hierbei wird die Schichtung der Körner undeutlich, die Hülle zersprengt, und das Innere tritt heraus.

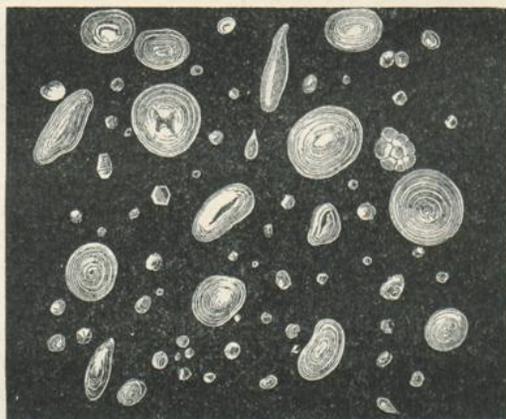


Fig. 69. Weizenstärke. 300mal vergr.
(nach Moeller).

Weizenstärke quillt bei 50° mit Wasser auf und „verkleistert“ bei 65° , Roggenstärke bereits bei $62,5^{\circ}$. Kocht man Stärkekleister längere Zeit, so verliert er die schleimige Beschaffenheit: es bildet sich lösliche Stärke (Amylogen). Durch Jod wird Stärkekleister oder Stärkelösung unter Bildung von Jodstärke tiefblau gefärbt.

Wird Stärkemehl mit verdünnten Säuren oder Malzaufguss erwärmt, so bildet sich ein isomerer, klar löslicher, die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkender und deshalb Dextrin genannter Körper. Auch beim Erhitzen der trockenen Stärke auf 200° entsteht Dextrin, und erklärt sich so das Vorkommen desselben in Brot und anderen Backwaaren.

Das **Dextrin** oder Stärkegummi bildet eine mehr oder weniger gelblich gefärbte, gummiartige Masse, die sich in Wasser klar löst

und daraus auf Zusatz von Weingeist flockig gefällt wird. Eine reine Dextrinlösung wird durch Jod nicht gebläut, alkalische Kupferoxydlösung (Fehling'sche Lösung) durch Dextrin in der Kälte nicht reducirt, wohl aber in der Wärme, da in Folge der Einwirkung des freien Alkalis auf Dextrin letzteres in Glukose übergeht.

Das Dextrin dient vielfach als Klebmittel.

Die **Gummiarten** werden in eigentliche Gummiarten (welche in Wasser leicht löslich sind) und in Pflanzenschleime (welche in Wasser zu Gallerten aufquellen) eingetheilt.

Zu den eigentlichen Gummiarten gehört das arabische Gummi, Gummi arabicum, das im Wesentlichen aus dem Calciumsalz der

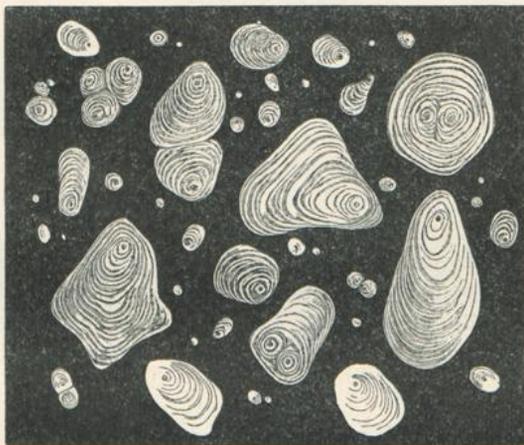


Fig. 70. Kartoffelstärke. 300mal vergr.
(nach Moeller).

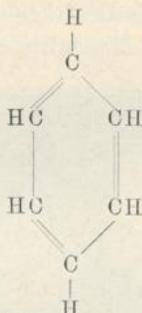
der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechenden Arabinsäure, Gummisäure oder dem Arabin besteht. Gummi arabicum bildet farblose oder gelbliche, durchsichtige, rundliche Massen mit muschligem, glasglänzendem Bruche, welche von Wasser zu einer dicken, klebrigen Flüssigkeit (*Mucilago Gummi arabici*) gelöst werden und in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Das Kirschgummi und Traganthgummi stehen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung dem Gummi arabicum nahe. Das letztere vermittelt den Uebergang zu den Pflanzenschleimen, die sich in zahlreichen Pflanzen (im Leinsamen, Flohsamen, in den Quittenkernen, in der Althäawurzel, in den Knollen von Orchisarten [Salep], in Lichen Carrageen u. s. w.) finden und mit Wasser gallertartige Flüssigkeiten bilden.

B. Aromatische Reihe.

Abkömmlinge des Benzols.

Die der aromatischen Reihe angehörenden Verbindungen lassen sich von dem Benzol ableiten, einem Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_6 . Die Konstitution dieses Körpers hat A. Kekulé zuerst als eine ringförmige bezeichnet und als passendsten Ausdruck für denselben folgendes Bild angenommen:



Durch Ersatz von Wasserstoffatomen in diesem „Benzolkern“ durch Alkylgruppen, Hydroxyle, Carboxyle u. s. w. werden die verschiedenen Abkömmlinge des Benzols: aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, aromatische Säuren u. s. w. gebildet.

I. Kohlenwasserstoffe.

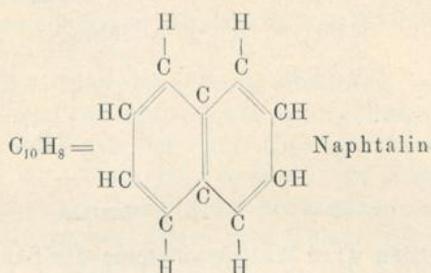
Bei den Kohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen der Fettreihe haben wir des öfteren homologe Reihen kennen gelernt, deren aufeinander folgende Glieder sich durch die Differenz CH_2 unterscheiden. Auch in der aromatischen Reihe sind solche homologe Verbindungen bekannt, und zwar in erweitertem Maasstabe. Während nämlich einerseits Reste der Fettreihe (z. B. Methyl) substituierend für Wasserstoffatome des Benzolkerns eintreten können und sog. aliphatische*) Homologe bilden, giebt es andererseits auch Kohlenwasserstoffe, die sich in der Weise vom Benzol ableiten, dass aromatische Reste an den Benzolkern gekettet werden. Man nennt diese Körper aromatische Homologe. Sie lassen sich zu einer Reihe zusammenstellen, deren benachbarte Glieder durch die Differenz C_4H_2 unterschieden sind.

*) Abgeleitet von *άλιφα* (alipha), Fett.

Aliphatische Homologe
des Benzols:
(Differenz CH_2)

- $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ Monomethyl-
benzol (Toluol).
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ Dimethylben-
zol (Xylol).
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ Trimethyl-
benzol.
 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ Tetramethyl-
benzol.
 $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$ Pentamethyl-
benzol.
 $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ Hexamethyl-
benzol.

Aromatische Homologe
des Benzols:
(Differenz C_4H_2)

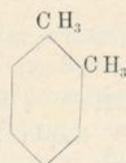


Werden zwei oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols durch andere Elemente oder Gruppen von Elementen ersetzt, so können mehrere isomere Verbindungen (Stellungsisomere) gebildet werden (S. 265). Drückt man das Benzol durch ein Sechseck aus und bezeichnet die Ecken durch Zahlen

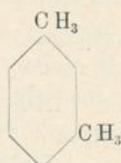


so sind z. B. beim Eintritt von zwei Methylgruppen in das Benzol (Dimethylbenzol oder Xylol) drei Stellungsisomere, nämlich 1:2 — 1:3 — 1:4, möglich und bekannt.

Die benachbart substituirten Verbindungen 1:2 (oder 1:6) heissen **Ortho-**, die in den Stellungen 1:3 (oder 1:5) heissen **Meta-**, und 1:4 substituirte heissen **Paraverbindungen**:



Orthoxytol

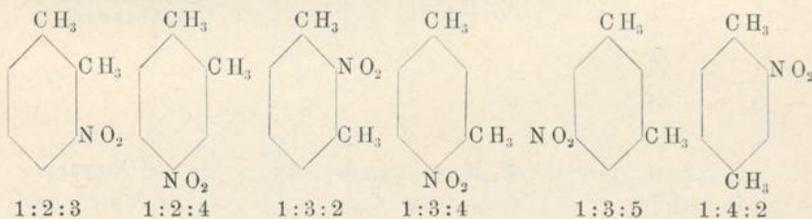


Metaxytol



Paraxytol.

Werden drei Wasserstoffatome des Benzols substituirte und zwar so, dass zwei der substituierenden Gruppen einander gleich, die dritte verschieden ist, so sind folgende 6 Stellungsisomere möglich:

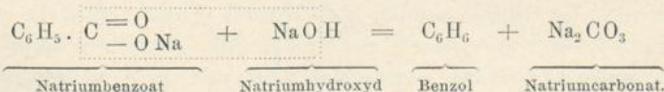


Nitroxytöle.

Bei den aromatischen Homologen ist die Zahl der durch Substitution von Wasserstoffatomen des Naphtalin-, Phenantrenkernes u. s. w. eine noch weit grössere.

Benzol, C_6H_6 , entsteht beim Durchleiten von Acetylen durch glühende eiserne Röhren (s. S. 259) und wird bei der fraktionirten Destillation des Steinkohlentheers gewonnen. Es ist neben seinen aliphatischen Homologen, dem Toluol und Xylol, in dem bis 180° übergehenden Antheile, dem Leichtöle, enthalten.

Auch beim Erhitzen von benzoësaurem Natrium mit Natriumhydroxyd (oder Natronkalk) wird Benzol gebildet:

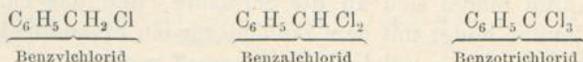


Das Benzol ist eine farblose, aromatisch riechende, bei $80,5^{\circ}$ siedende und bei 0° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, welche angezündet mit leuchtender und russender Flamme brennt. Das Toluol, welches auch bei der Destillation von Tolubalsam entsteht

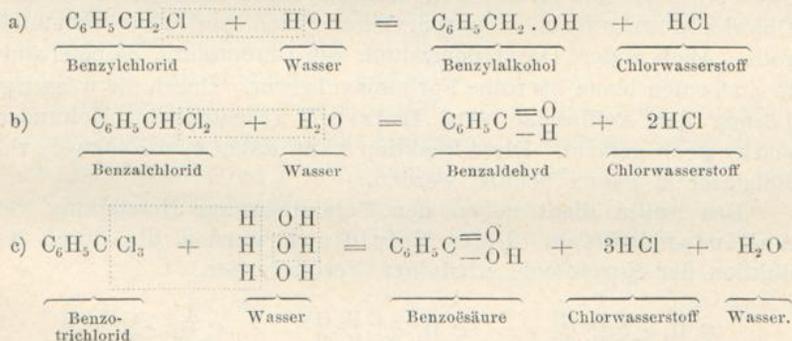
und daher seinen Namen trägt, siedet bei 111° , während die Siedepunkte der verschiedenen Xylole (Ortho-, Meta- und Paraxylol) zwischen 136° und 143° liegen.

Das Benzol dient besonders zur Darstellung von Nitrobenzol und Amidobenzol oder Anilin.

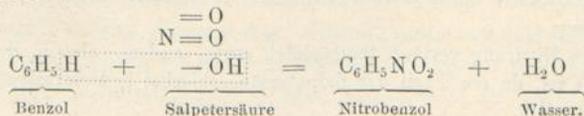
Lässt man auf Benzol Chlor oder Brom einwirken, so treten dieselben wasserstoffersetzend in das Molekül mit Leichtigkeit ein. Die Jodabkömmlinge lassen sich nur auf Umwegen darstellen. Wirken Chlor oder Brom auf Toluol ein, so kann ein Wasserstoffersatz entweder im Benzolkern oder in der Seitenkette (Methyl) geschehen. Letzterer Fall tritt ein, wenn man Toluol mit den genannten Halogenen in der Wärme behandelt; in der Kälte findet eine Substituierung in dem Benzolkern statt. So werden je nach der Dauer der Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol nacheinander:



gebildet. Diese Körper sind durch ihr verschiedenes Verhalten gegen heisses Wasser gekennzeichnet, indem der Monochlorkörper hierbei Benzylalkohol, das Benzalchlorid Benzaldehyd und das Benzotrichlorid Benzoesäure liefert:



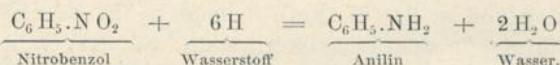
Lässt man auf Benzol rauchende Salpetersäure oder besser ein Gemisch von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure (letztere befördert die Wasserabspaltung) einwirken, so wird zunächst ein Wasserstoffatom des Benzols durch die Nitrogruppe ersetzt, das Benzol wird „nitriert“:



Man wäscht nach beendigter Nitrirung*) mit Wasser, entwässert das Nitrobenzol und reinigt es durch fraktionirte Destillation von in kleiner Menge mitentstandenen Dinitrobenzol.

Das **Nitrobenzol** ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende, bei 220° siedende Flüssigkeit, welche unter dem Namen Mirbanöl, Essence de Mirban, zu Parfümeriezwecken (besonders als Zusatz zu Seifen) Verwendung findet.

Unterwirft man Nitrobenzol der reducirenden Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi (z. B. durch Behandeln mit Zinn oder Eisen und Salzsäure), so wird die Nitrogruppe in eine Amidogruppe umgewandelt und Amidobenzol oder **Anilin** gebildet:



Das Anilin bindet sich an die Salzsäure, und das chlorwasserstoffsäure Anilin bildet mit dem Zinnchlorür ein Zinndoppelsalz, welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Nach Abfiltriren des Schwefelzinns wird aus dem Filtrat durch Hinzufügen von Kalkhydrat das Anilin in Freiheit gesetzt und mittelst gespannter Wasserdämpfe abdestillirt.

Reines **Anilin** ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 184,5°, welche sich an der Luft und dem Licht schnell dunkel färbt. Chloralkalösung färbt es purpurviolett, nach und nach schmutzig roth. Auch andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Salpetersäure u. s. w. rufen blaue bis rothe Färbungen hervor. Durch die wässrige Lösung der Anilinsalze wird Holzstoff (Fichtenholz, Hollundermark) gelb gefärbt. Diese Reaktion kann daher zum Nachweis von Holzfaser in Papier benutzt werden.

Das Anilin dient neben den Toluidinen zur Herstellung von Anilinfarbstoffen. Unter Toluidinen werden die durch Reduktion der Nitrotoluole erhaltenen Verbindungen



verstanden.

Lässt man auf ein Gemisch von Anilin und Ortho- oder Paratoluidin (man nennt dieses Gemisch Anilinöl) oxydirende Mittel, wie Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Arsensäure u. s. w., einwirken,

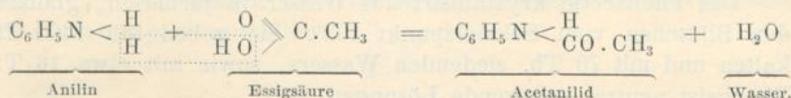
*) Die Nitrirung verläuft thatsächlich etwas anders, als in der Gleichung ausgedrückt ist, da ein Theil der Salpetersäure hierbei in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt.

so entstehen Verbindungen, die Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$, bez. Pararosanilin, $C_{19}H_{17}N_3$, genannt werden. Die salzsauren Salze dieser Rosaniline (im Handel befinden sich meist Gemische derselben) bilden den als Anilinroth oder Fuchsin bekannten Anilinfarbstoff. Auch andere Anilinfarbstoffe leiten sich von den Rosanilinen ab.

Medicinische Verwendung findet ein Acetylalkkömmling des Anilins, das **Acetanilid** oder Antifebrin, $C_6H_5NH.COCH_3$.

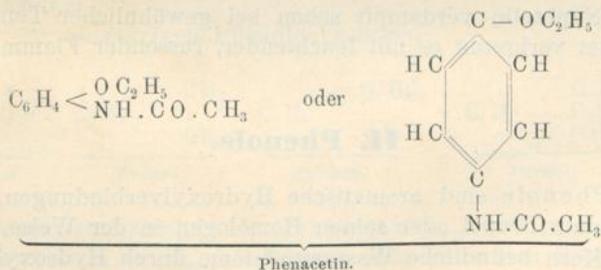
Zur Darstellung desselben kocht man gleiche Theile Anilin und Eisessig so lange am Rückflusskühler, bis eine herausgenommene Probe, in verdünnte Natronlauge eingetragen, fest wird, und reinigt das entstandene Acetanilid durch Destillation. Es siedet bei 295° .

Das Anilin verbindet sich unter Wasserabspaltung mit der Essigsäure:



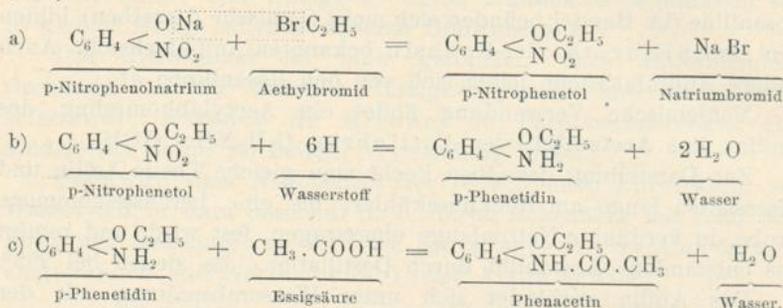
Aus Wasser unkrystallisirt, bildet das Acetanilid farblose, glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 114° . Sie lösen sich in 194 Th. kalten und etwa 18 Th. siedenden Wassers, sowie in 3,5 Th. Weingeist. In Aether und Chloroform sind sie leicht löslich. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt Acetanilid aromatisch riechende Dämpfe; auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform und erneutes Erhitzen tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf (S. 354).

In naher Beziehung zum Acetanilid steht das gleichfalls medicinisch verwendete **p-Acetphenetidin** oder **Phenacetin**. Dasselbe kann aufgefasst werden als ein Acetanilid, in welchem 1 Wasserstoffatom des Benzolkernes in Parastellung zur Amidogruppe durch eine Oxäthylgruppe ersetzt ist:



Man stellt diesen Körper dar, indem man auf Paranitrophenolnatrium Aethylbromid einwirken, den entstandenen Aethyläther des p-Nitrophenols (p-Nitrophenetol) mit Wasserstoff in statu nascendi

reducirt und das gebildete p-Phenetidin mit Essigsäure kocht (acetylirt):



Das Phenacetin krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 135°. Sie geben mit 1400 Th. kalten und mit 70 Th. siedenden Wassers, sowie mit etwa 16 Th. Weingeist neutral reagirende Lösungen.

Von den aromatischen Homologen des Benzols ist das

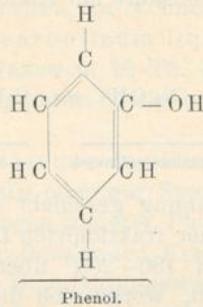
Naphtalin, C_{10}H_8 , pharmaceutisch wichtig. Es wird aus den zwischen 180° und 250° übergehenden Antheilen des Steinkohlentheers, dem sogenannten Schweröl, gewonnen. Es scheidet sich daraus krystallinisch ab und wird nach dem Abpressen durch Sublimation und für den pharmaceutischen Gebrauch durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Naphtalin krystallisirt in weissen, glänzenden Blättern, die gegen 80° schmelzen und bei 218° sieden. Es besitzt einen eigenartigen Theergeruch und brennenden Geschmack. In Wasser löst es sich nicht, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Naphtalin verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur; angezündet verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme.

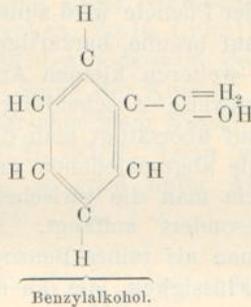
II. Phenole.

Die Phenole sind aromatische Hydroxylverbindungen, welche sich von dem Benzol oder seinen Homologen in der Weise ableiten, dass am Kern befindliche Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt sind.

Das einfachste Phenol ist die kurzweg als Phenol, Benzophenol oder Carbonsäure bezeichnete Verbindung, ein Benzol, in welchem 1 Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist:

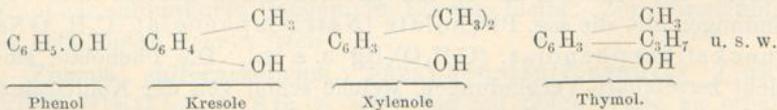


Unter „aromatischen Alkoholen“ werden diejenigen Benzolabkömmlinge verstanden, welche in den Seitenketten alkoholische Hydroxylgruppen enthalten:



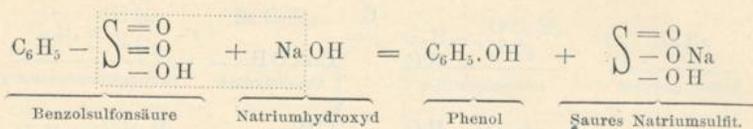
Die Phenole werden, wie in der Fettreihe die Alkohole, nach der Anzahl der an Kernkohlenstoffatome gebundenen Hydroxylgruppen in ein- und mehrsaurige (ein- und mehratomige) unterschieden.

Zu den **einsäurigen Phenolen** gehören:



Phenol, Benzophenol, Carbonsäure, Acidum carbolicum s. phenylicum, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{OH}$, findet sich unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen, in geringer Menge auch in denjenigen der Braunkohlen und des Holzes. Die Carbonsäure entsteht bei der Fäulniss der Eiweissstoffe, bei der Oxydation des Benzols mit Wasserstoffsperoxyd oder Ozon und kann auch durch

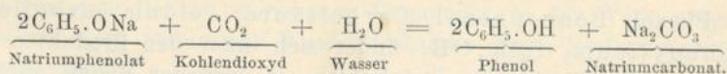
Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten werden:



Die praktische Gewinnung geschieht aus dem Steinkohlentheer, indem man denselben einer fraktionirten Destillation unterwirft. Das Schweröl (die zwischen 180—250° übergehenden Antheile) wird mit Natronlauge behandelt, worin sich die Carbonsäure und andere in kleiner Menge vorhandene Phenole, besonders Kresole und Xylenole, lösen, während Kohlenwasserstoffe und andere Fremdkörper beim Verdünnen der Natronlösung mit Wasser sich als Oelschicht absondern.

Die Natronlösung der Phenole wird zunächst mit wenig Schwefelsäure angesäuert, worauf braune, harzartige Körper gefällt werden, und sodann mit einem weiteren kleinen Antheil Schwefelsäure versetzt, welcher die theilweise Abscheidung der Kresole, Xylenole u. s. w. bewirkt. Hierauf übersättigt man die Lösung mit Schwefelsäure und unterwirft die abgeschiedenen und entwässerten Phenole der Rektifikation, indem man die zwischen 180° und 190° übergehenden Antheile gesondert auffängt. Bei einer wiederholten Destillation sammelt man als reines Benzophenol die zwischen 182 und 183° destillirende Flüssigkeit, die an einem kühlen Orte rasch zu Krystallen erstarrt.

Das Phenol krystallisirt in farblosen Nadeln, die in völlig wasserfreiem Zustande zwischen 41 und 42° schmelzen und zwischen 182 und 183° sieden. Es löst sich in 14 Th. Wasser von 15° zu einer farblosen, Lackmusfarbstoff nicht verändernden Flüssigkeit. In Alkohol, Aether, Chloroform und ätzenden Alkalien ist es leicht löslich. Mit letzteren sowie mit anderen Basen geht es feste Verbindungen ein, die sog. Phenolate (Natriumphenolat, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O.Na}$, Quecksilberphenolat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{Hg}$ u. s. w.). Die Phenolate sind leicht zersetzbar, welche schon von der Kohlensäure wieder gespalten werden:



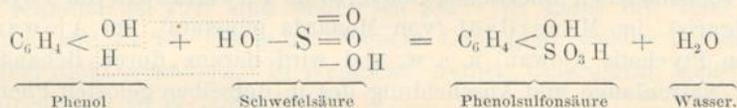
Das Phenol wirkt stark ätzend und ruft auf der Haut weisse Flecken hervor. In 2- bis 5procentiger wässriger Lösung dient es als Antisepticum zu Verbandzwecken bei der Wundbehandlung. Um

das Phenol besser dispensiren zu können, schreibt das Deutsche Arzneibuch ein Acidum carbolicum liquefactum vor, welches durch Lösen von 1 Th. Wasser in 10 Th. Phenol bereitet wird und ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes, klares Gemisch darstellt.

Die sog. rohe Carbonsäure des Handels, Acidum carbolicum crudum, enthält kein oder nur Spuren Benzophenol und besteht aus wechselnden Mengen anderer Phenole (besonders der bei der Carbonsäuregewinnung abfallenden Kresole) und Kohlenwasserstoffen. Letztere sind für Desinfektionszwecke werthlos. Der Werth der verschiedenen Handelssorten „roher Carbonsäure“ wird je nach ihrem Gehalt an Kresolen bemessen und die Präparate als 100-, 80-, 50–60-, 20procentig u. s. w. bezeichnet.

Die „rohe Carbonsäure“ oder die Roh-Kresole finden in mannigfachen Zubereitungen unter verschiedenen Namen Verwendung zu Desinfektionszwecken. So ist Creolin eine Kresolschwefelsäure, in welcher Theerkohlenwasserstoffe gelöst sind, Lysol eine durch Seife hergestellte Lösung der Kresole, Solutol eine Lösung von Kresolnatrium in überschüssigem Kresol u. s. w.

Phenolsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$. Lässt man auf Phenol conc. Schwefelsäure einwirken, so wird unter Abspaltung von Wasser Phenolsulfonsäure gebildet:



Bei gewöhnlicher Wärme entsteht hierbei die Orthophenolsulfonsäure, beim Erwärmen auf gegen 90° die Paraphenolsulfonsäure. Man sättigt mit Kalkmilch*), wobei die nicht in Verbindung getretene Schwefelsäure als Calciumsulfat abgeschieden wird, während paraphenolsulfonsaures Calcium in Lösung bleibt. Zur Darstellung des medicinisch verwendeten

Zincum sulfocarbolicum, paraphenolsulfonsaures Zink, $[C_6H_4(OH)SO_3]_2Zn + 8H_2O$, wird das auf obige Weise zu erhaltende Calciumsalz der Paraphenolsulfonsäure mit der berechneten Menge Zinksulfat versetzt und die vom abgeschiedenen Calciumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft.

Das Zinksalz krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen oder

*) Man kann an Stelle der Kalkmilch auch Baryumcarbonat verwenden, wodurch vermieden wird, dass Calciumsalz dem Präparat beigemengt bleibt.

Tafeln, welche von 2 Th. Wasser und von 2 Th. Alkohol gelöst werden.

Ein **Aluminium sulfocarboicum** oder paraphenolsulfonsaures Aluminium ist unter dem Namen Sozal gleichfalls als Antisepticum in Gebrauch gezogen.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, Acidum picronitricum, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol findet je nach der Dauer der Einwirkung, der Höhe der hierbei obwaltenden Temperatur und der Stärke der Salpetersäure eine verschieden verlaufende Nitrirung statt.

Zur Darstellung des oben genannten Trinitrophenols mischt man gleiche Gewichtstheile Phenol und concentrirter Schwefelsäure und fügt nach vollendeter Bildung der Phenolsulfonsäure nach und nach so lange Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 hinzu, als sich noch Dämpfe von Untersalpetersäure entwickeln. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

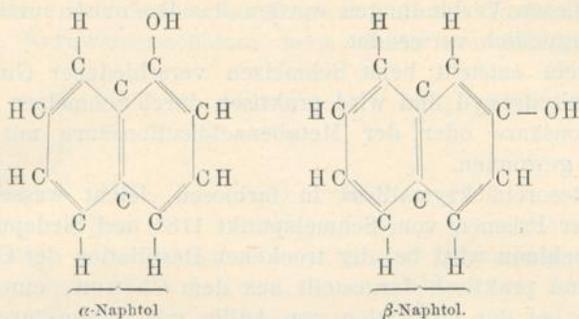
Die Pikrinsäure bildet glänzende, gelbliche Blättchen oder Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur von 86 Th. Wasser zu einer stark gelb gefärbten Flüssigkeit gelöst werden. Die Pikrinsäure dient zu Färbezwecken und zur Herstellung von Sprengstoffen.

Thymol, Methylpropylphenol, C_6H_3 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \text{C}_3\text{H}_7 \text{ (4)} \\ \text{OH} \text{ (3)} \end{matrix}$, findet sich

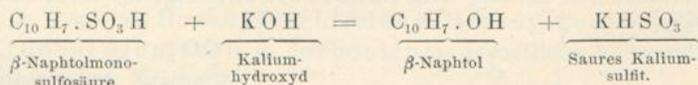
in verschiedenen ätherischen Oelen, so im Thymianöl (von Thymus vulgaris), im Monardaöl (von Monarda punctata), im Ajowanöl (von Ptychotis Ajowan) u. s. w. und wird daraus durch Behandeln mit Natronlauge und Abscheidung des in derselben gelösten Phenols mit Salzsäure gewonnen. Das Thymol bildet farblose, hexagonale Krystalle vom Schmelzpunkt 50° bis 51° . Es besitzt einen angenehm thymianartigen Geruch.

Den einsäurigen Phenolen wird ferner ein Abkömmling des Naphtalins beigezählt, das

Naphtol, $C_{10}H_7.OH$. Man unterscheidet je nach der Stellung der Hydroxylgruppe zwischen α - und β -Naphtol. Diese Unterschiede lassen sich an den Strukturformeln beider Körper, wie folgt, kenntlich machen:



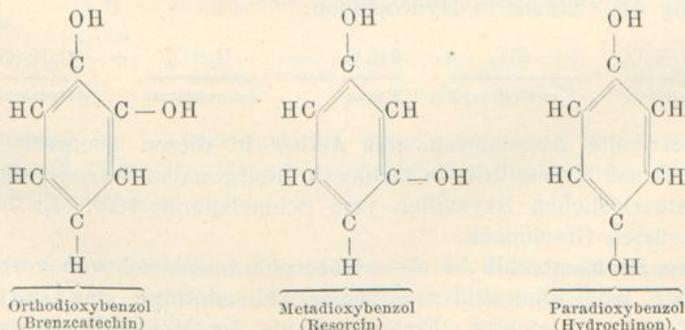
Von beiden Körpern wird das β -Naphtol medicinisch benutzt. Erhitzt man Naphtalin und conc. Schwefelsäure zu gleichen Theilen mehrere Stunden lang unter häufigerem Umrühren auf 200° , so wird zum grössten Theil β -Naphtalinmonosulfosäure gebildet, welche beim Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd β -Naphtol liefert:



Das β -Naphtol bildet farblose, glänzende Krystallblättchen von schwach phenolartigem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Es schmilzt bei 122° und siedet bei 286° . Es giebt mit 1000 Th. kalten und 75 Th. siedenden Wassers Lösungen, welche Lackmuspapier nicht verändern. In Weingeist, Aether, Chloroform, Kali- und Natronlauge ist es leicht löslich.

Zu den **zweisäurigen Phenolen** gehören

Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon, welche je nach der Stellung ihrer Hydroxylgruppen zu einander unterschieden sind:



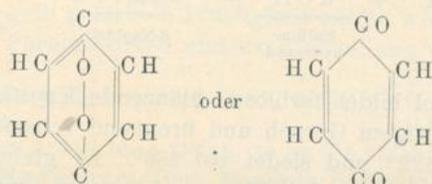
Von diesen Verbindungen werden das Resorein und Hydrochinon arzneilich verwendet.

Resorein entsteht beim Schmelzen verschiedener Gummiharze mit Kaliumhydroxyd und wird praktisch durch Schmelzen der Meta-phenolsulfonsäure oder der Metabenzoldisulfonsäure mit Kaliumhydroxyd gewonnen.

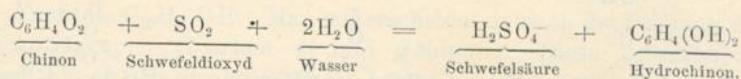
Das Resorein krystallisirt in farblosen, leicht wasserlöslichen Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 118° und Siedepunkt 276°.

Hydrochinon wird bei der trockenen Destillation der Chinasäure gebildet und praktisch dargestellt aus dem Chinon, einer Verbindung, die bei der Oxydation von Anilin mit Chromsäure erhalten wird.

Unter Chinonen werden diejenigen Körper verstanden, welche sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Eintritt zweier Sauerstoffatome für zwei Wasserstoffatome ableiten. Die Struktur dieser Verbindungen ist noch nicht völlig sichergestellt. Man giebt dem einfachsten Chinon, dem Benzochinon, folgende Konstitutionsformeln:



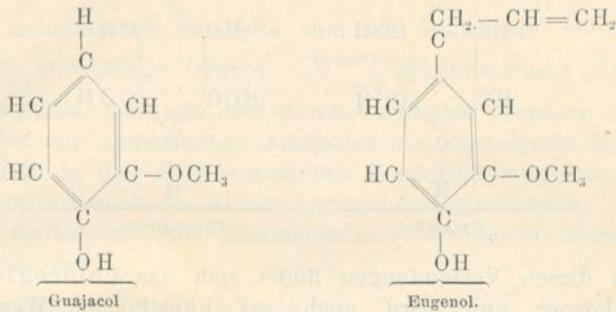
Man gewinnt dasselbe, indem man in eine Lösung von Anilin in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure allmählich unter guter Kühlung gepulvertes Kaliumdichromat einträgt und nach beendeter Reaktion aus dem erkalteten Gemisch das Chinon mit Aether ausschüttelt. Leitet man vor der Ausschüttelung mit Aether Schwefligsäureanhydrid in die Flüssigkeit ein, so bewirkt letzteres eine Ueberführung des Chinons in Hydrochinon:



welches beim Ausschütteln mit Aether in diesen übergeht. Das Hydrochinon krystallisirt in farblosen, hexagonalen, wasser-, alkohol- und ätherlöslichen Krystallen vom Schmelzpunkt 169°. Es besitzt einen süßen Geschmack.

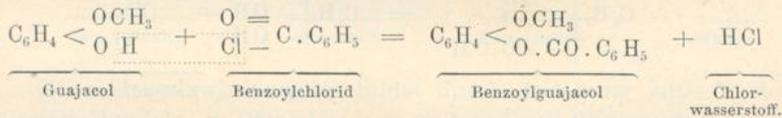
Das **Brenzcatechin** ist als solches pharmaceutisch von geringem Interesse, wohl aber sind zwei seiner Abkömmlinge, das Guajacol und Eugenol, wichtig. Ersteres ist als der Monomethyläther des

Brenzcatechins aufzufassen, das Eugenol als ein Guajacol, in welchem ein Kernwasserstoffatom noch durch die Allylgruppe ersetzt ist:

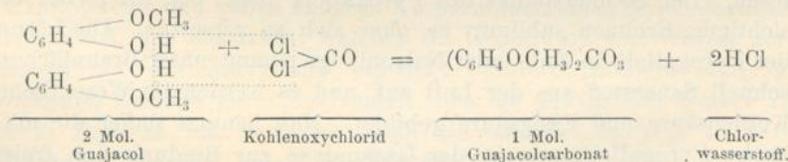


Guajacol kommt im Buchenholztheer vor und bildet den Hauptbestandtheil des daraus durch fraktionirte Destillation gewonnenen **Kreosots**. Reines Guajacol siedet gegen 200°. Es findet in reinem Zustande, sowie als Benzoylverbindung (Benzoylguajacol) oder als Carbonat (Guajacolum carbonicum) arzneiliche Verwendung bei phthisischen Zuständen.

Benzoylguajacol, auch Benzosol genannt, entsteht beim Behandeln von Guajacol mit Benzoylchlorid (s. später):

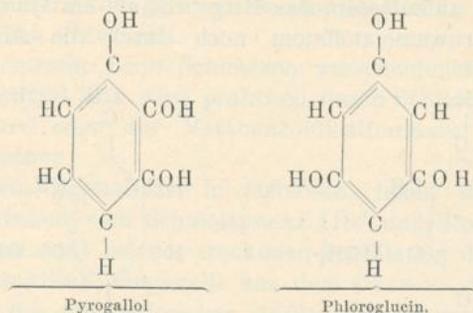


Guajacolcarbonat wird bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Guajacol erhalten:



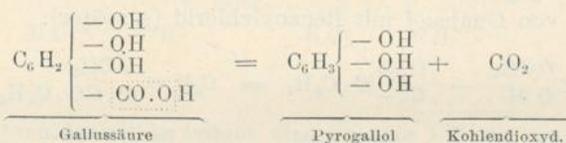
Eugenol ist in verschiedenen ätherischen Oelen nachgewiesen worden und bildet den Hauptbestandtheil des Nelkenöls (Oleum Caryophyllorum).

Von den **dreisäurigen Phenolen** seien das Pyrogallol und das Phloroglucin erwähnt. Ersteres ist ein Trioxybenzol 1:2:3, letzteres ein Trioxybenzol 1:3:5.



Von diesen Verbindungen findet sich das Phloroglucin im Pflanzenkörper und wird auch auf künstlichem Wege beim Schmelzen verschiedener Harze oder gewisser Glukoside mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten.

Das **Pyrogallol** (früher als Pyrogallussäure bezeichnet) entsteht beim Erhitzen der Gallussäure (s. später) für sich oder mit Wasser auf 200 bis 210°. Zweckmässig nimmt man die Erhitzung der Gallussäure in einem Kohlendioxydstrom vor; gegen 200° verflüchtigt sich das Pyrogallol:



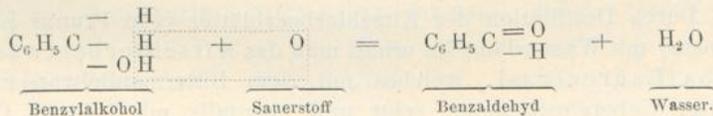
Das Pyrogallol krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Der Schmelzpunkt des Pyrogallols liegt bei 131°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, ohne sich zu zersetzen. Die Lösung des Pyrogallols in Kali- oder Natronlauge nimmt unter Braunfärbung schnell Sauerstoff aus der Luft auf, und es werden im Wesentlichen Kohlensäure und Essigsäure gebildet. Man benutzt daher die alkalische Pyrogallollösung in der Gasanalyse zur Bindung von freiem Sauerstoff in Gasgemengen. Die grosse Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff äussert das Pyrogallol auch gegenüber Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen, welche es zu Metallen reducirt, selbst dabei in Essigsäure und Oxalsäure übergehend.

III. Aldehyde.

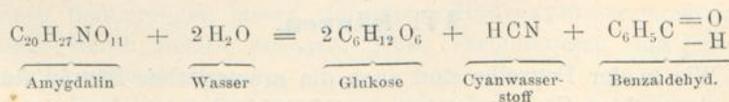
Die aromatischen Aldehyde sind wie diejenigen der Fettreihe durch die einwerthige Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ -\text{H} \end{array}$ gekennzeichnet. Die Aldehyde entstehen hier wie dort durch Oxydation primärer Alkohole, und da bei den aromatischen Alkoholen die alkoholische Hydroxylgruppe sich in den Seitenketten der Benzolabkömmlinge befindet, so ist natürlich auch die Aldehydgruppe dort anzutreffen.

Als einfachster und pharmaceutisch wichtigster aromatischer Aldehyd ist der

Benzaldehyd (Bittermandelöl), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ -\text{H} \end{array}$, zu nennen. Wir haben bereits früher gesehen (S. 367), dass bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol zunächst Benzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, gebildet wird, welches bei der Behandlung mit Wasser Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{=H}_2 \\ -\text{OH} \end{array}$, liefert. Unterwirft man letzteren einer vorsichtig geleiteten Oxydation, so geht er zunächst in Benzaldehyd über:



Benzaldehyd wird auch gebildet durch Zerlegung eines in den bitteren Mandeln, in Pfirsichkernen und anderen Pflanzentheilen aus den Familien Amygdaleae und Pomaceae vorkommenden Glukosides, des Amygdalins. Die bitteren Mandeln enthalten gegen 3 Proc. davon und neben anderen Körpern auch einen fermentartigen Eiweissstoff, das Emulsin, welches bei Gegenwart von Wasser zersetzend auf das Amygdalin einwirkt. Bittere Mandeln sind im trockenen Zustand geruchlos; stösst man sie jedoch mit Wasser zu einem Brei an, so verbreitet sich ein ätherischer (sog. Bittermandelöl-)Geruch, indem das Amygdalin im Sinne folgender Gleichung eine Spaltung erleidet:



Unterwirft man den mit Wasser verdünnten Brei aus bitteren Mandeln der Destillation, so geht in das wässrige Destillat neben

kleinen Mengen nebenher gebildeter Fremdkörper im Wesentlichen Cyanwasserstoff und Benzaldehyd bez. eine Verbindung beider, der

Benzaldehydcyanwasserstoff, $C_6H_5C \begin{matrix} -OH \\ -H \\ -CN \end{matrix}$, über. Dieses wä-

serige Destillat bildet unter dem Namen Bittermandelwasser, Aqua Amygdalarum amararum ein geschätztes Arzneimittel. Es wird derartig mit Wasser und Weingeist verdünnt, dass 1000 Th. Flüssigkeit 1 Th. Cyanwasserstoff enthalten.

Bereitung von Bittermandelwasser.* 12 Th. grob gepulverter bitterer Mandeln werden ohne Erwärmung durch Pressen soweit wie möglich von dem fetten Oel befreit, dann in ein mittelfeines Pulver verwandelt. Letzteres wird, mit 20 Th. destillirten Wassers gut gemischt, in eine geräumige Destillirblase gebracht, welche so eingerichtet ist, dass gespannte Wasserdämpfe hindurchstreichen können. Man überlässt zweckmässig einige Stunden sich selbst und destillirt vorsichtig bei sorgfältiger Abkühlung 9 Th. in eine Vorlage ab, welche 3 Th. Weingeist enthält. Das Destillat wird sodann auf seinen Gehalt an Cyanwasserstoff geprüft und mit soviel einer Mischung aus 1 Th. Weingeist und 3 Th. Wasser verdünnt, dass in 1000 Th. 1 Th. Cyanwasserstoff enthalten ist.

Bei einem Gehalt von gegen 35 Proc. fettes Oel liefern die bitteren Mandeln ungefähr die doppelte Menge an Bittermandelwasser (auf ungespreste Mandeln bezogen), welches der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches Genüge leistet.

Durch Destillation der Kirschchlorbeerblätter (von *Prunus Laurocerasus*) mit Wasserdämpfen erhält man das Kirschchlorbeerwasser, Aqua Laurocerasi, welches mit dem Bittermandelwasser fast völlige Uebereinstimmung zeigt und ebenfalls mit 1 Prom. Cyanwasserstoffgehalt medicinisch benutzt wird.

Reiner Benzaldehyd, das sog. künstliche Bittermandelöl, ist eine farblose oder etwas gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 180°. Das durch Destillation von bitteren Mandeln mit Wasserdämpfen gewonnene Bittermandelöl ist wegen seines Cyanwasserstoffgehaltes stark giftig. Mit Hilfe von verdünnter Kalio- oder Natronlauge kann man dem Bittermandelöl den Cyanwasserstoffgehalt entziehen. Ein solches Bittermandelöl befindet sich im Handel unter der Bezeichnung *Oleum Amygdalarum amararum sine acido hydrocyanato*.

IV. Säuren.

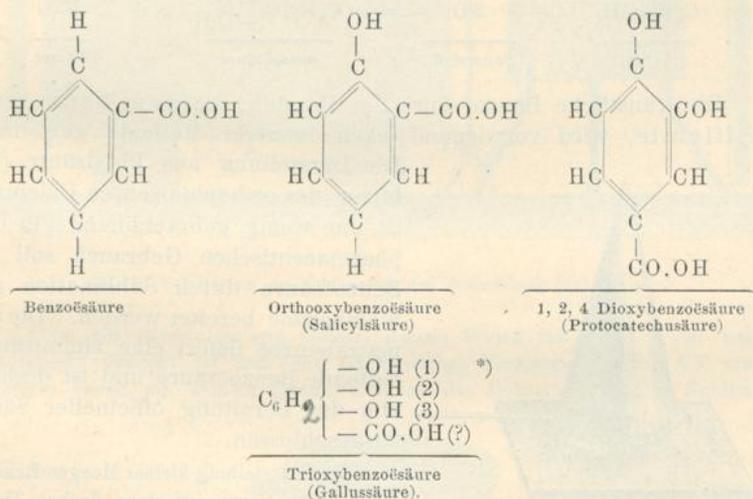
Wie in der Fettreihe sind auch die aromatischen Säuren durch die einwerthige Carboxylgruppe $-COOH$ gekennzeichnet, welche entweder sich an einem Kernkohlenstoffatom des Benzols oder seiner Homologen oder in Seitenketten derselben befindet.

Man unterscheidet zwischen ein- und mehrbasischen aromatischen Säuren, je nach der Anzahl der im Molekül enthaltenen Carboxylgruppen.

Eine einbasische, am Kern carboxylierte Säure ist z. B. die Benzoësäure, $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O} \text{H} \end{smallmatrix}$; eine in der Seitenkette carboxylierte einbasische Säure die Zimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O} \text{H} \end{smallmatrix}$.

Zu den zweibasischen Säuren gehört die Phtalsäure, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$.

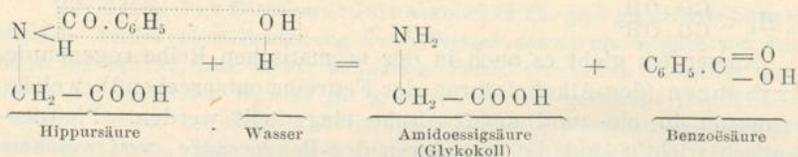
Ausserdem giebt es auch in der aromatischen Reihe sogenannte Oxysäuren (den Alkoholsäuren der Fettreihe entsprechend), welche wiederum in ein- und mehrbasische eingetheilt werden. Pharmaceutisch wichtig sind die Oxysäuren der Benzoësäure, von welchen die **Salicylsäure**, **Protocatechusäure** und **Gallussäure** betrachtet werden sollen. Die Konstitution dieser Verbindungen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:



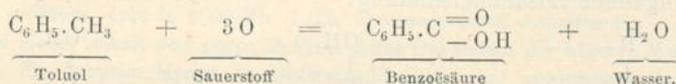
Die Oxysäuren besitzen zufolge ihrer an Kernkohlenstoffatome geketteter Hydroxylgruppen auch phenolartige Eigenschaften; unter gewissen Bedingungen lassen sich diese Hydroxylwasserstoffatome ebenfalls durch Metalle ersetzen. Diese Verbindungen sind jedoch meist sehr unbeständig.

*) In dem Molekül der Gallussäure ist die Stellung der Carboxylgruppe noch nicht sicher aufgeklärt.

Benzoësäure, Acidum benzoicum, $C_6H_5.CO.OH$. Die Benzoësäure kommt sowohl frei, wie in Form zusammengesetzter Aether in besonders reichlicher Menge in der Siam- und Sumatrabenzoë vor, ferner im Perubalsam, Tolubalsam, im Styrax, Drachenblut und in anderen Harzen. Auf künstlichem Wege wird sie bei der Oxydation des Benzaldehyds, beim Behandeln von Benzotrichlorid mit heissem Wasser, sowie bei der Spaltung der im Harne der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure durch Fäulniss:



sowie endlich bei der Oxydation von Toluol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten:



Die künstliche Benzoësäure des Handels, Acidum benzoicum artificiale, wird vorwiegend nach letzterer Methode gewonnen.

Die Darstellung aus Phtalsäure (Erhitzen des orthophtal-sauren Calciums) ist nur wenig gebräuchlich. Für den pharmaceutischen Gebrauch soll die Benzoësäure durch Sublimation aus Siambenzoë bereitet werden. Die Sumatrabenzoë liefert eine zimmtsäurehaltende Benzoësäure und ist deshalb von der Bereitung officineller Säure ausgeschlossen.

Zur Darstellung kleiner Mengen Benzoësäure schüttet man auf einen flachen Tiegel aus Gusseisen oder Eisenblech (Fig. 71) eine 2 bis 3 cm hohe Schicht grobgepulverten Benzoëharzes, bedeckt mit einer Scheibe lockeren

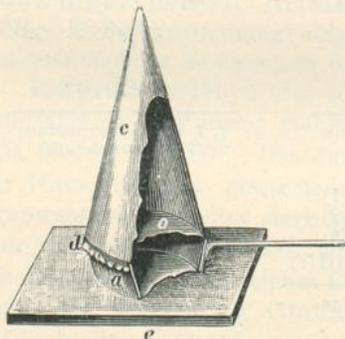


Fig. 71. Vorrichtung zur Benzoësäuresublimation.

Filtrirpapiers (o), welches mit einer Nadel vielfach durchlocht ist, und stülpt darüber eine aus starkem Papier gedrehte Düte, die bei d mittelst eines Bindfadens befestigt wird. Man setzt den Tiegel nunmehr in ein Sandbad oder auf eine heisse Herdplatte und sorgt dafür, dass der Tiegelinhalt zwischen 130° und 140° einige Stunden lang erhitzt bleibt, welche Temperatur durch ein eingesetztes Thermometer beobachtet werden kann. In der Düte haben sich nach

beendiger Erhitzung die Benzoësäurekrystalle angesetzt. Die Scheibe *o* dient dazu, um das Zurückfallen der letzteren in den Tiegelinhalt zu verhindern.

Die Gewinnung von Benzoësäure im Grossen erfolgt in Apparaten, wie ein solcher in Fig. 72 abgebildet ist.

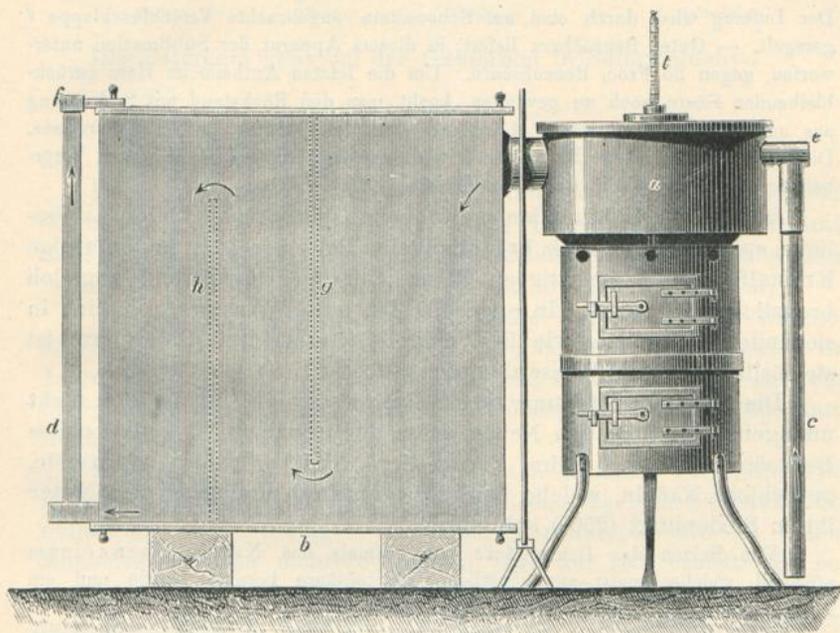


Fig. 72. Vorrichtung zur Sublimation von Benzoësäure nach Hager.

a ist ein kasseroleartiges Gefäss, dessen Boden mit einer 1 cm hohen Sandschicht bedeckt ist und das tiegelförmige Einsatzgefäss (Fig. 73) trägt. Letzteres reicht mit seinem Rande nahe an die Rohrmündung des Sublimat-

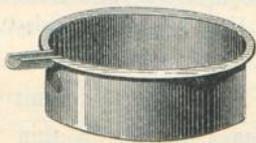


Fig. 73. Tiegelförmiges Einsatzgefäss.

kastens *b*, wird mit trockenem Sande umgeben und zu $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ mit gepulvertem Benzoëharz gefüllt. Das aus dem Deckel hervorragende Thermometer *t* taucht in das Benzoëharz ein und gestattet die Temperatur, welche auf gegen 140° zu halten ist, zu beobachten.

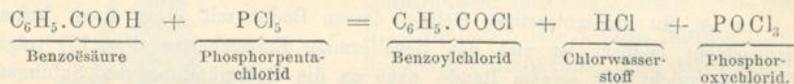
Der aus Holz bestehende Sublimatkasten b ist mit glattem Papier ausgeklebt, weist durch die Wände g und h dem Benzoëssäuredampf einen grösseren Weg an und steht mit dem Schornstein d in Verbindung. Durch das nach unten gerichtete, an das Gefäss a angesetzte Rohr c e tritt in der Richtung des Pfeiles kalte Luft ein und bewirkt eine Fortführung des Benzoëssäuredampfes. Der Luftzug wird durch eine am Schornstein angebrachte Verschlussklappe f geregelt. — Gutes Benzoëharz liefert, in diesem Apparat der Sublimation unterworfen, gegen 25 Proc. Benzoëssäure. Um die letzten Antheile im Harz zurückbleibender Säure noch zu gewinnen, kocht man den Rückstand mit Sodalösung aus und fällt die Benzoëssäure durch Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure aus. Die solcherart erhaltene Benzoëssäure wird zweckmässig bei einer neuen Verarbeitung von Harz mit in das Sublimirgefäss gegeben.

Die durch Sublimation gewonnene Benzoëssäure bildet weissliche, später gelbliche bis bräunlichgelbe Blättchen oder nadelförmige Krystalle von seidenartigem Glanze, benzoëartigem und zugleich brenzlichem Geruche. In etwa 370 Th. kalten Wassers, reichlich in siedendem Wasser, sowie in Weingeist, Aether und Chloroform ist sie löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die gelbliche Färbung dieser Benzoëssäure rührt von den nicht unangenehm riechenden Nebenstoffen der trockenen Destillation des Benzoëharzes her. Reine Benzoëssäure bildet farblose, glänzende, geruchlose Nadeln, welche bei 120° schmelzen und schon weit unter ihrem Siedepunkt (250°) sublimiren.

Von Salzen der Benzoëssäure war ehemals das Natrium benzoicum officinell, welches meist aus künstlicher Benzoëssäure bereitet wurde und ein weisses amorphes, leicht wasserlösliches Pulver darstellt.

Von Abkömmlingen der Benzoëssäure ist das zu manchen Synthesen (s. Benzoylgujacol S. 377) benutzte Benzoylchlorid zu nennen, welches bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoëssäure entsteht:

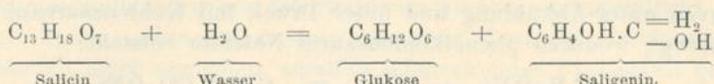


Der einwerthige Rest $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}-$ wird Benzoyl- genannt (wie der einwerthige aliphatische Rest $\text{CH}_3\cdot\text{CO}-$ Acetyl- heisst).

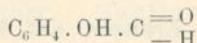
Salicylsäure, Orthooxybenzoëssäure, Acidum salicylicum, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—O—H} \end{array}$. Die Salicylsäure kommt im freien Zustande in den Blüten von Spiraea Ulmaria, in den Wurzeln verschiedener Viola-Arten vor, als Methyläther in dem ätherischen Oel von Gaultheria procumbens (Wintergreenöl), in dem ätherischen Oel der Betula lenta, in der Senegawurzel u. s. w.

Die Salicylsäure wird auch als Spaltungskörper aus dem in der Weidenrinde vorkommenden Glukosid Salicin (nach diesem Körper trägt sie ihren Namen) erhalten.

Das Salicin zerfällt durch Emulsin in Glukose und Saligenin (Orthooxybenzylalkohol):



Das Saligenin geht bei der Oxydation in Salicylaldehyd

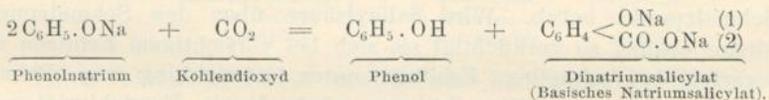


und darauf in Salicylsäure über.

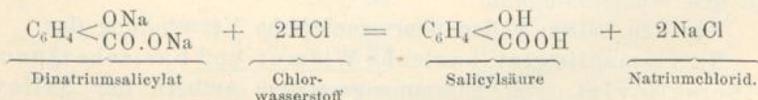
Kocht man Salicin mit starker Natronlauge, so wird neben einem Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3$, genannten Körper Salicylaldehyd und Salicylsäure gebildet, während schmelzende Aetzkalkalien aus dem Salicin Salicylsäure und Phenol (das sog. Salicon) erzeugen.

Bis Anfang der 70er Jahre blieb die Darstellung der Salicylsäure auf das Wintergreenöl als Ausgangsstoff beschränkt. Im Jahre 1874 gelang es dann Kolbe, auf synthetischem Wege zur Salicylsäure zu gelangen und die Bedeutung derselben als Antisepticum klar zu legen.

Zur Darstellung der Salicylsäure nach Kolbe's Verfahren wird Phenol (Carbolsäure) in Natronlauge gelöst, das sich bildende Phenolnatrium zur staubigen Trockene abgedampft und in einem Kohlensäurestrome mehrere Stunden lang auf 180° erhitzt. Es beginnt Phenol abzudestilliren. Man setzt das Erhitzen fort, so lange noch Phenoldämpfe auftreten, indem man die Temperatur allmählich auf gegen 220° steigert:



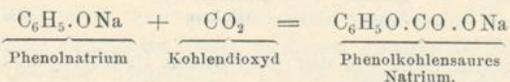
Man löst das gebildete Dinatriumsalicylat in Wasser und scheidet die freie Salicylsäure durch Salzsäure ab:



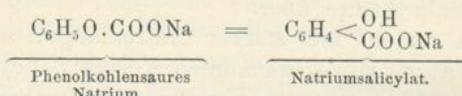
Verwendet man an Stelle des Phenolnatriums Phenolkalium bei diesem Verfahren, so wird nicht Salicylsäure, sondern im Wesentlichen die isomere Paraoxybenzoësäure gebildet.

Nach dem Kolbe'schen Darstellungsverfahren wird nur die Hälfte des Phenols in Salicylsäure umgewandelt. Schmitt hat aber

gefunden, dass die Gesamtmenge Phenol Salicylsäure liefert, wenn man, wie folgt, arbeitet. Trockenes Phenolnatrium wird im Autoklaven unter Abkühlung und unter Druck mit Kohlensäureanhydrid gesättigt, wodurch phenolkohlensaures Natrium entsteht:



Letzteres geht beim Erhitzen auf 120 bis 130° in Natriumsalicylat über:



Die aus dem Natriumsalicylat mittelst Salzsäure abgeschiedene Salicylsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Eine durch Fällen aus reinem Natriumsalicylat mittelst Salzsäure erhaltene Säure kommt als präcipitirte Salicylsäure in den Handel.

Die Salicylsäure bildet leichte, weisse, nadelförmige Krystalle oder ein lockeres, weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver von süsslich-saurem, kratzendem Geschmack, in etwa 500 Th. kalten und in 15 Th. siedenden Wassers, leicht in heissem Chloroform, sehr leicht in Weingeist und in Aether löslich. Der Schmelzpunkt reiner Säure liegt bei 156,86°. Ein Gehalt an Kresotinsäuren (C₆H₃(CH₃)(OH)CO.OH, entstanden bei Verwendung eines kresolhaltigen Phenols zur Darstellung der Salicylsäure) drückt den Schmelzpunkt herab. Wird Salicylsäure über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so verflüchtigt sie sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, bei schnellem Erhitzen unter Entwicklung von Phenolgeruch. Die wässrige Lösung wird durch Ferrichloridlösung dauernd blauviolett, in starker Verdünnung violettroth gefärbt. Beim Kochen der wässrigen Lösung verflüchtigt sich Salicylsäure mit den Wasserdämpfen.

Von den Salzen finden pharmaceutische Verwendung das

Natriumsalicylat, basische Wismut- und basische Quecksilbersalicylat, von zusammengesetzten Aethern der Salicylsäuremethyl- (Wintergreenöl) und Salicylsäurephenyläther (Salol).

Natriumsalicylat, salicylsaures Natrium, Natrium salicylicum, C₆H₄<^{OH}/_{COONa}, wird dargestellt durch Verreiben von 16,5 Th. reiner Salicylsäure und 10 Th. Natriumbicarbonat mit

Aus Alkohol krystallisiert, bildet das Salol ein weisses, krystallinisches Pulver von schwach aromatischem Geruch und Geschmack, welches bei 42° schmilzt, fast unlöslich in Wasser ist und sich in 10 Th. Weingeist und 0,3 Th. Aether löst.

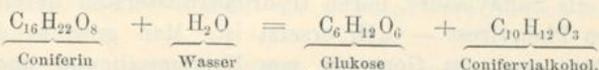
Protocatechusäure, Dioxybenzoësäure 1:2:4, C_6H_3 $\begin{matrix} -OH & (1) \\ -OH & (2) \\ -COOH & (4) \end{matrix}$

entsteht beim Schmelzen vieler Harze mit Kaliumhydroxyd.

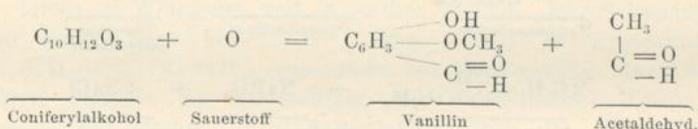
Ein Abkömmling des dieser Säure entsprechenden Aldehydes ist das Vanillin, der riechende Körper der Vanilleschoten. Vanillin ist als der Monomethyläther des Protocatechualdehydes auf-

zufassen: C_6H_3 $\begin{matrix} OH & (1) \\ OCH_3 & (2) \\ C=O & (4) \\ -H & \end{matrix}$. Künstlich kann dieser Körper aus dem

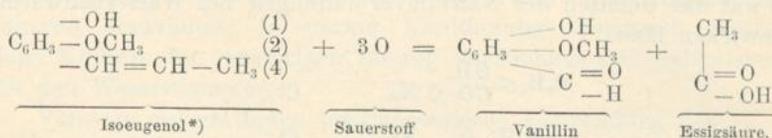
Coniferin gewonnen werden, einem in dem Cambialsafte der Nadelhölzer vorkommenden Glukoside. Dasselbe zerfällt bei der Einwirkung verdünnter Säuren in Glukose und Coniferylalkohol:



Letzterer geht bei der Oxydation (mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure) in Vanillin über bei gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd:



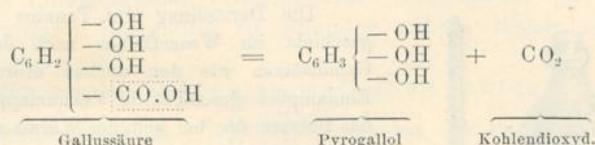
Auch bei der Oxydation von Isoeugenol mit Kaliumpermanganat wird Vanillin erhalten:



Gallussäure, Trioxybenzoësäure, Acidum gallicum, $C_6H_2 \begin{matrix} (OH)_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, kommt in verschiedenen Pflanzen vor, im chinesischen Thee, im Sumach, in den Divi-Divi-Schoten (*Caesalpinia Coriaria*),

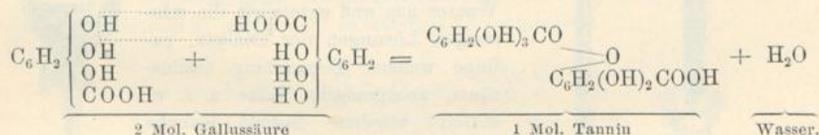
*) Man wendet das Isoeugenol hierbei am besten in Form seiner Acetylverbindung an.

in den Galläpfeln u. s. w. Sie wird beim Kochen der Gallusgerbsäure mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie beim Gähren ihrer wässrigen Lösung erhalten. Die Gallussäure krystallisiert in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche in 100 Th. kalten und in 3 Th. siedenden Wassers löslich sind. Wird sie über ihren Schmelzpunkt, welcher bei 200° liegt, erhitzt, so zerfällt sie in Pyrogallol und Kohlendioxyd (S. 378):



In naher Beziehung zur Gallussäure steht die Gallusgerbsäure, aus welcher jene, wie erwähnt, auch bereitet wird.

Gallusgerbsäure, Tannin, Gerbsäure, Acidum tannicum, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$, ist als eine Digallussäure aufzufassen, d. h. als 2 Moleküle Gallussäure, aus welchen 1 Mol. Wasser ausgetreten ist:



Die Gallusgerbsäure findet sich in den kleinasiatischen Galläpfeln (*Gallae turticae*), welche auf den Blattknospen und jüngeren Aesten von *Quercus lusitanica* var. *tinctoria* durch den Stich der Gallwespe, *Cynips gallae tinctoriae*, entstehen, zu 50 bis 60 Proc., ferner in den chinesischen Galläpfeln (*Gallae chinenses*), die auf den Blattstielen und Zweigen von *Rhus semialata* in Folge des Stiches der *Aphis chinensis* vorkommen, zu 60—75 Proc. und in mehreren anderen Gallen verschiedener *Quercus*-arten.

Zur Darstellung des Tannins dienten früher vorzugsweise die kleinasiatischen Gallen, heutigen Tages fast ausschliesslich die chinesischen.

Um kleine Mengen Tannin aus Galläpfeln darzustellen, bedient man sich eines Stechhebers, wie ein solcher in Fig. 74 abgebildet ist. Man füllt denselben mit grob zerstoßenen, vom Pulver durch Absieben befreiten Galläpfeln und überschichtet mit einem Gemisch aus 4 Th. Aether und 1 Th. Weingeist, so dass die Flüssigkeit einige Centimeter über den Galläpfeln steht. Nach 2 Tagen lässt man die gefärbte Flüssigkeit durch Öffnen der Stopfen ablaufen, übergiesst nochmals mit dem erwähnten Alkohol-Aether-Gemisch und lässt nach eintägiger Einwirkung wiederum ab. Man sammelt die beiden alkohol-ätherischen Extrakt-

lösungen, filtrirt nach dem Absetzen und schüttelt mit $\frac{1}{3}$ Raumtheil destillirten Wassers. Es bilden sich hierbei drei Schichten, deren untere eine alkoholisch-wässrige Tanninlösung, deren mittlere wässrige nur wenig Tannin enthält, und deren obere die ätherische Lösung von Fett, Harz, Farbstoff, Gallussäure, Ellagsäure u. s. w. darstellt. Die unteren beiden Schichten werden mittelst eines Scheidetrichters (Fig. 75) von der oberen Flüssigkeitsschicht gesondert, bei gelinder Wärme abgedunstet und der völlig trockene Rückstand zu einem sehr feinen Pulver zerrieben.

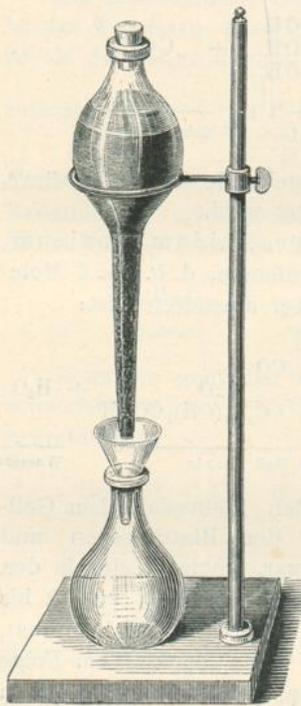


Fig. 74. Stechheber (zur Bereitung von Tannin).

Die Darstellung des Tannins im Grossen geschieht im Wesentlichen nach den gleichen Grundsätzen wie den soeben erörterten. Das Eindampfen geschieht in Vakuumapparaten und das Pulvern der bei gelinder Wärme getrockneten Rückstände auf grossen Kollergängen.

Man kann auch die Galläpfel zuvor mit Schwefelkohlenstoff, absolutem Aether oder andern Flüssigkeiten behandeln, welche das Tannin ungelöst lassen, aber Harze, Fette u. s. w. entfernen. Hierauf zieht man mit destillirtem Wasser aus und unterwirft die wässrigen Lösungen der Dialyse, zufolge welcher Behandlung Gallussäure, anorganische Salze u. s. w. entfernt werden. Sobald lösliche Bestandtheile durch die Membran des Dialysators nicht mehr hindurchgehen, wird die Tanninlösung filtrirt und im Vakuum eingedunstet.



Fig. 75. Scheidetrichter.

Man unterscheidet im Handel neben dem gewöhnlichen Tannin auch ein Acidum tannicum levissimum oder Schaumtannin, welches durch Aufstreichen concentrirter Tanninlösungen auf Glasplatten, Trocknen, Abstreichen mit einem Messer und Zerreiben bereitet wird. — Eine zu feinen Fäden ausgezogene dicke Tannin-

lösung liefert beim Zerschneiden der goldgelben Fäden das sog. Krystalltannin. Die zu Gerbzwecken benutzten technischen Tannine werden durch Ausziehen der Galläpfel mit Wasser und Eindunsten der erhaltenen Lösungen zur Trockene bereitet.

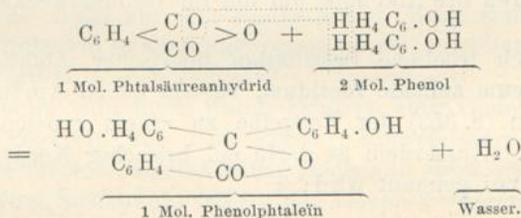
Die reine Gerbsäure stellt ein schwach gelbliches Pulver oder eine glänzende, wenig gefärbte, lockere Masse dar, welche mit 1 Th. Wasser, sowie mit 2 Th. Weingeist eine klare, eigenthümlich riechende, sauer reagirende und zusammenziehend schmeckende Lösung giebt. In reinem Aether ist Gerbsäure unlöslich, löslich in

8 Th. Glycerin. Aus der wässrigen Lösung (1 + 4) wird durch Zusatz von Schwefelsäure oder von Natriumchlorid die Säure abgeschieden. Eisenchloridlösung erzeugt einen blauschwarzen, auf Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindenden Niederschlag. Bleiacetat oder Bleiessig ruft in wässrigen Gerbsäurelösungen einen Niederschlag von Bleitannat hervor.

Man kennt ausser der Gallussäure noch eine grosse Menge anderer im Pflanzenreiche vorkommender Gerbsäuren, die in naher oder entfernterer Beziehung zu einander stehen, bisher aber noch wenig erforscht sind.

Von den zweibasischen aromatischen Säuren sei die

Orthophtalsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{matrix} >$ (1), erwähnt, weil ein Abkömmling derselben, das Phenolphtalein, Verwendung als Indikator in der Maassanalyse findet. Die Orthophtalsäure wird neben anderen Stoffen bei der Oxydation des Naphtalins gebildet und stellt bei 185° schmelzende, farblose Prismen dar, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus unter Wasserabspaltung in Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$, übergehen. Schmilzt man diesen Körper mit Phenol bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (z. B. Zinkchlorid oder conc. Schwefelsäure) zusammen, so entsteht Phenolphtalein:

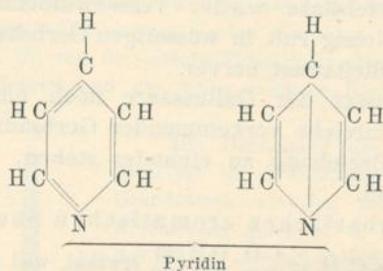


Das Phenolphtalein ist ein gelblich-weisses Pulver, das in Wasser unlöslich ist, von Aetzkalkalien aber mit fuchsinrother Färbung aufgenommen wird.

V. Pyridin- und Chinolinbasen.

Unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen finden sich neben den bereits früher erwähnten Körpern auch basische Verbindungen, von welchen Pyridin und Chinolin, sowie deren Homologe die wichtigsten sind. Diese Basen werden ferner bei der trockenen Destillation thierischer Abfälle, wie Leder, Haare, Leim u. s. w. gebildet und entstehen auch bei der Zersetzung einiger natürlich vorkommender organischer Basen des Pflanzenreichs (Alkaloide).

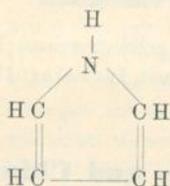
Man fasst das **Pyridin**, C_5H_5N , hinsichtlich seiner Konstitution als ein Benzol auf, in welchem eine CH -Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist. Man pflegt von den beiden Formeln:



sich für die erstere zu entscheiden, wenngleich sich gewichtige Beweise für die Richtigkeit der zweiten Formel erbringen lassen.

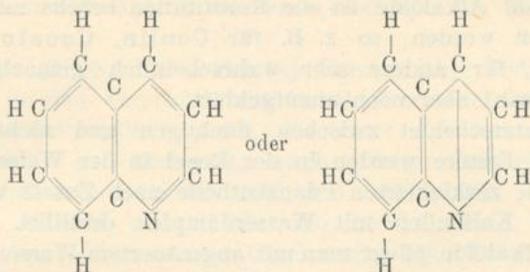
Das Pyridin und seine homologen Verbindungen: C_6H_7N Picoline, C_7H_9N Lutidine u. s. w. werden als Pyridinbasen bezeichnet. Es sind in reinem Zustande farblose, stark alkalisch reagirende, unangenehm stechend riechende Flüssigkeiten, welche sich unzersetzt verflüchtigen lassen und mit Säuren Salze bilden. Sie dienen zum Denaturiren des Alkohols, um ihn für Genusszwecke untauglich zu machen.

Das durch trockene Destillation thierischer Abfälle erhaltene Thieröl, **Oleum animale foetidum**, besteht neben Aminen (S. 342) und Nitrilen (S. 353) der Fettreihe zu einem grossen Theil aus Pyridinbasen. Ausserdem ist darin ein basischer Körper enthalten, welcher Pyrrol genannt wird:



Ein Tetrajodpyrrol, $C_4J_4.NH$, ist das als Ersatzmittel des Jodoforms medicinisch in Anwendung kommende Jodol.

Die Konstitution des **Chinolins**, C_9H_7N , wird entweder durch die Formel



ausgedrückt. Diese Formeln lassen sich als aus einem Benzol- und einem Pyridinkern bestehend betrachten, beziehentlich die erstere als ein Naphtalin, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist. Die erstere Formel ist die gebräuchlichere, wenn gleich auch für den zweiten Ausdruck gewichtige Beweise beigebracht worden sind.

Das Chinolin und seine Homologen: $C_{10}H_9N$ Lepidine, $C_{11}H_{11}N$ Cryptidine, werden als Chinolinbasen bezeichnet. Sie finden sich im Steinkohlen- und thierischen Theer und entstehen ferner bei der Destillation verschiedener Alkaloide, wie Chinin, Cinchonin, Strychnin u. a. Auch auf rein synthetischem Wege sind gleich wie bei den Pyridinbasen, so auch hier verschiedene Darstellungsmethoden bekannt geworden.

Das **Chinolin** wird meist durch Erhitzen eines Gemisches Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Es bildet eine farblose, eigenthümlich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 227° . Von seinen Verbindungen ist das weinsaure Salz, **Chinolinum tartaricum** ($3 C_9 H_7 N + 4 C_4 H_6 O_6$), pharmaceutisch wichtig. Dasselbe wird durch Sättigen einer Weinsäurelösung mit Chinolin gewonnen und bildet farblose, glänzende, nadelförmige Krystalle.

VI. Alkaloide und künstliche Basen.

In vielen Pflanzen finden sich, meist an organische Säuren gebunden, gewisse stickstoffhaltige, oft durch starke physiologische Wirkung ausgezeichnete Körper, die sog. Alkaloide oder Pflanzenbasen. Dieselben können in den weitaus meisten Fällen als tertiäre Basen (s. Amine S. 344) betrachtet werden. In vielen Fällen sind sie Abkömmlinge des Pyridins und Chinolins. Für eine

kleine Anzahl Alkaloide ist die Konstitution bereits mit Sicherheit nachgewiesen worden, so z. B. für Coniin, Cocaïn, Piperin, Hydrastin, für andere sehr wahrscheinlich gemacht, für die grössere Anzahl aber noch unaufgeklärt.

Man unterscheidet zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Alkaloiden. Erstere werden in der Regel in der Weise gewonnen, dass man die zerkleinerten Pflanzentheile nach Zusatz von Natronlauge oder Kalkmilch mit Wasserdämpfen destillirt. Die nicht flüchtigen Alkaloide pflegt man mit angesäuertem Wasser oder angesäuertem Alkohol aus den Pflanzentheilen auszuziehen. Aus den sauren wässerigen Lösungen scheiden sich nach Uebersättigung mit Natronlauge oder Ammoniak in vielen Fällen die Alkaloide ab, welche dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther u. s. w. gereinigt werden. Die mit angesäuertem Alkohol bewirkten Auszüge werden auf dem Wasserbade verdampft, mit Wasser aufgenommen und die Alkaloide, wie oben, abgeschieden. Oft finden sich in den Pflanzen mehrere Alkaloide nebeneinander, und man erhält in diesem Falle bei der Fällung der wässerigen Salzlösungen mit Aetzalkali Gemische der Alkaloide. Man bewirkt eine Trennung derselben, indem man die Alkaloide oder ihre Salze mit verschiedenen Lösungsmitteln nach einander behandelt, die in jedem Einzelfalle natürlich besonders herausgefunden werden müssen.

Die salzsauren Salze der meisten Alkaloide vereinigen sich mit Platin- und Goldchlorid zu schwer löslichen, meist krystallisirbaren Doppelsalzen. Gerbsäure, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismutjodid rufen in vielen Alkaloidlösungen Niederschläge hervor und werden daher als Alkaloidreagenzien bezeichnet. Zur Erkennung vieler Alkaloide dienen gewisse Farbreaktionen, die mit concentrirter Schwefelsäure, Vanadinschwefelsäure, mit Chromsäure, Salpetersäure u. s. w. erhalten werden.

Erdmann's Reagenz ist ein Gemisch aus 10 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure (12 Tropfen Salpetersäure von 25 Proc. auf 100 cem Wasser) und 20 g reiner concentrirter Schwefelsäure.

Fröhde's Reagenz ist eine Lösung von 1 g Natrium- oder Ammoniummolybdat in 100 cem concentrirter Schwefelsäure.

Man theilt die Alkaloide ein in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige. Die erstere Gruppe ist die kleinere; zu ihr gehören das Coniin und Nicotin.

Coniin, $C_{18}H_{17}N$, kommt, wahrscheinlich an Aepfelsäure gebunden, in allen Theilen der Schierlingspflanze, *Conium maculatum*, besonders in den Früchten vor. Es ist eine farblose, stark giftige,

ekelhaft (nach Mäuseharn) riechende, bei 166 bis 167° siedende Flüssigkeit.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, findet sich, an Citronensäure und Aepfelsäure gebunden, in den verschiedenen Tabakarten (*Nicotiana tabacum*, *N. rustica*, *macrophylla* u. s. w.). Es bildet eine farblose, an der Luft sich schnell gelb färbende, stark giftige Flüssigkeit, welche im Wasserstoffstrom zwischen 240° und 242° siedet. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und besitzt einen betäubenden Geruch und einen brennenden Geschmack. Die Tabake enthalten bis gegen 5 Proc. des Alkaloids.

Die wichtigeren sauerstoffhaltigen Alkaloide gehören folgenden Pflanzenfamilien an:

Monocotyleae:

Melanthiaceae: *Sabadilla* (**Veratrin**).

Dicotyleae:

Ranunculaceae: *Aconitum* (**Aconitin**), *Hydrastis* (**Hydrastin**).

Papaveraceae: *Papaver somniferum* (**Opiumbasen**: **Morphin**, **Codein**, **Narcotin**).

Rutaceae: *Pilocarpus* (**Pilocarpin**).

Erythroxyleae: *Erythroxylum* (**Cocain**).

Papilionaceae: *Physostigma* (**Physostigmin**).

Solaneae: *Atropa* und *Hyoscyamus* (**Atropin**, **Hyoscyamin**, **Hyoscin**).

Loganiaceae: *Strychnos* (**Strychnin**, **Brucin**).

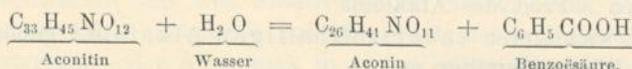
Rubiaceae: *Cinchona* (**Chinabasen**), *Coffea* (**Coffein**), *Cephaelis Ipecacuanha* (**Emetin**).

Veratrin. In dem Sabadillsamen (*Sabadilla officinalis* s. *Veratrum officinale*) kommt das Veratrin neben anderen Basen, wie Sabadillin, Cevadillin, Sabatrin, vor und besteht aus zwei isomeren Verbindungen, dem Cevadin und Veratridin. Von diesen beiden Alkaloiden verhindern geringe Mengen Cevadin die Löslichkeit des Veratridins und geringe Mengen des letzteren die Krystallisationsfähigkeit. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{32}H_{49}NO_9$ (nach Schmidt) oder $C_{32}H_{52}N_2O_8$ (nach Merck).

Veratrin ist ein weisses, lockeres Pulver oder bildet weisse, amorphe Massen, deren Staub heftig zum Niesen reizt. Von siedendem Wasser wird Veratrin nur wenig gelöst. Die filtrirte Lösung schmeckt scharf, nicht bitter und bläut rothes Lackmuspapier nur langsam. Es löst sich ferner in 4 Th. Weingeist und in 2 Th. Chloroform. Mit Salzsäure gekocht, liefert es eine roth gefärbte Lösung. Mit 100 Th.

Schwefelsäure verrieben, ertheilt Veratrin derselben zunächst eine grünlich-gelbe Fluorescenz, allmählich tritt jedoch starke Rothfärbung ein. Stark giftiges Alkaloid!

Aconitin, $C_{33}H_{45}NO_{12}$, kommt neben den Alkaloiden Napellin und Aconin im Kraut von *Aconitum Napellus* vor und hat sich als ein Benzoylaconin erwiesen. Es zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in geschlossenem Rohr auf 150° im Sinne folgender Gleichung:



Das reine Aconitin schmilzt bei $188,5^{\circ}$ und wird von gegen 4500 Th. Wasser gelöst. Es ist stark giftig! Die unter der Bezeichnung deutsches, englisches und französisches Aconitin vorkommenden Handelssorten, welche entweder aus *Aconitum Napellus* oder anderen Aconitarten dargestellt werden, sind meist Gemische von Aconitin mit anderen Aconitumbasen und besitzen daher nach dem grösseren oder geringeren Gehalt an Aconitin eine stärkere oder schwächere Wirkung.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, findet sich neben Berberin in dem Wurzelstock von *Hydrastis canadensis* und ist eines jener Alkaloide, deren Konstitution aufgeklärt ist. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrastin entsteht neben Opiansäure eine neue Base, das Hydrastinin:



deren chlorwasserstoffsäures Salz als Blutstillungsmittel in die Therapie eingeführt wurde.

Opiumbasen. In dem eingetrockneten Milchsaft der unreifen Früchte von *Papaver somniferum*, dem Opium, sind eine grosse Anzahl Alkaloide nachgewiesen worden, von welchen das Morphin*) oder Morphin am reichlichsten vorkommt und die weitaus grösste Bedeutung beansprucht. Neben dem Morphin sind noch das

*) Abgeleitet von *Μορμειός* (Morpheus), Gott des Schlafes und der Träume, weil das Alkaloid, in kleinen Mengen innerlich genommen, eine einschläfernde Wirkung äussert.

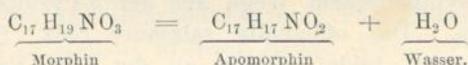
Codeïn und Narcotin erwähnenswerth, sowie als weniger wichtig Thebain, Papaverin, Narceïn, Pseudomorphin u. s. w.

Das **Morphin** findet sich im Opium zu 10 bis 18 Proc. Ein gutes Opium soll mindestens 10 Proc. enthalten; es ist im Opium an Mekonsäure gebunden.

Man gewinnt das Morphium, indem man gepulvertes Opium mit Wasser auszieht, mit Calciumchloridlösung versetzt und die vom ausgeschiedenen mekonsauren Calcium abfiltrirte Lösung eindampft, worauf die salzsauren Salze des Morphins und Codeïns auskrystallisiren. Dieselben werden in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, wodurch Morphium niedergeschlagen wird. Kalium- und Natriumhydroxyd, auch Calciumhydroxyd lösen das Morphium und sind deshalb zur Fällung nicht geeignet.

Das **Morphin**, $C_{17}H_{19}NO_3$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in kleinen, glänzenden, farblosen, prismatischen Krystallen, die in 1000 Th. kalten und 400 Th. siedenden Wassers löslich sind. Von Alkohol sind gegen 35 Th. zur Lösung erforderlich; schwer löslich ist es in Aether. Es besitzt ein grosses Reduktionsvermögen: Ferrisalze sowohl wie Silber- und Wismutsalze werden reducirt. Reine conc. Schwefelsäure löst das Morphin ohne Färbung; überlässt man diese Lösung einige Stunden der Ruhe und fügt etwas Salpetersäure hinzu, so tritt eine blutrothe Färbung auf. Fröhde'sches Reagens löst das Morphin mit violetter Farbe. Von seinen Salzen ist das chlorwasserstoffsäure: **Morphium hydrochloricum**, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$, officinell. Dasselbe kommt in Form weisser, seidenglänzender, oft büschelförmig vereinigter Krystallnadeln oder weisser, würfelförmiger Stücke von mikro-krystallinischer Beschaffenheit in den Handel. Es löst sich in 25 Th. Wasser, sowie in 50 Th. Weingeist zu einer farblosen, bitter schmeckenden Flüssigkeit.

Erhitzt man Morphin mit conc. Salzsäure auf 140° bis 150° , so spaltet sich ein Molekül Wasser ab, und man erhält **Apomorphin**, $C_{17}H_{17}NO_2$:



Auch beim Erhitzen von Morphin mit anderen wasserentziehenden Mitteln, z. B. Zinkchlorid, wird Apomorphin gebildet. Dasselbe stellt eine reine weisse, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht lösliche Masse dar, die an feuchter Luft und am Licht sich schnell grün färbt. Das salzsaure Salz, **Apomorphinum hydrochloricum**, $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$, bildet weisse oder grauweisse Kryställchen, die mit etwa 40 Th. Wasser oder Weingeist neutrale Lösungen geben und in Aether und Chloroform fast unlöslich sind. An feuchter Luft, besonders unter Mitwirkung von

Licht färbt sich das Salz gleich der Base bald grün. Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe. Die Lösung in überschüssiger Natronlauge färbt sich an der Luft purpurroth und allmählich schwarz. Der durch Natriumbicarbonatlösung in der wässerigen Lösung des Salzes hervorgerufene Niederschlag nimmt an der Luft eine Grünfärbung an; er wird dann von Aether mit purpurvioletter, von Chloroform mit blauvioletter Farbe gelöst. Silbernitratlösung wird in der mit Ammoniak versetzten Lösung sogleich reducirt.

Codein*) ist als ein Methylmorphin zu betrachten, entspricht daher der Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ und ist auf synthetischem Wege aus Morphin und Methyljodid dargestellt worden. Die freie Base kann in grossen, farblosen Krystallen erhalten werden, die bei 155° schmelzen. Im Gegensatz zum Morphin wird Codein von Aetzalkalien kaum gelöst. Durch Sättigen mit Phosphorsäure erhält man das officinelle, mit 2 Mol. Wasser krystallisirende **Codeinum phosphoricum**, $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3 \cdot H_3PO_4 + 2H_2O$, welches feine, bitter schmeckende, leicht wasserlösliche Nadeln bildet. 0,01 g Codeinsalz liefert mit 10 ccm Schwefelsäure beim Erwärmen eine farblose Lösung. Verwendet man jedoch hierzu Schwefelsäure, die in 100 ccm einen Tropfen Eisenchloridlösung enthält, so färbt sich die Lösung blau oder violett.

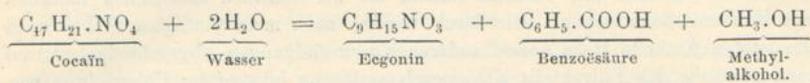
Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, findet sich nächst dem Morphin im Opium am reichlichsten, und zwar im freien Zustand. Es wird von Wasser, Ammoniak und Kalilauge nicht gelöst, hingegen von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Narcotin krystallisirt in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 176° .

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, wird neben dem Alkaloid Jaborin aus den Jaborandiblättern (*Pilocarpus pennatifolius* Lem.) gewonnen und ist auf synthetischem Wege aus der β -Pyridinmilchsäure erhalten worden. Das officinelle salzsaure Salz, **Pilocarpinum hydrochloricum**, bildet weisse, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Krystalle von schwach bitterem Geschmack. Das Salz wird durch Schwefelsäure ohne Färbung, durch rauchende Salpetersäure mit schwach grünlicher Farbe aufgelöst. Giftig!

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt neben einer ganzen Reihe anderer Alkaloide in den von verschiedenen Erythroxylum-Arten abstammenden Cocablättern vor. Es bildet in reinem Zustande farblose, pris-

*) Abgeleitet von *κώδεια* (kodeia), Mohnkopf.

matische Krystalle, die bei 98° schmelzen und leicht spaltbar sind. Schon die wässrige salzsaure Lösung des Cocaïns zersetzt sich beim Kochen; schneller erfolgt die Zersetzung beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Sinne folgender Gleichung:



Das Cocaïn ist zufolge dieser Zersetzung als ein Methyl-Benzoyl-Egonin aufzufassen.

Das salzsaure Salz, Cocaïnum hydrochloricum, besteht aus farblosen, durchscheinenden, geruchlosen, wasserfreien Krystallen, die bei 201° schmelzen und mit Wasser und Weingeist neutrale Lösungen geben. Die Lösungen besitzen bitteren Geschmack und rufen auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervor (daher die Verwendung des Cocaïns als „lokales Anaestheticum“).

Physostigmin (Eserin), $C_{15}H_{21}N_3O_2$, wird aus den Calabarbohnen (*Physostigma venenosum*) gewonnen und als schwefelsaures Salz besonders in der Thierheilkunde häufig verwendet. Das Physostigminum sulfuricum bildet ein weisses, krystallinisches, an feuchter Luft zerfliessendes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser und Weingeist löst.

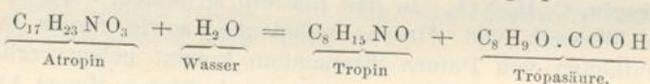
Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$. In den Blättern, Früchten, besonders aber in den Wurzeln von *Atropa Belladonna*, sowie ferner in allen Pflanzentheilen von *Datura Stramonium* kommt neben verhältnissmässig grossen Mengen Hyosecyamin nur in kleiner Menge Atropin vor, in den Samen von *Hyoscyamus niger* wahrscheinlich nur Hyosecyamin. Diese Thatsache war bis vor kurzer Zeit nicht völlig aufgeklärt, da bei der Verarbeitung jener Pflanzenbestandtheile auf Alkaloide stets in weitaus grösster Menge Atropin erhalten wurde. Es hat sich gezeigt, dass das Hyosecyamin, welches dem Atropin isomer ist, unter gewissen Bedingungen in Atropin übergehen kann, und dass diese Bedingungen in der Art der Atropindarstellung gegeben sind. Reines Hyosecyamin kann man in Atropin überführen, indem man jenes in luftverdünntem Raum 6 Stunden lang auf 110° erhitzt, oder indem man eine alkoholische, mit etwas Natronlauge versetzte Lösung von Hyosecyamin mehrere Stunden der Ruhe überlässt.

Zur Darstellung des Atropins benutzt man die zwei- bis dreijährigen, kurz vor dem Blühen gesammelten Belladonnawurzeln, welche man fein pulvert, mit $\frac{1}{25}$

des Gewichtes Calciumhydroxyd versetzt und mit 90procentigem Alkohol bei mässiger Wärme auszieht. Man filtrirt, säuert schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt abermals und destillirt im Wasserbade den Alkohol ab. Den Rückstand schüttelt man zur Befreiung von Harz, Fett u. s. w. mit Aether oder Petroleumäther aus und versetzt sodann bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kaliumcarbonatlösung. Hierdurch werden nach mehrstündigem Stehen noch die letzten Antheile Harz neben anderen Verunreinigungen abgeschieden, worauf man nunmehr das Filtrat mit Kaliumcarbonatlösung in starkem Ueberschuss versetzt. Nach 24stündigem Stehen sammelt man das Rohatropin auf einem Filter und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um.

Das Atropin bildet farblose, glänzende, säulenförmige oder spiessige Krystalle vom Schmelzpunkt 115°, die in gegen 600 Th. Wasser löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Atropin ohne Färbung auf, färbt sich aber beim Erwärmen braun. Wird Atropin mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt und sodann vorsichtig ein gleicher Raumtheil Wasser hinzugefügt, so macht sich ein süsslicher Geruch bemerkbar, der theils als hyacinthartig, theils als an Schlehenblüthe erinnernd bezeichnet wird. Dampft man ein Körnchen Atropin in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure ein, so hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der mit alkoholischer Kalilauge befeuchtet eine violette Färbung annimmt. (Vitali'sche Reaction.)

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder mit Barytwasser wird das Atropin in Tropin und Tropasäure gespalten:



Wird tropasaurer Tropin, $C_8H_{15}NO.C_9H_{10}O_3$, längere Zeit mit überschüssiger verdünnter Salzsäure im Wasserbade erwärmt, so spaltet sich Wasser ab, und Atropin wird zurückgebildet.

Von den Salzen des Atropins ist das schwefelsaure:

Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.H_2SO_4$, officinell. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich in gleichen Theilen Wasser und in 3 Th. 90procentigen Alkohols zu neutral reagirenden Flüssigkeiten löst.

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, kommt ausser in den beim Atropin bereits genannten Pflanzen auch in der Wurzel von *Scopolia atropoides* und *Sc. japonica* vor. Es wird in ähnlicher Weise aus dem Bilsenkrautsamen gewonnen, wie das Atropin aus der Belladonnawurzel. Das Hyoscyamin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 108,5° schmelzenden Nadeln. Es ist vom Atropin besonders dadurch

unterschieden, dass es optisch aktiv ist und zwar den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt.

Hyoscin, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt neben Atropin und Hyosecyamin in mehreren Solaneen vor und ist bei der Darstellung genannter Alkaloide, bez. des Hyosecyamins aus Bilsenkrautsamen in den Mutterlaugen als nicht krystallisirbare Base enthalten. Das Hyoscin wurde bis vor kurzem mit dem Atropin und Hyosecyamin für isomer gehalten; es hat sich jedoch herausgestellt, dass es der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ entspricht und mit dem von E. Schmidt aus Scopoliaarten abgeschiedenen Alkaloid Scopolamin vollkommen übereinstimmt. Von seinen Salzen wird das bromwasserstoffsäure:

Hyoscinum hydrobromicum, $2(C_{17}H_{21}NO_4.HBr) + 7H_2O$, medicinisch benutzt. Es krystallisirt in rhombischen Prismen und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Stark giftig!

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, kommt in Begleitung von Brucin an Aepfelsäure gebunden in verschiedenen Theilen von Strychnosarten vor. Die Brechnüsse oder Krähenaugen, Samen der Strychnos nux vomica, enthalten gegen 0,9 Proc. dieser Alkaloide.

Zur Darstellung derselben werden die Brechnüsse zwischen Walzen zerquetscht und mit 50 procentigem Alkohol ausgekocht. Die Auszüge lässt man absetzen, destillirt den Alkohol ab, versetzt mit Bleiacetat, fällt aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft ein und scheidet mit Natronlauge oder Magnesia die Alkaloide ab. Die getrockneten Niederschläge kocht man mit 80 procentigem Alkohol aus, concentrirt die Auszüge durch Abdampfen und lässt erkalten, worauf sich das Strychnin krystallinisch abscheidet, während das leichter lösliche Brucin in der Mutterlauge verbleibt.

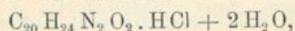
Das Strychnin bildet farblose, ausserordentlich bitter schmeckende Prismen, die erst gegen 264° schmelzen. In Wasser, absolutem Alkohol und in Aether ist es sehr schwer löslich. Das salpetersaure Salz, **Strychninum nitricum**, $C_{21}H_{22}N_2O_2.HNO_3$, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche mit 90 Th. kalten und 3 Th. siedenden Wassers, sowie mit 70 Th. kalten und 5 Th. siedenden Alkohols neutrale Lösungen geben. Beim Kochen eines Körnchens Strychninnitrat mit Salzsäure tritt Rothfärbung ein. Aus der wässerigen Lösung des Strychninnitrats scheidet Kaliumdichromatlösung rothgelbe Kryställchen ab, welche, mit Schwefelsäure in Berührung gebracht, vorübergehend blaue bis violette Färbung annehmen. Sehr giftig!

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, bildet farblose, monokline Tafeln, die das Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Wärme in trockener Luft zum Theil verlieren. Brucin löst sich schwer in Wasser und

in Aether, leicht in Alkohol. Von reiner conc. Schwefelsäure wird Brucin ohne Färbung aufgenommen; fügt man aber selbst nur Spuren Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Schwefelsäurelösung des Brucins blutroth. Diese Reaktion ist so scharf und kennzeichnend, dass man das Brucin zum Nachweis kleiner Mengen Salpetersäure, z. B. im Trinkwasser benutzt.

Chinabasen. In den von verschiedenen Cinchona-Arten abstammenden Chinarinden sind eine Anzahl Alkaloide enthalten, deren wichtigstes das **Chinin** ist. Ausser diesem sind erwähnenswerth das Chinidin (Conchinin), Cinchonin, Cinchonidin, Chinamin, Paricin, Paytamin. Zur Verarbeitung auf Chinabasen gelangt die Rinde cultivirter Cinchonon, neben der von Cinchona succirubra, die das Deutsche Arzneibuch als Cortex Chinae auführt, vorzugsweise die von Cinchona Calisaya Ledgeriana abstammende, welche die chininreichste ist (bis gegen 13 Proc.).

Das **Chinin**, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, wird aus den wässerigen Lösungen seiner Salze auf Zusatz von Ammoniak, Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat u. s. w. als weisser, käsiger Niederschlag abgeschieden, der bald Wasser aufnimmt und das krystallinische Hydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$ bildet. Dieser Körper schmilzt bei 57° , wird bei weiterem Erhitzen wieder fest (durch Fortgang des Krystallwassers) und schmilzt bei 177° von neuem. Chininhydrat löst sich bei 15° in 1670 Th. Wasser, das wasserfreie Chinin in 1960 Th. Wasser. Versetzt man die wässerige oder alkoholische Lösung des Chinins mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure u. s. w., so entsteht eine schön blaue Fluorescenz. Noch in einer Verdünnung von 1:100000 ist die durch Schwefelsäure hervorgerufene Fluorescenz bemerkbar. Trockenem Chlorgas färbt das Chinin carminroth und führt es in eine wasserlösliche Verbindung über. Fügt man zur wässerigen Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser und tropft sodann überschüssiges Ammoniak hinzu, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung. Man bezeichnet diese Reaktion als Thalleiochinreaktion. Von den Salzen des Chinins werden das chlorwasserstoffsäure und schwefelsäure vom Deutschen Arzneibuch aufgeführt. Das gleichfalls darin verzeichnete gerbsäure Chinin, Chininum tannicum, ist eine Verbindung von Chinin mit Gallusgerbsäure von wechselnder Zusammensetzung. Das Chininum ferro-citricum, Eisenchinincitrat des Deutschen Arzneibuches, wird durch Lösen von frisch gefälltem Chininhydrat in Ferricitratlösung und Eintrocknen der zu einem Sirup verdunsteten Lösung auf Glasplatten bereitet.

Chininum hydrochloricum, Chininhydrochlorid,

bildet weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle von stark bitterem Geschmack, welche mit 3 Th. Weingeist und mit 34 Th. Wasser farblose, neutrale, nicht fluorescirende Lösungen geben.

Chininum sulfuricum, Chininsulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$, krystallisirt in weissen, feinen Nadeln von sehr bitterem Geschmack, welche sich in etwa 800 Th. kalten, in 25 Th. siedenden Wassers, sowie in 6 Th. siedenden Alkohols lösen. Die wässrige Lösung ist neutral und zeigt keine Fluorescenz, doch ruft bereits ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure in der Auflösung des Chininsulfats blaue Fluorescenz hervor.

Löst man Chininsulfat in verdünnter Schwefelsäure und dampft zur Krystallisation ab, so erhält man die farblosen, glänzenden Prismen des sauren Chininsulfats, **Chininum bisulfuricum**, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2SO_4 + 7H_2O$.

Das Chinin und seine Salze sind wegen ihrer fieberwidrigen Eigenschaften und ihrer für den Organismus kräftigenden Wirkung geschätzte Arzneimittel, deren Bedeutung in der Neuzeit allerdings durch Einführung einer grossen Zahl synthetischer Ersatzmittel in den Arzneischatz vermindert ist.

Coffein (Thein), $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ oder $C_5H(CH_3)_3N_4O_2 + H_2O$, ist ein Abkömmling des Xanthins und als Trimethylxanthin aufzufassen. Es findet sich in den Kaffeebohnen (*Coffea arabica*) bis zu 2 Proc., im Thee (*Thea chinensis* und *Th. Bohea*) bis zu 1,8 Proc., in Paraguaythee oder Maté (*Ilex paraguayensis*) bis zu 1 Proc., in den Samen der *Paullinia sorbilis* (zerquetscht und zu Broden geformt unter dem Namen Guarana bekannt) bis zu 2,85 Proc., in den Kolanüssen (*Sterculia acuminata*) bis zu 2,1 Proc. u. s. w.

Dem Coffein nahe steht das Theobromin, ein Dimethylxanthin, welches in den Kakaobohnen (*Theobroma Cacao*) vorkommt.

Zur Gewinnung des Coffeins wird der sog. Theestaub, der auf den Theelagern abfallende Kehrlicht, benutzt. Man kocht den Theestaub unter Beigabe von gelöschtem Kalk mit Wasser aus, dampft die Auszüge unter Zusatz von Bleiessig ein, zieht den Rückstand mit heissem Alkohol oder Benzol oder Chloroform aus, verdampft das Lösungsmittel und krystallisirt das Coffein aus Wasser um.

Das Coffein krystallisirt in langen, weissen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, die sich in 80 Th. Wasser zu einer farblosen, neutralen, schwach bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Von siedendem Wasser sind 2 Th. zur Lösung

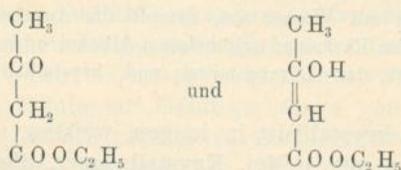
von 1 Th. Coffein erforderlich. Es löst sich in nahezu 50 Th. Weingeist und in 9 Th. Chloroform; von Aether wird es wenig aufgenommen. An der Luft verliert es einen Theil seines Krystallwassers; bei 100° wird es wasserfrei. Es schmilzt bei 230,5°, beginnt jedoch schon bei wenig über 100° sich in geringer Menge zu verflüchtigen und bei 180° ohne Rückstand zu sublimiren.

Wird eine Lösung von 1 Th. Coffein in 10 Th. Chlorwasser auf dem Wasserbade eingedampft, so verbleibt ein gelbrother Rückstand, der bei sofortiger Einwirkung von Ammoniak schön purpurroth gefärbt wird. Durch Einwirkung des Chlors wird Amalinsäure, $C_{12}H_{14}N_4O_8$, gebildet, welche, wie auch andere Xanthin-, bez. Harnsäureabkömmlinge, mit Ammoniak die purpurrothe Färbung (Murexidreaktion) giebt.

Von den Salzen des Coffeins lassen sich das chlor- und bromwasserstoffsäure, sowie das schwefelsäure in farblosen Krystallen erhalten, während es ein Coffeinum citricum nicht giebt. Der unter diesem Namen im Handel befindliche Arzneistoff ist nur ein Gemenge von Coffein und Citronensäure.

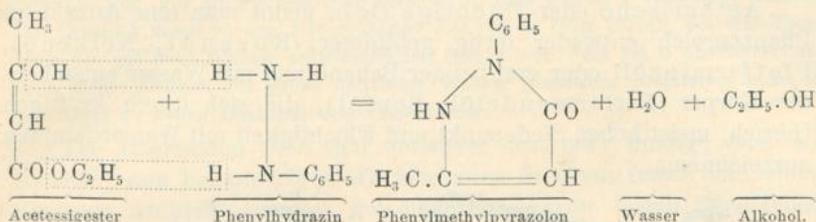
Im Anschluss an die natürlich vorkommenden Basen des Pflanzenreichs soll im Nachfolgenden noch ein Hinweis auf einige künstlich dargestellte Arzneikörper von basischen Eigenschaften gegeben sein, deren Darstellung in erster Linie bezweckte, Ersatzmittel für das wichtigste der Alkaloide, das Chinin, aufzufinden. Die ersten auf diesem Gebiete auftauchenden, synthetisch dargestellten Basen waren das Kaïrin, Antipyrin und Thallin, von welchen das mittlere die weitaus grösste Bedeutung erlangt und behauptet hat und daher im Folgenden betrachtet werden soll.

Antipyrin ist ein Abkömmling des Pyrrols, beziehentlich des Pyrazolons. Zur Darstellung bringt man zunächst Acetessigester und Phenylhydrazin zusammen. Acetessigester ist eine Verbindung, die neben anderen Körpern bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigäther gebildet wird, und für welche folgende zwei Konstitutionsformeln angenommen werden:

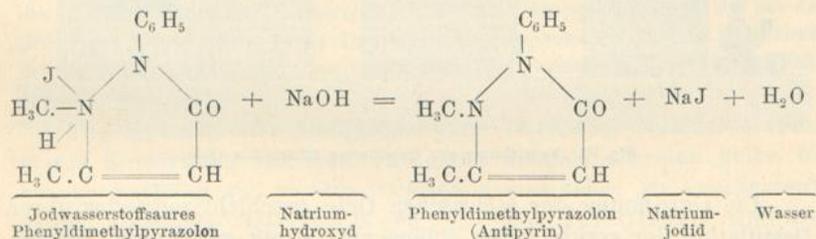


Bei der Vereinigung von Acetessigester mit Phenylhydrazin (s. S. 264) findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserab-

spaltung statt, beim Erhitzen des so entstandenen Phenylhydrazin-acetessigesters auch Alkoholaustritt und zugleich Ringschliessung zu dem Pyrazolon:



Wird das Phenylmethylpyrazolon mit Methyljodid und Methylalkohol als Verdünnungsmittel im Einschlussrohr bei 100 bis 120° einige Stunden lang erhitzt, so lagert sich Methyljodid an das eine Stickstoffatom an, dasselbe wird methylirt, und aus dem entstandenen jodwasserstoffsauren Phenylmethylpyrazolon lässt sich mit Natronlauge die freie Base, das Phenylmethylpyrazolon oder Antipyrin abscheiden:



Das Antipyrin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, bildet farblose, tafelförmige, bitter schmeckende Krystalle vom Schmelzpunkt 113°. 1 Th. Antipyrin löst sich in weniger als 1 Th. kalten Wassers, in etwa 1 Th. Weingeist, in 1 Th. Chloroform und in etwa 50 Th. Aether. Die wässrige Lösung des Antipyrins (1 + 99) giebt mit Gerbsäurelösung eine reichliche weisse Fällung. 2 ccm der wässrigen Antipyrinlösung (1 + 99) werden durch 2 Tropfen rauchender Salpetersäure grün und durch einen nach dem Erhitzen zum Sieden zugesetzten weiteren Tropfen dieser Säure roth gefärbt. 2 ccm wässriger Antipyrinlösung (1 + 999) geben mit 1 Tropfen Ferrichloridlösung eine tiefrothe Färbung, welche auf Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure in hellgelb übergeht. — Von den Salzen hat das salicylsaure, das **Salipyrin** genannte Antipyrinsalicylat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$, eine in Wasser kaum lösliche, bei 91,5° schmelzende Verbindung, medicinische Verwendung gefunden.

VII. Aetherische Oele und Harze.

Aetherische oder flüchtige Oele nennt man eine Anzahl im Pflanzenreich entweder fertig gebildeter (Rosenöl, Nelkenöl, Pfefferminzöl) oder erst bei der Behandlung mit Wasser entstehender Körper (Bittermandelöl, Senföl), die sich durch kräftigen Geruch, meist hohen Siedepunkt und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen auszeichnen.

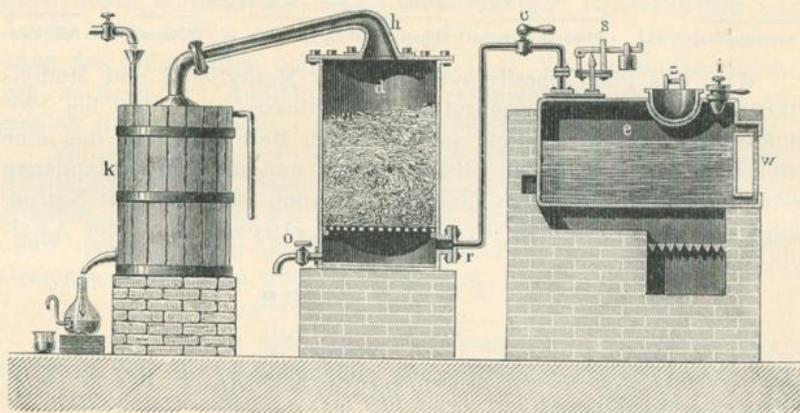


Fig. 76. Vorrichtung zur Gewinnung ätherischer Oele.

Die Gewinnung der ätherischen Oele geschieht entweder durch Destillation der zerkleinerten Pflanzentheile mit gespannten Wasserdämpfen oder durch Ausziehen mittels leicht flüchtiger Flüssigkeiten, die nach dem Verdunsten das Oel zurücklassen, oder durch Pressen (Citronen- und Bergamottöl). Sehr leicht vergängliche ätherische Oele, die sich nach den genannten Verfahren ihrer grossen Zersetzlichkeit wegen nicht gewinnen lassen, bereitet man, indem in grossen, geschlossenen Behältern die Pflanzentheile (besonders Blüten) über fettem Oel (Olivöl) aufgestellt werden, welches die Riechstoffe „absorbirt“ und später an Alkohol wieder abgiebt.

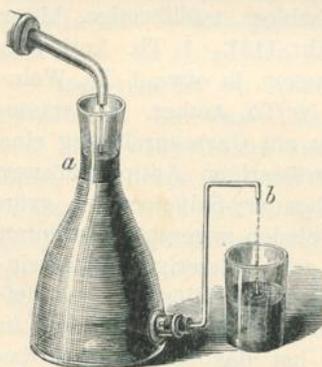


Fig. 77. Florentiner Flasche.

Die Gewinnung der ätherischen Oele durch Dampfdestillation geschieht in Apparaten, wie ein solcher in Fig. 76 abgebildet ist.

In dem Raum e werden Wasserdämpfe entwickelt, die, wenn sie eine hinreichend grosse Spannung erlangt haben, durch Oeffnen des Hahnes c durch das Rohr r in den mit zerkleinerten Pflanzentheilen theilweise angefüllten Raum d eintreten und, mit ätherischem Oele beladen, in dem Kühler k verdichtet werden. Das Destillat fliesst in sog. Florentiner Flaschen (Fig. 77) ab, die eine Trennung des auf dem Wasser schwimmenden Oels a von dem bei b ausfliessenden, noch kleine Mengen Oel gelöst haltenden Wasser gestatten. Letzteres findet in der Regel zu neuen Destillationen Verwendung.

Die ätherischen Oele sind entweder fest oder flüssig, oder sie scheiden sich bei niedrigen Wärmegraden in einen festen und einen flüssigen Antheil. Die bei gewöhnlicher Wärme festen ätherischen Oele nennt man **Kampher**, den festen Antheil der flüssigen auch Stearopten, den flüssig bleibenden Elaeopten.

Zu den **Kampherarten** gehört als pharmaceutisch wichtigster der Laurineen- oder Japankampher, Camphora, $C_{10}H_{16}O$, welcher in allen Theilen des in China und Japan vorkommenden Kampherbaumes, Laurus Camphora, enthalten ist und durch Destillation des zerkleinerten Wurzel- und Stammholzes mit Wasserdämpfen daraus gewonnen wird. Er bildet durchscheinende, körnig-krystallinische Massen, welche eigenartig durchdringend riechen und einen bitterlichen, brennenden Geschmack besitzen. Schmelzpunkt 175° . Von ihm verschieden ist der aus den Höhlungen älterer Stämme von Dryobalanops Camphora auf Sumatra gewonnene Borneokampher, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{17}.OH$ entspricht. Schmelzpunkt 199° .

Die Mehrzahl der ätherischen Oele ist frisch destillirt farblos. Durch Einwirkung von Luft und Licht nehmen sie eine gelbe bis braune Färbung an, werden dickflüssig und zähe: sie „verharzen“. Einige ätherische Oele, wie Wermuth- und Kamillenöl, sind von Natur aus gefärbt, ersteres grün, letzteres blau; in anderen ätherischen Oelen sind fremdartige Farbstoffe gelöst, so im Bergamottöl Chlorophyll, im Cajeputöl Kupferverbindungen.

Dem polarisirten Licht gegenüber verhalten sich die ätherischen Oele verschieden; einige polarisiren rechts, andere links, einige sind optisch inaktiv.

Von Wasser werden sie meist nur wenig gelöst, leicht von absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten Oelen. Viele ätherische Oele zeigen eine grosse Aufnahmefähigkeit für Brom und Jod. Letzteres wirkt mit grosser Heftigkeit, oft unter Feuererscheinung ein.

Ihrer Zusammensetzung nach theilt man die ätherischen Oele ein in:

1. Sauerstofffreie Oele (Terpene oder Kamphene),
2. sauerstoffhaltige Oele,
3. stickstoffhaltige und
4. schwefelhaltige Oele.

Die wichtigsten Vertreter der ersten Gruppe sind das Terpentingöl, Bergamottöl, Citronenöl, Rosmarinöl, Lavendelöl, welche vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$ oder $(C_5H_8)_n$ bestehen und nur geringe Mengen sauerstoffhaltiger Bestandtheile enthalten. Bei der zweiten Gruppe ist dies Verhältniss umgekehrt. Die sauerstoffhaltigen Bestandtheile dieser Gruppe erscheinen entweder als Oxydationsstoffe oder als Hydrate der Terpene; sie kennzeichnen sich entweder als Alkohole, als Phenole, Aldehyde oder Ketone oder endlich als Abkömmlinge dieser Verbindungen.

Ein Alkohol ist das den eigenthümlichen Pfefferminzgeruch des *Oleum Menthae piperitae* bedingende Menthol, $C_9H_{18}CH.OH$; Phenole sind im Nelkenöl (Eugenol) und Thymianöl (Thymol), ein Aldehyd im Bittermandelöl (Benzaldehyd), ein Keton im Oel von *Ruta graveolens* (Methyl-Nonylketon: $CH_3-CO-C_9H_{19}$), vergl. S. 305, der Abkömmling eines Phenols im Anisöl (Anethol, der Methyläther des p-Allylphenols, $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 & (1) \\ C_3H_5 & (4) \end{matrix}$) enthalten.

Stickstoffhaltige Oele sind bisher nur wenig bekannt (Oele von *Nasturtium officinale*, *Lepidium sativum*, *Tropaeolum majus*), schwefelhaltige Oele kommen besonders in der Familie der Cruciferen vor (Allylsenfö).
—————

Unter der Bezeichnung **Harze**, *Resinae*, fasst man eine Anzahl Körper zusammen, die meist in Begleitung ätherischer Oele sich in Pflanzentheilen (in besonderen „Harzgängen“) finden und zu jenen nahe Beziehungen haben. Ob die Harze aus ätherischen Oelen durch Oxydation oder andere chemische Vorgänge gebildet, oder ob sie als Umwandlungsstoffe von Zellwänden oder von Amylum angesehen werden müssen, ist bisher nicht sicher aufgeklärt. Ein grosser Theil der Harze tritt aus den betreffenden Pflanzentheilen entweder freiwillig aus oder wird durch Einschnitte in die harzführenden Pflanzentheile zum Ausfliessen veranlasst.

Man theilt die Harze je nach ihrer äusseren Beschaffenheit und je nach der Art ihrer Bestandtheile in folgende Gruppen ein:

1. Weichharze oder Balsame,
2. Hartharze,
3. Gummi- oder Schleimharze,
4. fossile Harze.

Die Weichharze oder Balsame enthalten einen grösseren oder geringeren Gehalt an ätherischen Oelen, haben meist eine dickflüssige Beschaffenheit und besitzen einen starken aromatischen

Geruch. Zu den Weichharzen rechnet man den Terpentin, den Copaiva-, Perubalsam und den Styrax. Der Hauptbestandtheil des Perubalsams ist Zimmtsäurebenzyläther (Cinnamēin), $C_6H_5CH=CH.C \begin{smallmatrix} O \\ || \\ O \end{smallmatrix}.CH_2.C_6H_5$. Im Styrax sind Zimmtsäureäther verschiedener alkoholartiger Körper enthalten.

Die Hartharze enthalten nur Spuren ätherischen Oeles und sind spröde, leicht zerreibliche Massen. Sie besitzen meist saure Reaktion. Es gehören zu den Hartharzen das Fichtenharz, die Benzoë, ferner Dammarharz, Copal, Guajakharz, Jalapenharz, Drachenblut u. s. w.

Unter Gummi- oder Schleimharzen werden Gemenge von Harz, Pflanzenschleim und ätherischem Oel verstanden. Sie liefern mit Wasser zusammengerieben milchartige Flüssigkeiten, da der in Lösung gehende Pflanzenschleim eine gleichmässige Vertheilung des Harzes bewirkt. Beim Behandeln der Gummiharze mit Alkohol wird das Harz gelöst, und der Pflanzenschleim bleibt zurück. Die bekanntesten Gummiharze sind Ammoniacum, Asa foetida, Galbanum, Euphorbium, Myrrha, Gummigutt (Gutti).

Zu den fossilen Harzen, welche als Harze vorweltlicher Pflanzen oder als Verharzungsstoffe des Erdöls an verschiedenen Stellen der Erde und auf dem Grunde des Meeres gefunden werden, gehören der Bernstein (Succinum) und das Erdpech oder Asphalt.

VIII. Glukoside und Bitterstoffe.

Glukoside nennt man eine Anzahl im Pflanzenreich vorkommender Verbindungen, die unter geeigneten Bedingungen (Behandeln mit verdünnten Säuren oder Alkalien, Einwirken von Fermenten) in Glukose und andere Körper gespalten werden. Wir haben bereits mehrere solcher Glukoside kennen gelernt (Amygdalin S. 379, myronsaures Kalium S. 352, Coniferin S. 388, Salicin S. 385) und führen ferner noch folgende an: Aesculin (in der Rinde der Rosskastanie), Arbutin (in den Blättern der Bärentraube, *Arctostaphylos uva ursi*), Colocynthin (in den Koloquinthen), Glycyrrhizin (in der Süßholzwurzel), Saponin u. s. w.

Die Glukoside sind meist krystallisirbare Verbindungen, die sich entweder in Wasser oder in Alkohol zu neutral reagirenden Flüssigkeiten lösen. Ihre Konstitution ist bisher nur in vereinzelten Fällen ermittelt.

Noch weniger bekannt in chemischer Hinsicht sind im Pflanzenreich weit verbreitete und auch im Thierreich vorkommende, meist krystallisirbare Körper, die einer bestimmten chemischen Gruppe bisher nicht zugewiesen werden konnten und aus Mangel an einem besseren Eintheilungsgrund ihres bitteren Geschmackes wegen vorläufig zu der Gruppe der „Bitterstoffe“ zusammengestellt sind. Sie wirken theilweise stark giftig; einige finden als solche arzneiliche Verwendung, andere bedingen die medicinische Wirkung vieler Drogen und daraus hergestellter pharmaceutischer Zubereitungen (Tinkturen, Extrakte).

Zu den Bitterstoffen werden u. a. gerechnet das Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$ (in den Flores Cinae enthalten), Aloïn (in der Aloë), Kussin oder Kosin, $C_{31}H_{38}O_{10}$ (in den Kussoblüthen), Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$ (in den Kockelskörnern), Quassiin (in dem Quassiaholz), Absynthiin (im Wermuthkraut).