Lehrbuch der organischen Chemie für Mediciner / von Theodor Weyl.

Contributors

Weyl, Theodor, 1851-1913.

Publication/Creation

Berlin : A. Hirschwald, 1891 (Berlin) (Berlin : L. Schumacher.)

Persistent URL

https://wellcomecollection.org/works/y3a5c2rm

License and attribution

This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

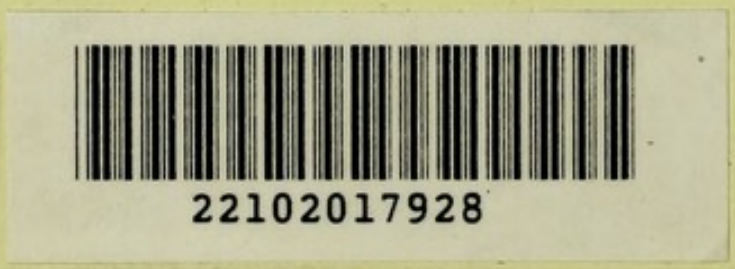
You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.

wellcome collection

Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
https://wellcomecollection.org

N. VII. 3.

19/



Med
K1972

LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

FÜR MEDICINER

VON

Dr. THEODOR WEYL.

MIT 11 HOLZSCHNITTEN.

BERLIN 1891.
VERLAG VON AUGUST HIRSCHWALD.
NW. UNTER DEN LINDEN 68.

17667

93180

8065893

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY

Coll.	wellMOmec
Call No.	QD

Mediciner und Chemiker pflegen an deutschen Hochschulen von demselben Lehrer in derselben Vorlesung in organischer Chemie unterrichtet zu werden. Diese Einrichtung, welche nur historisch zu verstehen ist, hat die Betheiligten seit längerer Zeit zu vielfachen Klagen veranlasst.

Sind doch die Lehrer genöthigt eine Art von populärer Chemie vorzutragen, da sie dem einen Theil ihrer Zuhörer, den Medicinern nämlich, nicht zumuthen können, der organischen Chemie einen so grossen Theil ihrer ohnehin beschränkten Zeit zu opfern, als nöthig wäre, um einer eingehenderen Vorlesung mit Nutzen zu folgen.

Andererseits verlangen die zukünftigen Aerzte mit einigem Recht, dass ihnen in einem Colleg über organische Chemie Gelegenheit geboten werde, neben der Theorie namentlich auch die zahlreichen Anwendungen kennen zu lernen, welche diese Disciplin in von Tag zu Tage steigendem Maasse auf das Verständniss des Stoffwechsels, auf die Herbeiführung einer rationellen Diagnose und Therapie zu machen gestattet.

Und wird nicht auch der angehende Chemiker benachtheiligt, wenn er sich aus ungern geübter Rücksicht gegen einen Theil seiner Commilitonen mit einer inhaltsärmeren Vorlesung begnügen muss?

Der Macht dieser Gründe, welche ich zuerst an mir selbst, später im Verkehr mit vielen jungen und älteren Collegen bewahrheitet fand, wird man sich kaum mehr verschliessen können.

Und so dürfte denn auch das Radicalmittel gegen diese Schäden, ein eignes Colleg über organische Chemie für Mediciner, wenn nicht alles täuscht, in nicht zu ferner Zeit in Anwendung gebracht werden.

Schon jetzt aber scheint es nöthig, dem Mediciner ein Lehrbuch der organischen Chemie in die Hand zu geben, welches ausschliesslich für den Mediciner bestimmt ist.

Aus dieser Ueberzeugung heraus wurden die folgenden Bogen geschrieben.

Es mag gestattet sein, über deren Inhalt wenige Bemerkungen hinzuzufügen. Dem Schüler soll mein Buch das Verständniss einer Vorlesung über organische Chemie erleichtern, indem es ihm diejenigen Verbindungen vorführt, auf denen das Lehrgebäude der organischen Chemie beruht.

Natürlich durfte der junge Mediciner, in welchem durch physiologische Studien das Causalitätsbedürfniss mächtig geweckt ist, den Erörterungen über die Constitution organischer Körper nicht ausweichen. Auch die neueste Phase der Chemie, die stereochemische, musste wenigstens gestreift werden, da sich voraussetzen lässt, dass stereoisomere Körper verschiedene Wirkungen auf den Organismus ausüben werden. — Weiterhin wurden diejenigen Verbindungen aufgenommen, welche als Reagentien, Körperbestandtheile, Stoffwechselproducte der Mikroorganismen oder endlich als Arzneimittel medicinisches Interesse darboten. Die Präparate der Pharmacopoea Germanica Editio III. sind durch Unterstreichen hervorgehoben und diesen die wichtigsten Kennzeichen und Prüfungsmethoden beigefügt. Dass gewisse Körperklassen, wie Kohlehydrate, Farbstoffe, Alkaloide und gewebebildende Substanzen ausführlicher behandelt wurden, dürfte dem Fortgeschrittneren willkommen sein. Für letzteren sind auch die zahlreichen, an geeigneter Stelle eingefügten Citate bestimmt.

Im übrigen mag das Werk für sich selbst sprechen. Es sei der wohlwollenden und nachsichtigen Prüfung meiner Fachgenossen empfohlen.

Berlin, Mai 1891.
C., Klosterstr. 36.

Th. Weyl.

Abkürzungen.

Sdp. = Siedepunkt.

Schmp. = Schmelzpunkt.

Cgp = Coagulationspunkt.

o = ortho; m = meta; p = para.

Unterstrichen sind die Präparate der *Pharm. Germ. Ed. III.*

Hp. = Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie

Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

Ann. = Liebig's Annalen der Chemie

Inhalts-Verzeichniss.

Vorwort III
Abkürzungen V
Einleitung 1

Allgemeiner Theil.

A. Elementarbestandtheile organischer Körper. Elementaranalyse 2
Qualitative Elementaranalyse ..... —
Quantitative Elementaranalyse 5
B. Ableitung empirischer Formeln... 8
C. Bestimmung der Dampfdichte 11
D. Bestimmung des Moleculargewichts nach Raoult 14
E. Structurformeln 15
a) Polymerie — Isomerie — Metamerie — Physikalische Isomerie — Desmotropie 15
b) Grundlagen für die Aufstellung von Constitutionsformeln 18
c) Derivate, Radicale, Reste, Gruppen 20
Anhang. Nachweis und Bestimmung der wichtigsten Gruppen 23
d) Structurformeln (Constitutionsformeln) isomerer Körper 28
F. Nomenclatur 31
G. Eintheilung der organischen Körper 32
H. Reagentienlehre 35
I. Physikalische Eigenschaften organischer Körper 41
Schmelzpunkt — Siedepunkt — Fractionirte Destillation — Drehungsvermögen.

Specieller Theil.

I. Methanderivate oder Fettkörper 48
A. Kohlenwasserstoffe 49
1. Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} 49. — 2. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (Aethylenreihe) 57. — 3. Ungesättigte

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (Acetylenreihe) 61. — 4. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} 67. — 5. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} 67.

B. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe 67
1. Halogenderivate gesättigter Kohlenwasserstoffe 68
2. Halogenderivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe 79

C. Nitroso- und Nitroderivate 80

D. Alkohole 83
I. Einatomige Alkohole 86
1. Einatomige Alkohole gesättigter Kohlenwasserstoffe 90
2. Einatomige Alkohole ungesättigter Kohlenwasserstoffe... 103
II. Zweiatomige Alkohole (Glykole) ..... —
III. Dreiatomiger Alkohol (Glycerin)..... 107
IV. Vieratomige Alkohole..... 110
Anhang. Thioalkohole (Mercaptane)..... 111

E. Aether 113
a) Aether einatomiger Alkohole 114. — b) Aether zweiatomiger Alkohole 116 — c) Aether dreiatomiger Alkohole 118. — d) Aether vieratomiger Alkohole 119

F. Thioäther (Sulfide) 119

G. Sulfinsäuren und Sulfonsäuren 120
Taurin 121. — Sulfonal 121.

H. Aldehyde und Ketone 123
Aldehyde ..... —
a) Aldehyde gesättigter Alkohole 127. — Derivate des Acetaldehyds 128. — b) Aldehyde ungesättigter Alkohole 132. — c) Oxyaldehyde (Aldole) 133. — d) Dialdehyd (Glyoxal) 133. — e) Acetale 133. — f) Aldoxime 134.
Ketone 134
Acetoxime 138.

I. Säuren 139
1. Gesättigte einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (Fettsäuren)..... 142
2. Ungesättigte einbasische Säuren 156
a) Acrylsäure-Reihe (Oelsäure-Reihe) 157. — b) Propiolsäure-Reihe 160. — Ricinusölsäure 160.

K. Substituirte Fettsäuren..... 161
1. Halogenfettsäuren 162. — 2. Nitrofettsäuren 163. — 3. Amidosäuren 164. — 4. Cyanfettsäuren 170. — 5. Sulfofettsäuren 170.

L. Derivate der Fettsäuren..... 171
1. Säurechloride, Säurebromide, Säurejodide 171. — 2. Säureamide 172. — 3. Säureanhydride 173. — *Anhang.* Thiosäuren und Thioanhydride 174.

M. Ester 175
a) Ester anorganischer Säuren 177
1. Ester einbasischer Säuren 177. — 2. Ester mehrbasischer Säuren 179.
b) Ester organischer Säuren 180
Wachsarten 180. — Fette 181. — Seifen 185. — Pflaster 187. — Chemisch reine Fette 189. — Natürlich vorkommende Fette (Fettgemenge) 189.
Anhang. Lecithin 191.
N. Mehrwerthige einbasische Säuren 192
a) Einbasische zweiwerthige Säuren (Oxysäuren) 193
Cystin 198.
b) Einbasisch drei- bis sechswerthige Säuren 201
O. Aldehydsäuren und Ketonsäuren 202
Glykuronsäure 202. — Brenztraubensäure 203. — Acetessigsäure 203 — Lävulinsäure 204.
P. Mehrbasische Säuren 204
I. Zweibasische Säuren ..... —
a) Zweibasisch zweiwerthige Säuren 205
1. Gesättigte zweibasische Säuren: Oxalsäurereihe 205. — Ungesättigte zweibasische Säuren: Fumarsäurereihe 209.
b) Zweibasisch-mehrwerthige Säuren 211
1. Zweibasisch-dreiwerthige Säuren: Aepfelsäurereihe 211. — 2. Zweibasisch-vierwerthige Säuren: Weinsäurereihe 213.
II. Dreibasische Säuren 219
Aconitsäure 219. — Citronensäure 220.
Q. Fünf-, sechs- und siebenatomige Alkohole 222
R. Kohlehydrate 223
A. Gruppe des Traubenzuckers ..... —
1. Triosen, Tetrosen, Pentosen 226. — 2. Hexosen 226. — 3. Heptosen 232.
B. Rohrzuckergruppe 232
C. Eigentliche Kohlehydrate 236
a) Cellulosegruppe 236. — b) Stärkegruppe 238. — c) Gummiarten und Dextrine 240.
S. Amine 242
1. Monamine 243
a) Monamine gesättigter Alkoholradicale 243. — b) Monamine ungesättigter Alkoholradicale (Spermin, Neurin) 247.
2. Diamine 247
Anhang. Nitrosamine 248. — Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Bor- und Siliciumverbindungen 248. — Organometalle 250.

T. Derivate der Kohlensäure 251
a) Schwefelhaltige Derivate der Kohlensäure ..... —
1. Derivate des Kohlensäureanhydrids 251. — 2. Derivate des Kohlensäurehydrats 252
b) Ester der Kohlensäure 253
c) Chloride der Kohlensäure ..... —
d) Amide der Kohlensäure 254
Harnstoff 255.
Derivate des Harnstoffs 258.
1. Alkylirte Harnstoffe 258. — 2. Säurederivate des Harnstoffs 259 (Ureïde).
α) Monureïde 260.
β) Diureïde 263 (Harnsäuregruppe).
e) Guanidin und seine Derivate 273
Kreatin 274. — Kreatinin 275.
U. Cyanverbindungen 275
1. Cyan 276. — 2. Cyanwasserstoff 277 (Blausäure). — 3 Halogenverbindungen des Cyans 281. — 4. Amidoderivate des Cyans 282. — 5. Alkylderivate der Blausäure 283.
a) Nitrile (Cyanide) 283. — b) Isonitrile (Carbylamine) 284.
6. Cyansäure 285. — 7. Ester der Cyansäure und der Cyanursäure 287.
a) Cyanätholine 287. — b) Isocyansäureester 287. — c) Cyanursäureester 287.
8. Thiocyansäure und deren Derivate 288.
a) Rhodanester 289. — b) Senföle 289
V. Furan (Furfuran), Thiophen, Pyrrol 292
II. Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate 298
Theorie der Benzolderivate 298
Kekulé's Theorie 298. — Isomerien der Benzolderivate 299. — Kernisomerie und Seitenkettenisomerie 299 — Ortho-, Meta- und Para-Stellung 301. — Ortsbestimmung 303. — Hydrüre des Benzols 306. — Der Steinkohlentheer 307. — Entstehung von Benzolderivaten aus Methankörpern 308. — Charakteristik der Benzolderivate 310. — Uebersicht über die Benzolderivate 310. — Eintheilung der Benzolderivate 312.
Einkernige aromatische Verbindungen 313
1. Kohlenwasserstoffe ..... —
a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} 314 — b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 318.
2. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe 319

3. Sulfosäuren 322
4. Nitrokohlenwasserstoffe..... 325
5. Amidokohlenwasserstoffe 327
A. Monamine 328
1. Primäre Monamine 328. — 2. Secundäre Monamine 331. — Tertiäre Monamine 332. — 4. Quaternäre Monamine (Ammoniumbasen) 333.
Anilin und seine Homologen 334.
Substituirte Aniline 336.
1. Im Kern substituirte Aniline 336.
2. In der Seitenkette substituirte Aniline 337.
a) Alkylirte Aniline 337. — b) Säurederivate des Anilins (Anilide) 338.
B. Diamine 340
Anhang. a) Indamine und Indophenole 342. — b) Methylenblau 344. — c) Azine (Saffranin) 346 d) Induline und Nigrosine 347.
6. Diazokörper und Azokörper 347
a) Diazoverbindungen 347. — b) Diazoamidoverbindungen 350. — c) Azokörper 351 (Azooxyverbindungen 351, Amidoazoverbindungen und Oxyazoverbindungen, Azofarbstoffe 352, Hydrazobenzol 356).
7. Hydrazine 357
8. Phenole 358
a) Einwerthige Phenole 362. — b) Zweiwerthige Phenole 366. — c) Dreiwerthige Phenole 369. — d) Fünfwerthige Phenole 371. — e) Sechswerthige Phenole 372.
Derivate der Phenole.
1. Thiophenole 372 — 2. Aether und Ester der Phenole 372 — 3. Chlor-, Brom- und Jodphenole 373 — 4. Nitrosophenole (Chinonoxime) 374 — 5. Nitrophenole 374 — 6. Amidophenole 375 — 7. Phenolsulfosäuren 377.
9. Chinone 378
10. Alkohole 379
11. Phenolalkohole (Oxyalkohole) 382
12. Aldehyde 383
13. Phenolaldehyde (Oxyaldehyde)..... 386
14. Ketone 388
15. Säuren 389
I. Einbasische Säuren 396
1. Einbasische einwerthige gesättigte Säuren 396.

Derivate der Benzoësäure 397.
a) Durch Veränderung der COOH-Gruppe 397. — b) Durch Veränderung im Kern (substituirte Benzoësäuren) 400.
Homologe Benzoësäuren 402.
2. Einbasische einwerthige ungesättigte Säuren 404.
3. Einbasische zweiwerthige gesättigte Säuren (Oxysäuren) 406.
Tyrosin 413.
4. Ungesättigte Oxysäuren 415.
Dioxyzimmtsäuren 417 — Trioxyzimmtsäuren 418.
5. Gesättigte drei- und mehrwerthige einbasische Phenolsäuren 418.
a) Dioxybenzoësäuren 418 — b) Trioxybenzoësäuren 420.
6. Einbasische Alkohol- und Ketonsäuren 422.
II. Zweibasische Säuren 424
Drei- und mehrbasische Säuren 427.
Mehrkernige Verbindungen 428
A. Verbindungen mit nicht condensirten Benzolkernen ..... —
1. Diphenylgruppe ..... —
2. Diphenylmethan- und Triphenylmethan-Gruppe 432
Triphenylmethanfarbstoffe 434
1. Gruppe des Malachitgrüns 435 — 2. Gruppe des Rosanilins (Fuchsins) 436 — 3. Gruppe der Rosolsäure 439 — 4. Gruppe der Phtaleïne 441.
3. Indigo und seine Derivate 443
B. Verbindungen mit condensirten Benzolkernen 452
1. Naphtalingruppe 454
2. Gruppe des Anthracens und Phenanthrens 462
3. Gruppe des Pyridins, Chinolins und Acridins 471
a) Pyridin und seine Derivate 471
b) Chinolin und Acridin 481
1. Chinolingruppe 481 — 2. Acridingruppe 492.
Alkaloide 494
Ptomaïne 508.
Terpene und Campherarten 509
a) Terpene 510 — b) Campherarten 513.
Aetherische Oele 517 — Harze 520.
Glykoside 522
Thier- und Pflanzenstoffe unbekannter Constitution 527
Gewebebildende Substanzen 532
Zersetzungsproducte und Verdauung 533
Magenverdauung 535. — Pankreasverdauung 535.

Fermente und Enzyme 536
a) Peptonisirende Enzyme 537. — b) Coagulirende Enzyme 538. — c) Saccharificirende Enzyme 538. — d) Invertirende Enzyme 539. — e) Glykosidspaltende Enzyme 539. — f) Fettspaltende Enzyme 539 — g) Ammoniakbildende Enzyme 540.
Eintheilung der gewebebildenden Substanzen 540
Eiweissreactionen 540
A. Wahre Eiweissstoffe 541
1. Albumine 541. — 2. Globuline 542. — 3. Alkalialbuminate und Acidalbuminate (Syntonine) 543. — 4. Coagulirte Eiweisskörper 544. — 5. Albumosen und Peptone 544.
B. Nucleoalbumine 546
Nucleine 547
C. Proteide 548
a) Glykoproteide 548
1. Mucine und Mucoide 548. — 2. Hyalogene 550.
b) Chromoproteide 550
Oxyhämoglobin 552. — Methämoglobin 553. — Hämoglobin 553. — Kohlenoxydhämoglobin 553.
Gefärbte Spaltungsproducte des Hämoglobins ... 554
Hämochromogen 554. — Hämatin 554. — Hämin 554. — Hämatoporphyrin 555. — Hämatolin 555. — Hämatoidin, Lutein, Urobilin 555. — Melanine etc. 556.
D. Albuminoide 556
1. Keratine (Hornsubstanzen) 556. — 2. Collagen und Leim 557. — 3. Elastin 558. — 4. Amyloid 558.
Nachträge 558
Register 560

Einleitung.

Organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Da Kohlenstoffverbindungen beim Aufbau der thierischen und pflanzlichen Organismen wesentlich betheiligt sind, ihre künstliche Herstellung aber zunächst nicht gelang, wurde die Entstehung der *„organischen"* Körper durch die Wirkung einer besonderen Kraft, der Lebenskraft, erklärt.

Seitdem jedoch Wöhler 1828 den Harnstoff im Laboratorium aus anorganischem Material gewann, und dieser ersten Synthese eines im Thierkörper gebildeten Stoffes allmälig eine grosse Reihe weiterer folgte, fällt der Grund für die Annahme einer besonderen Kraft hinweg, wenngleich wir von der künstlichen Herstellung der wichtigsten Thier- und Pflanzenstoffe, nämlich der Eiweisskörper, noch weit entfernt zu sein scheinen.

Die trotzdem auch jetzt noch aufrecht erhaltene Trennung der chemischen Körper in anorganische, d. h. kohlenstofffreie und organische, d. h. kohlenstoffhaltige, hat nur noch didaktische Gründe.

Die organischen Verbindungen sind ja so zahlreich und haben bei aller Verschiedenheit durch ihren Gehalt an Kohlenstoff soviel Familienähnlichkeit, dass sich ihre Trennung von den anorganischen Körpern wohl empfiehlt.

A. Elementarbestandtheile organischer Körper. Elementaranalyse.

Der Kohlenstoff findet sich in den organischen Körpern verbunden mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, bisweilen auch mit Schwefel und Phosphor.

Ein organischer Körper enthält nicht immer alle genannten Elemente. Eine grosse Anzahl organischer Stoffe ist z. B. nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt. Man bezeichnet dieselben als Kohlenwasserstoffe.

Es ist im Laufe der chemischen Forschung gelungen, beinahe alle übrigen Elemente mit organischen Stoffen zu verbinden.

Gemische organischer Stoffe in ihre einzelnen Componenten zu zerlegen, glückt nur in den seltensten Fällen. So werden im Steinkohlentheer noch immer neue Bestandtheile aufgefunden und eine vollständige Analyse des Blutes gehört für jetzt zu den Unmöglichkeiten.

Im Gegensatze hierzu macht die Scheidung der einzelnen Bestandtheile eines Gemisches anorganischer Stoffe, z. B. die vollständige Analyse eines Gesteins meist keine Schwierigkeiten.

Dagegen sind wir wohl im Stande, die elementare Zusammensetzung jeder einzelnen organischen Substanz mit Sicherheit festzustellen.

Die chemischen Operationen, welche zu dieser Kenntniss führen, werden als Elementaranalyse bezeichnet. Dieselbe ist qualitativ, wenn nur die Art der Bestandtheile, quantitativ, wenn auch die Menge der einzelnen Bestandtheile ermittelt wird.

Qualitative Elementaranalyse.

1. Nachweis des Kohlenstoffs.

Viele organische Stoffe schwärzen sich beim Erhitzen durch Abscheidung von Kohlenstoff (Verkohlung). Derselbe verbrennt bei höherer Temperatur zu Kohlensäure, welche sich verflüchtigt.

Leicht flüchtige Stoffe, wie Alkohol, Aether, mischt man in einem einseitig geschlossenen Rohre mit leicht reducirbaren Stoffen wie Kupferoxyd oder chromsaurem Blei und erhitzt stark. Der Kohlenstoff wird

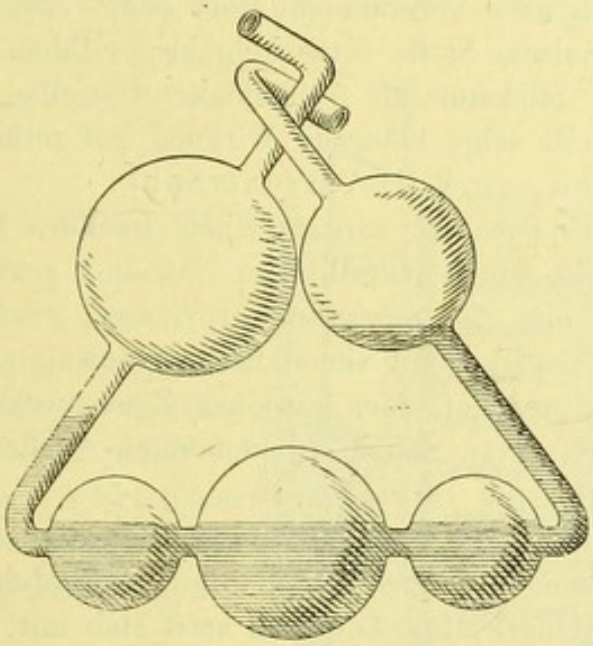


Fig. 1.

zu Kohlensäure oxydirt und diese in einen mit Barytwasser gefüllten Liebig'schen Kugelapparat (Fig. 1) geleitet. Eine auftretende Trübung (Baryumcarbonat) deutet auf Kohlenstoffgehalt der verbrannten Substanz.

2. *Nachweis des Wasserstoffs.*

Die zu prüfende Substanz wird im einseitig geschlossenen Rohr mit Kupferoxyd oder chromsaurem Blei erhitzt. Hierbei oxydirt sich der Wasserstoff zu Wasser. In dem vorgelegten, mit Chlorcalcium ge-

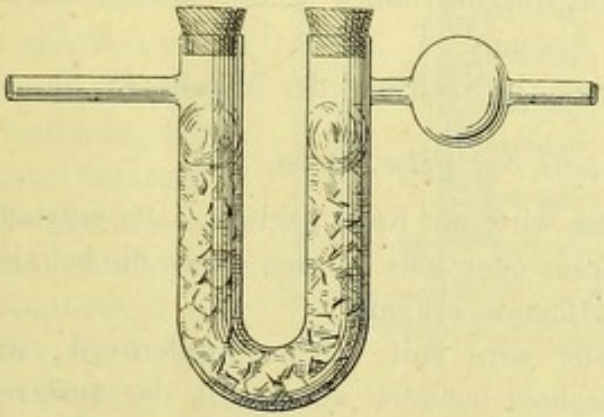


Fig. 2.

füllten U-Rohre (Fig. 2) wird der entweichende Wasserdampf aufgefangen. Es schlagen sich in der Kugel des Apparates Wassertröpfchen nieder.

3. Nachweis des Stickstoffs.

a) Beim Erhitzen entwickeln manche stickstoffhaltige organische Körper den Geruch nach verbranntem Horn oder verbrannten Federn.

b) Viele organische Stoffe entwickeln beim Glühen mit gepulvertem Natronkalk ihren Stickstoff als Ammoniak. Derselbe wird durch den Geruch sowie durch seine bläuende Wirkung auf rothes Lakmuspapier erkannt (Reaction von Will-Varrentrapp).

c) Die trockne Substanz wird in einem trocknen Reagenzglase mit einem erbsengrossen Stück metallischen Natriums geglüht. Nach dem Erkalten versetzt man die Schmelze mit Wasser, erwärmt und filtrirt. Das Filtrat wird zunächst mit einem Eisenoxydulsalz (Eisenvitriol) und etwas Natronlauge erwärmt, dann mit einem Eisenoxydsalz (Eisenchlorid) versetzt. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau, falls Stickstoff vorhanden war.

Wenn N-haltige Stoffe mit Natrium geglüht werden, entsteht Cyannatrium. Die Lösung desselben bildet mit Eisenoxydulsalz und Natronlauge gelbes Blutlaugensalz. Letzteres setzt sich mit Eisenoxydsalz zu Berlinerblau um.

Diese Reaction von Lassaigne ist auf alle N-haltigen organischen Stoffe anwendbar.

Der Nachweis von Sauerstoff in organischen Stoffen ist schwer zu führen.

4. Nachweis von Mineralstoffen in organischen Körpern.

Man digerirt die Substanz mit starker Salpetersäure in geschlossenem Rohr bei hoher Temperatur. Hierbei wird der Kohlenstoff vollständig zu Kohlensäure, der Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Die Mischung enthält jetzt nur unorganische Stoffe. Diese werden nach den Methoden der Mineralchemie erkannt.

Siehe auch unter 7. Nachweis der Metalle (S. 5).

5. Nachweis von Chlor, Brom, Jod.

a) Die Substanz wird mit Kalk geglüht. Die entstandenen Calciumsalze des Chlor, Brom oder Jods werden durch die bekannten Reactionen der anorganischen Chemie erkannt.

b) Die Substanz wird mit reinem Kupferoxyd, welches sich im Oehr eines Platindrahtes befindet, anfangs in der äusseren, dann in der inneren Flamme eines Bunsenbrenners geglüht. Eine Grünfärbung der Flamme deutet auf einen Gehalt an den genannten Metalloiden.

6. Nachweis von Schwefel, Phosphor, Arsen.

a) Man glüht die Substanz mit einem Gemisch von Soda und Sal-

peter. Die entstandene Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. wird in bekannter Weise erkannt.

b) Zum Nachweis des Schwefels wird die Substanz mit Natrium geglüht. Es bildet sich Schwefelnatrium. Nach dem Erkalten bringt man die in Wasser gelöste Schmelze in eine Lösung von Nitroprussidnatrium. Eine violette Färbung der Flüssigkeit deutet auf Schwefelgehalt.

7. Nachweis der Metalle.

Die Metalle bleiben beim Glühen der Substanz zurück als Metall, Metalloxyd oder als Carbonat (z. B. Ag, Au, Pt, K_2CO_3) und werden nach den Methoden der Mineralchemie erkannt. Vgl. auch oben (S. 4) Behandlung mit Salpetersäure.

Quantitative Elementaranalyse.

Folgendes sind die Principien der quantitativen Elementaranalyse:

1. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff werden in einer Operation gleichzeitig bestimmt, indem man die gewogene Substanz in einem einseitig geschlossenen Rohre mit leicht reducirbaren Körpern, z. B. Kupferoxyd oder chromsaurem Blei im Verbrennungsofen (Fig. 3) glüht. Der Kohlenstoff verbrennt hierbei zu Kohlensäure, der Wasserstoff zu Wasser. Das Wasser wird in einem mit Chlorcalcium gefüllten U-Rohre (Fig. 2), die Kohlensäure in dem mit Kalilauge gefüllten

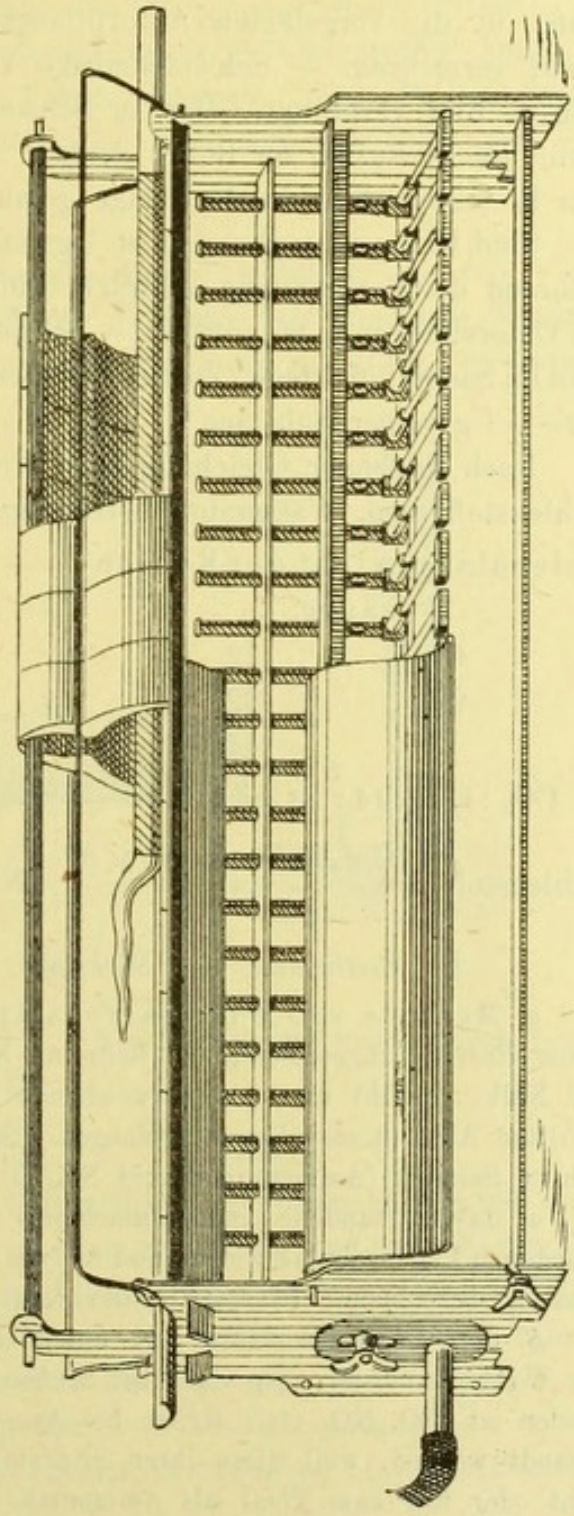


Fig. 3.

Liebig'schen Kugelapparate (Fig. 1) aufgefangen. Chlorcalciumrohr und Kugelapparat werden vor und nach der Analyse gewogen. Ihre Gewichtszunahme entspricht dem Wasser und der Kohlensäure, welche bei der Verbrennung entstanden sind. — Stickstoffhaltige Körper werden mit vorgelegter Spirale von metallischem Kupfer, die schwach glühend erhalten wird, verbrannt, um zu verhindern, dass Oxyde des Stickstoffs in die vorgelegten Absorptionsapparate gelangen und deren Gewicht vermehren. — Schwefelhaltige Verbindungen werden mit chromsaurem Blei verbrannt. Der zu Schwefelsäure oxydirte Schwefel bleibt dann als Bleisulfat im Rohre zurück, während er ohne Zuhülfenahme von Bleichromat in die Kalilauge gelangen würde.

Sind Halogene vorhanden, so legt man eine Silberspirale vor, die man während der Verbrennung schwach erhitzt. Dieselbe hält das Chlor etc. als Chlorsilber u. s. w. zurück. — Schwer verbrennliche Körper verbrennt man im Sauerstoffstrome. Zu einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse gehören 0,2—0,3 g reiner Substanz.

Nach folgender Gleichung lässt sich aus Kohlensäure resp. Wasser Kohlenstoff resp. Wasserstoff berechnen.

Moleculargewicht der Kohlensäure.	Moleculargewicht des Wassers.
C . . . 12	H_2 . . . 2
O_2 . . . 32	O . . . 16
44.	18.
$CO_2 : C = 44 : 12 = 11 : 3.$	$H_2O : H_2 = 18 : 2 = 9 : 1.$
$\text{Kohlenstoff} = \frac{\text{Gef. Kohlensäure} \times 3}{11.}$	$\text{Wasserstoff} = \frac{\text{Gefundenes Wasser}}{9.}$

2. *Bestimmung des Stickstoffs.*

a) Methode von Will-Varrentrapp. Die gewogene Substanz wird in einem einseitig zugeschmolzenen Rohr mit Natronkalk (Gemisch von Aetznatron und Kalk) geglüht und das entweichende Ammoniak in einem mit Salzsäure gefüllten Absorptionsgefäss aufgefangen. Salzsäure und Ammoniak vereinigen sich zu Salmiak (Ammoniumchlorid NH_4Cl). Man kann nun

α) das entstandene Ammoniumchlorid mit Platinchlorid fällen, den abgeschiedenen Platinsalmiak wiegen und hieraus den Stickstoffgehalt der verbrannten Substanz berechnen. $PtCl_4 2NH_4Cl$ enthält 6,3 pCt. Stickstoff.

β) die vorgelegte Säure mit einem Alkali zurücktitriren. Die Methode von Will-Varrentrapp darf bei Stoffen, deren Stickstoff an Sauerstoff gebunden ist (NO, NO_2 etc.) ferner bei Azo- und Diazo-Verbindungen nicht angewandt werden, weil diese ihren Stickstoff beim Glühen mit Natronkalk gar nicht oder nur zum Theil als Ammoniak entlassen. Bisher diente diese Methode zur Bestimmung des Stickstoffs im Harn, in Futtermitteln, in Eiweissstoffen für physiologische und landwirthschaftliche Zwecke. Sie ist aber durch die Kjeldahl'sche Methode (S. 7) verdrängt worden.

b) Methode von Kjeldahl.

Die gewogene Substanz wird mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz eines Metalloxydes (z. B. CuO) das oxydirend wirkt, erhitzt. Hierbei wird die organische Substanz zerstört und ihr Stickstoff in schwefelsaures Ammoniak übergeführt. Die Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser unter Zusatz von Natronlauge destillirt.

Im Destillate bestimmt man das Ammoniak durch Titriren mit Säure unter Zuhilfenahme eines Indicators (z. B. Congoroth). Das Verfahren wird bei physiologischen Untersuchungen (Harn, Fäces, Futtermittel u. s. w.) viel benutzt, ist aber nicht auf alle N-haltigen Substanzen anwendbar.

c) Methode von Dumas.

In einem einseitig geschlossenen Rohre, welches, wie aus Fig. 4 hervorgeht, gefüllt ist, wird durch Erhitzen von trocknem Natriumbicarbonat Kohlensäure entwickelt und hierdurch alle Luft (Stickstoff!)

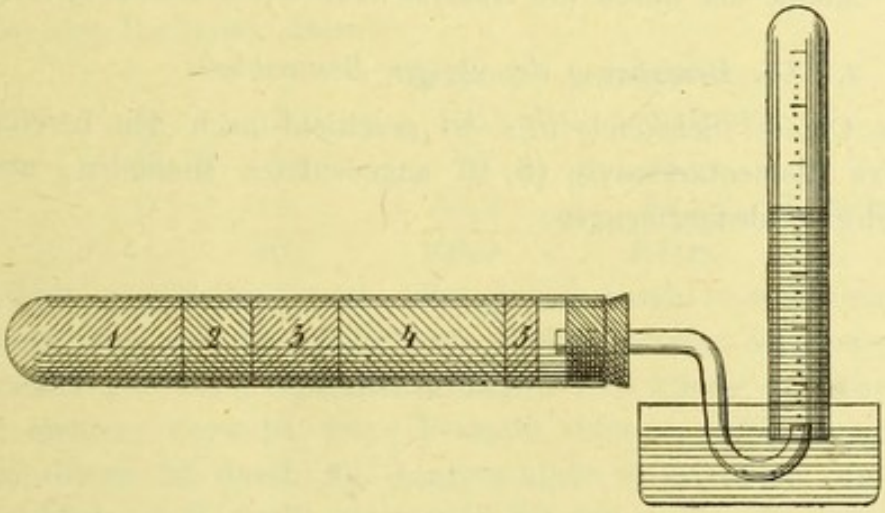


Fig. 4.

1 = Natrium bicarbonicum.
2 = Gekörntes CuO
3 = Mischung von Substanz + gepulvertem CuO.
4 = CuO.
5 = Spirale von metallischem Kupfer.

ausgetrieben. Ist das Rohr mit CO_2 gefüllt — völlige Absorption durch vorgelegte Kalilauge — so erhitzt man zuerst das gekörnte Kupferoxyd und die Spirale von metallischem Kupfer, dann auch die Mischung von Substanz und Kupferoxyd zum Glühen. Es entweicht Stickstoff. Dieser wird in einem graduirten Rohre über starker Kalilauge aufgefangen und mit Berücksichtigung von Temperatur und Druck gemessen.

Kohlensäure und Wasser, die bei der Verbrennung entwickelt werden, bleiben in der Kalilauge zurück.

Zur volumetrischen Berechnung des Stickstoffs dient folgende Formel:

$$N = \frac{V\ (B-w)}{760\ (1+\alpha t)} \cdot 0{,}001256.$$

N = Gewicht des Stickstoffs in g.
V = Volumen = ccm entwickelten Stickstoffs.
B = Barometerstand.
t = Temperatur, bei welcher abgelesen wurde.
w = Tension des Wasserdampfes bei t°.
0,001256 = Gewicht eines ccm N bei 0° und 760 mm Druck.

Zu einer Stickstoffbestimmung sind 0,2—0,3 g reiner Substanz nöthig.

Die Methode von Dumas giebt die genauesten Resultate.

4. Einfache Methoden zur Sauerstoffbestimmung

sind nicht bekannt. Man berechnet daher den Sauerstoff aus dem Verlust, d. h. aus der Differenz zwischen der abgewogenen Substanzmenge und der Summe der durch die Analyse ermittelten Bestandtheile.

4. Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile

z. B. des Chlors, Schwefels u. s. w. geschieht nach den bereits unter qualitative Elementaranalyse (S. 2) angedeuteten Methoden, aber mit gewogenen Substanzmengen.

B. Ableitung empirischer Formeln.

Sämmtliche bei der Elementaranalyse gefundenen Werthe werden, um die Zusammensetzung verschiedener Körper mit einander vergleichen zu können, procentisch berechnet. 0,2500 g Essigsäure geben:

0,3661 CO_2 = 0,0998 C = 39,9 pCt. C
und 0,15075 H_2O = 0,01675 H = 6,7 „ H
Sauerstoff = 100 — (Wasserstoff-Proc. + Kohlenstoff-Proc.) = 53,4 „ O
6,7 + 39,9
100.

Es soll nun festgestellt werden, in welchem einfachsten Verhältniss die Anzahl der Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der analysirten Verbindung zu einander stehen. Dies erfährt man durch Division der Atomgewichte in die procentischen Werthe. Also:

$\frac{39,9}{12} = 3,33$ für Kohlenstoff (Atomgewicht = 12)

$\frac{6,7}{1} = 6,7$ „ Wasserstoff („ = 1)

$\frac{53,3}{16} = 3,3$ „ Sauerstoff („ = 16)

Hierbei entstehende Brüche entfernt man durch Division mit der kleinsten Zahl in die übrigen. Falls von neuem Brüche auftreten, multiplicirt man mit 2, 3, 4 etc. so lange, bis nahezu ganze Zahlen erhalten werden.

Da in unserem Beispiel die kleinste Zahl 3,33 ist, erhält man

$\frac{3,33}{3,33} = 1\,C$ $\frac{6,7}{3,3} = 2\,H$ $\frac{3,3}{3,3} = 1\,O$

Das Atomverhältniss C : H : O ist demnach für die untersuchte Verbindung 1 : 2 : 1. Die einfachste, sogenannte empirische Formel des Körpers ergiebt sich aus der Analyse zu CH_2O. Hiermit stimmt das Ergebniss der Rechnung überein:

		berechnet:	gefunden:	
C	12	40,0 pCt.	40,0 pCt.	
H_2	2	6,7 „	6,7 „	
O	16	53,3 „	53,3 „	(berechnet)
	30.	100,0.	100,0.	

Enthält ein Molecül eine sehr grosse Anzahl von Atomen, oder handelt es sich um die Analyse von Stoffen, deren Zusammensetzung von einander nur wenig differirt, so lassen sich häufig aus derselben Analyse mehrere verschiedene Formeln ableiten. Eine Entscheidung zwischen diesen ist durch die Analyse nicht zu erreichen, da die von den verschiedenen Formeln verlangten Werthe in die erlaubten Fehlergrenzen der Methode fallen.

In dem folgenden Falle z. B. lässt die Analyse unentschieden, ob der analysirten Verbindung die Formel $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$ oder $C_{24}H_{50}$ zukommt:

gefunden pCt.:		berechnet pCt.:		
C	85,16	C_{22} 85,16	C_{23} 85,18	C_{24} 85,20
H	14,84	H_{46} 14,83	H_{48} 14,81	H_{50} 14,79
	100,0.	99,99.	99,99.	99,99.

Die Feststellung der Formel gelingt dann meistens mit Hülfe der nachstehenden Methoden.

1. Liegt eine Säure vor, so berechnet man deren Formel durch die Analyse eines Salzes derselben.

So ergiebt die Analyse des essigsauren Silbers:

			0,6
C = 14,4 pCt.	$\frac{14,4}{12} = 1,2$		2
H = 1,8 „	$\frac{1,8}{1} = 1,8$		3
Ag = 64,6 „	$\frac{64,6}{108} = 0,6$		1
O = $\frac{19,2}{100,0}$ „	$\frac{19,2}{16} = 1,2$		2

Hiernach ist die Formel des essigsauren Silbers $C_2H_3AgO_2$. Da Ag einwerthig ist, also ein H ersetzt, muss die Formel der Essigsäure nicht CH_2O, sondern $C_2H_4O_2 = 2\,CH_2O$ lauten.

2. Basen lassen sich meist in Platinsalze überführen, welche häufig nach dem Typus des Platinsalmiaks $PtCl_4\,2(NH_3HCl)$ zusammengesetzt sind. So lautet die Formel der entsprechenden Atropinverbindung:

$$PtCl_4\,2(C_{17}H_{23}NO_3\,.\,HCl).$$

In dieser Formel steht an Stelle von $2NH_3$ zweimal das Atropin.

Um die Moleculargrösse festzustellen, glüht man eine gewogene Menge der Platinverbindung und wiegt das rückständige Metall.

3. Es werden Untersuchungen über Entstehung und Zersetzung der betreffenden Verbindung angestellt und die gewonnenen Resultate zur Aufstellung der Molecularformel benutzt. Allgemeine Regeln über die Art, wie derartige Untersuchungen vorgenommen werden, lassen sich nicht aufstellen. Ein Beispiel mag das Gesagte erläutern. Die einfachste Formel des Benzols lautet der Analyse nach CH. Nun lässt sich die Benzoësäure $C_7H_6O_2$ in Benzol überführen. Die Moleculargrösse dieser Säure ist aber durch die Analyse ihrer Salze mit Sicherheit abzuleiten Da Benzoësäure in Benzol unter Abgabe von Kohlensäure übergeht,

$$\underset{\text{Benzoësäure.}}{C_7H_6O_2} = \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6} + CO_2$$

muss die Formel des Benzols lauten C_6H_6.

4. Das wichtigste Mittel zur Ableitung der Moleculargrösse beruht auf der Bestimmung der Dampfdichte. Wie aus der Bezeichnung „Dampfdichte“ hervorgeht, müssen die Stoffe verdampfbar, d. h. vergasbar sein. Und zwar unzersetzt vergasbar. Es muss also der entstandene „Dampf“ nach der Abkühlung (Condensation) die Eigenschaften der Substanz, aus welcher er entstand, von neuem wieder annehmen.

Eine weitere Bedingung ist die, dass der Gaszustand während der Ausführung der Dampfdichte-Bestimmung ein vollständiger sei. Dies ist erreicht, wenn der Dampf eine Temperatur besitzt, welche höher ist, als diejenige, bei welcher die zu untersuchende Substanz siedet.

5. Endlich ist die Bestimmung des Moleculargewichts nach Raoult zu erwähnen, welche S. 14 ausführlicher behandelt ist.

C. Bestimmung der Dampfdichte.

Bedeuten s und s_1 die specifischen Gewichte zweier Körper im Gaszustand bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, deren Moleculargewichte m und m_1 sind, so gilt nach dem Gesetze von Avogadro die Proportion

$$s : s_1 = m : m_1.$$

Dieses Gesetz sagt also aus: die Moleculargewichte zweier Körper verhalten sich wie ihre specifischen Gewichte im Dampfzustande.

Um das Moleculargewicht eines Körpers abzuleiten, ist demnach die Kenntniss seines specifischen Gewichts im Dampfzustande — seiner Dampfdichte — nöthig.

Das specifische Gewicht (d) eines gasförmigen oder dampfförmigen Stoffes wird ausgedrückt durch die Gleichung

$$d = \frac{p}{v}$$

worin p das Gewicht eines Volumens des verdampften Stoffes, v das Gewicht eines gleich grossen Volumens Luft bedeutet.

Natürlich hat die Bestimmung von p und von v unter gleichen Verhältnissen, also bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur zu erfolgen.

Sei d die auf Luft bezogene Dampfdichte irgend einer Substanz, M das dieser Dampfdichte entsprechende Moleculargewicht, so verhalten sich, da 0,0692 das specifische Gewicht (die Dampfdichte) des Wasserstoffs und 2 sein Moleculargewicht ist,

$$d : 0{,}0692 = M : 2.$$

Folglich

$$M = \frac{d \cdot 2}{0{,}0692} = 28{,}87\ d.$$

Aus dieser Gleichung folgt die Regel: Um das Moleculargewicht (M) eines Körpers aus der experimentell gefundenen Dampfdichte (d) abzuleiten ist diese mit 28,87 zu multipliciren.

Beispiel: Die Dampfdichte (d) des Anilins sei zu 3,22 gefunden. Dann ist $M = 3{,}22 \times 28{,}87 = 92{,}96$.

Hiermit stimmt die auf chemischem Wege abgeleitete Moleculargrösse des Anilins, welche sich zu 93 ergab, genügend überein.

Zur Bestimmung der Dampfdichte ermittelt man entweder

1. das Gewicht eines bekannten Dampfvolums, das von einer un-

bestimmten Menge des zu untersuchenden Körpers geliefert wird (Methode von Dumas) oder

2. das Volum des von einer bekannten Substanzmenge gelieferten Dampfes (Methode von Gay-Lussac und A. W. Hofmann), endlich

3. diejenige Menge einer fremden Substanz (z. B. Quecksilber, Luft), welche von einem bestimmten Gewichte der zu vergasenden Substanz verdrängt wird.

Diese letzte hauptsächlich von V. Meyer ausgebildete Methode ist eigentlich nur eine — allerdings sehr wesentliche Modification der unter 2. angedeuteten Methode.

Die Methode von Dumas wird kaum mehr angewandt, da sie viel Substanz und grosse Geschicklichkeit erfordert.

Die Methode von Gay-Lussac wird viel benutzt, aber beinahe nur in der Form, welche ihr A. W. Hofmann gegeben hat.

Victor Meyer's Luftverdrängungsmethode empfiehlt sich wegen ihrer Einfachheit und Sicherheit.

1. Methode von A. W. Hofmann.

Ein Barometerrohr von ca. 1 m Länge wird mit reinem, trocknen Quecksilber gefüllt und in einer Quecksilberwanne umgestülpt. Dasselbe umgiebt der Glasmantel M, welcher durch einen gut passenden Stopfen über dem Barometerrohr befestigt ist. Man leitet den Dampf einer Flüssigkeit, deren Siedepunkt von dem der zu untersuchenden Substanz abhängt, durch das Zuleitungsrohr Z des Dampfmantels in den Raum D zwischen Mantel und Barometerrohr. Der Dampf tritt bei A aus und kann in einer hier nicht gezeichneten Kühlvorrichtung verdichtet werden. Die in einem kleinen verschliessbaren Eimerchen E abgewogene Substanz lässt man in die Barometerleere aufsteigen. Der Stopfen springt daselbst meist sofort heraus, jedenfalls aber beim Erwärmen des Dampfraumes. Ist die Temperatur des Apparates hoch genug gestiegen, so beginnt die eingeführte Substanz zu verdampfen. Sobald der Stand des Quecksilberniveaus sich nicht mehr ändert, markirt man denselben durch einen Kautschukring oder dergleichen und liest die Höhe der Quecksilbersäule mit dem Kathetometer ab.

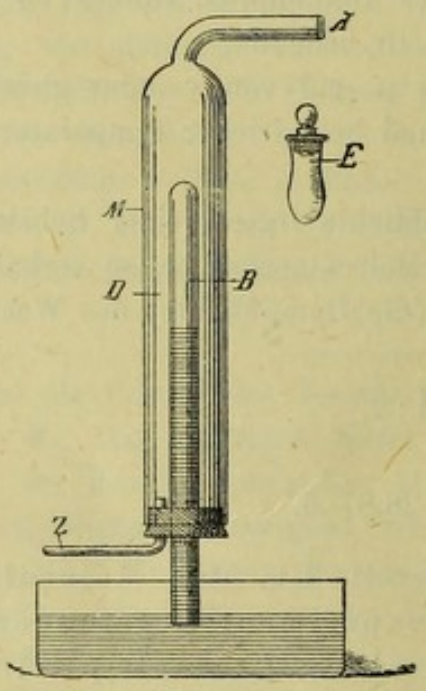


Fig. 5.

Die Dampfdichte berechnet sich nach der Formel

$$D = \frac{p \,.\, 760 \;(1 + \alpha t)}{0{,}00129 \;v \,.\, H}$$

In dieser Formel bedeutet

p Gewicht der verdampften Substanz,

v Volum des Dampfes bei t° und dem herrschenden Barometerstand.

H die entsprechend reducirte Quecksilberhöhe,

α den Ausdehnungscoefficient der Gase

0,00129 Gewicht von 1 ccm Luft bei 0° und 760 mm Druck.

Zu einer Bestimmung gehört nur 0,1 g Substanz.

Da der Siedepunkt der Körper mit fallendem Druck abnimmt, wird die Verdampfung der Körper im Apparate Hofmann's bei niedrigerer Temperatur erfolgen, als unter dem Drucke der Atmosphäre. Es genügt also z. B. den Dampfraum mit den Dämpfen des siedenden Wassers zu heizen, wenn die Dampfdichte einer Substanz bestimmt werden soll, die unter Atmosphärendruck z. B. erst bei 120° sieden würde.

Als weitere Heizflüssigkeiten werden benutzt:

	Siedepunkt
Anilin	182,5°
Toluidin	202°
Aethylbenzoat . . .	212°
Amylbenzoat	261°

(Ber. **1**, 198 und **9**, 1304).

2. Luftverdrängungsmethode von V. Meyer.

An das cylindrische Gefäss G von 100 ccm Inhalt ist ein engeres Rohr von etwa 600 mm Länge angeschmolzen. Dasselbe trägt ein seitliches enges Gasentbindungsrohr E, welches sich an einer Stelle zu einer Kugel erweitert. Oben kann das Rohr durch einen Kautschukstopfen P verschlossen werden.

Der gesammte Apparat wird in den Dampfmantel M — einen Kolben mit langem Halse — gehängt und durch Erhitzen von Substanzen mit bekanntem Siedepunkt, die sich in dem Mantel befinden, auf constante Temperatur gebracht. Das Entbindungsrohr E taucht in die pneumatische Wanne W ein. Durch die Erhitzung dehnt sich die Luft aus und muss so

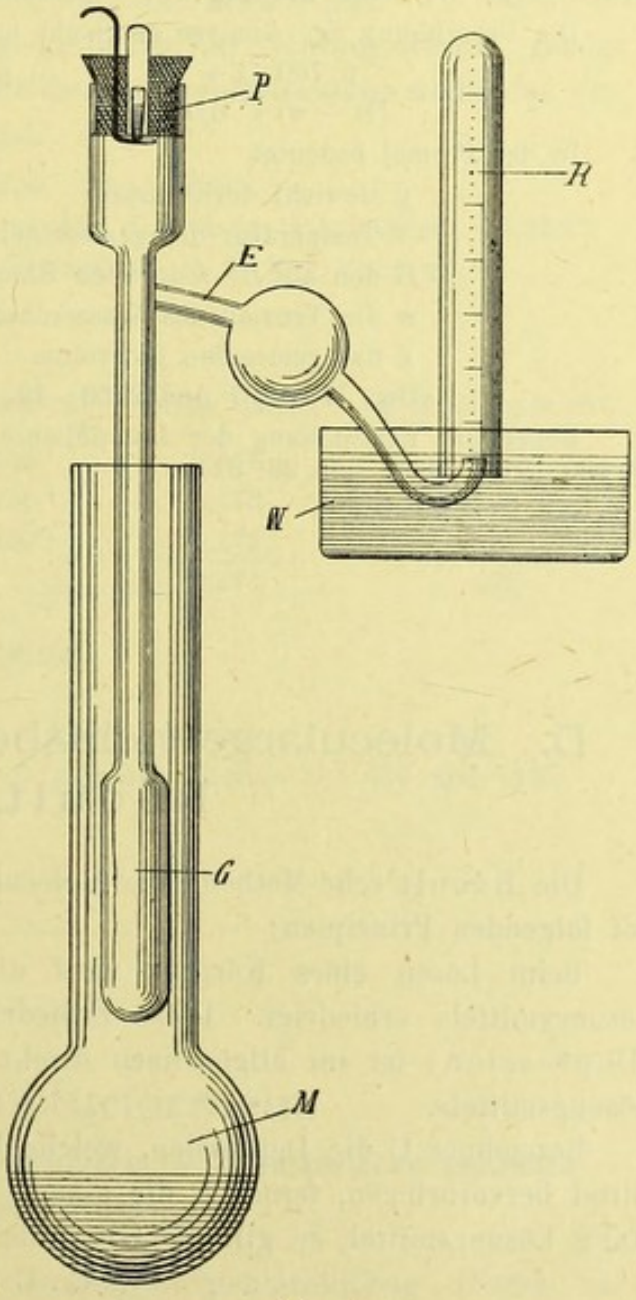


Fig. 6.

lange durch E entweichen, bis die Temperatur constant geworden ist. Ist dieses erreicht, so lässt man die in einem kleinen Glaseimerchen genau abgewogene Substanz in den Raum G fallen.

Die Substanz verdampft und treibt ein dem Dampfvolum gleiches Luftvolum in das über der Mündung von E stehende graduirte Rohr R, welches mit Wasser gefüllt ist und sich in der pneumatischen Wanne W befindet. Wenn das Luftvolum sich in R nicht mehr vermehrt, liest man es unter Berücksichtigung von Barometer und Temperatur ab.

Um die Substanz in den Apparat fallen zu lassen, ohne den Stopfen öffnen zu müssen, ist letzterer von einer unten offenen, oben geschlossenen Röhre durchsetzt, welche dem mit der Substanz gefüllten Eimerchen Aufnahme gewährt. Den Stopfen durchbohrt ein oben und unten rechtwinklig gebogener Draht (s. Fig. 6), welcher unten das Eim rchen in seiner Lage erhält. Durch Druck gegen die obere Biegung wird das Eimerchen frei und fällt herab.

Die Berechnung der Analyse geschieht nach folgender Formel:

$$D = \frac{p\ 760\ (1 + \alpha t)}{(B - w)\ v\ .\ 0{,}001293} = \frac{p\ (1 + \alpha t)\ 587780}{(B - w)\ v}$$

In der Formel bedeutet

p Gewicht der Substanz.
t Temperatur des gemessenen Luftvolums.
B den auf 0° reducirten Barometerstand.
w die Tension des Wasserdampfes für t°.
v das gemessene Luftvolum.

(Ber. **11**, 1867 und 2253; **13**, 991; **19**, 1861.)

Ueber die Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer unter vermindertem Druck siehe Ber. 23, 311.

D. Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult.

Die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung beruht auf folgenden Principien:

Beim Lösen eines Körpers wird die Erstarrungstemperatur des Lösungsmittels erniedrigt. Diese Erniedrigung des Erstarrungspunktes (Depression) ist im allgemeinen direkt proportional der Menge des Lösungsmittels.

Bezeichnet C die Depression, welche P g Substanz in L g Lösungsmittel hervorbringen, ferner A die gleiche Grösse für 1 g Substanz und 100 g Lösungsmittel, so gilt die Gleichung

$$A = \frac{C\ .\ L}{P\ .\ 100}$$

Die moleculare Depression T ist das Produkt von A in das Moleculargewicht M der zu untersuchenden Substanz:

$$T = M \cdot A$$

$$\text{also } M = \frac{T}{A}$$

Es hat sich nun ferner gezeigt, dass der Werth von T bei Anwendung desselben Lösungsmittels für verschiedene Körper nahezu constant ist. Am besten benutzt man als Lösungsmittel Eisessig, für welchen T = 39 ist. Seltener werden Benzol oder Wasser angewandt.

Aus vorstehenden Deductionen folgt, dass chemische Verbindungen von gleicher chemischer Constitution die gleiche Moleculardepression besitzen, und dass man zur Bestimmung des Moleculargewichts nur A zu bestimmen hat.

Die Methode von Raoult giebt häufig nur Nährungswerthe, genügt aber meist völlig, um zu entscheiden, ob das Moleculargewicht das einfache, doppelte oder dreifache ist.

Beispiel: Pikrinsäure $C_6H_3N_3O_7$. M = 229.

Erstarrungspunkt des Eisessigs vor dem Zusatz der Pikrinsäure: 16,125°.

Angewandt: 0,8510 g Pikrinsäure in 98,35 g Eisessig.

Gefunden:

E (Erstarrungspunkt des Eisessigs + Pikrinsäure).	C (Depression).	A (siehe oben).	M (Moleculargewicht).
15,980°	0,145°	0,168	233
15,975°	0,150°	0,173	225
15,975°	0,150°	0,173	225
		0,171	228

T = 39 (s. o.)

A = 0,171 (Mittel).

	gefd.	ber.
M =	228	229.

(Ber. 21. 701a und Zeitschr. f. physikal. Chemie II, 639 und 715.)

E. Structurformeln.

a) Polymerie — Isomerie — Metamerie — Physikalische Isomerie — Desmotropie.

Elementaranalyse und Moleculargewichtsbestimmung führen zur Aufstellung sogenannter empirischer Formeln. Eine empirische

Formel giebt die Bestandtheile einer organischen Verbindung und die Mengenverhältnisse dieser Bestandtheile an.

Es hat sich nun aber gezeigt, dass eine grosse Anzahl organischer Körper existirt, welche bei gleicher quantitativer Zusammensetzung durchaus verschiedene Eigenschaften darbieten.

$C_3H_6O_3$	Kohlensäuredimethylester	Siedepunkt 90,6°
	Glykolsäuremethylester	„ 151,2°
	Gewöhnliche Milchsäure.	

$C_6H_6O_2$	Brenzkatechin	Schmelzp. 104°	m. Eisenchlorid	smaragdgrün.
	Resorcin	„ 110°		dunkelviolett.
	Hydrochinon	„ 169°		keine Farbenreaction.

Der Formel $C_3H_6O_3$ entsprechen also mindestens 3 verschiedene Stoffe, der Formel $C_6H_6O_2$ drei Körper von durchaus verschiedenen Eigenschaften.

Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung, aber verschiedenen Eigenschaften heissen isomer[1]).

Wir kennen hauptsächlich vier Gründe für die Isomerie.

1. Die isomeren Körper haben ein verschiedenes Moleculargewicht. Man kann sie sich durch Aneinanderlagerung einer verschieden grossen Anzahl gleicher Molecüle entstanden denken. Solche Stoffe werden polymer[2]) genannt.

Polymer sind z. B.:

$(CH_2)_2$	$= C_2H_4$ Aethylen.	CH_2O	Formaldehyd.
$(CH_2)_3$	$= C_3H_6$ Propylen.	$(CH_2O)_2$	$= C_2H_4O_2$ Essigsäure.
$(CH_2)_4$	$= C_4H_8$ Butylen.	$(CH_2O)_3$	$= C_3H_6O_3$ Milchsäure.
$(CH_2)_5$	$= C_5H_{10}$ Amylen.	$(CH_2O)_6$	$= C_6H_{12}O_6$ Traubenzucker.

2. Die isomeren Körper haben das gleiche Moleculargewicht. Diese heissen im engeren Sinne isomer, oder auch metamer[3]).

Ihre Verschiedenheit wird durch eine verschiedene Gruppirung der Atome erklärt.

Metamer sind die folgenden Körper;

C_3H_9N: Trimethylamin, Methylaethylamin, Propylamin.

$C_6H_{12}O_6$: Traubenzucker, Fruchtzucker.

$C_6H_6O_3$: Pyrogallol, Oxyhydrochinon, Phloroglucin.

3. Ein dritter Fall ist die sogenannte physikalische Isomerie. Dieselbe wird auf eine verschiedene Lagerung der Atome im Raume zurückgeführt. (J. van 't Hoff: La chimie en espace.)

---

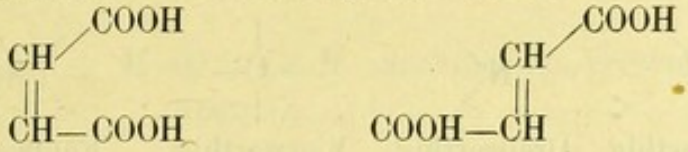
1) Isomer von *ισος* gleich, und *μερος* Theil.

2) Polymer von *πολυς* viel, und *μερος* Theil.

3) Meta soll die verschiedene Gruppirung bezeichnen (Metamorphosen etc.).

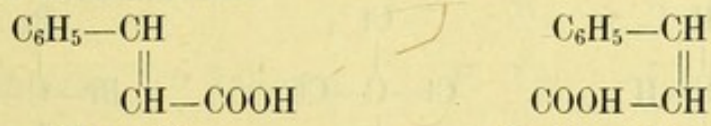
Durch diese erklärt man die Existenz der verschiedenen Milchsäuren (s. d.), deren von einander abweichende Eigenschaften durch die üblichen Constitutionsformeln nicht ausgedrückt werden können (siehe auch Verhalten gegen polarisirtes Licht S. 45).

Die Fumarsäure und Maleinsäure z. B. erhalten im Sinne dieser „stereochemischen“ Theorie folgende Formeln



in welchen die beiden Carboxylgruppen eine verschiedene Lage im Raume haben.

In ähnlicher Weise erklärt man die Verschiedenheit der Zimmtsäure und der Isozimmtsäure.

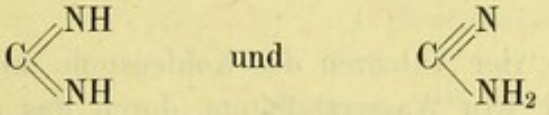


Zimmtsäure. Isozimmtsäure.

4. Endlich versteht man unter Desmotropie (Tautomerie) eine Art der Isomerie, welche auf einen Bindungswechsel der Wasserstoffatome im Molecül zurückgeführt wird. Ber. 18, 648 und 19, 730.

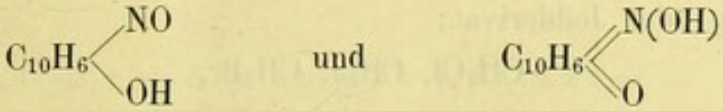
Desmotrope (tautomere) Körper sind z. B.:

$N \equiv C-H$ und $C \equiv N-H$ Blausäure.

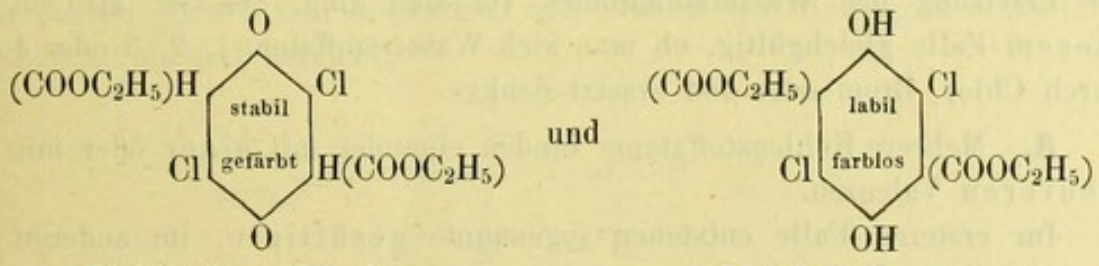


Cyanamid.

$CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$ und $CH_3-C(OH)=CH-COOH$ Acetessigester.



Nitrosonaphtol. Isonitrosonaphtol.



Dichlorchinondihydro- Dichlorhydrochinon-

para-Dicarbonsäureäther.

Von den desmotropen (tautomeren) Formen pflegt die eine beständiger (stabile Form) als die andere (labile Form) zu sein.

Formeln, die ein Bild von der Atomgruppirung im Molecül zu geben

versuchen, werden rationelle, Structur- oder Constitutions-Formeln genannt.

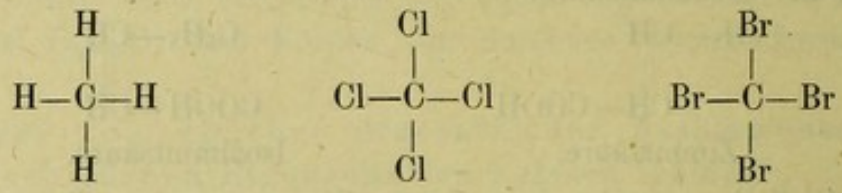
b. Grundlagen für die Aufstellung von Constitutionformeln.

Man pflegt die Werthigkeit der Elemente durch Striche (Bindungen) zu bezeichnen.

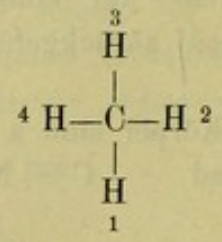


Zweiwerthig	Dreiwerthig	Vierwerthig	Fünfwerthig
Sauerstoff.	Stickstoff.	Kohlenstoff.	Stickstoff.

1. Das Kohlenstoffatom ist vierwerthig[1]), d. h. jedes Kohlenstoffatom bindet vier einwerthige Elemente.



2. Die 4 Valenzen des Kohlenstoffs sind gleichwerthig.



Bezeichnet man die vier Valenzen des Kohlenstoffs mit den Ziffern 1, 2, 3, 4 und ersetzt ein Wasserstoffatom durch das diesem äquivalente Chlor-, Brom- oder Jodatom, so entsteht nur ein einziges Chlor-, Brom- oder Jodderivat:

$$CH_3Cl,\ CH_3J,\ CH_3Br,$$

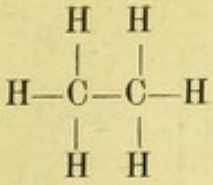
welches auch immer die experimentellen Bedingungen waren, unter denen die Ersetzung des Wasserstoffatomes vor sich ging. Es ist also in diesem Falle gleichgültig, ob man sich Wasserstoffatom 1, 2, 3 oder 4 durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt denkt.

3. Mehrere Kohlenstoffatome binden einander mit einer oder mit mehreren Valenzen.

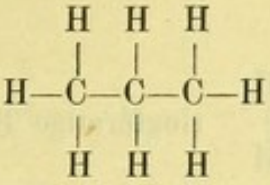
Im ersteren Falle entstehen sogenannte gesättigte, im anderen ungesättigte Verbindungen:

---

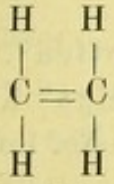
1) Ausnahme: Kohlenoxyd CO. Hier ist der vierwerthige Kohlenstoff mit dem zweiwerthigen Sauerstoff zu einer sehr beständigen Verbindung zusammengetreten: —C<O. Vergl. ungesättigte Verbindungen.



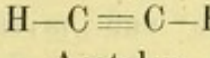
Aethan.



Propan. gesättigte Verbindungen.

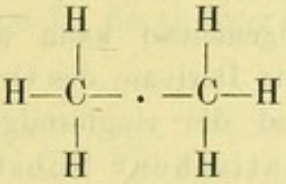


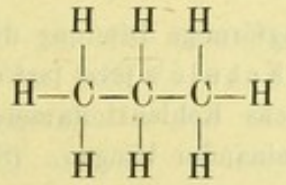
Aethylen.

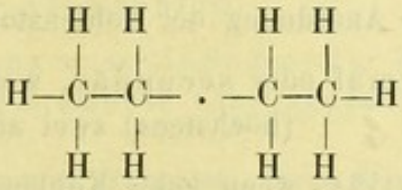


Acetylen. ungesättigte Verbindungen.

Treten mehrere Kohlenstoffatome zusammen, welche unter einander durch je eine Valenz gebunden sind, so bleiben übrig bei:

2 C-Atomen 6 Valenzen 

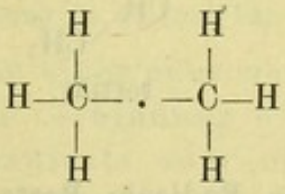
3 „ 8 „ 

4 „ 10 „ 

Es ist daher die Anzahl der in n Kohlenstoffatomen enthaltenen freien Valenzen

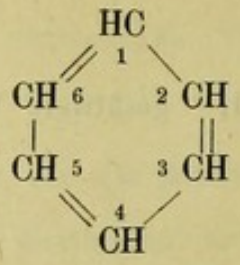
$$(4-2)\,n + 2 = 4\,n - 2\,n + 2 = 2\,n + 2.$$

Darnach stellt man sich vor, dass bei Zusammentritt zweier Kohlenstoffatome jedes Atom mindestens eine Valenz zur Bindung des zweiten Kohlenstoffatoms hergiebt:



4. Mehrere Kohlenstoffatome sind aneinander gebunden, entweder „kettenförmig“ oder „ringförmig“.

$\overset{1}{CH_3}—\overset{2}{CH_2}—\overset{3}{CH_2}—\overset{4}{CH_2}—\overset{5}{CH_2}—\overset{6}{CH_3}$ kettenförmige Bindung.



ringförmige Bindung.

Bei kettenförmiger Anordnung ist die Kette „offen". Man kann also in derselben „endständige" und „mittelständige" Kohlenstoffatome unterscheiden. Erstere tragen oben (S. 19) die No. 1 und 6, letztere die No. 2, 3, 4 und 5.

Dagegen ist sie bei der ringförmigen Bindung „geschlossen". Was unter „offen" und unter „geschlossen" verstanden wird, geht aus dem oben gegebenen Schema hervor.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass die Bindung in offenen Kette für die Derivate des Grubengases, die Fettkörper, charakteristisch ist, während die ringförmige Anordnung den Derivaten des Benzols, den „aromatischen" Substanzen, zukommt.

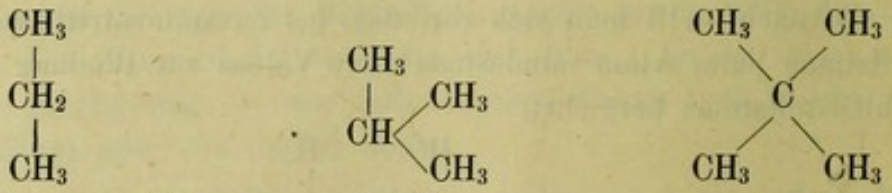
Die ringförmige Bindung der aromatischen Substanzen, z. B. des Benzols, kommt nach Kekulé's jetzt fast allgemein getheilter Annahme dadurch zustande, dass die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd mit je einer oder mit je zwei Valenzen aneinander hängen. (Siehe Benzol).

Die Anordnung der Kohlenstoffatome in den „offenen" Ketten heisst

normal oder secundär, wenn jedes Kohlenstoffatom nur mit (höchstens) zwei anderen C verbunden ist,

tertiär, wenn jedes Kohlenstoffatom nur mit drei anderen C verbunden ist,

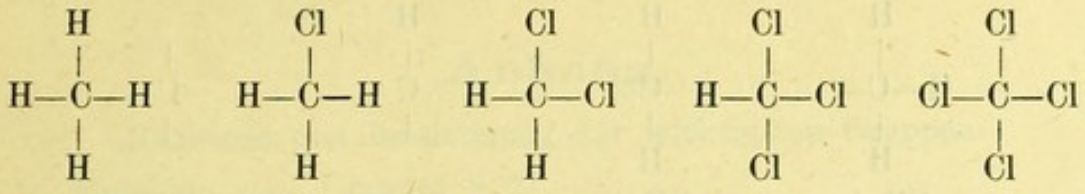
quaternär, wenn jedes Kohlenstoffatom nur mit vier anderen C verbunden ist.



normal oder secundär. tertiär. quaternär.

c. Derivate, Radicale, Reste, Gruppen.

Wenn man in organischen Verbindungen ein oder mehrere Atome durch andere äquivalente Atome ersetzt, entstehen Derivate der betreffenden Verbindung.

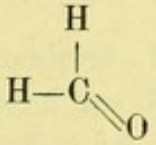


CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
Methan.	Monochlor-	Dichlor-	Trichlor-	Tetrachlor-

Methan.

So leiten sich vom Methan CH_4 durch Eintritt eines oder mehrerer Chloratome an Stelle der äquivalenten Anzahl Wasserstoffatome die Körper CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4 ab. Aehnliche Körper entstehen durch Eintritt von Brom und Jod.

Zweiwerthige Atome ersetzen natürlich zwei Wasserstoffatome. So entsteht durch Eintritt von O an Stelle von H_2 der Körper CH_2O



Formaldehyd.

Der dreiwerthige Stickstoff ersetzt 3 H:

H—C≡N Blausäure.

Gesetz der paren Atomzahlen.

In jeder organischen Verbindung muss die Summe der Wasserstoffatome und der sie ersetzenden Elemente von ungerader Werthigkeit eine gerade Zahl sein.

In den folgenden Formeln sind diejenigen Elemente, deren Summe dem obigen Gesetze nach eine gerade Zahl ergeben muss, durch den Druck hervorgehoben.

$\mathbf{C_2H_7O_2N}$	Summe:	$\mathbf{7\,H} + 1\,N = 8$
$\mathbf{C_6H_4N_2O_4}$	„	$\mathbf{4\,H} + 2\,N = 6$
$\mathbf{CCl_3H}$	„	$\mathbf{1\,H} + 3\,Cl = 4$
$N(C_2H_5)_4J$	„	$1\,N + 20\,H + J = 22.$

Dieses Gesetz gestattet das Ergebniss der Elementaranalyse (S. 8) oder der Moleculargewichtsbestimmung (S. 11 und 14) zu controliren.

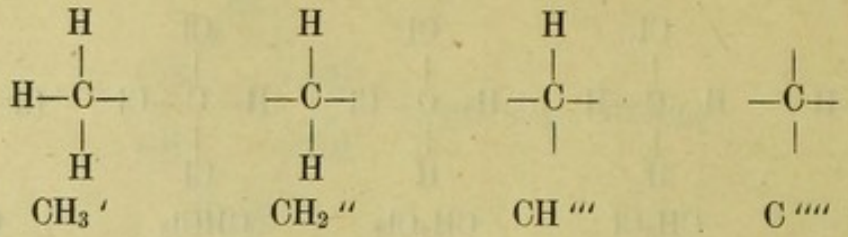
Der nach Wegnahme eines oder mehrerer Atome bleibende Rest einer organischen Verbindung wird ein **Radical** genannt. Die Werthigkeit eines Radicals oder einer **Gruppe** richtet sich nach der Anzahl von Wasserstoffatomen, welche dieselbe zu binden vermag.

Das Radical CH_3 (Methyl) ist einwerthig, da es 1 H aufzunehmen vermag

„ „ CH_2 (Methylen) „ zweiwerthig „ „ 2 H „ „

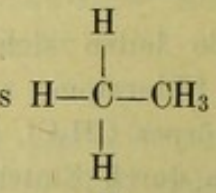
„ „ CH (Methenyl) „ dreiwerthig „ „ 3 H „ „

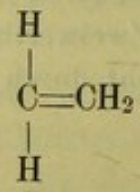
„ „ C „ vierwerthig „ „ 4 H „ „

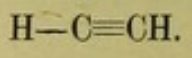


CH_3' CH_2'' CH''' C''''

Derartige Reste, Radicale oder Gruppen treten an die Stelle einer äquivalenten Anzahl von Wasserstoffatomen.

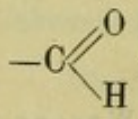
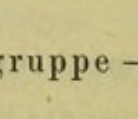
Es tritt ein CH_3 an Stelle 1 Wasserstoffatoms 

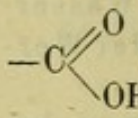
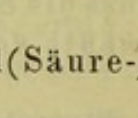
„ „ „ CH_2 „ „ 2 Wasserstoffatome 

„ „ „ CH „ „ 3 „  .

Weitere Gruppen (Reste, Radicale) sind die folgenden:

a) Kohlenstoffhaltige.

 Aldehydgruppe — einwerthig,  Acetaldehyd.

 Carboxyl(Säure-)Gruppe — einwerthig,  Essigsäure.

$=C=O$ Ketongruppe — zweiwerthig, $CH_3—CO—CH_3$ Dimethylketon (Aceton).

$—C\equiv N$ Cyangruppe — einwerthig, $H—CN$ Cyanwasserstoff (Blausäure).

b) Kohlenstofffreie.

$—OH$ Hydroxylgruppe — einwerthig, CH_3OH Methylalkohol.

$—NO_2$ Nitrogruppe — einwerthig, $C_6H_5NO_2$ Nitrobenzol.

$—NO$ Nitrosogruppe — einwerthig, $(CH_3)_2N—NO$ Dimethylnitrosamin.

Ammoniakreste.

- $—NH_2$ Amido-(Amin-)Gruppe — einwerthig, CH_3NH_2 Methylamin.
- $=NH$ Imido-(Imid-)Gruppe — zweiwerthig, $CO=NH$ Carbimid.
- $\equiv N$ Nitrilgruppe — dreiwerthig, $H—C\equiv N$ Formonitril (Blausäure).

$—N=N—$ Azogruppe — zweiwerthig, $C_6H_5—N=N—C_6H_5$ Azobenzol.

$—SO_3H$ Sulfonsäuregruppe (Sulfogruppe) — einwerthig, $C_6H_5SO_3H$ Benzolsulfonsäure.

Anhang.

Nachweis und Bestimmung der wichtigsten Gruppen.

Definition von „Gruppe“ S. 21.
Siehe auch Reagentienlehre, S. 35.

1. *Hydroxylgruppe* OH—.

a) Natrium entwickelt Wasserstoff:

$$CH_3CH_2OH + Na = CH_3—CH_2ONa + H$$

Aethylalkohol. Natriumalkoholat.

b) PCl_3 bewirkt Substitution durch Chlor.

$$3\,C_2H_5OH + PCl_3 = 3\,C_2H_5Cl + P(OH)_3$$

Chloräthyl. Phosphorige Säure.

c) Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid, Benzoësäureanhydrid ersetzen den Wasserstoff des Hydroxyls durch Acetyl $CH_3CO—$ resp. Benzoyl C_6H_5CO (Acetylirung, Benzoylirung).

$$C_6H_5OH + CH_3COCl = C_6H_5—O—CH_3CO + HCl$$

Phenol. Acetylchlorid. Phenylacetat (Essigsäure-Phenylester).

$$C_2H_5OH + C_6H_5COCl = C_2H_5O(C_6H_5CO) + HCl$$

Aethyl-alkohol. Benzoyl-chlorid. Aethylbenzoat (Benzoësäure-Aethylester).

Bei Anwesenheit mehrerer Hydroxyle können mehrere Acetyl- resp. Benzoylgruppen eintreten.

$$C_6H_4{<}^{OH}_{OH} + 2\,CH_3COCl = C_6H_4{<}^{O(CH_3CO)}_{O(CH_3CO)} + 2\,HCl$$

Resorcin. Acetylchlorid. Resorcindiacetat.

Die Anzahl vorhandener Hydroxylgruppen bestimmt man durch möglichst vollständige Acetylirung (resp. Benzoylirung) und Abspaltung der eingetretenen Acetylgruppen beim Kochen mit einer gemessenen Menge titrirter Kalilauge. Die Acetylgruppe (Benzoylgruppe) wird in essigsaures (benzoësaures) Kali verwandelt und der nicht gebundene Antheil des zugesetzten Kali mit Säure zurücktitrirt.

$$C_6H_4{<}^{OCH_3CO}_{OCH_3CO} + 2\,KOH = C_6H_4{<}^{OH}_{OH} + 2\,CH_3COOK$$

Resorcindiacetat. Resorcin. 2 Mol. essigsaures Kali.

2. *Methoxyl- und Aethoxylgruppe* $—OCH_3$ und $—OC_2H_5$.

Durch starke Jodwasserstoffsäure wird die Methoxyl- und Aethoxylgruppe unter Bildung von Jodmethyl resp. Jodäthyl gespalten.

$$C_6H_5—OCH_3 + HJ = C_6H_5—OH + CH_3J.$$

Zur Bestimmung der Anzahl vorhandener Methoxyl- (Aethoxyl-) Gruppen verwandelt man das beim Kochen mit HJ abgespaltene Jodmethyl durch Fällung mit alkoholischer Silberlösung in Jodsilber. Eine Methoxyl- (Aethoxyl-) Gruppe entspricht einem Molecül Jodsilber.

3. *Carboxylgruppe* COOH—.

a) Salzbildung.

$$CH_3COOH + Na = CH_3COONa + H$$

Essigsäure. Natriumacetat.

$$2\,CH_3COOH + Pb = (CH_3COO)_2Pb + H_2$$

Essigsaures Blei.

Die Anzahl der in eine organische Säure eingetretenen einwerthigen Atome von Metallen bestimmt die Basicität der Säure.

$$CH_3—CH(OH)—COOH + Na = CH_3—CH(OH)COONa + H$$

Milchsäure. Milchsaures Natrium.

Einbasische Säure.

$$\begin{matrix} CH_2—COOH \\ | \\ CH_2—COOH \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} CH_2—COONa \\ | \\ CH_2—COONa \end{matrix} + H_2$$

Bernsteinsäure. Bernsteinsaures Natrium.

Zweibasische Säure.

b) Aetherification und Verseifung.

Durch Einwirkung von Alkoholen auf Säuren entstehen Ester. Hierzu ist meist ein Wasser abspaltendes Mittel (Condensationsmittel) nöthig. Am häufigsten wird gasförmige Salzsäure benutzt.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Essigsäure. Aethylalkohol. Essigsäureäthylester.

Durch Kochen mit Alkalien werden die Ester in Alkohol und Alkalisalz der Säure gespalten (Verseifung).

$$CH_3COOC_2H_5 + KOH = CH_3COOK + C_2H_5OH$$

Essigsäureäthylester. Essigsaures Kali. Aethylalkohol.

c) Ersatz des Hydroxyls der Carboxylgruppe durch Chlor

$$3\,CH_3COOH + PCl_3 = 3\,CH_3COCl + P(OH)_3$$

3 Mol. Essigsäure. 3 Mol. Acetylchlorid. phosphorige Säure.

4. *Aldehydgruppe* $—C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$

Siehe Aldehyde.

5. *Ketongruppe* —CO—

Siehe Ketone.

6. *Nitrogruppe* $-NO_2$.

Dieselbe ist zur Amidogruppe reducirbar.

$$C_6H_5NO_2 + H_6 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Nitrobenzol. Amidobenzol = Anilin.

Siehe Reductionsmittel S. 36.

Die Anzahl der Nitrogruppen kann man häufig in der Weise bestimmen, dass man zur Reduction titrirte Zinnchlorürlösung anwendet und das bei der Reduction nicht verbrauchte Reagens mit $^1/_{10}$ Jodlösung zurücktitrirt.

7. *Nitrosogruppe* $-N=O$.

a) Wird durch Reduction in die Amidogruppe verwandelt (siehe Nitrogruppe).

$$C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2} + H_4 = C_6H_4{<}^{NH_2}_{N(CH_3)_2} + H_2O$$

Nitrosodimethylanilin. Amidodimethylanilin.

b) Körper, welche die Nitrosogruppe enthalten, zeigen häufig die Liebermann'sche Nitroso-Reaction.

Man löst die Substanz in Carbolsäure und versetzt mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Die entstandene Färbung wird durch Zusatz verdünnter Kalilauge in Blau verwandelt.

Ueber die zweiwerthige Isonitrosogruppe $=N-OH$ siehe Nitrosophenole (Chinonoxime).

8. *Amidogruppe (Amingruppe)* $-NH_2$.

a) Durch salpetrige Säure wird die NH_2-Gruppe aromatischer Substanzen in die Azogruppe $-N=N-$ übergeführt (Diazotirung), während bei den Methankörpern unter gleichen Verhältnissen hierbei an Stelle von NH_2 meist die Hydroxylgruppe tritt. (Griess'sche Reaction.)

$$C_6H_5NH_2HCl + HNO_2 = C_6H_5-N=N-Cl + 2H_2O$$

Salzsaures Anilin. Diazobenzolchlorid.

$$CH_3NH_2 + HNO_2 = CH_3OH + N_2 + H_2O$$

Methylamin. Methylalkohol.

$$CH_2NH_2COOH + HNO_2 = CH_2(OH)COOH + N_2 + H_2O$$

Amidoessigsäure. (Glykokoll). Glykolsäure = Oxyessigsäure.

b) Ersatz der Wasserstoffatome der NH_2-Grnppe durch Alkyle oder Säureradicale.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3J = C_6H_5NH(CH_3) + HJ$$

Anilin. Jodmethyl. Monomethylanilin.

$$C_6H_5NH_2 + 2CH_3J = C_6H_5N(CH_3)_2 + 2HJ$$

2 Mol. Jodmethyl. Dimethylanilin.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COCl = C_6H_5NH(CH_3CO) + HCl$$

Acetylchlorid. Acetanilid.

Siehe Monamine der Methan- und Benzolreihe.

c) Entstehung von scharf riechendem Isonitril (Carbylamin) beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform. (Hofmann's Carbylaminprobe.)

$$CH_3NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = CH_3—N{\equiv}C + 3\,KCl + 3H_2O$$

Methylamin. Chloroform. Methylcarbylamin. (Methylisonitril).

$$C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = C_6H_5—N{\equiv}C + 3HCl + 3H_2O$$

Anilin. Phenylcarbylamin.

d) Beim Erwärmen eines Amins mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung entstehen Salze der Thiocarbaminsäure, die durch Erhitzen mit Sublimat in Senföle (s. d.) übergehen. (Hofmann's Senfölprobe.)

$$2C_2H_5NH_2 + CS_2 = CS{<}^{NH(C_2H_5)}_{SH}\ C_2H_5NH_2$$

Aethylamin. Thiocarbaminsäure-Aethylamin.

$$2CS{<}^{NH(C_2H_5)}_{SHC_2H_5NH_2} + HgCl_2 = 2CSNC_2H_5 + HgS + H_2S$$

Senföl.

9. *Imidogruppe (Imidgruppe)* $=NH$.

a) Ersatz des Wasserstoffatoms durch Alkyl oder Säureradical.

$$(CH_3)_2NH + CH_3J = (CH_3)_3N + HJ$$

Dimethylamin. Jodmethyl. Trimethylamin.

$$(C_6H_5)_2{>}NH + CH_3COCl = (C_6H_5)_2{>}N(CH_3CO) + HCl$$

Diphenylamin. Acetyl-Diphenylamin.

b) Ersatz des Wasserstoffatoms durch die Nitrosogruppe mittels salpetriger Säure (Nitrosokörper).

$$(CH_3)_2NH + HNO_2 = (CH_3)_2N(NO) + H_2O$$

Dimethylamin. Dimethylnitrosamin.

$$(C_6H_5)_2{>}NH + HNO_2 = (C_6H_5)_2{>}N(NO) + H_2O$$

Diphenylamin. Nitrosodiphenylamin.

10. *Azogruppe* $—N{=}N—$

a) Ueberführung in die Hydrazogruppe $—NH—NH$ durch Reduction in alkalischer Lösung.

$$\begin{array}{l} C_6H_5—N \\ \quad\| \\ C_6H_5—N \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} C_6H_5—NH \\ \quad| \\ C_6H_5—NH \end{array}$$

Azobenzol. Hydrazobenzol.

b) Ueberführung der Diazosalze (s. d.) in Hydrazine (s. d.) durch Reduction in saurer Lösung.

$$C_6H_5—N=N—Cl + H_4 = C_6H_5NH—NH_2 + HCl$$

Diazobenzolchlorid. Phenylhydrazin.

c) Spaltung der Azogruppe in zwei NH_2-Gruppen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \quad| \\ C_6H_5NH \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} C_6H_5NH_2 \\ \\ C_6H_5NH_2 \end{array}$$

Hydrazobenzol. 2 Mol. Anilin.

$$\begin{array}{l} C_6H_4—N=N—C_6H_4NH_2 \\ \quad| \\ \quad HSO_3 \end{array} + H_4 = C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NH_2 \\ \diagdown HSO_4\end{array} + C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{array}$$

Sulfanilsäure-Azo-Anilin. Sulfanilsäure. Phenylendiamin.

Siehe Azofarbstoffe.

d) Ersatz der Azogruppe in den Diazosalzen durch Hydroxyl beim Kochen derselben mit Wasser. Hierbei entweicht gasförmiger Stickstoff (Griess'sche Reaction). (S. 25, No. **8.**)

$$C_6H_5—N=N—Cl + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

Diazobenzolchlorid. Phenol.

11. *Cyangruppe* —C≡N.

a) Ueberführung in die Carboxylgruppe durch Kochen mit Säuren oder Alkalien unter Wasseraufnahme.

$$CH_3—CN + 2H_2O = CH_3COOH + NH_3$$

Methylcyanid. Essigsäure.

$$C_6H_5CN + 2H_2O = C_6H_5COOH + NH_3$$

Benzylcyanid. Benzoësäure.

b) Reduction zu $CH_2—NH_2$ durch Natrium in alkoholischer Lösung (Natriumalkoholat). (Mendius'sche Reaction.)

$$HCN + H_4 = CH_3NH_2$$

Blausäure. Methylamin.

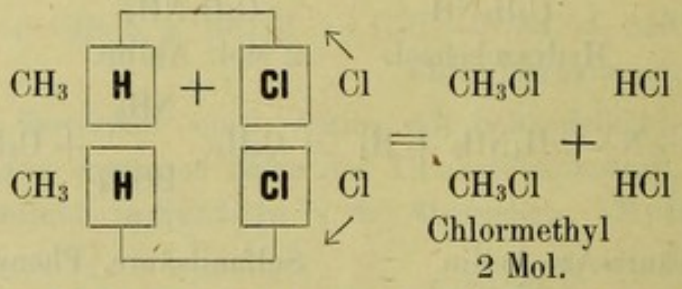
$$\begin{array}{l} CH_2—CN \\ CH_2 \\ CH_2—CN \end{array} + H_8 = \begin{array}{l} CH_2—CH_2—NH_2 \\ CH_2 \\ CH_2—CH_2—NH_2 \end{array}$$

Trimethylendicyanid. Pentamethylendiamin (Cadaverin).

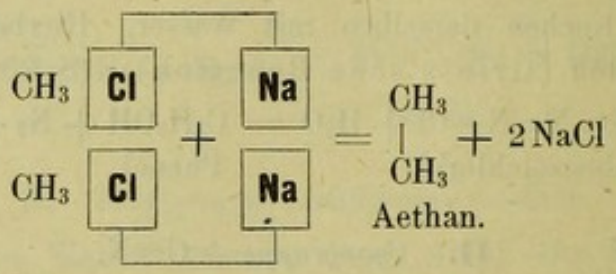
d) Structurformeln (Constitutionsformeln) isomerer Körper.

Wenn der Körper C_2H_6 (Aethan) dadurch entsteht, dass im Methan CH_4 ein Wasserstoffatom durch die einwerthige Methylgruppe CH_3— ersetzt wurde, so geben wir ihm die Constitutionsformel $CH_3—CH_3$, um anzudeuten, dass derselbe durch die Vereinigung zweier Methylgruppen entstanden ist.

Dass wirklich Aethan C_2H_6 durch die Vereinigung zweier CH_3-Gruppen entstand, weisen wir auf folgende Weise nach. Durch Einwirkung von 4 Atomen Chlor auf 2 Molecüle Methan entstehen neben 2 Molecülen Chlormethyl (Methylchlorid) 2 Molecüle Salzsäure.



Lassen wir weiter auf 2 Molecüle Chlormethyl 2 Atome Natrium (ein Molecül Natrium) einwirken, so entsteht neben 2 NaCl Aethan.

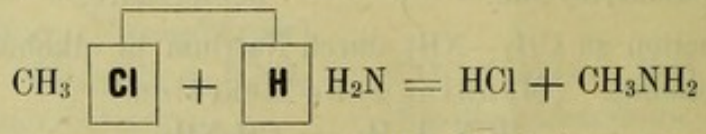


Die beiden nicht existenzfähigen Methylgruppen vereinigen sich zu $CH_3 . CH_3$ und bilden Aethan.

Die Constitutionsformel des Aethans lautet also

$$CH_3—CH_3.$$

Vom Chlormethyl leitet sich durch Einwirkung von Ammoniak der Körper CH_3NH_2 ab:



Wir nehmen an, derselbe sei durch Vereinigung von Methyl mit dem Ammoniakreste NH_2 (Amido- oder Amingruppe) entstanden und geben also dem Methylamin die Constitutionsformel

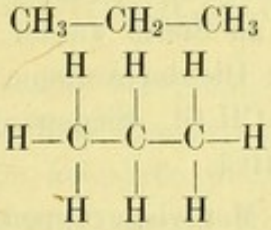
$$CH_3NH_2$$

Methylamin.

Durch diese Formel wird die Anwesenheit zweier Gruppen —NH_2 und CH_3— im Methylamin ausgedrückt.

Wenn im Methan CH_4 irgend ein Wasserstoffatom durch CH_3, Cl, NH_2 ersetzt wird, entsteht stets dasselbe Aethan, dasselbe Chlormethyl, dasselbe Methylamin.

Ferner entsteht durch Eintritt von Methyl in das Aethan stets dasselbe Propan C_3H_8.

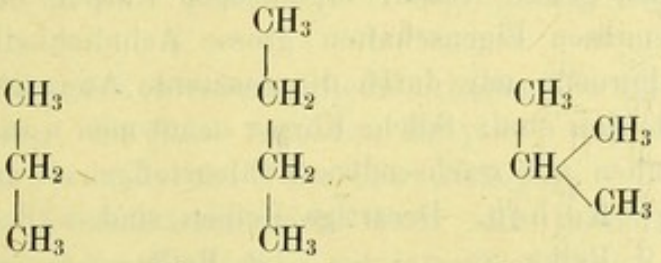


Dagegen sind zwei verschiedene Körper C_4H_{10} (Butane) bekannt, welche durch Eintritt von Methyl in das Propan entstanden gedacht werden können.

Die neue Methylgruppe kann nämlich eingetreten sein

a) in eine der beiden Methylgruppen (CH_3)
b) in die Methylengruppe (CH_2)

} des Propans.

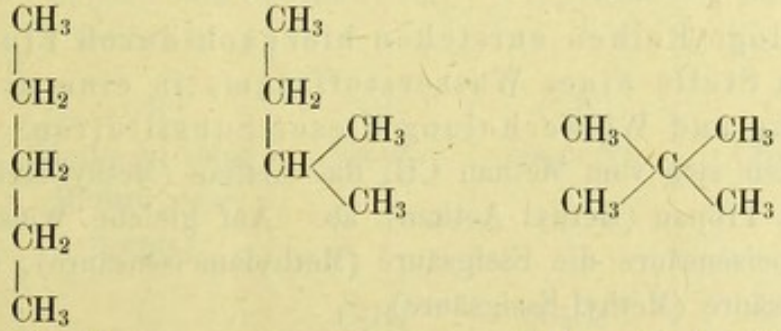


Propan. Normales Butan, bei $+1°$ flüssig. Isobutan, bei $-17°$ flüssig.

Wie später nachgewiesen werden wird, kann man je nach Belieben das normale oder das Isobutan erzeugen. Wir haben hier den ersten Fall von Isomerie vor uns (Metamerie S. 16). Dieselbe ist durch eine verschiedene Gruppirung der Atome im Molecül bedingt.

Das normale Butan enthält 2 Methyl- und 2 CH_2-(Methylen-)Gruppen, das Isobutan enthält 3 Methyl und 1 CH- (Methenyl-) Gruppe.

Für das Pentan C_5H_{12}, entstanden durch Eintritt von CH_3 in das Butan, sind 3 Isomere möglich.



Normales Pentan Siedepunkt 37°. Isopentan. Siedepunkt 30°. Tetramethylmethan. Siedepunkt 9,5°.

Mit dem Eintritt weiterer Methylgruppen in das Butan steigt die Anzahl der Isomere schnell.

Durch Eintritt von einem Cl in das Aethan C_2H_6 entsteht stets dasselbe gechlorte Aethan.

$CH_3—CH_2Cl$ Chloräthyl.

Treten in das Aethan an Stelle zweier Wasserstoffatome zwei Cl ein, so sind zwei isomere Dichlor-Aethane möglich.

$CH_2Cl—CH_2Cl$ Siedepunkt 85°,
$CH_3—CHCl_2$ „ 57,5°.

Die erste enthält zwei Methylengruppen (CH_2), die zweite enthält eine Methylgruppe (CH_3) und eine Methenylgruppe (CH).

Die angeführten Beispiele haben eine Vorstellung von der Entstehung isomerer (metamerer) Körper geben sollen. Im speciellen Theile wird von dieser Materie häufiger die Rede sein müssen.

e) Homologie.

Es ist eine grosse Anzahl organischer Körper bekannt, welche in ihren allgemeinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit einander zeigen, deren Formeln nur durch die constante Atomdifferenz CH_2 von einander verschieden sind. Solche Körper nennt man homologe. Wenn man sie in Reihen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt anordnet, erhält man homologe Reihen. Derartige Reihen sind z. B. die folgenden:

1. Reihe.		2. Reihe.		3. Reihe.		4. Reihe.	
Constante Differenz: CH_2.							
CH_4	Methan.	CH_4O	Methylalkohol.	CH_2O	Formaldehyd.	CH_2O_2	Ameisensäure.
C_2H_6	Aethan.	C_2H_6O	Aethylalkohol.	C_2H_4O	Acetaldehyd.	$C_2H_4O_2$	Essigsäure.
C_3H_8	Propan.	C_3H_8O	Propylalkohol.	C_3H_6O	Propionaldehyd.	$C_3H_6O_2$	Propionsäure.
C_4H_{10}	Butan.	$C_4H_{10}O$	Butylalkohol.	C_4H_8O	Butyraldehyd.	$C_4H_8O_2$	Buttersäure.
C_nH_{2n+2}		$C_nH_{2n+1}OH$		$C_nH_{2n}O$		$C_nH_{2n}O_2$	
Kohlenwasserstoffe.		Alkohole.		Aldehyde.		Säuren.	

Homologe Reihen entstehen hiernach durch Eintritt von Methyl an Stelle eines Wasserstoffatoms in eine organische Verbindung und Wiederholung dieser Substitution.

So leiten sich vom Methan CH_4 das Aethan (Methyl-Methan), von diesem das Propan (Methyl-Aethan) ab. Auf gleiche Weise entsteht aus der Ameisensäure die Essigsäure (Methylameisensäure), aus dieser die Propionsäure (Methyl-Essigsäure).

F. Nomenclatur.

Seitdem man eine organische Verbindung aus einer anderen darzustellen anfing und erkannte, dass die Derivate die wichtigsten Eigenschaften der Muttersubstanz zu bewahren pflegen, suchte man für diese Derivate Namen, die auf ihre Abstammung hinwiesen und zugleich dem Gedächtniss zu Hülfe kamen.

1. Die heute in der organischen Chemie übliche Nomenclatur — das Werk A. W. Hofmann's — geht von den einfachsten organischen Körpern, den gesättigten Kohlenwasserstoffen, aus. Sie erhalten die Endsilbe „an" und — mit wenigen Ausnahmen — ihre Namen von der Anzahl der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffatome: Methan, Aethan, Propan, Quartan (Butan), Quintan (Pentan), Hexan, Heptan, Octan u. s. w.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe erhalten die Endsilbe „en": Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen, Hexylen, Heptylen u. s. w., Acetylen, Allylen, Crotonylen, Valerylen, Hexoylen.

2. Von den Kohlenwasserstoffen leiten sich durch Austritt von Wasserstoff die folgenden Radicale mit folgenden Namen ab:

Werthigkeit.				
Gesättigt.	CH_4 Methan.	C_2H_6 Aethan.	C_3H_8 Propan.	C_4H_{10} Butan.
1 werthig.	CH_3 Methyl.	C_2H_5 Aethyl.	C_3H_7 Propyl.	C_4H_9 Butyl.
2 werthig.	CH_2 Methen oder Methylen.	C_2H_4 Aethylen.	C_3H_6 Propylen.	C_4H_8 Butylen.
3 werthig.	CH Methenyl oder Methin oder Formyl.	C_2H_3 Vinyl.	C_3H_5 Glyceryl.	C_4H_7 Crotonyl.
4 werthig.	C Kohlenstoff.	C_2H_2 Acetylen.	C_3H_4 Allylen.	C_4H_6 Crotonylen.

3. Körper, welche die Hydroxylgruppe (OH) enthalten, also Alkohole und Phenole, werden durch die Endung „ol“ charakterisirt. Alkohol, Phenol, Naphtol.

4. Ketone endigen auf „on“ Dimethylketon, Acetophenon.

5. Alkoholbasen endigen auf „in“, Trimethylamin.

6. Säureamide endigen auf „id“, Acetamid, Propionamid, Benzamid.

7. Die organischen Körper erhalten, so weit als möglich, Namen, aus denen ihre Constitution erschlossen werden kann. Nur bei sehr häufig genannten oder seit langer Zeit bekannten Stoffen benutzt man die Trivialnamen. Letztere werden auch benutzt, wenn sie kürzer sind.

Wissenschaftliche Bezeichnung.	Trivialname.
Amidoessigsäure	Glycocoll.
Amidocapronsäure	Leucin.
Amidobernsteinsäuremonamid	Asparagin.
Aethylendicarbonsäure	Bernsteinsäure.
Benzoyglycocoll	Hippursäure.
Para-Oxyphenyl-α-Amidopropionsäure	Tyrosin.

G. Eintheilung der organischen Körper.

1. Zunächst zerfallen die organischen Stoffe in gesättigte und ungesättigte.

Gesättigte Körper sind solche, welche im Gegensatz zu den ungesättigten Verbindungen, freie Valenzen nicht mehr enthalten, also neue Atome in das Molecül nicht aufzunehmen vermögen.

Gesättigt:	Ungesättigt:	
C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
Aethan.	Aethylen.	Acetylen.
$C_6H_5C_2H_5$	$C_6H_5—CH=CH_2$	
Aethyl-Benzol.	Phenyl-Aethylen (Styrol).	

Ungesättigte Verbindungen nehmen so viel Atome H, Cl, Br auf, als ihnen zur Sättigung fehlen.

Verbindung: ungesättigt.	Nimmt auf:	Verbindung: gesättigt.
C_2H_4 Aethylen.	$2H(Cl_2Br_2)$	C_2H_6 Aethan.
C_2H_2 Acetylen.	$4H(Cl_4Br_4)$	C_2H_6 Aethan.
$C_6H_5—CH=CH_2$ Phenyläthylen.	2 H	$C_6H_5C_2H_5$ Aethyl-Benzol.

2. Weiterhin lassen sich die organischen Verbindungen in eine Anzahl von Gruppen bringen, die durch gemeinsame physikalische und chemische Kennzeichen charakterisirt sind. Hier werden nur die wichtigsten derselben erwähnt.

1. Kohlenwasserstoffe

enthalten nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Sie können als die Muttersubstanzen aller übrigen organischen Verbindungen gelten. Kohlenwasserstoffe sind z. B.: Methan (Sumpfgas), Aethan, Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen, Acetylen, Styrol.

2. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Entstehen durch Austausch von Wasserstoff gegen Cl, Br, J, in den Kohlenwasserstoffen.

CH_3Cl (Chlormethyl), C_2H_5J (Jodäthyl), C_6H_5Br (Brombenzol), C_2H_3Cl (Chloräthylen), $C_6H_5—C_2H_2Br$ (Bromstyrol).

3. Nitrokörper.

Enthalten die einwerthige Nitrogruppe $—NO_2$.

$C_2H_5NO_2$ (Nitroäthan), $C_6H_5NO_2$ (Nitrobenzol).

4. Amine.

Enthalten die einwerthige Gruppe NH_2.

CH_3NH_2 (Methylamin), $C_6H_5NH_2$ (Amidobenzol oder Anilin).

5. Alkohole und Phenole.

Enthalten die einwerthige Hydroxylgruppe —OH.

C_2H_5OH (Aethylalkohol), $C_6H_5CH_2OH$ (Benzylalkohol), C_6H_5OH (Phenol).

6. Aether.

Enthalten ein Sauerstoffatom, welches zwei Kohlenwasserstoffreste bindet.

$C_2H_5—O—C_2H_5$ (Aethyläther).

7. Aldehyde.

Enthalten die einwerthige Gruppe —C(H)=O

$CH_3C(H)=O$ (Acetaldehyd), $C_6H_5C(H)=O$ (Benzaldehyd).

8. Ketone.

Enthalten die zweiwerthige Carbonylgruppe =CO (Ketongruppe).

$CH_3—CO—CH_3$ Dimethylketon (Aceton).

9. Säuren.

Enthalten die einwerthige Carboxylgruppe —C(=O)OH.

$CH_3—COOH$ (Essigsäure), C_6H_5COOH (Benzoësäure).

10. Cyanverbindungen.

Enthalten die einwerthige Gruppe Cyangruppe —C≡N.

CNH (Blausäure), CH_3CN (Cyanmethyl), C_6H_5CN (Cyanbenzol, Benzonitril).

11. Metallorganische Verbindungen.

Dieselben enthalten Metalle in direkter Verbindung mit den Radicalen der Kohlenwasserstoffe.

CH_3Na (Methylnatrium), $(CH_3)_4Pb$ (Bleitetraäthyl), $(C_6H_5)_2Hg$ (Quecksilberphenyl).

12. Verbindungen unbekannter Constitution.

Eine grosse Anzahl organischer Stoffe, namentlich solcher, die im Stoffwechsel von Thier und Pflanze eine bedeutende Rolle spielen, ist ihrer Constitution nach unbekannt. Diese lassen sich also vorläufig noch nicht in das chemische System einordnen.

Hierher gehören z. B. Bitterstoffe, Harze, Eiweisskörper.

3. Ein wichtiges Eintheilungsprincip bildet die Art, in welcher die Kohlenstoffatome gebunden sind.

Körper mit offener Kette (S. 20) nennt man Methanderivate, Fettkörper oder Körper der aliphatischen Reihe. Körper mit ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome gehören zu den Benzolderivaten (aromatischen Substanzen).

Innerhalb der Methanderivate und der Benzolderivate giebt es dann weiter gesättigte und ungesättigte Körper, ferner Alkohole, Aldehyde; Säuren u. s. w.

H. Reagentienlehre.

Die chemischen Processe, welchen man organische Körper unterwirft, um aus denselben neue chemische Individuen zu erzeugen, sind analytische und synthetische. Für diesen Zweck verfügt die organische Chemie über eine Reihe von Reagentien, die sich ihrer Wirkung nach in eine Anzahl von Gruppen ordnen lassen.

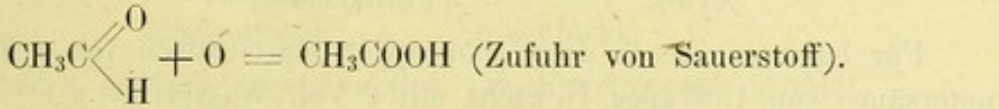
Die wichtigsten dieser Gruppen sind im folgenden kurz aufgeführt.

1. Oxydation.

Unter Oxydation versteht man die Zufuhr von Sauerstoff zu einer Verbindung. Unter diesen Begriff fallen aber auch:

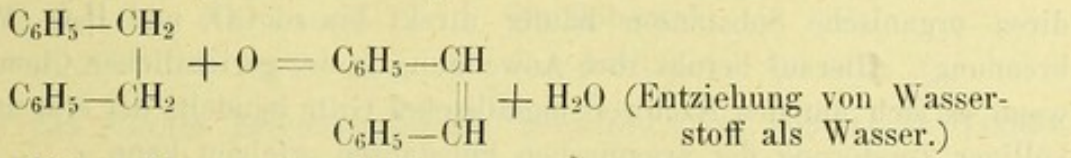
a) die Entziehung von Wasserstoff (als Wasser);

b) der Eintritt von Sauerstoff an Stelle von Wasserstoff.



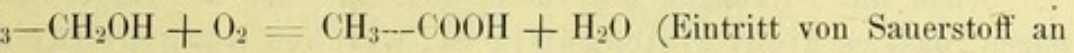
$CH_3C(=O)H + O = CH_3COOH$ (Zufuhr von Sauerstoff).

Acetaldehyd. Essigsäure.



$C_6H_5-CH_2$ / $C_6H_5-CH_2$ $+ O =$ C_6H_5-CH / C_6H_5-CH $+ H_2O$ (Entziehung von Wasserstoff als Wasser.)

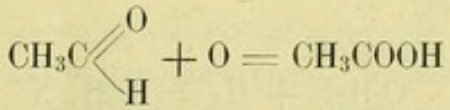
Dibenzyl. Stilben.



$CH_3-CH_2OH + O_2 = CH_3-COOH + H_2O$ (Eintritt von Sauerstoff an Stelle von Wasserstoff.)

Aethylalkohol. Essigsäure.

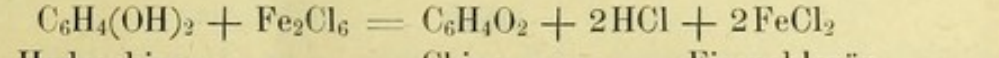
Der freie Sauerstoff verwandelt Aldehyde in Säuren. Durch Platinschwamm, auf welchem er sich verdichtet, wird seine Wirkung verstärkt.



$CH_3C(=O)H + O = CH_3COOH$

Acetaldehyd. Essigsäure.

Ein gelindes Oxydationsmittel ist ferner das Eisenchlorid. Es führt z. B. Hydrochinon in Chinon über und wird hierbei zu Eisenchlorür reducirt.



$C_6H_4(OH)_2 + Fe_2Cl_6 = C_6H_4O_2 + 2HCl + 2FeCl_2$

Hydrochinon. Chinon. Eisenchlorür.

Chlor oxydirt bei Gegenwart von Wasser Glykose zu Glukonsäure.

$$C_6H_{12}O_6 + Cl_2 + H_2O = C_6H_{12}O_7 + 2HCl$$

Glykose. Glukonsäure.

Stärker wirkt nascirendes Chlor, das man aus chlorsaurem Kali und Salzsäure oder Mangansuperoxyd (Braunstein) und Salzsäure bereitet.

Starke Oxydationsmittel sind z. B. Chromsäure, Kaliumbichromat resp. das leichter lösliche Natriumbichromat und Schwefelsäure, ferner die freie Salpetersäure und das übermangansaure Kalium. Mit ihrer Hülfe verwandelt man Alkohole in Säuren; ferner die Seitenketten der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Carboxylgruppen.

$$CH_3—CH_2OH + O_2 = CH_3COOH + H_2O$$

Aethylalkohol. Essigsäure.

$$C_6H_5CH_3 + O_3 = C_6H_5COOH + H_2O$$

Methylbenzol = Toluol. Benzoësäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + O_6 = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2H_2O$$

Xylol. Phthalsäure.

Für letzteren Zweck dient namentlich ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht mit 2 Vol. Wasser.

Rauchende Salpetersäure sowie chlorsaures Kali und Salzsäure oxydiren organische Substanzen häufig direkt bis zu CO_2 und H_2O (Verbrennung). Hierauf beruht ihre Anwendung in der gerichtlichen Chemie, wenn es sich um den Nachweis metallischer Gifte handelt, der erst nach völliger Zerstörung der organischen Substanzen erfolgen kann.

Schon die Wirkungen des chlorsauren Kali und der Salpetersäure zeigen, dass es nicht gleichgültig ist, welches Reagens für die Oxydation benutzt wird.

2. Reduction.

Reduction bedeutet:

a) Zufuhr von Wasserstoff.

$$C_9H_7N + H_4 = C_9H_{11}N$$

Chinolin. Tetrahydrochinolin.

b) Fortnahme von Sauerstoff.

$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 + ZnO$$

Phenol. Zinkstaub. Benzol.

c) Ersatz von Sauerstoff durch Wasserstoff.

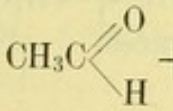
$$CH_3—CO—COOH + H_4 = CH_3—CH_2—COOH + H_2O$$

Brenztraubensäure. Propionsäure.

Natriumamalgam (4—5 Theile Na auf 100 Theile Hg) ist bei Gegenwart von Wasser ein gelinde wirkendes Reductionsmittel. Das aus dem Amalgam allmälig freiwerdende Na zersetzt das Wasser und bildet mit diesem Natronlauge und freien Wasserstoff.

$$Na + H_2O = NaOH + H.$$

Letzterer wirkt auf die organische Substanz.



$$+ H_2 = CH_3—CH_2(OH)$$

Acetaldehyd. Aethylalkohol.

Aehnlich wirken Schwefelwasserstoff und Schwefelammon. Letzteres wird namentlich zur Verwandlung von Nitro- in Amido-Gruppen benutzt (s. u.).

Beliebte Reductionsmittel, welche in saurer Lösung wirken, sind Zink, Eisenfeile und Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, namentlich aber Zinnchlorür und Salzsäure. Letztere reagirt nach der Formel:

$$SnCl_2 + 2HCl = SnCl_4 + H_2$$

Zinnchlorür. Zinnchlorid.

Es wird vielfach zur Reduction von Nitrogruppen benutzt.

$$C_6H_5NO_2 + H_6 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Nitrobenzol. Amidobenzol (= Anilin).

Ein starkes Reductionsmittel, namentlich bei höherer Temperatur ist die Jodwasserstoffsäure.

$$C_{11}H_{20}O_2 + 2HJ = C_{11}H_{22}O_2 + J_2$$

Undecylensäure. Undecylsäure.

$$CH_3—CH(OH)—COOH + 2HJ = CH_3—CH_2—COOH + H_2O + J_2$$

α-Oxypropionsäure (Milchsäure). Propionsäure.

Um das bei der Einwirkung von HJ auf organische Substanzen freiwerdende Jod zu binden, fügt man rothen (amorphen) Phosphor hinzu. Es bildet sich Jodphosphor, welcher sich mit Wasser wieder in Jodwasserstoff und Phosphorsäure umsetzt. Auf diese Weise kann man mit einer geringen Menge HJ eine grössere Menge Substanz reduciren.

$$PJ_5 + 4H_2O = 5HJ + H_3PO_4$$

Phosphorpentajodid. Jodwasserstoff. Phosphorsäure.

In alkalischer Lösung wirkende Reductionsmittel sind (ausser

Schwefelammonium und Natriumamalgam) Zinkstaub + NaOH oder + NH_3.

$$\begin{matrix} C_6H_5—N \\ \| \\ C_6H_5—N \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} C_6H_5—NH \\ | \\ C_6H_5—NH \end{matrix}$$

Azobenzol. Hydrazobenzol.

Endlich entzieht der Zinkstaub bei höherer Temperatur („Destillation über Zinkstaub") aromatischen Substanzen Sauerstoff meist unter gleichzeitiger Anlagerung von Wasserstoff.

$$C_{14}H_8O_4 + H_{10} = C_{14}H_{10} + 4H_2O$$

Alizarin. Anthracen.

3. Diazotirung.

Siehe Diazoverbindungen.

4. Chlorirung, Bromirung, Jodirung.

Chlor wirkt auf organische Stoffe substituirend, namentlich im Sonnenlichte, ein. Durch Erhitzen und durch Gegenwart von Chlorüberträgern (Jod, Antimonchlorid, namentlich wasserfreies Eisenchlorid) wird seine substituirende Kraft gesteigert.

Aromatische Substanzen mit Seitenketten werden in der Seitenkette chlorirt, wenn sie bei höherer Temperatur mit Chlor behandelt werden.

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 = C_6H_4ClCH_3 + HCl \text{ (bei gewöhnlicher Temperatur)}$$

Toluol. Chlortoluol.

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 = C_6H_5CH_2Cl + HCl \text{ (beim Sieden)}$$

Benzylchlorid.

Stärker als freies Chlor wirkt nascirendes Chlor aus $KClO_3$ + HCl oder aus MnO_2 + HCl.

Statt des freien Chlors benutzt man mit Vortheil Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid.

$$3CH_3COOH + PCl_3 = 3CH_3COCl + P(OH)_3$$

3 Mol. Essigsäure. 3 Mol. Acetylchlorid. Phosphorige Säure.

$$CH_3COOH + PCl_5 = CH_3COCl + HCl + POCl_3$$

Phosphoroxychlorid.

Oxydation durch Chlor siehe S. 36.

Brom verhält sich meist wie Chlor.

$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + BrH$$

Benzol. Brombenzol.

Jod wirkt meist nicht jodirend auf organische Substanzen ein, weil das zunächst entstandene Jodsubstitutionsprodukt sich mit der entstandenen Jodwassersäure zu freiem Jod und Wasserstoff — der an die organische Substanz tritt — umsetzt.

$$CH_3COOH + J_2 = CH_2JCOOH + HJ$$
Essigsäure. Jodessigsäure.

$$CH_2JCOOH + HJ = CH_3COOH + J_2$$

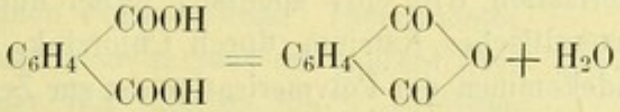
Setzt man aber Stoffe hinzu, welche wie Jodsäure oder Quecksilberoxyd das ausgeschiedene Jod binden, so gelingt die Jodirung.

$$5C_6H_6 + HJO_3 + 4J = 5C_6H_5J + 3H_2O$$
Benzol. Jodbenzol.

$$2C_6H_6 + J_4 + HgO = 2C_6H_5J + HgJ_2 + H_2O$$

5. Abspaltung von Wasser.

Die Abspaltung von Wasser erfolgt in manchen Fällen durch blosses Erhitzen.



Phthalsäure. Phthalsäureanhydrid.

$$CH_3COONH_4 = CH_3CONH_2 + H_2O$$
Essigsaures Ammoniak. Acetamid.

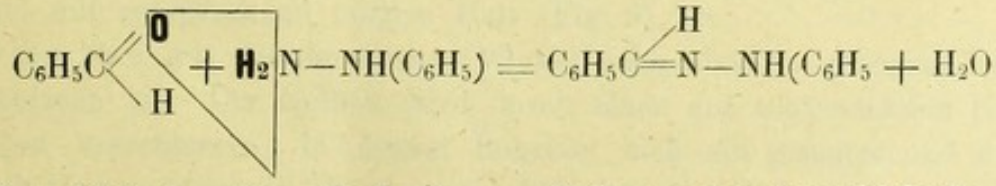
Chemische Agentien, die wasserentziehend wirken, sind z. B. concentrirte Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Schwefelphosphor (P_2S_3 und P_2S_5) u. s. w.

$$C_{10}H_{15}OH = C_{10}H_{14} + H_2O$$
Campher. Cymol.

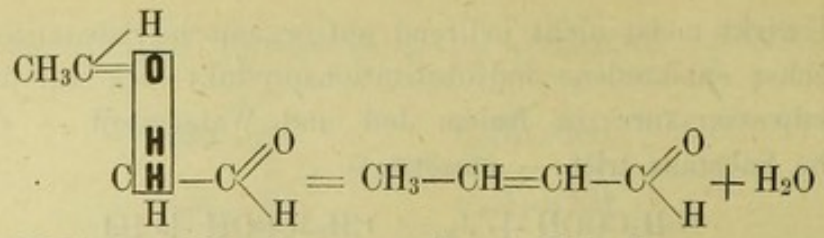
S. auch Condensation.

6. Condensation.

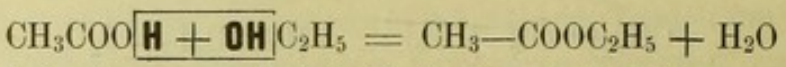
Unter Condensation versteht man die Vereinigung zweier Molecüle organischer Substanzen. Dieselbe pflegt häufig unter Abspaltung von Wasser zu erfolgen.



Benzaldehyd. Phenylhydrazin. Hydrazon des Benzaldehyds.



2 Mol. Acetaldehyd. Crotonaldehyd.



Essigsäure. Alkohol. Essigsäure-Aethyläther.

Als Condensationsmittel dienen — falls die Reaction nicht spontan oder beim Erwärmen erfolgt — Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure, gasförmige Salzsäure u. s. w.

7. Polymerisation.

Polymerisation ist die Verbindung gleicher Molecüle mit einander. (siehe ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Aldehyde). So polymerisirt sich der Acetaldehyd C_2H_4O zu Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$.

Die Polymerisation tritt ein: spontan, ferner durch Hitze, durch Säuren, durch metallisches Natrium, durch Chlorzink, durch Fluorbor.

Das Zustandekommen der Polymerisation ist zur Zeit unverständlich.

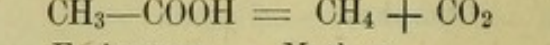
8. Anlagerung von Kohlenstoff.

a) Durch CO siehe Ameisensäure.

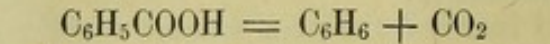
b) Durch CO_2 siehe Essigsäure und Salicylsäure.

9. Abspaltung von Kohlenstoff.

Die Abspaltung von Kohlenstoff ohne Zerfall des Molecüls gelingt bei Säuren. Man erhitzt hierzu ihre Ca-, Ba- oder Ag-Salze.



Essigsäure. Methan.



Benzoësäure. Benzol.

I. Physikalische Eigenschaften organischer Körper.

1. Schmelzpunkt.

Viele organische Körper haben die Eigenschaft, bei constanter Temperatur unzersetzt oder unter Zersetzung zu schmelzen.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes füllt man eine kleine Menge der gut getrockneten Substanz in eine einerseits geschlossene, enge Glasröhre und befestigt diese an einem empfindlichen Thermometer mit Hülfe eines Kautschukringes oder besser eines dünnen Platindrahtes. Thermometer und Capillare senkt man in einen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Paraffin bis $^3/_4$ gefüllten Rundkolben mit langem Hals (Schmelzpunktkolben). (Fig. 7.) Die Luft entweicht durch das gebogene Rohr. Die Temperatur wird langsam gesteigert.

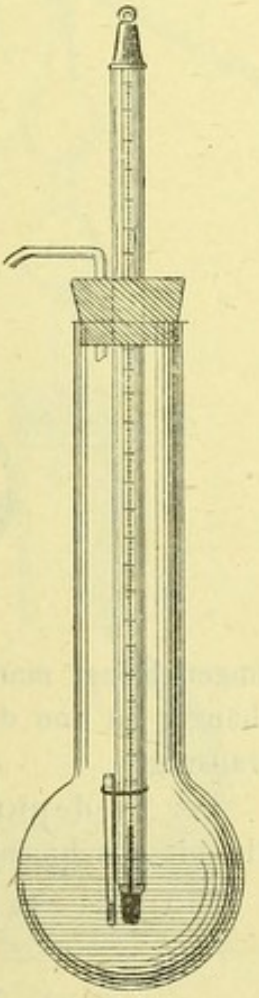


Fig. 7.

Die Constanz des Schmelzpunktes ist eines der sichersten Kennzeichen der Reinheit einer Substanz, da durch geringe Verunreinigungen der Schmelzpunkt verändert, meist herabgesetzt wird.

2. Siedepunkt und fractionirte Destillation.

Diejenige Temperatur, bei welcher eine Substanz unzersetzt siedet, heisst der Siedepunkt derselben.

Zur Bestimmung des Siedepunktes bringt man den zu prüfenden Körper in ein Siede- oder Fractionir-Kölbchen. Dasselbe besteht in einer Kugel mit entsprechend langem Hals (Fig. 8), an welchen eine mit mässig spitzem Winkel nach abwärts gebogene Röhre angeblasen ist. Der Kolben wird durch einen gut schliessenden Korkstopfen verschlossen, in dessen Bohrung sich ein genaues und dabei empfindliches (dünnes) Thermometer befindet.

Das Quecksilbergefäss des Thermometers darf nicht in die Flüssigkeit, sondern nur in den Dampf derselben tauchen. Es befinde

sich unter dem Abgang oder in der Höhe des Abganges des seitlichen Rohres (siehe Fig. 8). Das Thermometer muss völlig von Dampf umgeben sein. Ragt dasselbe über den Kolbenhals hinaus, so wird es durch die umgebende Luft abgekühlt und einen niedrigeren Siedepunkt anzeigen, als der Wahrheit entspricht. Bei genauen Siedepunktsbestim-

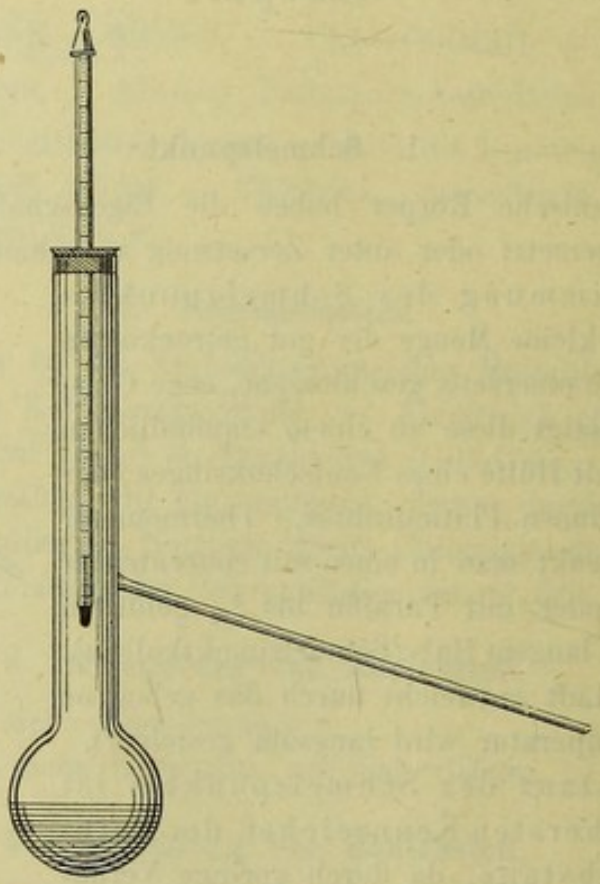


Fig. 8.

mungen bringt man daher für den Siedepunkt eine Correctur an, welche abhängig ist von der Länge des Quecksilberfadens, der aus dem Kolben herausragt.

Der Siedepunkt eines Körpers ist abhängig vom Druck. Er fällt mit abnehmendem, steigt mit zunehmendem Barometerstande.

So ergiebt sich z. B. für den Aethylalkohol:

Siedepunkt °.	bei mm Hg.
78,4	760,0
26,2	61,9
24,8	56,9
21	41,3
17,4	30,8
12,8	20,5

Bei genauen Siedepunktsbestimmungen ist daher der Druck zu berücksichtigen.

Die Destillation eines Stoffes wird häufig als Methode zu seiner Reindarstellung benutzt. Bisweilen gelingt es, Stoffe unter vermindertem Druck zu destilliren, welche sich bei dieser Operation unter gewöhnlichem Druck zersetzen würden. (Destillation im Vacuum).

Unterwirft man ein Gemenge verschiedener Stoffe der Destillation, so wird eine Trennung der Componenten dieses Gemisches durch Destillation nur unter der Bedingung stattfinden, dass die Siedepunkte der Componenten nicht zu nahe bei einander liegen. Ist diese Bedingung erfüllt, so fängt man die innerhalb gewisser Temperaturintervalle — z. B. zwischen 30 und 35, 35 und 40, 40 und 45° — übergehenden Antheile (Fractionen) gesondert auf und unterwirft dann jede einzelne Fraction wiederum für sich der Destillation, indem man wiederum die bei gleicher Temperatur übergehenden Fractionen mit einander vereinigt. Diesen Process wiederholt man so oft, bis die Abscheidung von Stoffen gelungen ist, deren Siedepunkte sich bei nochmaliger Destillation nicht mehr ändern. (Fractionirte Destillation).

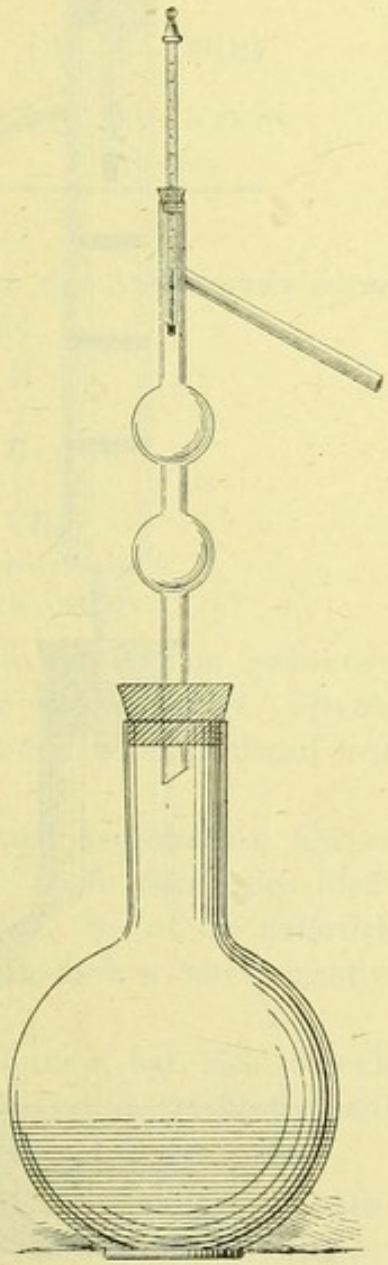


Fig. 9.

Schneller gelingt die Trennung von Gemengen durch fractionirte Destillation bei Anwendung eines Siederohres. Der einfachste dieser Apparate besteht in einem mit mehreren Kugeln versehenen Rohre (Würtz), das man auf dem Siedekolben befestigt (Fig. 9). Die Vorrichtung bewirkt, dass sich die schwerer siedenden Antheile in den Kugeln verdichten und in den Siedekolben zurückfliessen. Es gehen also zuerst die niedrig siedenden Fractionen ins Destillat über. — Schneller führt die Linnemann'sche Siederöhre (Fig. 10) zum Ziel, welche an Stelle der Kugeln Netze von Platingeflecht enthält. — Besonders brauchbar, namentlich für nicht zu hochsiedende Flüssigkeiten, ist ein langes mit Glassperlen gefülltes Rohr (Hempel) Fig. 11. Die Wirkung dieser Apparate ist nach dem oben Gesagten verständlich. (Ann. **224**, 259.)

Die Colonnen-Apparate der chemischen Grossindustrie, wie sie z. B. bei der Herstellung von Alkohol und bei der Abscheidung von Benzol, Toluol,

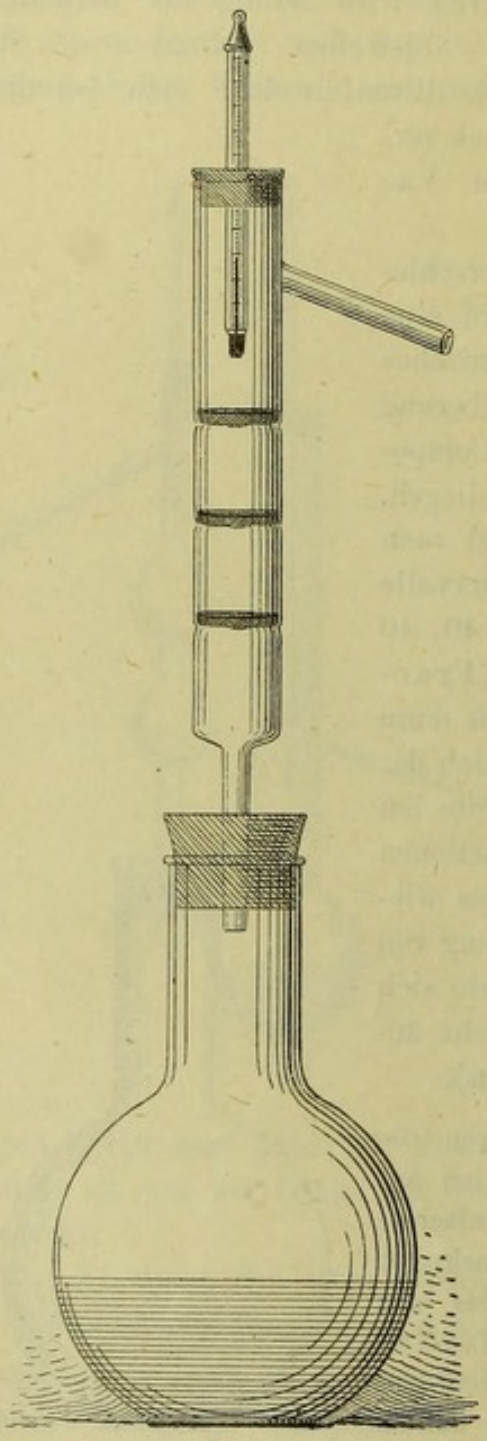


Fig. 10.

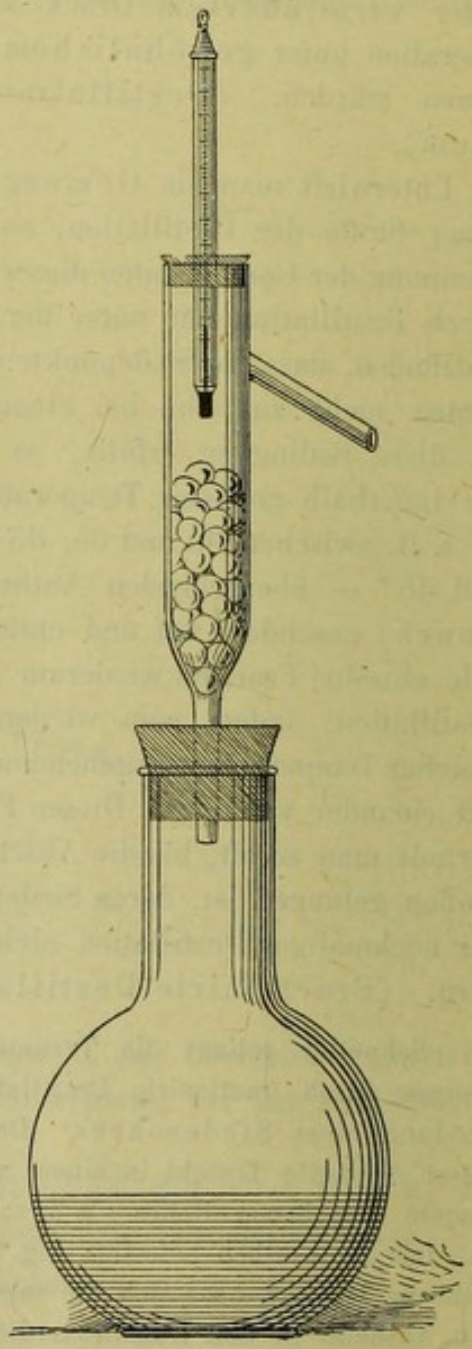


Fig. 11.

Naphtalin u. s. w. aus Theer benutzt werden, gleichen im Princip den erwähnten Siederöhren.

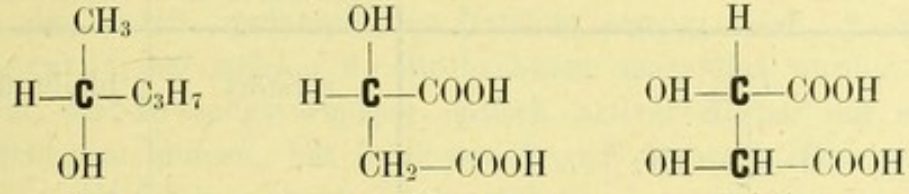
3. Drehungsvermögen.

(H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.)

Eine Anzahl organischer Stoffe lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahles ab.

Die „optisch activen“ Körper enthalten ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome (Le Bel und van t' Hoff).

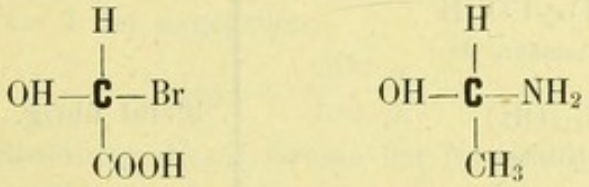
Asymmetrisch ist ein Kohlenstoffatom (in den folgenden Formeln durch den Druck hervorgehoben), wenn jede seiner vier Valenzen mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen in Verbindung steht.



Amylalkohol. Aepfelsäure. Weinsäure.

Optisch activ.

Es giebt aber auch Stoffe, welche trotz der Anwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome optisch inactiv sind.



Bromglykolsäure. Aldehydammoniak.

Optisch inactiv. Optisch inactiv.

Die meisten Körper zeigen optische Activität nur im gelösten Zustande. Hierher gehören z. B. Traubenzucker und Weinsäure. Strychninsulfat ist im krystallinischen und in gelöstem Zustande, Benzil nur im krystallinischen Zustande optisch activ.

Die meisten künstlich, d. h. durch Synthese hergestellten Körper sind optisch inactiv, während optisch active Stoffe durch den Stoffwechsel von Thier und Pflanze erzeugt werden. So ist die natürlich vorkommende Aepfelsäure optisch activ, die synthetisch erhaltene inactiv. Dasselbe gilt für die Mandelsäure.

Eine Anzahl optisch inactiver Substanzen hat sich durch geeignete Behandlung in zwei optisch active (+ [rechtsdrehend] und — [linksdrehend]) Modificationen spalten lassen.

a) Das Natriumammoniumsalz der synthetisch erhaltenen Traubensäure zerfällt bei fractionirter Crystallisation in Rechts- und Links-Weinsäure.

b) Aus dem unter a) genannten Salze lassen sich durch Auslesen die linkshemiedrischen Crystalle der Links-Weinsäure von denen der Rechts-Weinsäure, welche rechtshemiedrische Flächen darbieten, trennen (Pasteur).

Bei der Einwirkung von Hefeauszug auf traubensaures Ammoniak bleibt linksweinsaures Ammoniak übrig, während rechtsweinsaures Ammoniak zerstört wird (Pasteur).

Penicillium glaucum (Schimmelpilz) wirkt in der durch die folgende Tabelle ersichtlichen Weise.

Wirkung von Penicillium glaucum auf optisch inactive Körper.	Modification.	
	Rechtsdrehend.	Linksdrehend.
CH_3 | $H—C—C_3H_7$ | OH Methylpropylcarbinol.	zerstört.	bleibt übrig.
$CH(OH)—COOH$ | $CH(OH)—COOH$ Traubensäure.	zerstört.	bleibt übrig.
$C_5H_{11}(OH)$ Amylalkohol	bleibt übrig.	zerstört.
$C_6H_5CH(OH)—COOH$ Mandelsäure.	bleibt übrig.	zerstört.
$C_5H_{10}(NH_2)COOH$ Leucin.	zerstört.	bleibt übrig.

d) Das Cinchoninsalz der inactiven Traubensäure giebt beim Abdampfen zunächst Crystalle des linksweinsauren Cinchonins.

Optisch inactive Körper entstehen:

1. Durch Mischung gleicher Mengen der rechts- und linksdrehenden Modificationen desselben Stoffes. So wird durch Mischung gleicher Mengen Rechts- und Links-Mandelsäure inactive Mandelsäure (Para-Mandelsäure) erhalten.

2. Durch Erhitzen activer Substanzen. Rechtsdrehendes Leucin wird durch Digestion mit Barytwasser bei 150° inactiv.

Die Richtung, in welcher eine bestimmte Substanz die Ebene des polarisirten Lichtstrahles ablenkt, ist nicht immer constant. Asparagin und Asparaginsäure sind in saurer Lösung rechtsdrehend, in alkalischer linksdrehend.

Messung der optischen Activität (Drehung, Circumpolarisation).

Der Drehungswinkel (Ablenkungswinkel) einer optisch activen Substanz ist proportional der Dicke der durchstrahlten Schicht. Untersucht man active Körper, welche in einem die Drehung nicht beein-

flussenden Medium gelöst sind, so nimmt der obige Satz die Form an: Der Drehungswinkel ist proportional der Länge der durchstrahlten, mit activer Lösung gefüllten Beobachtungsröhre. Er ist ferner abhängig: 1. von der Wellenlänge des Lichtstrahls, bei dem die Untersuchung vorgenommen wurde. Für genaue Bestimmungen benutzt man reines gelbes Licht, das durch verdampfendes Natrium erzeugt wird. 2. Von der Temperatur, bei welcher die Beobachtung ausgeführt wurde.

Um das Drehungsvermögen optisch activer Körper mit einander vergleichen zu können, hat Biot den Begriff der specifischen Drehung — mit $[\alpha]$ bezeichnet — eingeführt.

Die specifische Drehung eines Körpers ist direct proportional dem Drehungswinkel α, umgekehrt proportional der Länge l des Beobachtungsrohres in Decimetern, ferner umgekehrt proportional der Dichte d und dem Procentgehalt p der Lösung an activer Substanz. Der Werth $[\alpha]$ wird stets für l = 1 dm angegeben.

$$[\alpha] = \frac{100\ \alpha}{\text{l. d. p.}}$$

Hat die Beobachtung dieser Grösse bei Natriumlicht stattgefunden, so bezeichnet man dies durch $[\alpha]_D$, weil die Linie D des Spectrums der gelben Natriumlinie entspricht.

Ist die specifische Drehung eines Körpers bekannt, so kann man durch Beobachtung von α, falls die untersuchte Lösung nur einen einzigen drehenden Körper enthält, den Gehalt dieser Lösung an drehender Substanz feststellen. (Optische Bestimmungsmethode des Zuckers, Chinins u. s. w.)

Ist z. B. in einem diabetischen Harn $\alpha = +\ 1{,}5°$, l = 1 dm, so gilt, da die specifische Drehung des Traubenzuckers 52,5° beträgt, die Gleichung

$$p = \frac{100\ \alpha}{[\alpha]\ .\ l} = \frac{100\ .\ 1{,}5}{52{,}5\ .\ 1} = 2{,}8\ \text{pCt. Zucker.}$$

Das specifische Gewicht d pflegt nur bei genauen Bestimmungen in Rechnung gezogen zu werden.

Zur Bestimmung der specifischen Drehung dienen das Polaristrobometer von Wild oder der Halbschattenapparat von Laurent. Für medicinische Zwecke (Zuckerbestimmung) ist auch das Polarimeter von Soleil-Ventzke genügend. Letzterer Apparat benutzt Lampenlicht.

Specieller Theil.

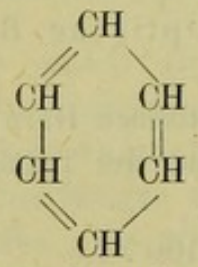
Die grosse Anzahl organischer Verbindungen zerfällt in zwei Hauptgruppen:

1. Methan- oder Fettkörper (Sumpfgas-Derivate),
2. Benzol- oder aromatische Verbindungen.

Bei den meisten Methanderivaten sind die Kohlenstoffatome in einer offenen Kette (vergl. S. 20) angeordnet.

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

Im Gegensatze hierzu bilden die Kohlenstoffatome der Benzolderivate einen geschlossenen Ring, über dessen Constitution später das nöthige gesagt werden wird.

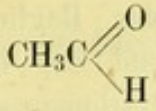


Wie die Methanderivate von Sumpfgas abstammen, so die aromatischen Körper von Benzol. Fettkörper heissen die Methanderivate, weil die Fette sich vom Grubengas ableiten. Die Methanderivate bilden die sogenannte aliphatische Reihe.

I. Methanderivate oder Fettkörper.

Die Methanderivate zerfallen mit Rücksicht auf ihre chemische Constitution und die durch ihren chemischen Bau bedingten Eigenschaften in Kohlenwasserstoffe, Halogenderivate, Alkohole, Aldehyde, Säuren, Nitrokörper, Amine u. s. w.

C_2H_6 Aethan.
C_2H_5Cl Chloräthyl.
$C_2H_5(OH)$ Aethylalkohol.


Acetaldehyd.

CH_3COOH Essigsäure.
$C_2H_5NO_2$ Nitroäthan.
$C_2H_5NH_2$ Aethylamin.

A. Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe, Körper, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, sind gesättigt oder ungesättigt, je nachdem das Molecül derselben noch weitere Atome oder Atomgruppen aufnehmen kann oder nicht.

$CH_3—CH=CH_2$ geht durch Aufnahme von 2H in $CH_3—CH_2—CH_3$ über

Propylen.	Propan.
Ungesättigt.	*Gesättigt.*

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe heissen auch Grenzkohlenwasserstoffe. Sie entsprechen der Formel C_nH_{2n+2}.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zerfallen in die Gruppen

1. C_nH_{2n} Aethylenreihe (Alkylene).
2. C_nH_{2n-2} Acetylenreihe.
3. C_nH_{2n-4} Valylenreihe.
4. C_nH_{2n-6} Dipropargylreihe.

1. Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

CH_4	Methan.	Gase.
C_2H_6	Aethan.	
C_3H_8	Propan.	
C_4H_{10}	Butane.	
C_5H_{12}	Pentane.	Flüssigkeiten (bei gewöhnlicher Temperatur).
C_6H_{14}	Hexane.	
C_7H_{16}	Heptane.	
C_8H_{18}	Octane.	
C_9H_{20}	Nonane.	
$C_{10}H_{22}$	Decane.	

u. s. w.

Bekannt sind bisher Kohlenwasserstoffe mit bis zu 35 Kohlenstoffatomen ($C_{35}H_{72}$ Pentatriacontane).

Vorkommen und Gewinnung. Eine Anzahl von Grenzkohlenwasserstoffen findet sich präformirt in den verschiedenen Petroleumsorten, z. B. in den von Canada, Pensylvanien, Galizien, Kaukasus (Baku).

Man gewinnt dieselben aus dem Petroleum durch fractionirte Destillation (S. 43) desselben.

Weiter entstehen sie bei der Destillation der Bogheadkohle, sowie ähnlicher bituminöser Schiefer Schottlands und der Hebriden. Ferner kommen sie vor im Leuchtgas, dem Destillationsproduct der Kohle, und bilden sich auch bei der Destillation des Holzes.

Von theoretischem Interesse sind die folgenden Reactionen, durch welche Grenzkohlenwasserstoffe entstehen.

1. Die Jodderivate der Kohlenwasserstoffe geben bei Behandlung mit nascirendem Wasserstoff Kohlenwasserstoffe.

$$C_2H_5J + H_2 = C_2H_6 + HJ$$

Jodäthyl. Aethan.

2. Die Jodderivate der Kohlenwasserstoffe geben bei Jodentziehung mittelst Natrium oder Zink Kohlenwasserstoffe.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\boxed{\begin{matrix} J & Na \\ + & \\ J & Na \end{matrix}} = 2NaJ + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

2 Mol. Jodmethyl. Aethan.

Die früher mit Jod verbundenen Kohlenwasserstoffreste (Alkyle) legen sich aneinander und bilden ein neues Molecül. Aus dieser Reaction lässt sich die Constitution des Aethans, als eines Dimethyls, ableiten. Dieselbe Reaction gelingt auch mit ungleichen Alkylen.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\boxed{\begin{matrix} J & Na \\ + & \\ J & Na \end{matrix}} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} + 2NaJ.$$

Jodmethyl + Jodäthyl. Methyl-Aethyl = Propan.

Diese Reaction erklärt die Constitution des Propans.

3. Durch Zerlegung eines Zink-Alkyls mit Wasser.

$$Zn\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ O \\ H \end{matrix} = 2C_2H_6 + ZnO$$

Zinkäthyl. 2 Mol. Aethan.

4. Durch trockne Destillation der Alkalisalze ein- und zweibasischer Säuren mittels Natron (oder Natronkalk).

$$CH_3COONa + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2$$

Essigsaures Natrium. Methan. Kohlens. Natrium.

Diese Reaction dient zur Darstellung des Methans.

$$C_6H_{12}\begin{matrix} COONa \\ COONa \end{matrix} + \begin{matrix} NaOH \\ NaOH \end{matrix} = C_6H_{14} + 2Na_2CO_3$$

Korksäure. Hexan. Kohlens. Natrium.

5. Durch Electrolyse der Alkalisalze der Fettsäuren in wässriger Lösung.

$$\begin{array}{l} CH_3—COOK \\ CH_3—COOK \end{array} = \overset{+}{\overbrace{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}}} + \overset{Pol\ -}{\overbrace{\quad}} + 2\,CO_2 + K_2$$

2 Mol. Essigs. Kalium. — Aethan.

Das freigewordene Alkalimetall zersetzt das Wasser unter Wasserstoffentwicklung.

$$\begin{array}{l} K \\ K \end{array} + \begin{array}{l} H \\ H \end{array} O + \begin{array}{l} H \\ H \end{array} O = H_2 + 2KOH$$

In gleicher Weise verläuft die Electrolyse bei Anwendung der Alkalisalze zweier verschiedener Fettsäuren.

$$CH_3COOK + C_2H_5COOK = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{array} + 2\,CO_2 + K_2$$

Essigsaures Kalium. — Propionsaures Kalium. — Methyl-Aethyl = Propan.

6. Durch Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei sehr hoher Temperatur.

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$$

Aethylen. — Aethan.

Schneller als Wasserstoff wirkt Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur ein.

$$C_2H_4 + 2\,HJ = C_2H_6 + J_2$$

Aethan. — Jod.

Eigenschaften und chemisches Verhalten der Grenzkohlenwasserstoffe: Methan, Aethan, Propan und die Butane sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase, die höheren Glieder dieser Reihe sind Flüssigkeiten, die höchsten feste crystallinische Körper [Paraffine[1]) S. 56].

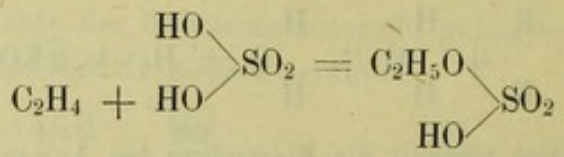
Die Grenzkohlenwasserstoffe sind als gesättigte Verbindungen nicht im Stande, weitere Atome zu addiren. Säuren und Alkalien greifen sie kaum an. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Chlor wirkt substituirend, indem es Wasserstoffatome eliminirt. Von Oxydationsmitteln (chromsaurem Kali und Schwefelsäure)

1) Von parum affines, zu wenig verwandt: nämlich den chemischen Agentien, mit denen die hochmolecularen Kohlenwasserstoffe nur schwierig neue Verbindungen eingehen.

werden die Kohlenwasserstoffe in der Hitze meist zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, also vollständig verbrannt.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe werden von Brom oder von Schwefelsäure nicht gebunden. Hierdurch lassen sie sich (z. B. in der Gasanalyse) von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen leicht trennen, welche sich mit Brom zu gebromten Kohlenwasserstoffen, mit Schwefelsäure zu Alkyl (Aethyl, Propyl u. s. w.) Schwefelsäure vereinigen.

$$\underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4} + Br_2 = \underset{\text{Aethylenbromid.}}{C_2H_4Br_2}$$



Aethylschwefelsäure.

1. **Methan** CH_4 (Methylwasserstoff, Sumpfgas).

Vorkommen und Entstehung: Es bildet sich bei der Fäulniss organischer Stoffe bei Gegenwart von Wasser und behindertem Sauerstoffzutritt. Daher sein Vorkommen in den tieferen Darmabschnitten. Hier entsteht es durch die Thätigkeit anaërober Microben aus der Cellulose der Nahrung (Hp. 10, 401). — In Sümpfen durch Vermoderung der Pflanzenreste. Es entweicht in Blasen beim Einstechen in den Sumpfboden und tritt in grösseren Mengen in der Nähe von Petroleumquellen, z. B. in Baku (heilige Feuer = brennendes Methan), und in Pensylvanien zu Tage. Ist ferner in den Gasen der Schlammvulkane enthalten. — Das Krustensalz von Wieliczka entwickelt beim Lösen in Wasser fast reines Methan. Einige Thermalwässer (Aachen, Weilbach) enthalten Grubengas. Entsteht bei der trockenen Destillation von Holz und Steinkohlen.

In den Kohlengruben findet sich Grubengas häufig in grosser Menge. Es entweicht aus den beim Abbau angeschlagenen Höhlungen unter hohem Drucke und verursacht, wenn es mit Luft gemischt an den Grubenlichtern oder durch Minensprengung sich entzündet, die *schlagenden Wetter*.

Durch künstliche Ventilation sucht man das Grubengas aus dem Bergwerk zu entfernen, durch Benutzung von Davy's Sicherheitslampe (Fig. 12) seine Entzündung zu verhindern.

Davy's Sicherheitslampe.

Damit ein Körper im Stande ist, sich zu entzünden, muss er auf eine bestimmte Temperatur — seine Entzündungstemperatur — erwärmt werden. Ist die Entzündung erfolgt, so kann die Flamme durch schnelles Abkühlen, z. B. mittels eines Drahtnetzes zum Erlöschen gebracht werden. Die Sicher-

heitslampe ist ein Oellämpchen, welches innerhalb eines Drahtnetzes brennt. Das durch die Maschen des Netzes eingedrungene Gas verbrennt im Innern

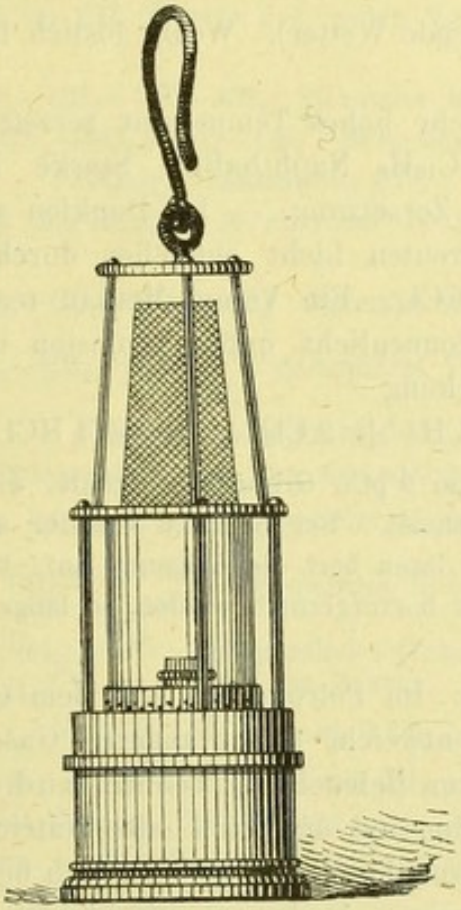


Fig. 12.

der Lampe, die Flamme kann sich aber nicht nach aussen hin fortpflanzen, da sie durch das Drahtnetz abgekühlt wird und verlischt.

Theoretisch interessant ist die Bildung von Methan beim Ueberleiten eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer.

$$CS_2 + 2\,H_2S + 4\,Cu_2 = CH_4 + 4\,Cu_2S$$

Schwefelkohlenstoff.	Schwefelwasserstoff.	Methan.	Kupfersulphür.

Darstellung: Ein inniges Gemenge von einem Theil Natriumacetat und vier Theilen Natronkalk wird in einem Metall-Kolben erhitzt. Das entwickelte Gas wird über Wasser, in dem es nur wenig löslich ist, aufgefangen.

$$CH_3COONa + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3.$$

Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur farbloses und geruchloses Gas, das sich bei $-11°$ und 180 Atmosphären Druck zu einer

Flüssigkeit verdichtet. Leicht entzündlich, brennt mit schwach leuchtender Flamme. Bildet mit Sauerstoff oder Luft ein explosibles Gemenge.

$$CH_4 + O_4 = CO_2 + 2H_2O.$$

(Vergl. S. 52: schlagende Wetter). Wenig löslich in Wasser, reichlicher in Alkohol.

Wird erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt. Hierbei entstehen C_2H_2 Acetylen und $C_{10}H_8$ Naphthalin. Starke Inductionsströme bewirken eine ähnliche Zersetzung. — Im Dunklen wirkt trockenes Chlor nicht ein. Im zerstreuten Licht entstehen durch Substitution CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4. Ein Volum Methan reagirt mit 2 Volumina Chlor im direkten Sonnenlicht unter Explosion und Abscheidung von Kohle nach der Gleichung

$$CH_4 + 2\,Cl_2 = C + 4\,HCl.$$

Luft, welche bis zu 9 pCt. Grubengas enthält, wird von den Bergleuten ohne Beschwerden geathmet. Bei höherem Gehalte an Methan scheint die Luft giftig zu wirken. Dann hört die Athmung auf, kann aber durch künstliche Respiration wieder hervorgerufen werden, so lange das Leben noch nicht erloschen ist.

2. C_2H_6 **Aethan**: Im Petroleum. Aus dem Gasbrunnen bei Pittsburg (Pensylvanien) entweicht neben anderen Gasen Aethan, das zum Eisenschmelzen und zur Beleuchtung benutzt wird.

Bildung: aus Jodmethyl und Zink oder Natrium S. 50.

Farbloses und geruchloses Gas, welches sich bei + 4° und 46 Atmosphären Druck verflüssigt. Verbrennt mit blasser Flamme.

3. C_3H_8 **Propan**: ist Methyl-Aethan (S. 50).

$$CH_3—CH_2—CH_3.$$

4. C_4H_{10} **Butane**: Durch Methylirung (Einführung der Methylgruppe) des Propans entstehen zwei verschiedene (isomere) Butane.

a) Normales Butan: Durch Eintritt des Methyls in eine der beiden (gleichwerthigen) Methylgruppen des Propans.

$$CH_3—CH_2—CH_3 \text{ Propan.}$$

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ Methyl-Propan = Normales Butan.

Normales Butan
(vergl. S. 29).

Farbloses Gas, das bei + 1° flüssig wird.

b) Secundäres Butan (Trimethylmethan) entsteht durch Eintritt der Methylgruppe in die Methylengruppe des Propans.

$$CH_3 = CH_2 = CH_3 \text{ Propan.}$$

$$CH_3—CH\begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_3\end{matrix} \text{ Trimethylmethan = secundäres Butan.}$$

Gas, das sich erst bei — 17° verflüssigt.

5. C_5H_{12} **Pentane.** Drei Isomere möglich.

Zwei Pentane entstehen aus dem normalen Butan:

a) durch Eintritt von CH_3 in eine der beiden Methylgruppen des normalen Butans.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ Normales Butan.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ Normales Pentan.

Flüssig. Siedepunkt 37°.

b) durch Eintritt des Methyls in eine der beiden Methylengruppen des normalen Butans.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ Normales Butan.

$CH_3-CH_2-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ Secundäres Pentan.

Flüssig. Siedepunkt 30°.

c) Ein drittes Pentan leitet sich vom secundären Butan ab durch Eintritt des Methyls an Stelle des Wasserstoffatoms der Methingruppe $CH\langle$

$CH_3-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ Secundäres Butan.

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ Tetramethylmethan.
Tertiäres Pentan.

Flüssig. Siedepunkt 9,5°.

6. C_6H_{14} **Hexane.** — Das normale Hexan $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$ im amerikanischen Petroleum. Im Gasolin, Petrolaether.

7. C_7H_{16} **Heptane.** — Ein Heptan findet sich (? ob praeformirt) im Oel von Pinus Sabiniana (Californien).

Bekannt sind Kohlenwasserstoffe mit bis zu 35 Kohlenstoffatomen. Wir haben vorläufig keinen Grund zu bezweifeln, dass die Anzahl von Kohlenstoffatomen, welche sich kettenförmig zu Kohlenwasserstoffen an einander legen, begrenzt sei.

Das Petroleum, ein Gemisch zahlreicher Kohlenwasserstoffe, findet sich in verschiedenen Theilen der Erde (z. B. Baku, Galizien, Hannover, Nord-Amerika). Seine Entstehung wird meist auf eine trockne Destillation der organischen Substanzen des Erdinnern zurückgeführt. Hierfür spricht, dass beim Erhitzen von thierischem Fett unter Druck grosse Mengen Petroleumkohlenwasserstoffe entstehen (Ber. 22, 592). Andere nehmen eine Einwirkung des Wassers auf glühendes Kohlenstoffeisen an. Wirklich wurde ein Gemisch von Petroleum-Kohlenwasserstoffen bei Auflösen von Gussstahl in verdünnten Säuren erhalten.

Das aus den Bohrlöchern freiwillig ausfliessende oder durch Pumpen gehobene Petroleum wird zunächst durch Destillation in drei Fractionen (Theile) zerlegt. Bis zu 150° sieden Gemische von Kohlenwasserstoffen, die als Petroleumaether (Ligroin, Benzin) bezeichnet werden. Zwischen 150° und 300° gehen die zur Beleuchtung benutzten Bestandtheile über.

Sie werden als Kerosin, Photogen und Petroleum κατ' ἐξοχήν bezeichnet. Ueber 300° sieden Vulkanoel, Vaselin etc. Diese finden als Schmieroele und in der Medicin (Vaselin) Anwendung. Die einzelnen Fractionen werden durch Behandlung mit Alkalien, Säuren, Wasser, Destillation und Bleichen gereinigt.

Im Deutschen Reich muss *das für Beleuchtungszwecke feilgehaltene Petroleum* einen Entflammungspunkt zeigen, welcher bei 760 mm Druck höher als 21° C. liegt. Die Feststellung des Entflammungspunktes hat nach gesetzlicher Vorschrift mit dem Abel'schen Petroleumprober zu geschehen.

Der Abel'sche Petroleumprüfer besteht aus drei Theilen a) einem Wasserbade, b) einem Kessel, in welchen das zu prüfende Petroleum gefüllt sind. Der Kessel ist verschliessbar, befindet sich in einem Luftbade und wird mit diesem zugleich in das Wasserbad getaucht, c) einem eigenthümlich construirten Schlitten. Derselbe trägt eine kleine Oelflamme und wird durch eine Feder in einer bestimmten Stellung gehalten. Bei Lösung einer Hemmung gleitet der Schlitten mit dem Flämmchen über den mit Petroleum gefüllten Kessel. Zugleich öffnet sich ein Schieber, durch den die Gase des erwärmten Petroleums in die Nähe des Flämmchens gelangen können. Kurz darauf schliesst sich der Schieber wieder, das Flämmchen erlischt und der Schlitten gleitet in seine Ausgangsstellung zurück. — An einem in das Petroleum tauchenden Thermometer wird die Temperatur, bei der sich die Dämpfe des Petroleums an dem Flämmchen entzünden („Entflammungspunkt"), abgelesen.

Tödtliche Vergiftungen durch Einathmung oder Verschlucken von Petroleum sind sehr selten.

Nach der *Pharmacopoea germanica* muss das officinelle Benzinum petrolei (Petroleumbenzin, Petroleum) zwischen 55 und 75° fast ganz übergehen. Spec. Gewicht 0,64—0,67. Es darf sich mit einem abgekühlten Gemisch von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 4 Theilen rauchender Salpetersäure geschüttelt nicht färben und nicht nach Bittermandeloel riechen. Andernfalls wären Körper der Benzolreihe vorhanden.

Bei der Destillation von Torf, Braunkohle, bituminösem Schiefer werden die über 300° siedenden Paraffine gewonnen. Es sind sehr kohlenstoffreiche, crystallinische Kohlenwasserstoffe, welche sich in heissem Alkohol und Aether lösen und zwischen 45° und 65° schmelzen Gegen Reagentien sind sie äusserst beständig. Daher ihr Name: Parum affines. Am leichtesten wirkt noch Chlor ein, das Chlorderivate erzeugt.

Die Paraffine nehmen bei längerem Erhitzen an der Luft Sauerstoff auf und färben sich dann bräunlich. Beim Erhitzen unter Druck zerfällt das Paraffin in Kohlenwasserstoffe von niedrigerem Moleculargewicht. Es wird benutzt zur Darstellung von Kerzen, als Einbettungsmittel für microscopische Zwecke, in geschmolzenem Zustande als sogenanntes Paraffinbad.

Medicinische Anwendung findet das Paraffin als Salbengrundlage z. B. mit Jodoform, Borsäure etc.

Die *Pharmacopoea germanica* unterscheidet:

1. Paraffinum liquidum aus Petroleum bereitet Siedepunkt über 360°.

Concentrirte Schwefelsäure darf das Präparat auch bei Wasserbadtemperatur nach 24stündiger Einwirkung nicht verändern und sich selbst nur wenig bräunen (Verunreinigung mit Erdharz)

2. Paraffinum solidum. Fest, microcrystallinisch, weiss. Schmelzpunkt 74—80°. Prüfung auf Reinheit wie bei Paraffinum liquidum.

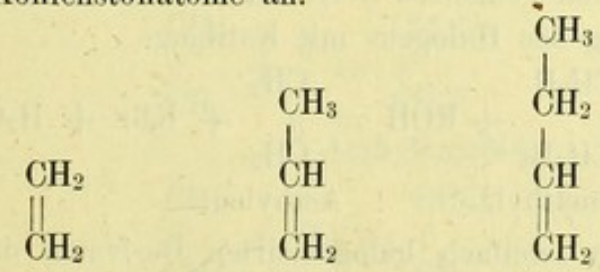
Die heiss bereitete alkoholische Lösung darf Lakmus nicht röthen.

2. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Alkylene oder Olefine. Aethylenreihe.

C_2H_4 Aethylen.	C_7H_{14} Heptylene etc.
C_3H_6 Propylene.	$C_{16}H_{32}$ Ceten.
C_4H_8 Butylene.	$C_{18}H_{36}$ Anthemen.
C_5H_{10} Amylene.	$C_{27}H_{54}$ Ceroten.
C_6H_{12} Hexylene.	$C_{30}H_{60}$ Melen.

Die Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n} sind ungesättigte Verbindungen, also im Stande, die ihnen zur Sättigung fehlenden Atome aufzunehmen. Sie verbinden sich mit Wasserstoff, Chlor, Brom, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure.

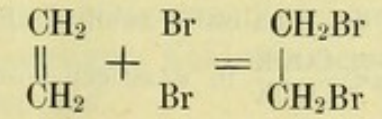
In den ungesättigten Verbindungen C_nH_{2n} nehmen wir eine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome an.



Aethylen Propylen Butylen

Bei Aufnahme *(Addition)* der zur Sättigung fehlenden Atome wird die doppelte Bindung gelöst und geht in einfache Bindung über.

Es entstehen dann Körper von der Formel C_nH_{2n+2}, also Grenzkohlenwasserstoffe, resp. deren Derivate.



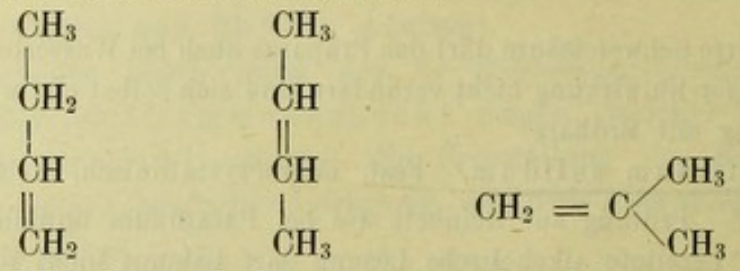
Aethylen. Aethylenbromid.

Diese Chlor- und Bromderivate sind meist ölige Flüssigkeiten. Daher der Name Olefine für die Kohlenwasserstoffe der ganzen Reihe.

Es existirt nur ein Propylen C_3H_6. $CH_3—CH = CH_2$.

Die Isomerien dieser Reihe sind sehr zahlreich und noch nicht genügend erforscht [1]).

Butylene C_4H_8 sind drei bekannt.



Normal-Butylen. Isobutylen. Pseudobutylen

α-Butylen. β-Butylen. γ-Butylen.

Vorkommen und Entstehung.

Einige Glieder dieser Reihe finden sich im kaukasischen Petroleum, z. B. C_9H_{18}. Sie entstehen bei der trocknen Destillation der Paraffine (s. S. 56) und des Elsässer Erdpeches, sowie bei der Zerlegung complicirter organischer Verbindungen durch Hitze (z. B. von Oelsäure, Fetten, Wallrath, Wachs), ferner durch Destillation der Steinkohle. Daher enthält das Leuchtgas Aethylen.

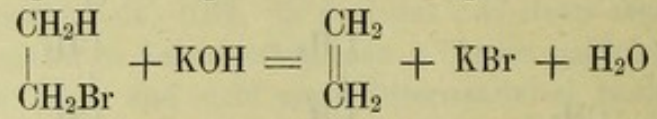
Künstlich dargestellt sind Olefine nach folgenden Reactionen:

1. Durch Erhitzen der Alkohole mit wasserentziehenden Agentien (Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure, Chlorzink).

$$C_2H_5OH—H_2O = C_2H_4 + H_2O$$

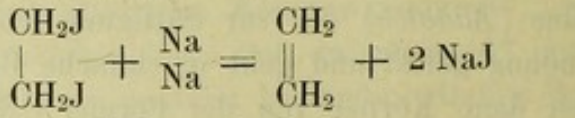
Aethylalkohol. Aethylen.

2. Aus den halogenisirten Derivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} durch Abspaltung des Halogens mit Kalilauge.



Bromäthyl. Aethylen.

3. Aus den zweifach halogenisirten Derivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} durch Natrium.



Aethylenjodid. Aethylen.

4. Durch Electrolyse der Alkalisalze zweibasischer Säuren von der Formel $C_nH_{2n}\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix}$ in wässriger Lösung.

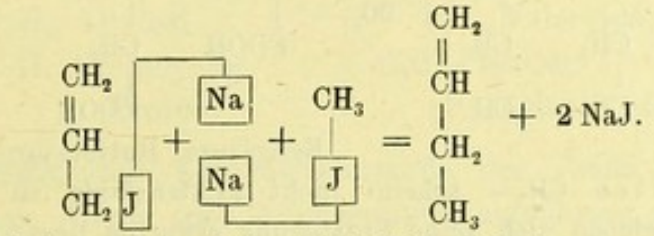
---

1) Isomer mit der Reihe C_nH_{2n} sind die Additionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, z. B. ist Benzolhexahydrür C_6H_{12} isomer dem Hexylen

$$C_2H_4\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = \overbrace{C_2H_4 + 2CO_2}^{+ \leftarrow Pol \rightarrow -} + \overbrace{2KOH + H_2}$$

Bernsteinsaures Kalium. Aethylen.

5. Durch Einwirkung von Natrium auf die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} mit C_nH_{2n}.



Jodpropylen, Allyljodid. Jodmethyl. Methylallyl = Butylen.

Eigenschaften und Verhalten: Die niedrigsten Glieder der Olefine sind bei gewöhnlicher Temperatur farblose Gase, die sich unter geeignetem Druck und bei geeigneter Temperatur zu Flüssigkeiten condensiren lassen. Die mittleren Glieder stellen ölige Flüssigkeiten dar, die höchsten feste Körper. Die Olefine lösen sich leicht in Aether und Alkohol, kaum in Wasser.

1. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zeigen Additionsreactionen und gehen dabei in gesättigte Körper über.

$$\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_3\end{matrix}$$

Aethylen. Aethan.

$$\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}J\\J\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2J\\|\\CH_2J\end{matrix}$$

Aethylenjodid.

$$\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + HJ = \begin{matrix}CH_2J\\|\\CH_3\end{matrix}$$

Aethyljodid.

In ähnlicher Weise vereinigen sich die Olefine mit Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, unterchloriger Säure und Schwefelsäure.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} werden von den genannten Reagentien unter geeigneten Bedingungen absorbirt und lassen sich daher von den gesättigten Kohlenwasserstoffen trennen, da letztere nicht zurückgehalten werden.

2. Polymerisation der Olefine. Wenn die Olefine mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration, ferner mit Chlorzink oder Fluorbor zusammengebracht werden, legen sich mehrere Kohlenwasserstoff-Molecüle

aneinander, das heisst, sie polymerisiren sich. So entsteht aus Amylen C_5H_{10}, Diamylen $C_{10}H_{20}$, Triamylen $C_{15}H_{30}$ und Tetramylen $C_{20}H_{40}$.

3. Bei der Oxydation wird das Molecül an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt und jeder Theil für sich oxydirt.

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{CH} \\ \| \\ \mathrm{CH_2} \end{array} + 2O_2 = \begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{COOH} \end{array} + \begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{CH_2} \\ | \\ \mathrm{COOH} \end{array}$$

Essigsäure. Buttersäure.

Das Methylen $CH_2=$ scheint nicht existenzfähig zu sein. In den Reactionen, in welchen sich seine Entstehung erwarten liess, wurde Aethylen erhalten z. B.

$$2CH_2J_2 + Cu_2 = \begin{array}{l} \mathrm{CH_2} \\ \| \\ \mathrm{CH_2} \end{array} + 2CuJ_2 \text{ [nicht } 2CH_2 + 2CuJ_2.]$$

Methylenjodid. Aethylen.

1. **Aethylen** C_2H_4, ölbildendes Gas, entsteht bei der Destillation von Stein- und Braunkohle. Daher im Leuchtgas (bis zu 5 pCt.). Bei der Zersetzung vieler organischer Substanzen durch Hitze (S. 58). Darstellung durch Kochen von Alkohol mit Schwefelsäure S. 58. Farbloses Gas, welches sich bei — 1,1° und 42½ Atmosphärendruck verflüssigt. Siedepunkt — 105°. Brennt mit leuchtender Flamme. Zeigt die oben angegebenen Additionsreactionen. Bildet mit Chlor Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2$. Dieser Körper ist ölig. Daher wurde das Aethan von den alten holländischen Chemikern, welche das Aethylenchlorid darstellten, ölbildendes Gas genannt. Allmälig übertrug man diesen Namen auf alle Homologen des Aethylens.

Wirkt eingeathmet anästhesirend.

2. *Propylen* C_3H_6. Aus Propylalkohol durch Wasserentziehung mittels Phosphorsäure-Anhydrid

$$C_3H_7OH - H_2O = C_3H_6 + H_2O$$

Propylalkohol. Propylen.

Gas, das sich bei — 40° nicht verflüssigt Condensirbar durch hohen Druck.

Von den weiteren Homologen seien erwähnt:

3. *Amylene* C_5H_{10}. 5 Isomere bekannt. Ein Amylen (wohl das Trimethylaethylen) bewirkte beim Menschen tödtliche Narkose $(CH_3)_2-C = CH-CH_3$).

4. *Hexylene* C_6H_{12}. 13 Isomere möglich, 6 genauer untersucht.

5. *Ceten* $C_{16}H_{32}$. Durch Destillation von Cetylalkohol aus dem Wallrath mittels P_2O_5.

6. *Anthemen* $C_{18}H_{36}$. In den Blüthen von Anthemis nobilis

7. *Ceroten* $C_{27}H_{54}$. Bei der Destillation von chinesischem Wachs.

8. *Melen* $C_{30}H_{60}$. Bei der Destillation von Bienenwachs.

3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. Acetylenreihe.

C_2H_2 Acetylen.	C_5H_8 Pentine (Valerylen).
C_3H_4 Allylene.	C_6H_{10} Hexine (Hexoylene) etc.
C_4H_6 Crotonylene (Butine).	

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} können vier einwerthige Atome oder Atomgruppen aufnehmen und gehen dabei über zunächst in Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} (Olefine), zuletzt in die Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4 \text{ (Reihe } C_nH_{2n}\text{)}.$$

Acetylen. Aethylen.

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \text{ (Reihe } C_nH_{2n+2}\text{)}.$$

Aethan.

Man erklärt die Möglichkeit dieser Additionsreactionen durch eine dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome.

$$CH \equiv CH \text{ Acetylen.}$$

Bei den höheren Gliedern dieser Reihe können auch zweimal doppelte Bindungen vorkommen.

Hierdurch entstehen isomere Körper

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 = C = CH_2 \\ \text{oder } CH_3-C \equiv CH \end{array}\right\} \text{ Allylene.}$$

Nur die Kohlenwasserstoffe mit *dreifach* gebundenem Kohlenstoff bringen in den ammoniakalischen Lösungen von Silbernitrat oder Kupferchlorür Niederschläge hervor. Durch diese Reactionen lassen sich also die beiden Reihen isomerer Körper von einander unterscheiden.

Vorkommen und Bildung.

Beim starken Erhitzen liefern manche organischen Körper (z. B. Steinkohle, Holz, Fuselöl) Körper der Reihe C_nH_{2n-2}.

Stets findet sich Acetylen im Leuchtgas.

Ferner entstehen diese Kohlenwasserstoffe nach folgenden Reactionen:

1. $\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + KBr + H_2O.$

Aethylenbromid. Vinylbromid.

$\begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + KBr + H_2O.$

Vinylbromid. Acetylen.

Es entsteht also durch Brom- und Wasserstoff-Abspaltung mit (alkoholischem) Kali aus zweifach gebromtem Aethan zunächst ein einfach gebromtes Aethylen, aus diesem dann durch die gleiche Reaction weiterhin Acetylen („Abbau des Aethylenbromids").

2. $2CHCl_3 + 3K_2 = \begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix} + 6KCl.$

Chloroform. (Kalium-amalgam). Acetylen.

Diese Reaction zeigt, dass Acetylen aus zwei CH≡Gruppen besteht.

3. Durch Electrolyse der Alkalisalze ungesättigter Säuren von der Formel $C_nH_{2n-2}\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}$ in wässriger Lösung.

$$\begin{matrix}CH—COOK\\ \|\\ CH—COOK\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\ \\ HOH\end{matrix} = \overbrace{\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}}^{+\cdot \leftarrow Pol} + 2CO_2 + \overbrace{\begin{matrix}KHO\\ KHO\end{matrix}}^{\rightarrow -} + H_2$$

Fumarsaures Kalium Acetylen.

4. Theoretisch wichtig ist die Entstehung des Acetylens aus seinen Elementen beim Ueberschlagen des Inductionsfunkens zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre.

Eigenschaften: Acetylen und die Allylene sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase, die übrigen Glieder sind Flüssigkeiten.

Verhalten:

1. Ueber die den Kohlenwasserstoffen mit dreifacher Bindung zukommende Reaction mit ammoniakalischer Silberlösung s. oben S. 61.

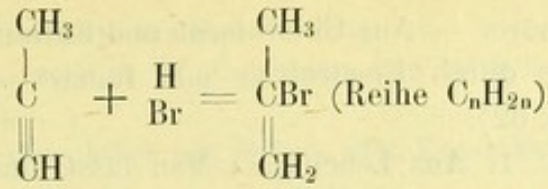
2. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} zeigen Additionsreactionen. Und zwar nehmen sie auf: 4 einwerthige Atome z. B. Wasserstoff, Chlor, Brom, ferner je 2 Molecüle Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff. Hierbei werden gesättigte Verbindungen gebildet.

$$\begin{matrix}CH\\ \|\|\\ CH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ H\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} \text{ (Reihe } C_nH_{2n}).$$

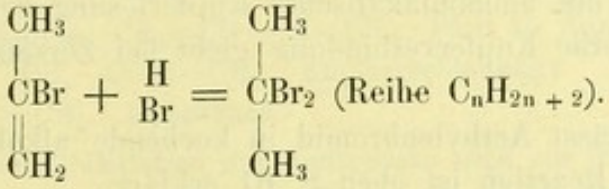
Acetylen. Aethylen.

$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ H\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH_3\end{matrix} \text{ (Reihe } C_nH_{2n+2}).$$

Aethylen. Aethan.



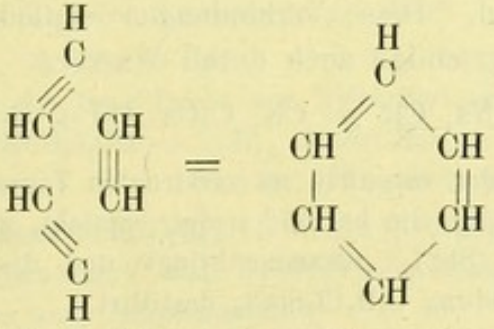
Allylen. Brompropylen.



Brompropylen. Propylbromid
(= Acetonbromid).

Polymerisation: Acetylen geht bei der Temperatur des schmelzenden Glases in $(CH)_6 = C_6H_6$ Benzol über. Nebenbei bilden sich $(CH)_8 = C_8H_8$ Styrol, ferner $(CH)_{18} = C_{18}H_{18}$ Reten und $C_{10}H_8$ Naphtalin.

Die Entstehung von Benzol aus Acetylen stellt man sich nach folgendem Schema vor:



3 Mol. Acetylen. Benzol.

Es wird also dreimal die dreifache Bindung gelöst und eine von den drei Bindungen zur Bindung der einen CH-Gruppe des Nachbarmolecüls benutzt Es entsteht so der Benzolring, der aus 6 CH-Gruppen besteht und dreimal die einfache, dreimal die doppelte Bindung enthält. (Kekulé.)

Dieser Uebergang von Acetylen in Benzol ist wichtig, weil er zeigt, dass Methanderivate in Benzolderivate übergeführt werden können.

Allylen (Methyl-Acetylen) $CH_3—C \equiv CH$ lässt sich in Mesitylen Trimethylbenzol) $C_6H_3(CH_3)_3$ überführen, welches, wie der Name Trimethylbenzol sagt, gleichfalls ein Benzolderivat ist

$$3\ C_3H_4 = C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$$

Mesitylen.

1. **Acetylen** $CH \equiv CH$.

Bildung: Aus Alkohol, Aether, Aldehyd beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren. Aus Kohle und Wasserstoff beim Uebergang des elektrischen Stroms zwischen Kohlenspitzen in einer

Wasserstoffatmosphäre. — Aus Chloroform und Kalium (Kaliumamalgam vergl. oben S. 62), durch Electrolyse aus fumar- oder maleinsaurem Natrium (s. oben S. 62).

Darstellung: 1. Aus Leuchtgas: Man lässt einen Bunsen-Brenner „zurückschlagen“ und saugt die Verbrennungsproducte durch Wulff'sche Flaschen, die mit ammoniakalischer Kupferlösung gefüllt sind. Die abgeschiedene rothe Kupferverbindung giebt bei Zersetzung mit Salzsäure Acetylen.

2. Man lässt Aethylenbromid in kochende alkoholische Kalilösung tropfen. Die Reaction ist oben S. 61 erklärt.

Eigenschaften: Acetylen ist ein unangenehm-riechendes Gas, das sich bei + 1° und 48 Atmosphären-Druck verflüssigt. Es brennt mit leuchtender und stark russender Flamme. Löst sich bei 18° in dem gleichen Volum Wasser, leichter löslich in Alkohol und in Eisessig.

Bewirkt bei Warmblütern tiefe Narcose, wenn die Athmungsluft 1 Vol.-Proc. des Gases enthält.

Verbindet sich mit Natrium, Kalium, Silber, Calcium, Kupfer zu Körpern, in denen ein oder beide Wasserstoffatome des Acetylens durch Metalle ersetzt sind. Diese Verbindungen explodiren fast alle durch Wärme oder Schlag, einige auch durch Wasser.

$$CH \equiv CNa,\ CK \equiv CK,\ C_2Ca,\ C_2Cu_2 + H_2O \text{ etc.}$$

Acetylen und Chlor verpuffen im zerstreuten Tageslicht Die Verbindung $C_2H_2Cl_2$, eine Flüssigkeit, die bei 55° siedet, entsteht, wenn man Acetylen mit Antimonpentachlorid ($SbCl_5$) zusammenbringt und die anfangs entstandene crystallinische Verbindung $C_2H_2Cl_2SbCl_3$ destillirt.

Aehnliche Verbindungen entstehen mit Brom, Jod, HCl, HBr, HJ. — $C_2H_2Br_2$, $C_2H_2Br_4$, $C_2H_2J_2$, $C_2H_2\,2HCl$, C_2H_2HBr[1]).

2. *Allylene* C_3H_4. Zwei Isomere bekannt.

a) Methylacetylen $CH_3—C\equiv CH$ aus Propylenbromid und alkoholischem Kali.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \\ \| \\ CH \end{array} + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

Methylacetylen.

Giebt, da es ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatom enthält (s. S. 61), Metallverbindungen und Niederschläge mit ammoniakalischer Silber- oder Kupferlösung.

---

1) Ueber diese Verbindungen vergl. S. 67 Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe

b) Symmetrisches Allylen $CH_2=C-CH_2$.

„Symmetrisch", weil es im Gegensatz zum Methylacetylen (S. 64) zwei CH_2-Gruppen enthält.

Giebt keine Niederschläge mit Silber- oder Kupferlösungen.

3. *Butine* C_4H_6. Vier Isomere möglich.

a) Aethylacetylen $CH_3-CH_2-C\equiv CH$. Fällt die Kupferlösung.

b) Butin, Vinyläthylen $CH_2=CH-CH=CH_2$. Fällt die Kupferlösung nicht.

c) Crotonylen? $CH_3-C\equiv C-CH_3$. Kupferverbindung?

d) $CH_3-CH=C=CH_2$. Unbekannt.

Bei der trocknen Destillation des Kautschuks wird ein Kohlenwasserstoff erhalten, das Kautschin, welches seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach sich an die Butine anschliesst.

4. *Pentine* C_5H_8. Von den acht möglichen isomeren Pentinen sei hervorgehoben das Piperylen $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$. Kein Niederschlag mit ammoniakalischer Kupferoxydul- oder Silberlösung. Entsteht aus Trimethylpiperidin-Hydroxyd durch Destillation.

$$C_5H_9N(CH_3)_3OH = C_5H_8 + N(CH_3)_3 + H_2O$$

Piperylen. Trimethylamin.

Isopren (ein Pentin von unbekannter Constitution) wird durch trockne Destillation von Kautschuk oder Guttapercha erhalten.

5. *Heptine* C_7H_{12}. 6. *Oktine* C_8H_{14}. Von den bekannten Oktinen sei erwähnt Conylen. Bei der Destillation von Trimethylconiin.

$$C_8H_{15}N(CH_3)_3OH = C_8H_{14} + N(CH_3)_3 + H_2O$$

Conylen. Trimethylamin.

Weitere Kohlenwasserstoffe C_9H_{16} (Nonine), $C_{10}H_{18}$ (Dekine) wurden aus Campher, Terpentinöl und Pfeffermünzcampher (Menthol) erhalten. (Siehe Terpene und Campherarten.)

Leuchtgas.

Das Leuchtgas mag wegen seines Gehaltes an Kohlenwasserstoffen an dieser Stelle besprochen werden. Dasselbe wird gewonnen durch Vergasung (trockne Destillation) der Steinkohlen, seltener der Petroleumrückstände *(Oelgasbeleuchtung)*. Die in eisernen oder thönernen Retorten erhitzte Kohle zerfällt bei der Destillation in vier Theile:

1. Leuchtgas,
2. Gaswasser (Ammoniakwasser),
3. Theer,
4. Coaks.

Das Leuchtgas wird durch aufsteigende Röhren in mit Wasser gefüllte Vorlagen geleitet und hier von den weniger flüchtigen Bestandtheilen befreit, darauf gelangt es in die Reinigungsthürme (Scrubbers). Diese sind mit Coaks gefüllt und werden von oben her fortwährend mit

Wasser berieselt. Das hindurchstreichende Leuchtgas lässt in den Thürmen weitere Verunreinigungen (mechanisch mitgerissenen Theer, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoff) zurück und hat, ehe es in den Gasometern zum Verbrauche aufgesammelt wird, noch die sogenannte Laming'sche Masse, eine Mischung von gelöschtem Kalk, Eisenvitriol und Sägespänen zu durchdringen. Die Laming'sche Masse hält Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, kohlensaures Ammoniak, Kohlensäure und Cyanverbindungen zurück.

Das in den Vorlagen befindliche Wasser, durch welches die Gase streichen mussten, wird zugleich mit dem Theer in die Theercysterne abgeleitet. Hier sondert sich der schwere Theer von dem leichteren Gaswasser.

Letzteres wird auf Ammoniak, Rhodan- und Cyanverbindungen verarbeitet und bildet eine ergiebige Quelle für die Ammoniakfabrikation.

Der Theer enthält eine grosse Anzahl von chemischen Verbindungen die meist der Benzolreihe angehören. Seine weitere Verarbeitung liefert das Material für eine unzählbare Menge organischer Farbstoffe und für mehrere medicinisch wichtige Substanzen. (Vergl. näheres unter Benzol.)

Der Coaks endlich, der Retortenrückstand, dient hauptsächlich als Brennmaterial.

Das Leuchtgas enthält Grenzkohlenwasserstoffe, wie Methan, und Carbüre (Kohlenwasserstoffe) der Reihen C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2}. Nachgewiesen sind Aethylen C_2H_4, Propylen C_3H_6, Butylen C_4H_8, Acetylen C_2H_2, Allylen C_3H_4, Crotonylen C_4H_6. Ferner von Gliedern der aromatischen Reihe Benzol C_6H_6, Styrol $C_6H_5—CH=CH_2$, Naphtalin $C_{10}H_8$. Ausserdem finden sich (als Verunreinigung) Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Ammoniak, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf. In mangelhaft gereinigtem Leuchtgas werden auch Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure-Anhydrid angetroffen.

Zusammensetzung des Leuchtgases.

Dieselbe ist in hohem Grade abhängig von der zur Gasbereitung benutzten Kohle. In der folgenden Tabelle ist nur die Zusammensetzung des Leuchtgases deutscher Städte berücksichtigt.

Schwere Kohlenwasserstoffe (Olefine etc.) .	4 — 7 pCt.
Sumpfgas (Methan)	32 —36 -
Wasserstoff	39 —51 -
Kohlenoxyd	4 — 7 -
Kohlensäure	0,3— 1 -
Stickstoff	0 — 4 -
Sauerstoff	0 — 0,5 -

Die Leuchtgasvergiftung ist eine Kohlenoxydvergiftung.

4. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Werden durch Destillation der Cannelkohle dargestellt, indem das Destillat mit Schwefelsäure geschüttelt und nochmals destillirt wird. Nehmen direct sechs Atome Brom auf und gehen in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (Grenzkohlenwasserstoffe) über.

$$C_5H_6 + 3\,Br_2 = C_5H_6Br_6$$

Valylen. Valylenhexabromid.

Einige dieser Kohlenwasserstoffe sind auch im thierischen Oel (*Oleum Dippelii*), erhalten durch trockne Destillation von Knochen, nachgewiesen worden.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} fällen ammoniakalische Silber- und Kupferchlorürlösung, falls sie dreifache Bindung enthalten.

Mit diesen Kohlenwasserstoffen isomer sind die Terpene $C_{10}H_{16}$. Dieselben werden, da sie wahrscheinlich als Additionsproducte aromatischer Verbindungen zu betrachten sind, bei diesen abgehandelt.

5. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Bisher sind nur zwei Körper dieser Reihe genauer bekannt:

1. *Dipropargyl* $C_6H_6 = CH{\equiv}C-CH_2-CH_2-C{\equiv}CH$.

Aus Diallyltetrabromür und alkoholischem Kali.

$$\begin{matrix} C_3H_5Br_2 \\ | \\ C_3H_5Br_2 \end{matrix} + 4KOH = C_6H_6 + 4KBr + 4H_2O$$

Dipropargyl.

Fällt ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

2. *Tropiliden* C_7H_8 entsteht bei der Destillation von Tropin (einem Zersetzungsproduct des Atropins [s. d.]) mit Natronkalk.

Mit diesen Kohlenwasserstoffen sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (Benzol etc.) isomer. Die Constitution beider Klassen ist aber eine völlig verschiedene, da das Dipropargyl und seine Homologen eine offene Kette, das Benzol und seine Homologen eine ringförmige Structur (S. 48) besitzen.

B. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Als Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe bezeichnet man Körper, welche durch Eintritt der Halogene (Cl, Br, J, Fl) an Stelle von Wasseratomen in die Kohlenwasserstoffe entstehen.

Da Wasserstoff- und Halogenatome äquivalent sind, ersetzt ein Halogenatom ein Wasserstoffatom. Diese Ersetzung kann in demselben Molecül mehrfach vor sich gehen.

CH_4	C_2H_4	C_2H_2
Methan.	Aethylen.	Acetylen.
CH_3Cl	C_2H_3Cl	C_2HCl
Methylchlorid.	Monochloräthylen	Chloracetylen.
CH_2Cl_2	$C_2H_2Cl_2$	
Methylenchlorid.	Dichloräthylen.	
$CHCl_3$	C_2HCl_3	
Chloroform, Trichlormethan.	Trichloräthylen.	
CCl_4	C_2Cl_4	
Tetrachlorkohlenstoff	Tetrachloräthylen	
Methanreihe.	Aethylenreihe.	Acetylenreihe.

1. Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Bildung:

1. Beim Ersatz von Wasserstoff durch Chlor oder Brom in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}. Man leitet in die Kohlenwasserstoffe Chlor oder Brom ein. Sonnenlicht erleichtert die Substitution, ebenso die Anwesenheit von Chlor- oder Brom-„Ueberträgern“ wie Jod, Eisenchlorid, Antimontrichlorid ($SbCl_3$) oder Aluminiumtribromid ($AlBr_3$).

$$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$$
Aethan. Aethylchlorid.

$$C_2H_5Cl + Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + HCl \quad \text{u. s. w.}$$
Aethylchlorid. Dichloräthan.

Jod wirkt direct nicht substituirend, da die bei einer etwaigen Substitution gebildete Jodwasserstoffsäure das Jodderivat in den Kohlenwasserstoff zurückverwandeln würde.

$$CH_4 + J_2 = CH_3J + HJ$$
$$CH_3J + HJ = CH_4 + J_2.$$

Falls aber die bei der Einwirkung des Jod entstandene Jodwasserstoffsäure an ihrer Wirkung verhindert wird, lassen sich auch mit Hülfe des Jods Jodderivate darstellen. Um dies zu erreichen, setzt man dem Jod Stoffe wie Jodsäure oder Quecksilberoxyd zu (S. 39).

$$5C_2H_6 + HJO_3 + 4J = 5C_2H_5J + 3H_2O$$
Aethan. Jodsäure. Jodäthyl.

Man gewinnt aber die Jodide besser aus den Alkoholen (s. u.).

Die Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe sind wenig untersucht. Bekannt sind z. B.:

CH_3Fl Methylfluorid, C_2H_5Fl Aethylfluorid.

2. Aus den Alkoholen (S. 33):

a) durch Einwirkung von Halogenwasserstoff.

$$CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$$

Methylalkohol. Methylchlorid.

$$C_2H_5OH + HBr = C_2H_5Br + H_2O$$

Aethylalkohol. Bromäthyl.

Zur Bindung des entstandenen Wassers setzt man geschmolzenes Chlorzink hinzu.

b) Durch Einwirkung der Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

$$C_2H_5OH + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!PCl_3 = C_2H_5Cl + HCl + POCl_3$$

Aethyl- alkohol. Phosphor- pentachlorid. Aethyl- chlorid. Phosphor- oxychlorid.

$$\begin{matrix} C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ ClPO \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5Cl \\ C_2H_5Cl \\ C_2H_5Cl \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ POOH \\ OH \end{matrix}$$

3 Mol. Aethyl- alkohol. Phosphor- oxychlorid. 3 Mol. Aethyl- chlorid. Phosphor- säure.

$$\begin{matrix} C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ ClP \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5Cl \\ C_2H_5Cl \\ C_2H_5Cl \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ POH \\ OH \end{matrix}$$

3 Mol. Aethylalkohol. Phosphor- trichlorid. 3 Mol. Chloräthyl. Phosphorige Säure.

3. Aus Aldehyden und Ketonen (vergl. S. 34) entstehen durch Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid dihalogenisirte Kohlenwasserstoffe.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} Cl & Cl \\ PCl \\ Cl & Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix} + POCl_3$$

Acetaldehyd. Dichloräthan, Aethylidenchlorid. Phosphoroxy- chlorid.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} Cl & Cl \\ PCl \\ Cl & Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + POCl_3$$

Aceton. Acetonchlorid (Dichloräthan).

4. Aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff (vergl. S. 59 und 62).

Eigenschaften. Methylchlorid CH_3Cl, Methylbromid CH_3Br sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase, die höheren Glieder Flüssigkeiten einzelne hochmoleculare Halogenderivate, z. B. Cetylchlorid $C_{16}H_{33}Cl$ feste crystallinische Körper. Feste Körper sind auch einige jodreiche Kohlenwasserstoffe, z. B. Jodoform CHJ_3, Jodkohlenstoff CJ_4, Tetrajodhexan $C_6H_{10}J_4$.

Die meisten Glieder dieser Gruppe sind farblos, einige Jodderivate gelb wie Jodoform oder rubinroth wie Jodkohlenstoff.

Einzelne Halogenderivate wirken anästhetisch. Vor allem Chloroform ($CHCl_3$), Aethylbromid C_2H_5Br, Aethylenchlorid ($CH_2Cl—CH_2Cl$) und Aethylidenchlorid ($CH_3—CHCl_2$). Letztere beiden wenig benutzt. Die meisten Körper dieser Gruppe sind in Wasser unlöslich.

Verhalten.

1. Austritt des Halogens und Ersatz durch Wasserstoff bei Behandlung mit nascirendem Wasserstoff (Zink + Eisessig oder Salzsäure, Natriumamalgam + wässriger Alkohol).

$$C_2H_5J + H_2 = C_2H_6 + HJ$$

Jodäthyl. Aethan.

Aehnlich wie nascirender Wasserstoff wirkt bei hoher Temperatur und hohem Druck (im zugeschmolzenen Rohr) starke Jodwasserstoffsäure mit rothem Phosphor. (S. 37).

$$C_2Cl_6 + 12HJ = C_2H_6 + 6HCl + 6J_2$$

Hexachloräthan. Aethan.

2. Ersatz des Halogens durch die Hydroxylgruppe beim Kochen mit viel Wasser unter Druck.

$$CH_3—CH_2J + \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix} = CH_3—CH_2OH + HJ$$

Aethyljodid. Wasser. Aethylalkohol

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 3\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 3HCl$$

Trichlorpropan. 3 Mol. Wasser. Glycerin

Die entstandene Halogenwasserstoffsäure wird durch zugesetztes Bleioxyd oder Kaliumcarbonat gebunden, damit sie nicht secundär auf die neu entstandene Verbindung einwirkt.

3. Abspaltung von Halogenwasserstoff beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge.

$$\begin{array}{l} CH_2H \\ | \\ CH_2J \end{array} + \begin{array}{l} OH \\ | \\ K \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + H_2O + KJ$$

Jodäthyl. Kalilauge. Aethylen.

Da die Halogenderivate in Wasser meist kaum löslich sind, sich aber im Alkohol leicht lösen, wendet man alkoholische Kalilauge an.

4. Verhalten gegen Metalle und Metallverbindungen.

a) $\begin{array}{l} CH_3J \\ | \\ CH_3J \end{array} + Na_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2NaJ$ (vergl. S. 50).

2 Mol. Jodmethyl. Aethan.

b) $\begin{array}{l} CH_3J \\ | \\ CH_3J \end{array} + Zn\begin{array}{l}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{array} = \begin{array}{l} CH_3—CH_3 \\ | \\ CH_3—CH_3 \end{array} + ZnJ_2$

2 Mol. Jodmethyl. Zinkmethyl. 2 Mol. Aethan.

c) $\begin{array}{l} C_2H_5J \\ | \\ C_2H_5J \end{array} + Ag_2O = \begin{array}{l}C_2H_5\diagdown \\ \quad O \\ C_2H_5\diagup\end{array} + 2AgJ$

2 Mol. Jodäthyl. Silberoxyd. Aethyläther (S. 33).

Die Isomerien der Halogenderivate kommen zu Stande:

a) Durch die Isomerien derjenigen Kohlenwasserstoffe, in welche das Halogen eintritt:

$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$ giebt $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$

Normales Butan. Normales Butylchlorid.

$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\begin{array}{l}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{array} \end{array}$ giebt $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C\begin{array}{l}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{array} \end{array}$

Isobutan. Isobutylchlorid.

Im Butylchlorid und im Isobutylchlorid wurde jedesmal ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe durch Chlor ersetzt. Es entstanden aber zwei verschiedene Butylchloride, je nachdem der Eintritt von Chlor in die Methylgruppe sich vollzog im normalen Butan oder im *Isobutan.*

b) Durch den Ort, an welchem das Halogen in den Kohlenwasserstoff eintritt.

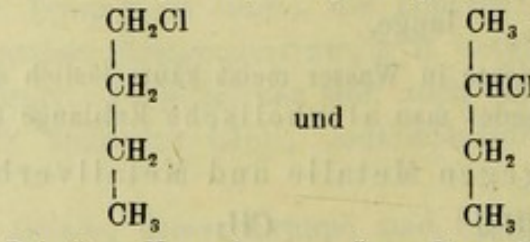
Tritt das Halogen (X) ein in die Gruppe CH_3, so entsteht ein primäres Derivat mit der Gruppe $CH_2X—$

Tritt das Halogen (X) ein in die Gruppe CH_2, so entsteht ein secundäres Derivat mit der Gruppe $CHX=$

Tritt das Halogen (X) ein in die Gruppe CH, so entsteht ein tertiäres Derivat mit der Gruppe CX≡.

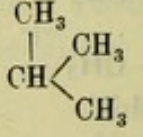
Es liefert also:

a) Normal-Butan $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ zwei verschiedene Butylchloride:

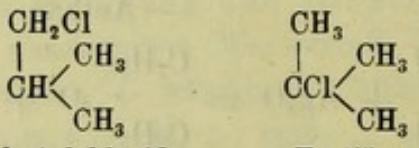


Primäres Normal-Butylchlorid. und Secundäres Normal-Butylchlorid. (Unbekannt.) Jodid bekannt.

b) Isobutan

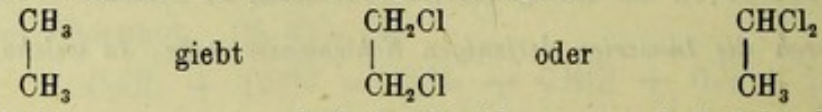


zwei verschiedene Isobutylchloride:



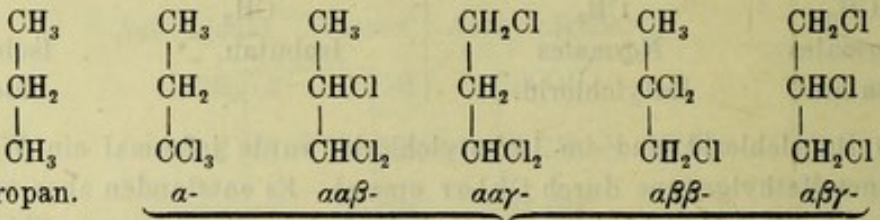
Isobutylchlorid (Primäres). Tertiäres (Iso-)Butylchlorid.

Bei Eintritt von zwei Halogenatomen kann die Substitution von Wasserstoff in einer oder in mehreren Gruppen erfolgen.



Aethan. giebt Aethylenchlorid (Symmetrisches Dichloräthan). oder Aethylidenchlorid (Unsymmetrisches Dichloräthan).

Drei Halogenatome können mit einem, mit zwei oder mit drei Kohlenstoffatomen verbunden sein.



Propan. *α-* *αα'β-* *αα'γ-* *αββ'-* *αβγ-*

Trichlorpropan.

Die Unterscheidung mittels α, β, γ macht ein Blick auf die Formeln verständlich.

Die Structur der Halogen-Kohlenwasserstoffe mit mehr als vier Kohlenstoffatomen und mehr als vier Halogenatomen ist meist unbekannt.

Die Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} zerfallen in vier Gruppen:

a) $C_nH_{2n-1}X$	Typus	CH_3Cl	Mono-	} Substitutionsprodukte.
b) $C_nH_{2n}X_2$	-	CH_2Cl_2	Di-	
c) $C_nH_{2n-1}X_3$	-	$CHCl_3$	Tri-	
d) $C_nH_{2n-2}X_4$	-	CCl_4	Tetra-	

a) Halogenderivate $C_nH_{2n+1}X$[1]*). Monosubstitutionsprodukte.*

1. Methylchlorid, Chlormethyl, Monochlormethan CH_3Cl.

Darstellung: 1. Durch Erhitzen von Holzgeist (Methylalkohol) mit Kochsalz und Schwefelsäure.

$$2CH_3OH + 2NaCl + H_2SO_4 = 2CH_3Cl + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Methylalkohol — Chlormethyl.

2. Durch Einleiten von trockner Salzsäure in Holzgeist bei Gegenwart von geschmolzenem Chlorzink (zur Bindung des abgespaltenen Wassers).

$$CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$$

Methylalkohol — Chlormethyl.

3. Durch Erhitzen von salzsaurem Trimethylamin auf 326°.

Das Trimethylamin wird aus den Rückständen der Rübenzucker-Industrie *(Schlempe)* gewonnen.

$$(CH_3)_3NHCl = CH_3Cl + NH(CH_3)_2$$

Salzsaures Trimethylamin. — Chlormethyl. — Dimethylamin

Diese Reaction, nach welcher Chlormethyl im Grossen dargestellt wird, verläuft nach einem complicirteren Schema, als das oben angegebene ist.

Farbloses Gas von specifischem Geruch. Siedepunkt —23°.

Verbrennt mit grüngesäumter Flamme (wie andere organische Chlorverbindungen) zu Wasser, Kohlensäure und Salzsäure.

$$CH_3Cl + O_3 = CO_2 + H_2O + HCl.$$

Wird als Kälteerzeugungsmittel benutzt. Hierzu wendet man das zu einer farblosen Flüssigkeit in schmiedeeisernen Cylindern comprimirte Gas an. Bei seiner Verdampfung entsteht eine Temperatur von — 23°. — Dient zur Herstellung von Dimethylanilin (s. d.), welches in der Farbentechnik benutzt wird. Die gesättigte Lösung von Chlormethyl in Chloroform kommt als Compound-liquid in den Handel. Wirkt anästhesirend.

2. Brommethyl, Methylbromid CH_3Br.

Entsteht aus Methylalkohol und Brom bei Gegenwart von Phosphor

---

1) X bedeutet hier und im folgenden ein Halogenatom.

$$3CH_3OH + PBr_3 = 3CH_3Br + P(OH)_3$$

3 Mol. Methylalkohol. — Phosphorige Säure.

Flüssigkeit. Siedepunkt + 4,5°.

Die Bromderivate sieden meist höher als die entsprechenden Chlorderivate.

3. Jodmethyl CH_3J.

Darstellung aus Methylalkohol, Jod und Phosphor.

$$10CH_3OH + 5J_2 + P_2 = 10CH_3J + 2PO(OH)_3 + 2H_2O$$

Phosphorsäure.

Farblose Flüssigkeit, die sich am Licht gelb färbt. Siedepunkt 44°.

Dient in der Technik zur Darstellung von organischen Farbstoffen (z. B. Jodgrün).

4. Fluormethyl CH_3Fl. Aus Fluorkalium und schwefelsaurem Methyl.

$$2KFl + SO_2\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} = 2CH_3Fl + SO_2\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}$$

Schwefels. Methyl. — Schwefels. Kalium.

Farbloses, angenehm riechendes Gas, welches Glas nicht ätzt.

5. Chloräthyl C_2H_5Cl. Leichter Salzäther genannt. Wirkt narcotisch.

6. Aethylbromid, Bromäthyl (Aether bromatus) C_2H_5Br.

Darstellung: Durch Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Aethylalkohol auf Kaliumbromid und folgende Destillation. Das Destillat wird zur Entfernung der Säure (HBr) mit Kaliumcarbonat geschüttelt, mit Calciumchlorid entwässert und nochmals destillirt.

Eigenschaften: Farblose, angenehm riechende, neutrale in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. Siedepunkt 38—40°. Spec. Gew. 1444—1450.

Prüfung nach der *Pharm. Germ.* Concentrirte Schwefelsäure darf sich beim Schütteln mit dem gleichen Volum Aethylbromid innerhalb einer Stunde nicht bräunen (s. Chloroform, S. 77, 8). Das mit Aethylbromid geschüttelte Wasser darf mit Silbernitrat erst nach einigen Minuten eine geringe Opalescenz (Bromsilber) zeigen. Lichtempfindlich. Als Anästheticum bisweilen benutzt.

7. Jodäthyl C_2H_5J. Giftig.

8. Chlorpropane C_3H_7Cl.
   a) Normales (α-) Propylchlorid $CH_2Cl—CH_2CH_3$.
   b) Secundäres (β-) Propylchlorid $CH_3—CHCl—CH_3$.

9. Brompropane C_3H_7Br. 2 Isomere möglich.

10. Jodpropane C_3H_7J. 2 Isomere möglich.

} Ueber die Isomerieverhältnisse vergl. das S. 71 Gesagte.

b) Halogenderivate $C_nH_{2n}X_2$. Disubstitutionsproducte.

1. Aethylenchlorid (Dichlormethan) CH_2Cl_2. Bisweilen als Anästheticum — statt Chloroform — benutzt. — 2. Methylenbromid CH_2Br_2. —

3. Methylenjodid CH_2J_2. Wirkt eingeathmet oder nach subcutaner Application tödtlich. 4. Dichloräthane $C_2H_4Cl_2$.

a) $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$ Aethylenchlorid, Elaylchlorid, Oel der holländischen Chemiker, $\alpha\beta$-Dichloräthan.

Entsteht aus Aethylen und Chlor.

$$\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$$

Aethylen. Aethylenchlorid.

Angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 85° siedet. Wirkt eingeathmet giftig.

b) $\begin{matrix}CHCl_2\\|\\CH_3\end{matrix}$ Aethylidenchlorid, $\alpha\alpha$-Dichloräthan.

Man leitet ein Gemenge von Aethylchlorid und Chlor über Thierkohle, welche hoch erhitzt wird.

$$C_2H_5Cl + Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + HCl$$

Aethylchlorid. Aethylidenchlorid.

Die Kohle dient zur Vergrösserung der Oberfläche, um Chlor und Aethylchlorid in möglichst ausgiebige Berührung zu bringen.

Wird als Nebenproduct bei der Fabrication des Chlorals (s. d.) gewonnen. Farblose Flüssigkeit, welche bei 60° siedet. Gefährliches Anästheticum. 5. Dibromäthane $C_2H_4Br_2$.

a) Aethylenbromid $\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2Br.\end{matrix}$

Krystalle, die bei 9,5° schmelzen. Siedepunkt 132°. Giftig.

b) Aethylidenbromid $\begin{matrix}CHBr_2\\|\\CH_3.\end{matrix}$

Siedepunkt 114—115°.

6. Dijodäthane $C_2H_4J_2$.

a) Das crystallinische Aethylenjodid $\begin{matrix}CH_2J\\|\\CH_2J\end{matrix}$

schmilzt bei 81—82°. Wirkt giftig.

b) Aethylidenjodid $\begin{matrix}CHJ_2\\|\\CH_3\end{matrix}$

ist eine bei 177—179° siedende Flüssigkeit.

c) Halogenderivate $C_nH_{2n-1}X_3$. Trisubstitutionsproducte.

1. Trichlormethan, Chloroform $CHCl_3$.

Von Liebig und gleichzeitig von Soubeiran 1831 entdeckt, als ersterer Alkalien auf Chloral (s. d.) und Chlorkalk auf Aceton oder Alkohol einwirken liess. Entsteht auch aus Chlor und CH_4 oder CH_3Cl.

Darstellung:

a) aus Chlorkalk und Alkohol. Das Destillat wird durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure von Verunreinigungen befreit, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals destillirt. — Hierbei wird ungefähr ebensoviel Chloroform gewonnen, als Alkohol angewendet worden war.

Die Reaction von Chlorkalk auf Alkohol ist noch nicht ganz aufgeklärt. Vielleicht verläuft sie zum Theil nach folgendem Schema:

1. Phase: $2\,C_2H_5OH + 4\,Ca(ClO)_2 = 2\,C_2HCl_3O + CaCl_2 + 3\,CaO + 5\,H_2O$.

2 Mol. Aethylalkohol. Chlorkalk. Chloral.

2. Phase: $2\,C_2HCl_3O + CaCl_2 + 3\,CaO + 5\,H_2O = 2\,CHCl_3 + (CHO)_2Ca + CaCl_2 + 2\,CaO\ 4\,H_2O$.

Chloroform. Ameisensaurer Kalk.

In der ersten Phase würde der Alkohol durch den Chlorkalk zu Chloral (Trichloracetaldehyd) oxydirt werden. Letzterer würde dann in der zweiten Phase durch den im Chlorkalk vorhandenen Aetzkalk in Chloroform und ameisensauren Kalk umgewandelt.

b) Aus Chloral (s. d.), das jetzt im Grossen dargestellt wird, und Natronlauge. Bei der Digestion destillirt Chloroform über.

$$C_2HCl_3O + NaOH = CHCl_3 + HCOONa$$

Chloral. Chloroform. Ameisens. Natrium.

(Chloroformium ex Chloralo praeparatum!).

Specifisch riechende Flüssigkeit, in Wasser kaum löslich. Löslich in Alkohol, Aether etc. Schmelzpunkt — 70°. Siedepunkt 61,2°.

Nur schwierig entzündlich.

Specifisches Gewicht 1,52637 bei 0°, bezw. auf Wasser von 4°.

Lösungsmittel für Phosphor, Jod (purpurfarbige Lösung), Alkaloide Harze, Kautschuk, Fette, fette Oele etc. Wirkt anästhetisch.

Zersetzungen: Nimmt beim Stehen am Licht allmälig saure Reaction durch freie Salzsäure an und enthält dann auch freies Chlor. Wird durch alkoholische Kalilauge in Ameisensäure und Salzsäure gespalten.

$$CHCl_3 + 4\,KOH = HCOOK + 3\,KCl + 2\,H_2O$$

Ameisensaures Kalium.

Giebt mit Ammoniak bei Rothgluth: Blausäure und Salzsäure.

$$CHCl_3 + NH_3 = CNH + 3\,HCl$$

Blausäure.

Giebt beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Anilin er-

stickend riechendes Phenylcarbylamin (s. d.) = Phenylisocyanid (A. W. Hofmann's Carbylamin-Reaction). Empfindlichkeit: 1 Theil Chloroform in 5000—6000 Theilen Lösung.

$$CHCl_3 + 3KOH + C_6H_5NH_2 = C_6H_5—NC + 3KCl + 3H_2O$$

Anilin Phenylcarbylamin.

Reducirt beim Kochen Fehling'sche Lösung (vergl. Traubenzucker) unter Abscheidung von rothem Kupferoxydul. Zunächst entsteht aus Chloroform ameisensaures Kali. Dies wirkt reducirend.

Schicksale des Chloroforms im Organismus: Ein Theil des mit der Athemluft aufgenommenen Chloroforms verlässt den Körper unzersetzt durch die Lungen. Kleine Mengen gehen unzersetzt in den Harn über. Hier erscheint auch nach Chloroforminhalationen eine organische chlorhaltige Substanz, welche linksdrehend ist und alkalische Kupferlösung reducirt (kein Zucker). Vergl. Chloral.

Die Chloride des Harns sind nach Chloroformaufnahme stark vermehrt. Chloroformwasser, bereitet durch Schütteln von Wasser mit Chloroform wirkt antiseptisch.

Prüfung des Chloroforms auf seine Reinheit nach der *Pharm. Germ.*

Klare, farblose Flüssigkeit von süsslichem Geschmack.

1. Siedepunkt 60—61°. 2. Spec. Gewicht 1,485 bis 1,489. 3. Giebt die Carbylaminprobe (s. o.). 4. Mit Wasser geschütteltes Chloroform darf blaues Lacmuspapier nicht röthen. Anderenfalls enthielte das Chloroform freie Salzsäure.

5. Darf über Silberlösung geschichtet keine Trübung von Chlorsilber geben. Da das Chlor im Chloroform nicht durch Silbernitrat nachweisbar ist, würde ein Chlorniederschlag auf freies Chlor oder freie Salzsäure hindeuten.

6. Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf weder eine Bläuung desselben, noch eine Färbung des Chloroforms eintreten. (Enthielte das Chloroform freies Chlor, so würde durch dieses aus dem Jodzink Jod freigemacht. Freies Jod würde dann die Stärke bläuen.

7. Darf nicht nach Phosgen = Chlorkohlenoxyd $COCl_2$ riechen.

8. 20 g Chloroform sollen beim öfteren Schütteln mit 15 g conc. Schwefelsäure in einem 3 cm weitem Glase mit Glasstöpsel, welches vorher mit Schwefelsäure gespült ist, innerhalb einer Stunde die letztere nicht färben. Anderenfalls wären Verunreinigungen (Aethylidenchlorid, Methylenchlorid etc.) vorhanden.

2. Bromoform, Tribrommethan $CHBr_3$.

Entsteht aus Bromal (Tribromacetaldehyd s. d.) bei der Digestion mit Natronlauge. Vergl. Chloroform (S. 76).

$$C_2HBr_3O + NaOH = CHBr_3 + HCOONa$$

Bromal. Bromoform. Ameisensaures Natrium.

Farblose Flüssigkeit. Riecht dem Chloroform ähnlich.

Erstarrt bei 2,5°. Schmelzpunkt 7,6°. Siedepunkt 151,2°. Findet medicinische Anwendung.

3. Jodoform CHJ_3. Entsteht aus Alkohol, Alkali und Jod nach einer complicirten Reaction. Ferner aus Körpern, welche die Gruppen —CO—, CH(OH), $C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ enthalten. Solche Stoffe sind z. B. Aceton, Aldehyd, Milchsäure.

Schon kleine Mengen von Alkohol lassen sich noch durch Ueberführung in Jodoform erkennen (s. unter Aethylalkohol).

Gelbliche sechsseitige hexagonale Tafeln. Schmelzpunkt 119°.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und von characteristischem Geruche. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether Glycerin, fetten Oelen. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff zersetzt sich schnell unter Jodausscheidung und Violettfärbung.

Die *Pharm. Germ.* verlangt, dass es mit Wasser geschüttelt ein Filtrat liefere, welches weder durch Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber, noch mit Baryumnitrat einen solchen von Schwefelsäure gäbe. Es sei ohne wägbaren Rückstand flüchtig.

Erkennung des Jodoforms: Die auf Jodoform zu untersuchende Flüssigkeit, z. B. Harn, wird mit Wasserdämpfen destillirt. Das mit Kalilauge versetzte Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand des Aetherextractes giebt in Alkohol gelöst mit etwas Phenol (Carbolsäure) und Kalilauge versetzt nach vorsichtigem Erwärmen einen rothen Beschlag, der sich mit rother Farbe in Alkohol löst. (Lustgarten's Reaction.)

Jodoform wirkt stark antiseptisch. Daher seine Anwendung in der Chirurgie. — Im Harn erscheint das Jodoform als Jodid und als gepaarte jodhaltige Glykuronsäure (s. d.).

d) Halogenderivate $C_nH_{2n-2}X_4$. Tetrasubstitutionsprodukte.

1. Tetrachlorkohlenstoff (Perchlormethan) CCl_4.

Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform.

$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl$$

Chloroform. Chlorkohlenstoff.

Flüssig. Siedepunkt 76,5°. Ein gefährliches Anästheticum.

2. Perbrommethan, Bromkohlenstoff CBr_4. Entsteht durch Einwirkung von Bromjod auf Bromoform bei 150°. Crystallisirt in Tafeln. Schmelzpunkt 92,5°. Siedepunkt 189,5°. Findet sich in dem aus den Seepflanzen dargestellten Brom.

3. Perjodmethan, Jodkohlenstoff CJ_4. Dunkelrothe, reguläre Octaeder.

2. Halogenderivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

a) Halogenderivate der Aethylengruppe C_nH_{2n}.

Entstehung:

1. Durch Behandlung der Di-Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} mit alkoholischem Kali.

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix} + \begin{matrix}K\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\\|\\CHCl\end{matrix} + KCl + H_2O$$

Dichloräthan. Chloräthylen.
Aethylenchlorid. Vinylchlorid.

2. Durch Addition von 2 Atomen Chlor oder von 1 Molekül HCl an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

$$\begin{matrix}CH\\\|\|\\CH\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} = \begin{matrix}CHCl\\\|\\CHCl\end{matrix}$$

Acetylen Dichloräthylen.

Die entsprechenden Brom- und Jodderivate entstehen meist in gleicher Weise wie die Chlorderivate, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2J\\|\\CH_2J\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\K\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\\|\\CHJ\end{matrix} + KJ + H_2O$$

Aethylenjodid. Jodäthylen.
Dijodäthan. Vinyljodid.

1. C_2H_3Cl Chloräthylen. Aus Aethylenchlorid oder Aethylidenchlorid und alkoholischem Kali (s. S. 71; 3). Gas, das sich in der Kälte zu einer bei −18 bis −15° siedenden Flüssigkeit verdichtet.

2. Dichloräthylene $C_2H_2Cl_2$.

$CHCl = CHCl$ symmetrisches
$CH_2 = CCl_2$ unsymmetrisches
} Dichloräthylen.

3. Trichloräthylen C_2HCl_3. Nur eins bekannt.

4. Tetrachloräthylen C_2Cl_4.

5. Chlorpropylene C_3H_5Cl. Drei Isomere bekannt.

a) $CH_3—CH = CHCl$ α-Chlorpropylen.
b) $CH_3—CCl = CH_2$ β Chlorpopylen.
c) $CH_2Cl—CH = CH_2$ γ-Chlorpropylen oder Allylchlorid.
} Ueber die Bezeichnung α, β, γ vergl. S. 72.

Die γ-Derivate des Propylens heissen Allylderivate.

Die Gruppe $—CH_2—CH = CH_2$ wird die Allylgruppe genannt. Sie findet sich im Senföl als Isothiocyansäure-Verbindung $CS = N—C_3H_5$ (s. d).

Auch die entsprechenden Brom- und Jod-Verbindungen sind bekannt.

b) Halogenderivate der Acetylengruppe C_nH_{2n-2}.

Bekannt sind z. B.:

1. Chloracetylen $CH\equiv CCl$. — 2. Bromacetylen $CH\equiv CBr$. — 3. Chlorallylene C_3H_3Cl. — 4. Bromallylene C_3H_3Br. — 5. Jodallylene C_3H_3J.

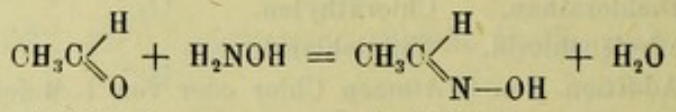
C. Nitroso- und Nitroderivate.

1. Nitrosoderivate.

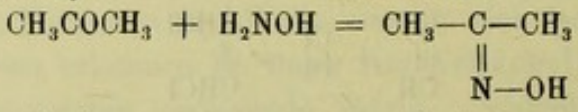
Nitrosoverbindungen enthalten die Gruppe NO (S. 25, ?).

Es scheint zweifelhaft, ob wahre Nitrosoderivate der Methanderivate bekannt sind.

Körper, denen die Zusammensetzung der Nitrosoderivate zukäme, bilden sich bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde oder Ketone (vergl. diese).



Acetaldehyd. Acetaldoxim.



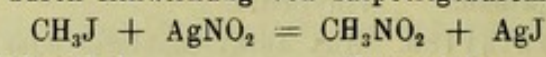
Aceton. Acetoxim.

Die Körper enthalten aber wahrscheinlich die zweiwerthige Isonitroso-Gruppe = N—OH.

2. Nitroderivate.

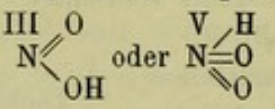
Nitroderivate enthalten die einwerthige Nitro-Gruppe $-NO_2$ (S. 25).

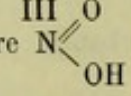
Sie entstehen durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodalkyle.

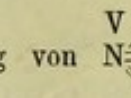


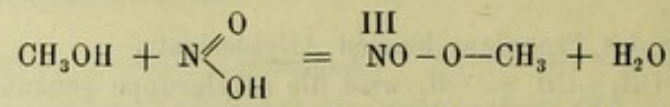
Jodmethyl. Nitromethan.

Nun kann aber die Constitution der salpetrigen Säure eine doppelte sein.

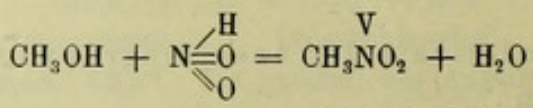


Wirkt die Säure  auf Alkohole ein, so entstehen Ester der salpetrigen Säure.

Bei Einwirkung von  bilden sich Nitroderivate oder Nitrocarbüre.



Salpetrigsäure-Methyl-Ester,
Methylnitrit.



Nitromethan.

In den Estern der salpetrigen Säure ist die Gruppe NO durch den Sauerstoff an den Kohlenstoff gebunden.

III
NO—O—C≡

Dagegen haftet die Nitro-Gruppe in den eigentlichen Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe mittels des Stickstoffs am Kohlenstoff. V O=N—C≡

Entstehung der Nitrokörper (Nitrocarbüre).

1. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Monojodderivate der Grenzkohlenwasserstoffe.

$$CH_3J + AgNO_2 = CH_3NO_2 + AgJ.$$

Die höheren Homologen des Methyljodids liefern bei gleicher Behandlung neben Nitrocarbüren zugleich die isomeren Salpetrigsäureester.

2. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf monochloressigsaures Kalium.

$$CH_2{}^{Cl}_{COOK} + KNO_2 = CH_2{}^{NO_2}_{COOK}$$

Monochloressigsaures Kalium. — Nitroessigsaures Kalium.

$$CH_2{}^{NO_2}_{COOK} + H_2O = CH_3NO_2 + KHCO_3$$

Nitroessigsaures Kalium von Ketonen. — Nitromethan.

3. Durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Ketone entstehen bisweilen Dinitrocarbüre. So giebt $C_5H_{11}—CO—C_5H_{11}$ (Dipentylketon, Capron) bei Einwirkung starker Salpetersäure: Dinitropentan $C_5H_{10}(NO_2)_2$.

Verhalten der Nitroderivate von Kohlenwasserstoffen und Unterschiede zwischen Nitrocarbüren und Salpetrigsäure-Estern.

1. Die Salpetrigsäure-Ester sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten. Sie sieden niedriger als die entsprechenden Nitrocarbüre.

2. Die Salpetrigsäure-Ester geben bei der Reduction Ammoniak oder Hydroxylamin. Bei gleicher Behandlung liefern die Nitrocarbüre Basen, welche die Amido-Gruppe NH_2 (S. 25) enthalten.

$$C_2H_5NO_2 + {}^{H_2}_{H_2}{}_{H_2} = C_2H_5NH_2 + 2\,H_2O$$

Nitroäthan. — Amidoäthan (Aethylamin).

$$C_2H_5—O—NO + {}^{H_2}_{H_2}{}_{H_2} = C_2H_5OH + NH_3 + H_2O$$

Salpetrigsäure-Aethylester. — Aethylalkohol.

3. Die Nitrocarbüre verbinden sich mit Alkalien. Die Salpetrigsäure-Ester werden durch Alkalien verseift, d. h. in Alkalinitrit und Alkohol ge-

spalten. $CH_3—CH_2NO_2 + NaOH = CH_3—CHNa—NO_2 + H_2O$
Nitroäthan. Natriumsalz des Nitroäthans.

$CH_3—CH_2—O—NO_2 + NaOH = CH_3CH_2OH + NaNO_2$
Salpetrigsäure-Aethylester. Aethylalkohol.

4. Nur in den Nitrocarbüren (nicht in den Salpetrigsäure-Estern) kann das neben der NO_2-Gruppe stehende Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt werden. $CH_3NO_2 + NaOH = CH_2Na(NO_2) + H_2O$.

In den Alkalisalzen der Nitrocarbüre lässt sich das Metall durch Chlor oder Brom ersetzen. $CH_2NaNO_2 + Br_2 = CH_2BrNO_2 + NaBr$.

a) Nitromethan CH_3NO_2. Aus $CH_3J + AgNO_2$ oder aus chloressigsaurem Kalium und Kaliumnitrit. Oel. Siedepunkt 101°.

Derivate: $CH_2(NO_2)$ Dinitromethan. Explosibel. — $CH(NO_2)_3$ Trinitromethan, Nitroform. Explosibel. — $C(NO_2)_4$ Tetranitromethan, Nitrokohlenstoff. Nicht explosibel. — $CH_2Cl(NO_2)$ Chlornitromethan. — CCl_3NO_2 Trichlornitromethan, Chlorpikrin.

b) Nitroäthan $C_2H_5(NO_2)$. Aus $C_2H_5J + AgNO_2$ neben dem isomeren Salpetrigsäure-Aethyl-Ester (Aethylnitrit). Brennbare Flüssigkeit, in Wasser unlöslich. Siedepunkt 113—114°. Explosibel. Na-Salz $C_2H_4Na(NO_2)$.

Derivate: $C_2H_4(NO_2)_2$ Dinitroäthan. — $C_2H_2Br_2(NO_2)$ Dibromnitroäthan etc.

c) Nitropropane $C_3H_7NO_2$. — 1. $CH_3—CH_2—CH_2NO_2$ α-Nitropropan. — 2. $CH_3—CHNO_2—CH_3$ β-Nitropropan.

d) Nitrobutane $C_4H_9NO_2$.

1. α-Nitrobutan $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2NO_2$ } Derivate des normalen
2. β-Nitrobutan $CH_3—CH_2—CHNO_2—CH_3$ } Butans.
3. α-Nitroisobutan $CH_3(CH_3)CH—CH_2NO_2$ } Derivate des Isobutans.
4. Tertiäres Nitro- (Iso-) Butan $CH_3(CH_3)C(NO_2)—CH_3$ } Derivate des Isobutans.

5. Nitropentan $C_5H_{11}NO_2$. Isomer mit Amylnitrit (s. d.). Siedepunkt 150—160°. (Amylnitrit siedet bei 99°.) Erweitert beim Menschen nicht die Blutgefässe.

Anhang. Nitrolsäuren entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Nitrocarbüre.

$$CH_3—CH_2—NO_2 + ONOH = CH_3—C(=N(OH))—NO_2 + H_2O$$
Nitroäthan. Salpetrige Säure. Aethylnitrolsäure.

6. Alkohole.

Alkohole entstehen durch Eintritt einer oder mehrerer Hydroxylgruppen (OH) in die Kohlenwasserstoffe an Stelle der Wasserstoffatome.

C_2H_6	C_2H_5OH
Aethan.	Aethylalkohol.

Alkohole mit einer Hydroxylgruppe heissen einatomige oder einsäurige.
„ „ zwei „ „ „ zweiatomige „ zweisäurige.
„ „ drei „ „ „ dreiatomige „ dreisäurige.

Alkohol		leitet sich ab vom	durch Eintritt von	an Stelle von
Einatomiger	Methylalkohol CH_3OH Aethylalkohol C_2H_5OH	Methan CH_4 Aethan C_2H_6	1 OH	1 H
Zweiatomiger	Aethylenglykol $C_2H_4(OH)_2$ Propylenglykol $C_3H_6(OH)_2$	Aethan C_2H_6 Propan C_3H_8	2 OH	2 H
Dreiatomiger	Glycerin $C_3H_5(OH)_3$	Propan C_3H_8	3 OH	3 H
Vieratomiger	Erythrit $C_4H_6(OH)_4$	Butan C_4H_{10}	4 OH	4 H
Sechsatomiger	Mannit $C_6H_8(OH)_6$	Hexan C_6H_{14}	6 OH	6 H

Charakteristik des alkoholischen Hydroxyls.

Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ist vertretbar:

1. Durch Metalle. Die durch Eintritt von Metall in die OH-Gruppe entstandenen Verbindungen heissen Alkoholate.

C_2H_5OH	C_2H_5ONa
Aethylalkohol.	Natriumalkoholat.
$C_2H_4(OH)_2$	$C_2H_4(ONa)_2$
Aethylenglykol.	Natrium-Verbindung des Aethylenglykols.

2. Durch Alkyle (d. h. Reste von Kohlenwasserstoffen). Hierbei entstehen Aether (s. d.).

C_3H_7OH	$C_3H_7—O—CH_3$
Propylalkohol.	Propyl-Methyläther.
$C_2H_4(OH)_2$	$C_2H_4(OC_2H_5)$
	Diäthyläther des Aethylenglykols.

3. Durch Säureradicale.

C_3H_7OH	$C_3H_7—O—CH_3CO$
Propylalkohol.	Essigsäure-Propylester.
C_2H_5OH	$NO_2—O—C_2H_5$
	Salpetersäure-Aethylester.
$C_2H_4(OH)_2$	$C_2H_4(ONO_2)_2$
Aethylenglykol.	Zweifach-salpetersaurer Glykolester.

Die entstandenen Verbindungen heissen zusammengesetzte Aether oder Ester.

Isomerie der Alkohole.

Dieselbe ist abhängig: 1. Von der Isomerie der den Alkoholen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe. Da zwei isomere Butane C_4H_{10} existiren (S. 54), existiren auch mindestens (s. unten) zwei isomere Butylalkohole, selbst wenn die Hydroxylgruppe in die identische Gruppe beider isomeren Butane eintritt.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$	$CH_3—CH(CH_3)—CH_3$
Normal-Butan.	Isobutan.
$CH_3—CH—CH—CH_2OH$	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2OH$
Butylalkohol.	Isobutylalkohol.

Butylalkohol und Isobutylalkohol sind hiernach verschieden, obgleich die Hydroxylgruppe in beiden Fällen das Wasserstoffatom einer Methylgruppe ersetzte. Die Verschiedenheit dieser beiden Alkohole beruht hiernach auf der Verschiedenheit der beiden Körpern zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe.

2. Von dem Orte des Eintritts der Hydroxylgruppe in die Kohlenwasserstoffe.

$H—C(H)(H)—H$ liefert nur einen Alkohol CH_3OH	$H—C(H)(H)—OH$
Methan.	
$CH_3—CH_3$ " " " " C_2H_5OH	$CH_3—CH_2OH$
Aethan.	

CH_3 — CH_2 — CH_3 Propan. liefert 2 Alkohole: CH_3 — CH_2 — $CH_2(OH)$ Propylalkohol. CH_3 — $CH(OH)$ — CH_3 Isopropylalkohol.

Im Propan tritt die Hydroxylgruppe ein:
entweder in eine der (gleichwerthigen) Methylgruppen,
oder in die Methylengruppe.

Für die Formel C_4H_{10} Butane sind zwei isomere Kohlenwasserstoffe bekannt. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

Normal-Butan

↓

liefert 2 isomere Alkohole:

CH_3—CH_2—CH_2—$CH_2(OH)$ Primärer

CH_3—CH_2—$CH(OH)$—CH_3 Secundärer

Normal-Butyl-Alkohol.

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

Isobutan

↓

liefert zwei isomere Alkohole:

$CH_2(OH)-CH(CH_3)-CH_3$

Primärer Isobutyl-Alkohol

und

$CH_3-C(HO)(CH_3)-CH_3$

Tertiärer Isobutyl-Alkohol.

Man bezeichnet als **primäre** Alkohole Körper mit der Gruppe —**CH_2OH.**
„ „ „ **secundäre** „ „ „ „ „ „ =**$CH(OH)$.**
„ „ „ **tertiäre** „ „ „ „ „ „ ≡**$C(HO)$.**

Primäre Alkohole sind: CH_3OH Methylalkohol, C_2H_5OH Aethylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2OH$ Primärer Propylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$ Primärer Butylalkohol.

Secundäre Alkohole sind: $CH_3-CH(OH)-CH_3$ Secundärer Propylalkohol, $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$ Secundärer Butylalkohol.

Tertiäre Alkohole sind: $CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_3$ Tertiärer Iso-Butyl-Alkohol.

$CH_3-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_3$ Tertiärer Amyl-Alkohol.

Secundäre und tertiäre Alkohole werden auch als **Carbinole** bezeichnet. Man betrachtet dieselben als Methylalkohol CH_3OH (Carbinol genannt), in welchem die Wasserstoffatome des Methyls durch Alkyle

ersetzt sind z. B. $(CH_3)_3C(OH)$ = Trimethylcarbinol = Tertiärer Isobutylalkohol.

Ueber die Erkennung primärer, secundärer und tertiärer Alkohole, die hauptsächlich durch ihr Verhalten bei der Oxydation ermöglicht wird, siehe S. 88.

Wie von den gesättigten Kohlenwasserstoffen, leiten sich Alkohole auch von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ab.

Alkohole der Aethylenreihe.

$CH_2=CH-CH_3$ giebt $CH_2=CH-CH_2OH$

Propylen. Primärer Propylen-Alkohol = primärer Allyl-Alkohol.

Auch aus dieser Reihe kennt man primäre, secundäre und tertiäre Alkohole.

Alkohole der Acetylenreihe.

$CH\equiv C-CH_3$ giebt $CH\equiv C-CH_2OH$

Allylen. Primärer Propargylalkohol.

I. Einatomige Alkohole.

Einatomige Alkohole enthalten nur eine Hydroxylgruppe.

Bildungsweisen.

a) Entstehung primärer und secundärer Alkohole.

1. Aus den Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ (S. 73).

α) Durch frischgefälltes Silberoxyd, welches wie Ag(OH) wirkt.

$$C_2H_5J + AgOH = C_2H_5OH + AgJ$$

$$(CH_3)_3CJ + AgOH = (CH_3)_3C(OH) + AgJ$$

Tertiäres Butyljodid. Tertiärer Butylalkohol.

β) Durch Erhitzen mit viel Wasser. $C_2H_5J + H_2O = C_2H_5OH + HJ$.

Um die Einwirkung der abgespaltenen HJ auf den Alkohol zu verhindern, setzt man K_2CO_3 oder PbO hinzu.

γ) Durch Erhitzen mit essigsaurem Silber und Kochen des erhaltenen Aethers mit Kalilauge (Verseifung des Aethers).

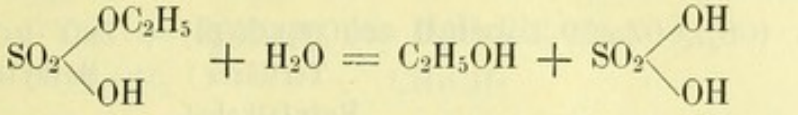
$$C_2H_5J + AgOOC-CH_3 = C_2H_5-O-CO-CH_3 + AgJ$$

Essigsaures Silber. Essigsäure-Aethyl-Ester.

$$C_2H_5-O-CO-CH_3 + KOH = C_2H_5OH + CH_3COOK$$

Aethylalkohol. Essigsaures Kalium.

2. *Durch Kochen der Aetherschwefelsäuren* (s. d.) *mit Wasser.*



Aethylschwefelsäure. Aethylalkohol. Schwefelsäure.

3. *Durch Kochen von Estern mit Kalilauge* (*Verseifung*).

$$CH_3COOC_2H_5 + KOH = CH_3COOK + C_2H_5OH$$

Essigsäure-Aethylester. Essigsaures Kali. Aethylalkohol.

$$C_{16}H_{33}—O—C_{15}H_{31}CO + KOH = C_{16}H_{33}OH + C_{15}H_{31}COOK$$

Palmitinsäure-Cetyläther. Cetylalkohol. Palmitinsaures Kalium.

4. *Bei der Gährung des Traubenzuckers* (vergl. Kohlehydrate) *durch Hefe.* Auf diesem Wege wird der Alkohol technisch erzeugt.

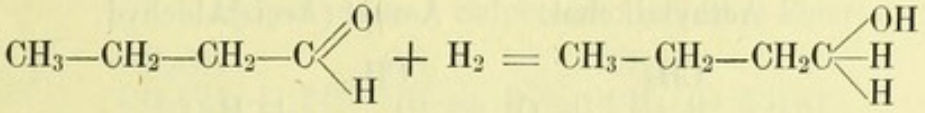
$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

5. *Bei Behandlung primärer Amine mit salpetriger Säure* (*Griess'sche Reaction*, S. 27).

$$C_2H_5NH_2 + NO—HO = C_2H_5OH + N_2 + H_2O$$

Aethylamin. Aethylalkohol.

6. *Aus den Aldehyden durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff.*



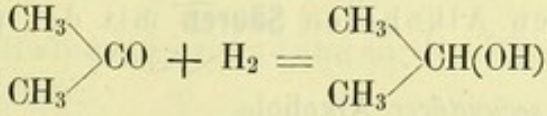
Butylaldehyd.

$$= CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$$

Primärer Amylalkohol.

b) Bildung secundärer Alkohole.

Durch Behandlung der Ketone (s. d.) mit nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam).



Dimethylketon. Secundärer Propylalkohol.

c) Bildung tertiärer Alkohole aus Säurechloriden und Zinkalkylen.

Dieselbe verläuft in drei Phasen:

I. $CH_3COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3C(CH_3)ClOZn(CH)_3$

Acetylchlorid. Zinkmethyl.

II. $CH_3C(CH_3)ClOZn(CH_3) + Zn(CH_3)_2 = CH_3C(CH_3)OZn(CH_3) + CH_3ZnCl$

III. $(CH_3)_3COZn(CH_3) + H_2O = (CH_3)_3C(OH) + ZnO + CH_3(HO)$

Tertiärer Butylalkohol. Methylalkohol.

Eigenschaften: Die niederen Glieder der Reihe sind leicht bewegliche, in Wasser lösliche Flüssigkeiten, die mittleren ölig, die höchsten Glieder feste crystallinische Körper. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Moleculargewicht schnell ab, so dass sich schon der Butylalkohol nur noch in 12 Theilen Wasser, der Amylalkohol in 40 Theilen Wasser löst.

Mit Erhöhung des Moleculargewichts um CH_2 steigt der Siedepunkt analoger Alkohole um etwa 19°. Die kohlenstoffreichsten Glieder sind nur im Vacuum ohne Zersetzung destillirbar.

Verhalten:

1. Bei der Oxydation (z. B. durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure).

a) Oxydation *primärer* Alkohole.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ H \end{matrix} + H_2O$$

Aethylalkohol. Aethyl-(Acet-)Aldehyd.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

Aethylalkohol. Essigsäure.

Bei gelinder Oxydation (mit 1 Atom Sauerstoff) liefern die primären Alkohole **Aldehyde** mit der **gleichen** Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Bei weiterer Oxydation (mit 2 Atomen Sauerstoff) entstehen aus den primären Alkoholen **Säuren** mit der **gleichen** Kohlenstoffanzahl.

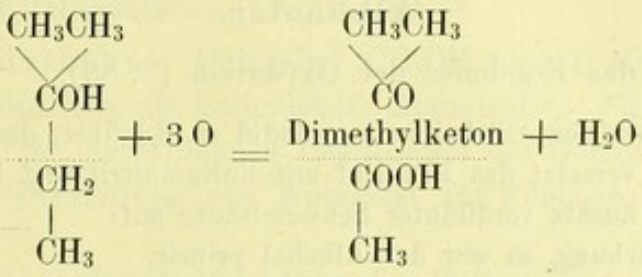
b) Oxydation *secundärer* Alkohole.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Secundärer Propylalkohol. Dimethylketon.

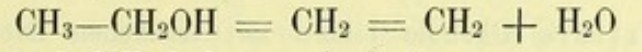
Die secundären Alkohole liefern bei der Oxydation **Ketone** von der **gleichen** Kohlenstoffzahl.

c) Oxydation *tertiärer* Alkohole. Es tritt unter Bildung von Ketonen und Säuren **Spaltung des Molecüls** ein.



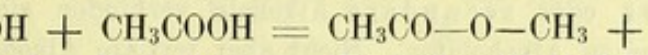
Tertiärer Iso-Amyl-Alkohol. Dimethylketon. Essigsäure.

2. Durch Wasserentziehung (Phosphorsäure-Anhydrid, Chlorzink etc.) entstehen aus den Alkoholen ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n}.

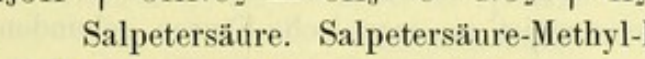


Aethylalkohol. Aethylen.

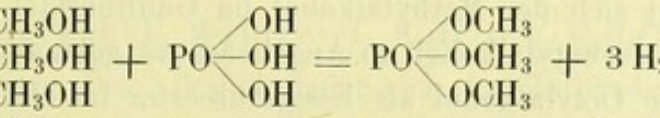
3. Durch Säuren entstehen zusammengesetzte Aether oder Ester.



Methylalkohol. Essigsäure. Essigsäure-Methyl-Ester.

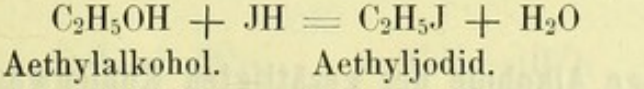


Salpetersäure. Salpetersäure-Methyl-Ester.



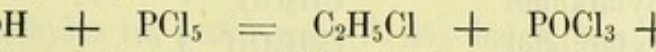
3 Molecüle Methylalkohol. Phosphorsäure. Phosphorsäure-Methyl-Ester.

4. Durch Halogenwasserstoff entstehen Halogenderivate.



Aethylalkohol. Aethyljodid.

5. Durch die Halogenverbindungen des Phosphors entstehen Halogenderivate (S. 69).



Aethylalkohol. Phosphorpentachlorid. Chloräthyl. Phosphoroxychlorid.

6. Kalium und Natrium bilden unter Wasserstoffentwickelung Alkoholate.



Aethylalkohol. Kaliumäthylat.

Unterscheidung primärer von secundären und tertiären Alkoholen.

1. Durch das Ergebniss der Oxydation (S. 88).

2. Man führt den Alkohol in sein Jodid (s. d.) über, destillirt dieses mit Silbernitrit und versetzt das Destillat mit Kaliumnitrit und Kalilauge.

Tritt nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure auf:

a) Rothfärbung, so war der Alkohol primär,

b) Blaufärbung, so war der Alkohol secundär,

c) Keine Färbung, so war der Alkohol tertiär.

Diese Reaction beruht auf der Bildung von Nitrolsäuren (S. 82) resp. Pseudonitrolen aus primären resp. secundären Jodiden.

Tertiäre Alkohole resp. ihre Jodide bilden keine Nitroverbindungen, welche mit salpetriger Säure Farbenreactionen zeigen.

3. Nur tertiäre Alkohole bilden mit trockenem Brom und Schwefelkohlenstoff Schwefelsäure. Aus primären oder secundären Alkoholen entsteht Schwefelsäure entweder gar nicht oder nur in Spuren.

4. Primäre oder secundäre Alkohole verbinden sich mit Baryt bei hoher Temperatur zu Alkoholaten. Nicht aber tertiäre Alkohole.

Vorkommen. Die Alkohole kommen in den Producten des Thier- und Pflanzenreichs meist an organische Säuren gebunden, also als Ester, vor. So findet sich der Methylalkohol im Gaultheriaöl an Salicylsäure gebunden, der Isobutylalkohol an Angelicasäure gebunden im römischen Kamillenöl, ein Octylalkohol als Essigsäureester im Oel von Heracleum Sphondylium, Cerylalkohol an Cerotinsäure gebunden im chinesischen Wachs, Cetylalkohol als Palmitinsäureester im Wallrath und in der Burzeldrüse der Gänse und Enten.

Einatomige Alkohole der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Grenzalkohole $C_nH_{2n+1}(OH)$.

Methylalkohol	CH_3OH	Flüssigkeiten.
Aethylalkohol	C_2H_5OH	
Propylalkohole	C_3H_7OH	
Butylalkohole	C_4H_9OH	
Pentyl-(Amyl-)Alkohole	$C_5H_{11}OH$	
Hexylalkohole	$C_6H_{13}OH$	
Heptylalkohole	$C_7H_{15}OH$	
Octylalkohole	$C_8H_{17}OH$	

Cetylalkohole	$C_{16}H_{33}OH$	} Feste Körper.
Cerylalkohole	$C_{27}H_{55}OH$	
Myricylalkohole	$C_{30}H_{61}OH$	

1. Methylalkohol (Holzgeist) CH_3OH findet sich im Oel der Gaultheria procumbens als Salicylsäure-Methylester. (Wintergrünöl).

Bildung: Bei der trocknen Destillation des Holzes, der Schlempe, welche bei der Herstellung von Weingeist aus Rübenzuckermelasse sich bildet.

Darstellung: Durch Reinigung des Holzessigs (s. Essigsäure).

Eigenschaften: Klare Flüssigkeit, riecht ähnlich wie Aethylalkohol. Siedepunkt 66,8°. Lösungsmittel für fette Oele, Campher, Harze, Fette. Findet in der Technik Anwendung, z. B. bei der Darstellung von Dimethylanilin zur Fabrikation der Anilinfarben. — Wirkt berauschend.

Vergl. über Holzgeist und Acidum pyrolignosum unter Essigsäure.

Giebt bei der Oxydation erst Formaldehyd (s. d.), dann Ameisensäure (s d.).

$$CH_3OH + O = HC\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix} + H_2O$$

Formaldehyd.

$$CH_3OH + O_2 = HCOOH + H_2O$$

Ameisensäure.

2. Aethylalkohol, Weingeist, Spiritus, C_2H_5OH.

Vorkommen: Der Alkohol findet sich als Buttersäure-Aethylester, in manchen Pflanzen, namentlich in Umbelliferen (Heracleumarten, Anthriscus, Pastinaca).

Bildung: 1. Aus Aethylen + Schwefelsäure und Zerlegung des Productes durch Destillation mit Wasser.

$$C_2H_4 + SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = C_2H_5-HSO_4$$

Aethylen. Aethylschwefelsäure.

$$C_2H_5HSO_4 + H_2O = C_2H_5OH + H_2SO_4.$$

Da sich Aethylen im Leuchtgase (S. 65) findet, lässt sich aus diesem Alkohol (in kleinen Mengen) darstellen.

2. Aus Zucker durch die Thätigkeit der Hefezellen.

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5(OH) + 2CO_2$$

Zucker.

Vergleiche näheres unter Gährung. In der Industrie *(Spiritusbrennerei)* wird Alkohol zumeist aus der Zuckermelasse, ferner aus Kartoffeln, selten aus Rüben, Getreide und Obst dargestellt. Die in Kartoffeln u. s. w.

enthaltene Stärke geht durch Behandlung mit Diastase, dem in der gekeimten Gerste enthaltenen Fermente, in Zucker über. Letzterer zerfällt dann durch Hefegährung in Alkohol und Kohlensäure. Nebenbei entstehen kleine Mengen anderer Stoffe wie Glycerin, Bernsteinsäure und *„Fuselöl"*. Unter letzterem Namen fasst man die höheren Homologen des Aethylalkohols (Propyl-, Butyl- und Amyl-Alkohol) zusammen. Nachdem die alkoholhaltige Flüssigkeit *(Maische)* von dem Ungelösten (den *Trebern*) abgegossen ist, wird sie destillirt. Zunächst geht roher Sprit über, im Destillationsgefäss bleibt die *Schlempe*. Durch weitere Rectification in sogenannten „Kolonnenapparaten" (S. 44) erhält man rectificirten hochgradigen (90—96proc.) Alkohol. Die jetzt in der Grossindustrie benutzten Apparate und Methoden bewirken eine nahezu vollständige Entfuselung des Alkohols. Um wasserfreien Alkohol zu erhalten, wird rectificirter Spiritus mit wasserfreiem Kupfersulphat behandelt. Ebenso wirkt Pottasche (K_2CO_3) und namentlich Aetzkalk (CaO).

Nachweis von Wasser im Alkohol. Benzol mischt sich mit wasserfreiem Alkohol. Die Flüssigkeit bleibt klar, wenn der Alkohol nicht mehr als 3 pCt. Wasser enthält. Bei 3,7 pCt. entsteht eine geringe Trübung, bei mehr als 7 pCt. Wasser wird dieses durch Benzol in Tropfenform abgeschieden. Wasserfreies (weisses) Kupfervitriol wird durch wässrigen Alkohol gebläut (Aufnahme des Crystallwassers).

Siedepunkt 78,3. Wird bei — 100° dickflüssig. Erstarrt bei — 130°. Spec. Gew. 0,79367 bei 15° bezogen auf Wasser von 4°.

Alkohol ist ein gutes Lösungsmittel für Fette, Harze und Oele. Von anorganischen Salzen lösen sich in Alkohol NaCl, LiCl, $Ca(NO_3)_2$, $SrCl_2$. Unlöslich sind Carbonate und Sulphate, ferner $Ba(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$.

Verhalten: Bei der Oxydation (Salpetersäure, Chromsäure) geht Alkohol zunächst in Aldehyd, dann in Essigsäure über.

$$CH_3—CH_2OH + O = CH_3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} \text{ Acetaldehyd} + H_2O.$$

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + O = CH_2COOH \text{ Essigsäure.}$$

Durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol entsteht Chloral $CCl_3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$.

Bildet mit Natrium, Kalium, Kalk und Baryt Alkoholate: C_2H_5ONa, $C_2H_5ONa + 2C_2H_5(OH)$, C_2H_5OK, $(C_2H_5O)_2Ca$, $(C_2H_5O)_2Ba$.

Giebt mit einigen anorganischen Salzen Verbindungen in welchen er die Rolle des Crystallwassers („Crystallalkohol") spielt:

$LiCl + 4C_2H_5OH$, $MgCl_2 + 6C_2H_5OH$, $CaCl_2 + 3C_2H_5OH$.

Die letztgenannte Formel zeigt, dass man Alkohol über Chlorcalcium nur mit Verlust entwässern kann.

Nachweis des Alkohols.

1. Als Benzoësäureäthylester $C_6H_5COOC_2N_5$. Man erwärmt die Flüssigkeit mit Benzoylchlorid C_6H_5COCl. Ein etwaiger Ueberschuss des letzteren wird durch schwache Natronlauge in benzoësaures Salz und Chlornatrium verwandelt. Der Geruch des genannten Aethers ist sehr characteristisch.

2. Als Jodoform (*Lieben's Reaction*). Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit mit wenig Jod-Jodkaliumlösung und fügt derselben soviel Natronlauge hinzu, dass die Mischung schwach gelb erscheint, also noch freies Jod enthält. Bei Anwesenheit von Alkohol entwickelt sich der Geruch nach Jodoform; allmälig bilden sich die sechseckigen, sternförmig gruppirten Crystalle desselben. (S. 78).

Die Reaction ist nicht eindeutig, da sie auch durch andere Körper, z. B. Aldehyd und Aceton, hervorgerufen wird.

Fuselgehalt.

a) Nachweis: Fuselhaltiger Alkohol hinterlässt beim Verdunsten auf der Handfläche den charakteristischen Fuselgeruch. Der Fusel bleibt als öliger Tropfen zurück, wenn man das Aetherextract des verdächtigen Alkohols vorsichtig verdunstet.

b) Bestimmung. Schüttelt man eine bestimmte Menge 30proc. Alkohols mit Chloroform unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure aus, so erhält man in dem Apparat von *Röse-Stutzer* eine Chloroformschicht von bekannter Höhe. Die Zunahme dieser Chloroformschicht, welche man an der Theilung des Apparates abliest, entspricht einem bestimmten Gehalt an Fusel.

Denaturirung: Um den für technische Zwecke benutzten Alkohol ungeniessbar zu machen, wird derselbe denaturirt. Als gesetzlich vorgeschriebenes Denaturirungsmittel dient ein Gemisch aus 2 Theilen rohem Holzgeist (Methylalkohol S. 91) und 1 Theil Pyridinbasen (s. Theer). Von dieser Mischung werden auf 100 Liter reinen Alkohols 3 Liter zugesetzt. — Denaturirter Spiritus verräth sich durch seinen Geruch, namentlich wenn derselbe erwärmt oder angezündet wird. Durch Destillation mit Weinsäure, welche die Pyridinbasen zurückhält, kann derselbe gereinigt werden.

Quantitative Bestimmung des Alkohols (Alkoholometrie).

1. Man ermittelt die Tension (Dampfspannung) der siedenden Flüssigkeit und kann aus dieser den Alkoholgehalt ableiten. Hierzu dient das *Vaporimeter von Geissler.*

2. Durch Bestimmung des specifischen Gewichts mit dem Aräometer (Alkoholometer).

Hat man den Alkoholgehalt einer Flüssigkeit zu ermitteln, welche ausser Alkohol nur noch Wasser enthält, so bringt man die Mischung auf diejenige Temperatur, für welche das Alkoholometer geaicht ist, und kann dann die Bestimmung sofort ausführen.

Ist die zu prüfende Flüssigkeit complicirter zusammengesetzt (Bier, Wein), so wird eine gemessene Menge des Gemisches — eventuell mit etwas Alkali zur Abstumpfung der Säure — zum Theil abdestillirt. Im Destillate lässt sich dann der Alkohol mit dem Aräometer bestimmen.

In Deutschland wird der Gehalt des Weingeistes an Aethylalkohol in Folge gesetzlicher Vorschrift nach Gewichtsprocenten angegeben.

Die Bestimmung der Gewichtsprocente hat bei 15° C. mittels des Gewichtsaräometers zu geschehen.

Spiritus muss nach der *Pharm. Germ.* folgende Eigenschaften haben: Farblose, leicht entzündliche, eine Flamme von geringer Leuchtkraft gebende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und brennendem Geschmacke, Lackmuspapier nicht verändernd. Spec. Gew. 0,830 bis 0,834, entsprechend 90 bis 91,2 Volumprocenten oder 85,6—87,2 Gewichtsprocenten Alkohol. Er muss frei von fremdem Geruch sein und darf sich beim Verdünnen mit Wasser nicht trüben. 10 ccm Spiritus dürfen sich, mit 5 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, selbst beim Erwärmen weder trüben (Salzsäure) noch färben (Aldehyd). Werden 50 ccm Weingeist mit 1 ccm Kalilauge bis auf 5 ccm verdunstet und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so darf kein *Fuselgeruch* wahrgenommen werden. Werden in einem Probirrohr gleiche Volumina Alkohol und concentrirte Schwefelsäure über einander geschichtet, so darf an der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten auch nach längerem Stehen eine rosenrothe Zone nicht auftreten (Rübenspiritus).

Wenn man 10 ccm Weingeist mit 1 ccm Chamäleonlösung (1 : 1000) vermischt, so darf sich die rothe Flüssigkeit erst nach 20 Minuten gelb färben (Verunreinigung durch Methylalkohol [Holzgeist]). Durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, z. B. Blei, Kupfer) oder durch Ammoniak (Gerbstoff aus den Fässern) darf keine Färbung eintreten. Der Alkohol muss ohne Rückstand flüchtig sein.

Spiritus dilutus (verdünnter Weingeist) der *Pharm. Germ.* ist eine Mischung von 7 Theilen Weingeist (Spiritus) mit 3 Theilen Wasser. Er enthält 68—69 Volumprocent oder 60—61 Gewichtsprocent Alkohol. Anforderungen wie bei Spiritus S. 94.

Spiritus e vino (Weinbranntwein, Cognac) der *Pharm. Germ.* ist ein Destillationsproduct des Wassers mit 45—50 Gewichtsprocenten Alkohol.

Spiritus aethereus (Aetherweingeist) der *Pharm. Germ.* ist eine Mischung aus 1 Theil Aether mit 3 Theilen Alkohol. Spec. Gew. 0,805 bis 0,809. Wird 1 Volum Aetherweingeist mit 1 Volum Kaliumacetatlösung im Messcylinder geschüttelt, so muss sich $^1/_2$ Volum Aether abscheiden.

Der Alkohol wirkt auf pflanzliche und thierische Gewebe wasserentziehend. Er coagulirt das Eiweiss und schützt die Gewebe vor Fäulniss, conservirt sie.

In kleinen Mengen genossen ist er ein vorzügliches Analepticum (Wein, Bier). In nicht zu kleiner Dosis setzt er die Temperatur herab. In grosser Dosis wirkt er giftig, sogar tödtlich.

Ein Theil des aufgenommenen Alkohols wird im Körper zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, ein anderer Theil durch Respiration und Harn unverändert ausgeschieden. Bei Vergiftungen mit Alkohol lässt er sich im Blut und in den Geweben als solcher nachweisen.

Nachweis des Alkohols in thierischen Organen. Dieselben werden zerhackt, mit Wasser überzogen. Das Extract destillirt man nach Abstumpfung der sauren Reaction durch kohlensaures Natron aus dem Wasserbade. Das Destillat wird nach dem Entwässern über Kupfersulphat oder Pottasche fractionirt. Im Destillate sind dann die Seite 93 erwähnten Proben anzustellen.

Die alkoholischen Getränke.

Ohne Destillation werden gewonnen:

a) Wein — durch Gährung des Traubensaftes (Mostes).

b) Bier — durch Gährung von Gersten-Malz unter Zusatz von Hopfen.

c) Liqueure — Gemische von Wasser, Zucker, Alkohol und Pflanzenextracten mit einigen Riechstoffen.

d) Kumys — durch Gährung von Stutenmilch oder Kuhmilch.

e) Kefir — durch Gährung von Kuhmilch mittels der Kefirkörner.

Durch Destillation werden gewonnen:

a) Rum — das Destillat der vergohrenen Zuckerrohrmelasse (Alkohol 51 Volumprocent).

b) Arac — das Destillat von vergohrenem Reis oder Palmensaft (Alkohol 69 Volumprocent).

c) Cognac — das Destillat französischer Weine (Alkohol 60 Volumprocent).

d) Kirschwasser — das Destillat vergohrenen Kirschsaftes (Alkohol 48 bis 55 Volumprocent).

e) Slibowitz — das Destillat vergohrenen Zwetschensaftes (Alkohol 25 bis 45 Volumprocent).

f) Getreidekümmel — das Destillat des aus Roggen gewonnenen Alkohols (Alkohol 45 Volumprocent).

g) Kartoffelschnaps — das Destillat des aus Kartoffeln gewonnenen Alkohols (enthält den schädlichen Amylalkohol [Fusel]) (Alkohol 40 Volumprocent).

Wein.

Wein ist das nach den Regeln der Kunst und Wissenschaft aus Trauben hergestellte Getränk. Naturwein ist der vergohrene und durch Absitzen geklärte Saft reifer Trauben ohne jeden Zusatz.

Der ausgepresste Traubensaft — Most — wird beim Stehen an der Luft

durch Hefezellen, welche in demselben einen geeigneten Nährboden finden, in Gährung versetzt. Hierbei zerfällt der Zucker in Kohlensäure und Alkohol.

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5(OH) + 2\,CO_2.$$

Als Nebenproducte entstehen Glycerin und Bernsteinsäure in geringer Menge. Nach Beendigung der Gährung wird der Wein in Lagerfässern bei 5 bis 10° der Nachgährung überlassen, welche 3—6 Monate in Anspruch nimmt. — Setzt man dem Moste während der Gährung die Hülsen der Weinbeeren hinzu, so bildet sich aus dem blauen Farbstoffe derselben („Oenocyanin") der Rothweinfarbstoff.

Künstliche Färbung der Rothweine ist häufig, aber oft nur schwierig nachweisbar. Fuchsin (s. d.) lässt sich leicht erkennen. Arsenhaltiges Fuchsin ruft Arsenvergiftung hervor.

Das Bouquet (Blume) der Weine beruht auf der Bildung gewisser Ester (Oenanthäther), die zur Zeit der Nachgährung vor sich geht. Auch hier wird häufig durch Zusatz von „Weinbouquet" nachgeholfen.

„Weinverbesserung": a) *Zusatz von Alkohol* (leicht nachweisbar).

b) *Zusatz von Zucker* (nicht immer leicht erkennbar).

c) *Chaptalisiren* (nach dem französischen Minister Chaptal): Abstumpfung eines zu hohen Säuregehaltes des Mostes durch Zusatz von Calciumcarbonat (Marmor) und ferneren Zusatz von Zucker, der durch Gährung in Alkohol und Kohlensäure verwandelt wird.

d) *Gallisiren* (nach Dr. Ludw. Gall): Zusatz von Wasser zum Most, um einen zu hohen Säuregrad zu vermindern, und gleichzeitiger Zusatz von Zucker, um dem Weine Alkohol zuzuführen. Das Gallisiren bewirkt also Verdünnung des Weines.

e) *Petiotisiren* (nach dem burgundischen Weinbauer Pétiot): Weintrester lässt man mehrmals mit Zuckerwasser vergähren (Deuxième cuve = Zweiter Aufguss).

f) *Scheelisiren*: Zusatz von Glycerin zu fertigen Weinen, um diese vollmundiger zu machen.

g) *Gypsen*: Zusatz von Gyps $CaSO_4$ zu Trauben oder Most, um den Wein haltbarer und feuriger zu machen. Das Calciumsulphat setzt sich mit dem Kaliumphosphat und Kaliumtartrat (weinsaurem Kalium) des Weines zu löslichem Kaliumsulphat und unlöslichem Calciumtartrat und Calciumphosphat um. Gegypste Weine geben also eine an schwefelsauren Salzen reiche Asche.

Beim Erhitzen des Weines auf 60—70° wird dieser durch Abtödtung der in ihm befindlichen Microorganismen, welche Zersetzungen veranlassen könnten, haltbar gemacht (Pasteurisiren). Dies Verfahren findet auch beim Biere Anwendung.

Bestandtheile des Weins: Wasser, Asche (Kali, Kalk, Schwefelsäure, Phosphorsäure), Alkohol, Zucker, Gummi, organische Säuren (Weinsäure meist als Salz, Essigsäure, Bernsteinsäure), Oenanthäther, Gerbstoff, Farbstoff, Eiweiss (Spuren), Mikroorganismen (Hefezellen).

Zusammensetzung einiger Weine.

Herkunft.	Spec. Gewicht.	Alkohol. Volum-procent.	Säure: auf Weinsäure berechnet.	Zucker.	Extract.	Asche.
Rheinwein (weiss).	1,0005	9,9	0,8	0,2	2,6	0,2
Assmanns-häuser.	0,9951	9,3	0,56	0,4	2,7	0,24
Elsasser (weiss).	0,9906	10,1	0,5	0,09	1,7	0,21
Bordeaux.	0,9962	7,45	0,58	0,26	2,09	0,23
Marsala.	0,9966	20,4	0,4	3,5	4,9	0,27
Champagner.	1,0565	10,2	0,6	17,5	19,8	0,12

Bier.

„Bier ist ein durch weinige Gährung mittels Hefe ohne Destillation nur aus Gerstenmalz, Hopfen und Wasser erzeugtes, noch in einem gewissen Stadium der Nachgährung befindliches Getränk."

Der Brauereiprocess zerfällt in 5 Phasen: 1. Gerste wird mit Wasser eingeweicht. Das Einweichen ermöglicht: 2. Das Keimen der Gerste. Dieses geht bei niederer Temperatur vor sich. Hierbei entsteht Diastase und Pepton. Durch Darren wird der Keimprocess unterbrochen und das Malz erhalten. 3. Das Malz wird mit Wasser bei 60° so lange digerirt (eingemaischt), bis die Ueberführung der Stärke in Zucker (hauptsächlich Malzzucker und Dextrin) durch die im Keimungsprocess (2) entstandene Diastase vollendet ist. 4. Die Maische wird mit Hopfen gekocht und hierdurch in Würze übergeführt. 5. Die Bierwürze wird vom Hopfen abfiltrirt, auf den Kühlschiffen abgekühlt und in den Gährbottichen bei niederer Temperatur zur Gährung aufgestellt. 6. Nach beendeter Gährung und Klärung ist das Bier flaschenreif, d. h. verschänkbar.

Bestandtheile: Wasser, Alkohol, Maltose, Dextrin, Eiweissstoffe (Peptone), Hopfenstoffe (Bitterstoffe), Glycerin (sehr wenig), Säuren (Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure), Asche (phosphorsaures Kali [Hauptbestandtheil], Natron, Magnesia, Kalk, Schwefelsäure, Salzsäure, Kieselsäure).

Zusammensetzung einiger Biere.

	Spec. Gewicht.	Wasser.	CO_2.	Alkohol.	Extract.	Zucker + Dextrin.	Asche.	Darin Phosphorsäure.
Berliner Weissbier.	1,0129	91,7	sehr reich	3,5	4,7	0,5	0,15	0,015
Leichtes Bier.	1,0144	92,15	0,197	3,4	5,3	4,0	0,2	0,05
Aechtes (Export-) Bier.	1,0176	89,01	0,21	4,4	6,4	3,6	0,25	0,07
Bockbier.	1,0213	87,87	0,23	4,7	7,2	1,8	0,26	0,09
Porter.	1,0191	88,49	0,215	4,7	6,6	5,7	0,36	0,09
Ale.	1,0141	89,42	0,20	4,7	5,65	2,88	0,3	0,09

Derivat des Aethylalkohols.

Trichloräthylalkohol $CCl_3-CH_2(OH)$. Ist ein Zersetzungsproduct der nach Zufuhr von Chloralhydrat im Harne auftretenden Urochloralsäure.

$$\underset{\text{Urochloralsäure.}}{C_8H_{11}Cl_3O_7} + H_2O = \underset{\text{Trichloräthyl-alkohol.}}{C_2H_3Cl_3O} + \underset{\text{Glycuron-säure.}}{C_6H_{10}O_7}$$

(Hp. **6**, 480.)

3. Propylalkohole $C_3H_7(OH)$.

Es existiren zwei isomere Propylalkohole. In dem einen ist das Hydroxyl in eine der gleichwerthigen Methylgruppen, in dem anderen in die Methylengruppe des Propans $CH_3—CH_2—CH_3$ eingetreten.

a) *Primärer Propylalkohol* $CH_3—CH_2—CH_2OH$. Findet sich im Vorlauf des Rohspiritus. Entsteht α) durch Reduction des Propionsäurealdehyd mittels Natriumamalgam.

$$CH_3—CH_2—C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2 = CH_3—CH_2—CH_2OH$$

Propionaldehyd.

β) durch Spaltpilz-Gährung des Glycerins (S. 109). Flüssigkeit, welche stark nach Methylalkohol riecht. Brennbar. Leicht löslich in Wasser. Sdp. 97,4°. Giebt bei der Oxydation Propionaldehyd, dann Propionsäure.

$$CH_3—CH_2—CH_2OH + O = CH_3—CH_2—C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O$$

Propionaldehyd.

$$CH_3—CH_2—CH_2OH + O_2 = CH_3—CH_2—COOH + H_2O$$

Propionsäure.

b) *Secundärer Propylalkohol* $CH_3—CH(OH)—CH_3$.

Entsteht durch Reduction von Dimethylketon (s. d.).

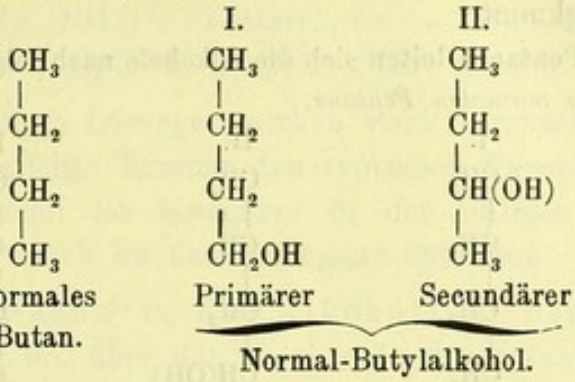
$$\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ CO\\ \diagup\\ CH_3\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ CH(OH)\\ \diagup\\ CH_3\end{matrix}$$

Aceton.

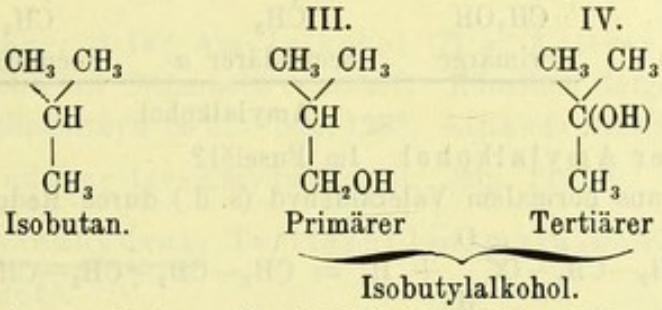
Sdp. 82,8°. Giebt bei der Oxydation Aceton (s. d.).

4. Butylalkohole C_4H_9OH entstehen durch Eintritt von Hydroxyl in eine der beiden Butane (S. 54). Vier Butylalkohole sind der Theorie nach möglich und auch bekannt.

a) Butylalkohole aus dem *normalen Butan:*



b) Butylalkohole aus dem *Isobutan:*



I. Normaler primärer Butylalkohol $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$.

Entsteht: 1. Aus dem Aldehyd der Buttersäure durch Reduction.

$$CH_3—CH_2—CH_2—C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2 = CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$$

2. Durch Spaltpilzgährung des Glycerins (S. 109). Sdp. 116°. Giebt bei der Oxydation Buttersäure $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$ (s. d.).

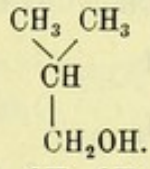
II. Normaler secundärer Butylalkohol $CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3$.

Aus secundärem Butyljodid mittels Kali

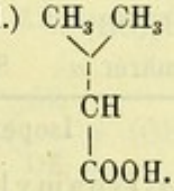
$$CH_3—CH_2—CHJ—CH_3 + KOH = CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3 + KJ.$$

Giebt bei der Oxydation Methyl-Aethyl-Keton $CH_3—CO—C_2H_5$. Flüssig. Sdp. 99°.

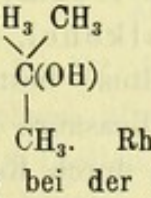
III. Primärer Isobutyl-Alkohol



Flüssig. Sdp. 108°. Giebt bei der Oxydation Isobuttersäure (s. d.)



IV. Tertiärer Isobutyl-Alkohol

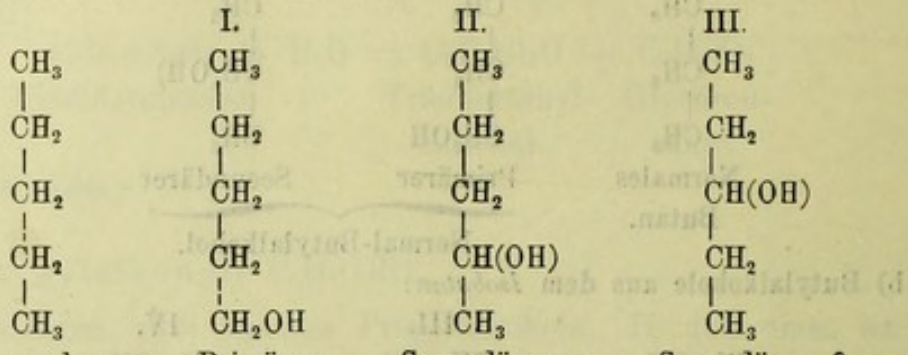


Rhombische Tafeln oder Prismen. Schmp. 25°. Sdp. 83°. Zerfällt bei der Oxydation in Aceton, Kohlensäure, Essigsäure und wenig Isobuttersäure (s. d.). Erscheint im Kaninchenharn als Trimethylcarbinolglykuronsäure (siehe Trichloräthylalkohol [S. 98] und Hp **9**, 511).

5. Amylalkohole $C_5H_{11}(OH)$. Acht Isomere der Theorie nach möglich, sieben bekannt.

Von den drei Pentanen leiten sich die Alkohole nach folgendem Schema ab:

a) Derivate des normalen Pentans.



I. Primärer Amylalkohol. Im Fuselöl?

Entsteht 1. aus normalem Valeraldehyd (s. d.) durch Reduction

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + H_2 = CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$$

2. Aus dem normalen α-Butylchlorid durch KOH.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Cl + KOH = CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH + KCl$$

Flüssig. Sdp. 137°. Schwer löslich in Wasser.

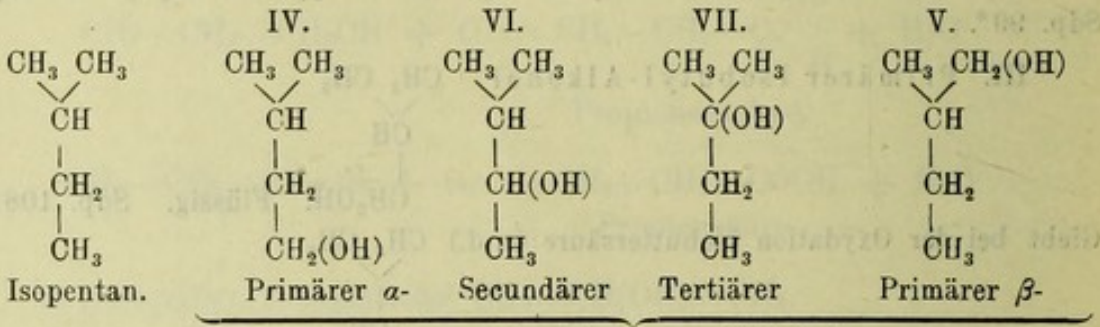
II. Secundärer α-Amylalkohol.

Entsteht aus Methyl-Propylketon durch Reduction:

$$\begin{matrix} & CH_3 \\ & \diagdown \\ CH_3-CH_2-CH_2 & \diagup \end{matrix} CO + H_2 = CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_3.$$ Sdp. 118,5°.

III. Secundärer β-Amylalkohol. Sdp. 116,5°.

b) Derivate des Isopentans.



IV. Primärer α-Isoamylalkohol = Isoamylalkohol = Fuselöl = Gährungsamylalkohol. — Die Hauptmasse des Fuselöls, namentlich des Kartoffelspiritus, besteht aus Gährungsamylalkohol. — Findet sich ferner an Angelicasäure und Tiglinsäure gebunden im römischen Camillenöl. Entsteht durch Reduction von Isovaleraldehyd (s. d.).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH-CH_2-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH-CH_2-CH_2(OH).$$

Flüssig. Riecht specifisch. Wirkt hustenreizend. Macht auf Papier „Fettflecke". Sdp. 131,6°. Erstarrt bei —134° amorph; löst sich schwer in Wasser. Optisch inactiv. Sehr schwer rein darzustellen.

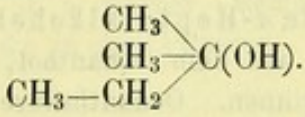
Schon verdünnte Lösungen wirken stark berauschend. Im concentrirten Zustande giftig. Erzeugt den typischen Rausch der Branntweintrinker. Das Fuselöl ist besonders in den billigen Branntweinsorten (Schnäpsen), aber auch im besten Cognac enthalten.

Ueber den Nachweis des Alkohols in den Geweben des Körpers vergl. S. 95, über den Nachweis des Fuselöls im Branntwein und im Alkohol S. 93.

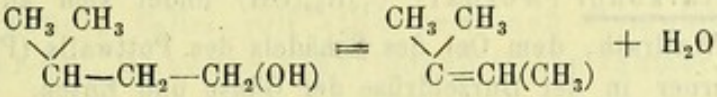
V. Primärer β-Iso-Amylalkohol (?) = Activer Amylalkohol. Constitution nicht mit Sicherheit ermittelt. Künstlich dargestellt durch Reduction von Tiglinaldehyd (s. d.). Sdp. 128°. Linksdrehend.

VI. Secundärer Iso-Amylalkohol. Sdp. 112,5°.

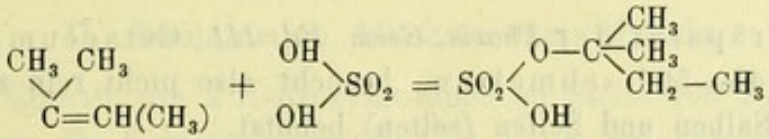
VII. Amylenhydrat, Tertiärer Isoamylalkohol (Dimethyl-äthyl-Carbinol).



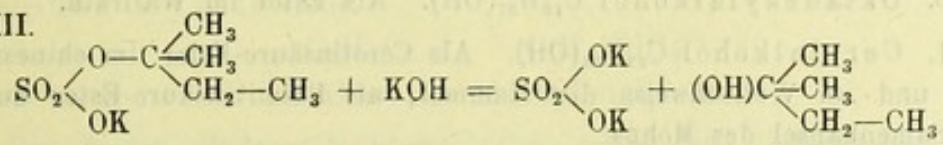
Darstellung: Das Trimethyläthylen $(CH_3)_2 = C{=}CH(CH_3)$, welches aus Gährungsamylalkohol (s. d.) durch Wasserabspaltung entsteht, wird mit Schwefelsäure geschüttelt und hierdurch in Amylschwefelsäure verwandelt. Ihr Kaliumsalz giebt beim Erhitzen Amylenhydrat.

I. 

Gährungsamylalkohol. Trimethyl-Aethylen.

II. 

Amylschwefelsäure.

III. 

Amylenhydrat.

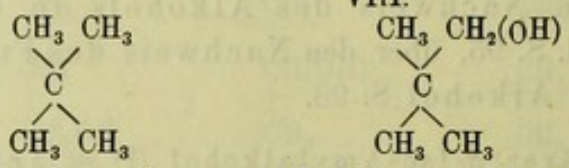
Eigenschaften nach der *Pharm. Germ. Ed. III:* Klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherisch-gewürzhaftem Geruche und brennendem Geschmacke, in 8 Theilen Wasser löslich, mit Weingeist, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin, Glycerin und fetten Oelen klar mischbar. Sdp. 99—103°. Spec. Gew. 0,815—0,820.

Ansprüche der *Pharm. germ.*: 20 ccm der wässerigen 5proc. Lösung dürfen 2 Tropfen der officinellen Chamäleonlösung (von 0,1 pCt.) erst nach 10 Minuten entfärben. Die wässrige Lösung des Amylenhydrats darf ammoniakalische Silberlösung beim Erhitzen im Wasserbade nicht reduciren. *Lichtempfindlich.*

Als Schlafmittel benutzt. — Erscheint im Kaninchenharn als Glykuronsäureverbindung (S. 98).

c) Derivat des Tetramethylmethans (S. 55).

VIII.



Tetramethylmethan. Alkohol — unbekannt.

6. Hexylalkohole $C_6H_{13}(OH)$. 17 Isomere möglich. 11 bekannt.

Der primäre α-Normal-Hexylalkohol $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ findet sich im Destillat des Fuselöls aus Weintrebern, ferner als Essigsäure- und Buttersäure-Ester im Oel von Heracleum-Arten (Umbelliferen).

7. Heptylalkohole $C_7H_{15}(OH)$. 39 Isomere möglich. Wenige bekannt.

Der primäre normale α-Heptylalkohol $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ lässt sich aus dem Oenanthol, dem Aldehyd der Oenanthsäure, durch Reduction gewinnen. Oenanthsäure wird durch Destillation von Ricinusöl gewonnen.

8. Octylalkohole $C_8H_{17}(OH)$.

Der primäre normale α-Octylalkohol ist als Aether in mehreren pflanzlichen Oelen, namentlich in denen der Umbelliferen vorhanden.

9. Cetylalkohol (Aethal) $C_{16}H_{33}(OH)$ findet sich an Palmitinsäure gebunden im Wallrath, dem Oel des Schädels des Pottwalls (Physeter macrocephalus). Ferner in der Burzeldrüse der Gänse und Enten. Crystallisirt in kleinen Blättchen. Schmp. 49—50°. Sdp. 189,5°.

Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.*, Cetaceum, (Walrat), darf bei 45—50° schmelzen, braucht also nicht rein zu sein. Als Zusatz zu Salben und Seifen (selten) benutzt.

10. Oktadekylalkohol $C_{18}H_{37}(OH)$. Als Ester im Wallrath.

11. Cerylalkohol $C_{27}H_{55}(OH)$. Als Cerotinsäure-Ester im chinesischen Wachs und im Wollschweiss der Hammel, als Palmitinsäure-Ester auf der reifen Samenkapsel des Mohns.

12. Myricylalkohol $C_{30}H_{61}(OH)$ als Palmitinsäure-Ester im Bienenwachs.

2. Einatomige Alkohole ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

α) Alkohole der Aethylenreihe $C_nH_{2n-1}(OH)$.

Man unterscheidet wie bei den gesättigten Alkoholen primäre, secundäre und tertiäre Alkohole.

Die ungesättigten Alkohole verbinden sich wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Halogen oder Halogenwasserstoff zu gesättigten Verbindungen.

Das niedrigste Glied, welches sich vom Aethylen C_2H_4 ableitet, der Aethylenalkohol, gewöhnlich Vinylalkohol $C_2H_3(OH)$ genannt, findet sich als Verunreinigung im gewöhnlichen Aether (Ber. 22, 2863). Auch Aether des Vinylalkohols, z. B. $C_2H_3—OC_2H_5$ Vinyläther, sind bekannt.

Allylalkohol $CH_2=CH—CH_2(OH)$ leitet sich ab vom Propylen C_3H_6 durch Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff.

Findet sich im rohen Holzgeist zu 0,1—0,2 pCt.

Entsteht durch Reduction von Dichlorpropylalkohol (Dichlorhydrin).

$$C_3H_5Cl_2OH + H_2 = C_3H_5OH + 2\,HCl.$$

Wird durch Destillation von Glycerin mit Oxalsäure gewonnen.

Flüssigkeit von stechendem Geruch. Sdp. 96,6°. Löslich in Wasser.

Die *Allylverbindungen*, d. h. Körper, welche die Gruppe C_3H_5 enthalten, finden sich als *Senföle*. (s. d.) in den Pflanzen.

β) Alkohole der Acetylenreihe $C_nH_{2n-3}OH$.

Propargylalkohol $CH\equiv C - CH_2OH$. Entspricht dem Allylen $CH\equiv C—CH_3$.

Entsteht durch Behandlung von Bromallylalkohol C_3H_4BrOH mit concentrirter wässriger Kalilauge. Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp. 114 bis 115°. — Es sind noch weitere Glieder dieser Reihe bekannt.

Die Alkohole $C_nH_{2n-3}OH$ sind gewissen Campherarten, z. B. dem Borneol und manchen ätherischen Oelen isomer.

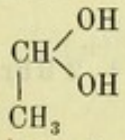
II. Zweiatomige Alkohole oder Glykole.

Durch Eintritt von 2 Hydroxylgruppen an Stelle von 2 Wasserstoffatomen gehen die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} in zweiatomige Alkohole oder Glykole über.

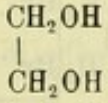
C_2H_6	$C_2H_4(OH)_2$
Aethan.	Aethylenglykol.

Die beiden Hydroxylgruppen haften selten an demselben Kohlenstoffatom, sondern meist an zwei verschiedenen C-Atomen (s. Chloralhydrat.

Daher ist von den zwei isomeren Aethylenglykolen nur das eine beständig.



Aethylidenglykol unbekannt.



Aethylenglykol bekannt.

Das Glykol $CH_3-CH(OH)_2$ geht unter Wasserabspaltung in Acetaldehyd über.

$$CH_3-CH(OH)_2 = CH_3-CHO + H_2O$$

Acetaldehyd.

Aus dem angegebenen Grunde ist das Methylenglykol $CH_2(OH)_2$ nicht existenzfähig. Bekannt sind aber die Aether dieses Glykols: $CH_2(OCH_3)_2$ (Methylal).

Nach der Stellung der Hydroxyle unterscheidet man diprimäre, primär-secundäre, primär-tertiäre, disecundäre, secundär-tertiäre, ditertiäre Glykole.

$CH_2(OH)-CH_2-CH_2(OH)$	$CH_3-CH(OH)-CH_2(OH)$	$(CH_3)_2C(OH)-CH_2(OH)$
Diprimäres (primäres)	Primär-secundäres	Primär-tertiäres
Glykol.		

$CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_3$	$(CH_3)_2C(OH)-CH(OH)-CH_3$	$(CH_3)(C_2H_5)C(OH)-C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$
Disecundäres = secundäres	Secundär-tertiäres	Ditertiäres = tertiäres
Glykol.		

Ditertiäre Glykole heissen Pinakone. Sie zerfallen beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren in Wasser und Pinakoline.

$$(CH_3)(C_2H_5)C(OH)-C(OH)(CH_3)(C_2H_5) = (CH_3)(C_2H_5)C{-}O{-}C(CH_3)(C_2H_5) + H_2O$$

Pinakon. Pinakolin.

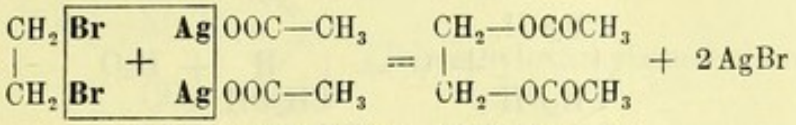
Bildung der zweiatomigen Alkohole: Man stellt die Dibromide der Kohlenwasserstoffe dar und ersetzt die beiden Bromatome durch zwei Hydroxylgruppen:

1. Durch Kochen mit viel Wasser, dem zur Bindung der frei werdenden Bromwasserstoffsäure Kaliumcarbonat oder Bleihydroxyd zugesetzt werden.

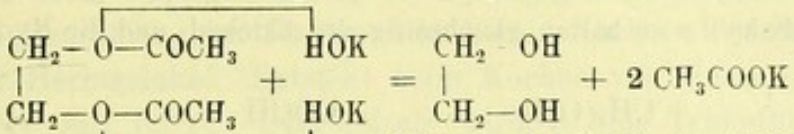
$$CH_2Br-CH_2Br + HOH = CH_2OH-CH_2OH + 2\,HBr$$

Aethylenbromid. Aethylenglykol.

2. Durch Erhitzen mit essigsaurem Silber oder essigsaurem Kalium. Die entstandenen Essigsäure-Ester (Diacetate) werden durch Kochen mit Kali zerlegt (verseift). Vergl. Fette.

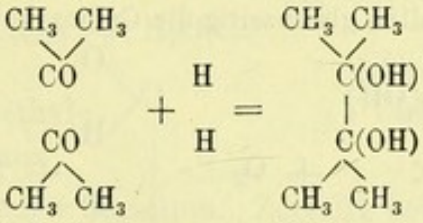
a)


2 Mol. essigs. Silber. Glykoldiacetat.

b)


Aethylenglykol. Essigs. Kalium.

Pinakone entstehen (neben secundären Alkoholen S. 85) durch Reduction der Ketone mittels Natriumamalgam und Wasser.



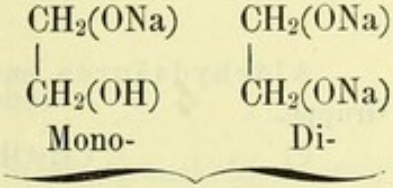
2 Mol. Aceton Pinakon.

Pinakon wirkt schlaferregend (s. Amylenhydrat) und wird durch den Harn als Glykuronsäureverbindung ausgeschieden (Hp. **9, 513**).

Eigenschaften: Die Glykole sind meist syrupöse, süssschmeckende Flüssigkeiten [daher Glykole*)] von hohem Siedepunkte. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Die Pinakone sind feste crystallinische Körper.

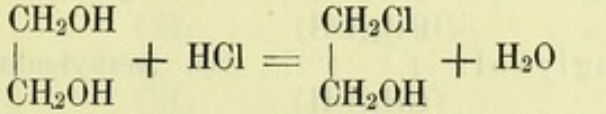
Verhalten:

1. Durch Natrium entstehen *„Glykolate“*



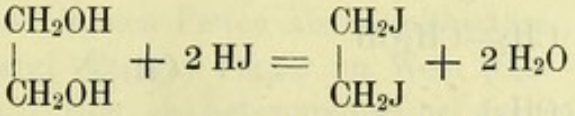
Natriumglykolat.

2. Durch Halogenwasserstoff entstehen *„Hydrine“* (Chlorhydrine, Bromhydrine etc.).



Aethylenchlorhydrin.

Bei weiterer Einwirkung des Halogenwasserstoffs werden beide Hydroxyle eliminirt.

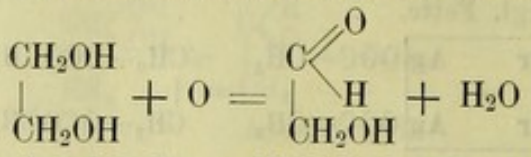


Aethylendijodhydrin.

---

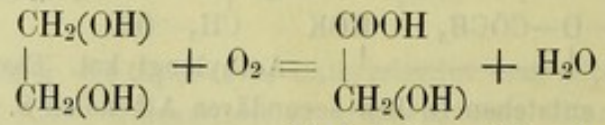
1) *γλυκυς*, süss.

3. Bei der Oxydation entstehen je nach der Menge und der Art des einwirkenden Oxydationsmittels Aldehyde oder Säuren.

a) 

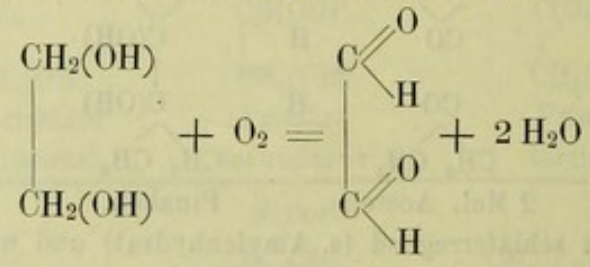
Aethylenglykol. Glykolaldehyd *(Oxyaldehyd)*.

Oxaldehyde enthalten gleichzeitig die Aldehyd- und die Hydroxyl-(Oxy-) Gruppe.

b) 

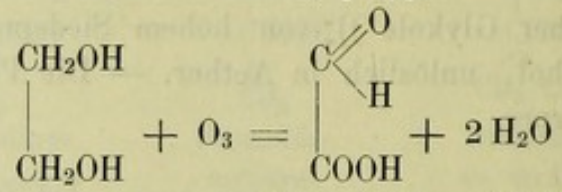
Glykolsäure *(Oxysäure)*.

Oxysäuren enthalten gleichzeitig die Carboxyl- und die Hydroxyl-Gruppe.

c) 

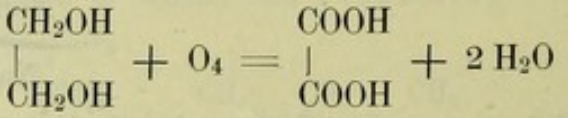
Glyoxal *(Dialdehyd)*.

Dialdehyde enthalten zwei Aldehydgruppen.

d) 

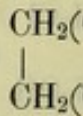
Glyoxylsäure *(Aldehydsäure)*.

Aldehydsäuren enthalten gleichzeitig die Aldehyd- und die Carboxyl-Gruppe.

e) 

Oxalsäure *(Dicarbonsäure)*.

Dicarbonsäuren enthalten zwei Carboxylgruppen.

Aethylenglykol:  . Aus Aethylenbromid und Wasser bei Gegenwart von Pottasche (K_2CO_3). Entsteht ferner beim Kochen einer wässrigen Lösung des Cholins, eines Zersetzungsproductes des Lecithins und Protagons.



Cholin. Trimethylamin. Aethylenglykol.

Aethylenglykol ist eine süssschmeckende Flüssigkeit. Sdp. 197°.

Als ein tetramethylirter Amidoalkohol des Aethylenglykols kann das Cholin (Bilineurin, Sinkalin) betrachtet werden.

$$C_5H_{15}NO_2 = (OH)—\overset{V}{N}(CH_3)_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_2—CH_2OH$$

(Trimethyloxäthylammoniumhydrat).

Findet sich neben Muscarin (s. d.) im Fliegenschwamm. Ferner im Baumwollensamen, im Hopfen und Bier. Auch in frischen Leichen und in der Heringslake. Entsteht beim Kochen von Galle, Ochsenhirn und Eidotter mit Baryt. Synthetisch wird es aus Trimethylamin und Glykolchlorhydrin erhalten.

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + N(CH_3)_3 + H_2O = \begin{matrix} \quad\quad\quad V \\ OH—N(CH_3) \\ \quad\quad | \\ CH_2—CH_2OH \end{matrix} + HCl$$

Glykolchlorhydrin. Trimethylamin. Cholin.

Syrup von alkalischer Reaction. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Glykol und Trimethylamin (S. 106). Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Muscarin (s. d.).

Wenig giftiges Ptomain (s. d.).

2. Propylenglykole $C_3H_6(OH)_2$ — 3. Butylenglykole $C_4H_8(OH)_2$.

Als Anhydrid des Aethylenglykols kann das Aethylenoxyd $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagdown\!\!>O \\ CH_2 \end{matrix}$ betrachtet werden. Vergl. über dieses unter Aether.

III. Dreiatomiger Alkohol.

Durch Eintritt von drei Hydroxylgruppen in die Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} an Stelle dreier Wasserstoffatome entstehen dreiatomige Alkohole. Von diesen ist nur einer, das Glycerin, genauer untersucht.

Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ ist dreifach hydroxylirtes Propan.

CH_3	$CH_2(OH)$
|	|
CH_2	$CH(OH)$
|	|
CH_3	$CH_2(OH)$
Propan.	Glycerin.

Vorkommen: In den Fetten als Palmitinsäure-, Stearinsäure- und Oelsäure-Ester (vergl. Fette). Ferner im Wein (0,2—1½ pCt.) und Bier (ungefähr 0,2 pCt.). Hier als Nebenproduct bei der Gährung des Zuckers entstanden. — Findet sich im Harn als Glycerinphosphorsäure (S. 108), einem Zersetzungsproducte des Lecithins (s. d.).

Entstehung und Darstellung im Grossen.

1. Synthetisch wird das Glycerin durch Einwirkung von Wasser auf Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ (Trichlorpropan) erhalten.

$$C_3H_5Cl_3 + 3\,H_2O = C_3H_5(OH)_3 + 3\,HCl$$

Glycerin.

2. Zur Darstellung im Grossen werden die Rückstände der Stearinsäure- und Seifenfabrication benutzt. Diese enthalten das Glycerin als Fettsäureverbindung (s. o.). Durch Behandlung mit gespannten Wasserdämpfen oder mit Kalk oder mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur wird die Glycerin-Fettsäure-Verbindung in freies Glycerin und in Fettsäure zerlegt (verseift vergl. Fette).

Durch Destillation und Crystallisation wird das Glycerin gereinigt.

Süssschmeckender Syrup. Farblos. In der Kälte crystallinisch. Schmp. 17°. Sdp. 290°. Brennt auf 150° erhitzt mit blauer, nicht leuchtender Flamme (Glycerinlampe). Löslich in Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether und Chloroform.

Giebt bei der Oxydation (mit verdünnter Salpetersäure) unter anderen Stoffen Glycerinsäure.

$$CH_2(OH)—CH(OH)—CH_2(OH) + O_2 = CH_2OH—CH(OH)—COOH + H_2O$$

Glycerinsäure.

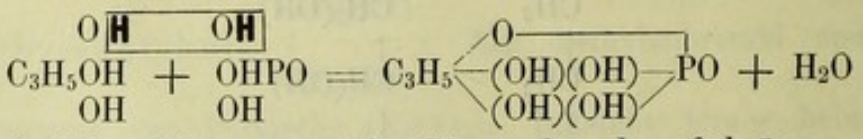
Bei Einwirkung der Salzsäure werden die OH-Gruppen durch Cl ersetzt. Es entstehen die *Chlorhydrine*.

OH	Cl	Cl
C_3H_5OH	C_3H_5Cl	C_3H_5Cl
Cl	OH	Cl
Mono-	Di-	Tri-

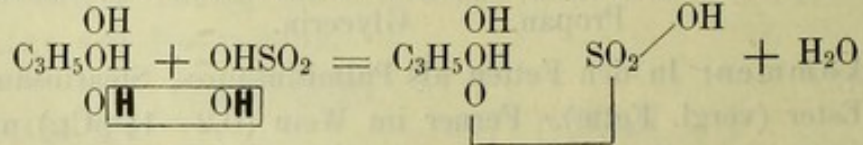
Chlorhydrin.

Das dritte Hydroxyl wird erst durch Phosphorpentachlorid P_2Cl_5 eliminirt. Auch entsprechende Bromderivate sind bekannt.

Durch Phosphorsäure entsteht Glycerinphosphorsäure, welche sich in kleiner Menge im Harn findet.



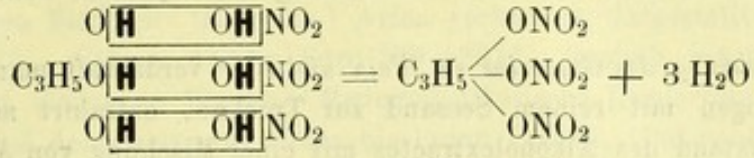
Durch Schwefelsäure entsteht Glycerinschwefelsäure.



Glycerinschwefelsäure.

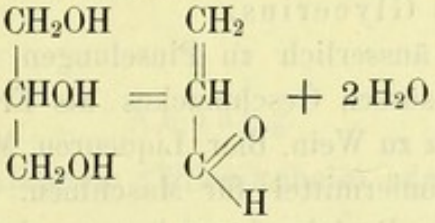
Concentrirte Salpetersäure erzeugt Salpetersäure-Glycerinester, sog. Nitroglycerin, welches explosibel ist.

Die Mischung von Kieselguhr mit Nitroglycerin heisst Dynamit.



Salpetersäure 3 Mol. — Salpetersäure-Glycerinester.

Beim Erhitzen mit wasserentziehenden Agentien (Phosphorsäureanhydrid, primärem Kaliumsulphat) zerfällt Glycerin in flüchtiges, scharf riechendes Acroleïn und Wasser.



Acroleïn.

Je nach der Natur des einwirkenden Mikroorganismus liefert das Glycerin verschiedene Producte: 1. von Alkoholen: Aethylalkohol, Normal-Propyl-, Normal-Butylalkohol, Hexylalkohol; 2. von Säuren: Essigsäure, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Milch- und Bernsteinsäure. Ferner Propylenglykol $C_3H_6(OH)_2$ (= Trimethylenglykol) und Phoron $C_9H_{14}O$ (ein Keton). Ausserdem Kohlensäure und Wasserstoff. Ber. **9,** 1348; **10,** 276; **11,** 42 u. 1892; **13,** 1311; **15,** 64; **20,** 785c. Hp. **3,** 353. Monatsh. f. Chem. **2,** 636.

Durch Destillation von Glycerin mit Salmiak entstehen giftige Basen (Glykolin etc.). Beim Erhitzen von Glycerin mit Phenolen und Vitriolöl auf 120° werden Farbstoffe (Glycereïne) gebildet.

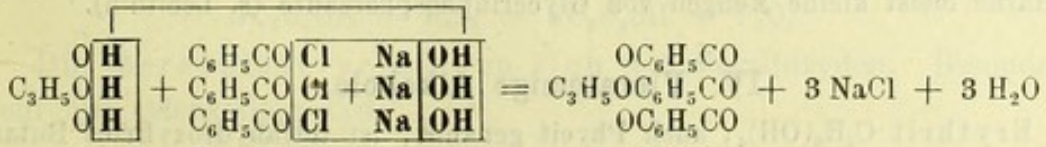
Ueber die *Glyceride*, d. h. Verbindungen des Glycerins mit den Fettsäuren s. unter Fette.

Reactionen auf Glycerin zum Nachweis desselben im Bier, Wein etc.:

1. Die verdunstete Flüssigkeit wird mit Alkohol extrahirt, der Rückstand des Alkoholauszuges mit etwas Natronlauge versetzt und mit Borax am Platindraht in die Flamme gebracht. Diese färbt sich bei Anwesenheit von Glycerin grün. Ammoniaksalze stören die Reaction.

2. Zwei Tropfen Glycerin werden mit zwei Tropfen flüssigen Phenols und der gleichen Menge Vitriolöl auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man Wasser und etwas Ammoniak hinzu. Es entsteht eine carminrothe Färbung. Schon kleine Mengen Zucker verhindern beide Reactionen.

3. Glycerin giebt beim Schütteln mit Natronlauge von 10 pCt. und Benzoylchlorid einen Niederschlag von (Mono-, Di- und Tri-)Benzoyl-Glycerin.



3 Mol. Benzoylchlorid.

Diese Reaction kann auch zur Bestimmung des Glycerins benutzt werden (Hp. 11, 472).

Zur *Bestimmung des Glycerins im Wein und Bier* verdampft man gemessene Flüssigkeitsmengen mit reinem Seesand zur Trockne, extrahirt mit Alkohol, zieht den Rückstand des Alkoholextractes mit einer Mischung von Alkohol und Aether aus und wiegt den Rückstand des alkoholisch-ätherischen Extractes. — Siehe auch die Reaction mit Benzoylchlorid. Das Bier enthält im Durchschnitt 0,2—0,35 pCt. Glycerin, der Wein 0,2—0,5 pCt. (schlechtere Sorten), 0,6 bis 1,5 pCt. (bessere Sorten). — Reine Glycerinlösungen werden mit Hülfe des Aräometers bestimmt.

Anwendung des Glycerins:

In der Medicin: äusserlich zu Pinselungen und als Kosmeticum, innerlich wegen des süssen Geschmackes als Ersatz des Zuckers bei Diabetikern. Als Zusatz zu Wein, Bier, Liqueuren, Mostrich. Zur Füllung der Gasuhren, als Schmiermittel für Maschinen. Zur Darstellung des Dynamits (S. 109). Die Buchdruckerwalzen werden mit einer Mischung von Leim und Glycerin hergestellt, ebenso die Hektographenmasse.

Die *Rückstände der Glycerinfabrikation*, welche aus zähflüssigen Polyglyceriden (Pyroglycerinen), z B. Diglycerin ($C_6H_{14}O_5 = 2\,C_3H_8O_3—H_2O$), Triglycerin ($C_9H_{20}O_7 = 3C_3H_8O_3—2H_2O$) bestehen, haben, da sie Kalk und Magnesia lösen, als Mittel gegen den *Kesselstein* Verwendung gefunden. — Diese Anhydride des Glycerins entsprechen dem Anhydrid des Glykols, dem Aethylenoxyd (s. d.).

Das officinelle Glycerin muss nach der *Pharm. Germ. Ed. III.* folgenden Ansprüchen genügen:

Klare, farblose und geruchlose, süsse, neutrale, syrupartige Flüssigkeit, welche in jedem Verhältniss in Wasser, Weingeist und Aether-Weingeist, nicht aber in Aether, Chloroform und fetten Oelen löslich ist. Spec. Gewicht 1,225 bis 1,235. Mit 5 Thln. Wasser verdünnt werde das Glycerin nicht verändert durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, z. B. Blei), Silbernitrat (Chlor), Baryumnitrat (Schwefelsäure), Ammoniumoxalat (Kalk), Calciumchlorid (Oxalsäure), mit Silbernitrat darf höchstens Opalescenz (Chlorsilber) eintreten. In offener Schale zum Sieden erhitzt, dann angezündet, verbrenne es ohne Rückstand (anorgan. Bestandtheile). Mit ammoniakalischer Silberlösung zum Sieden erhitzt, darf Glycerin sich innerhalb 5 Min. weder färben, noch einen Niederschlag zeigen (Acroleïn [Aldehyd!]). Mit dem gleichen Volumen Natronlauge erwärmt, darf es sich weder färben (Zucker), noch Ammoniak entwickeln (Ammoniak oder Ammonsalze). Mit verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt, darf es nicht unangenehm-ranzig (nach Buttersäure) riechen. — In grösserer Dosis wirkt das Glycerin auf Thier und Mensch giftig, sogar tödtlich. Das Glycerin verbrennt wahrscheinlich zum allergrössten Theil im Organismus zu Kohlensäure und Wasser, doch finden sich im Harne meist kleine Mengen von Glycerinphosphorsäure (s. Lecithin).

IV. Vieratomige Alkohole.

Erythrit $C_4H_6(OH)_4$, auch Phycit genannt, ist tetrahydroxylirtes Butan $CH_2OH—CH(OH)—CH(OH)—CH_2(OH)$.

Findet sich in einer Alge (Protococcus vulgaris). Wird aus dem Erythrin, das in einigen Flechten- (Roccella-) Arten vorkommt, dargestellt.

Krystalle. Schmp. 112°. Sdp. 329—331°. Optisch inactiv. Schmeckt süss. Leicht löslich in Wasser. Reducirt alkalische Kupferlösung nicht.

Giebt bei der Chlorirung Tetrachlorbutan $C_4H_6Cl_4$ (Butinchlorid).

Gährt nicht durch Hefe. Giebt bei der Spaltpilzgährung Bernsteinsäure und Buttersäure, wenig Essigsäure und Capronsäure.

Ueber die fünf- und sechsatomigen Alkohole, z. B. Arabinose, Quercit, Pinit, Mannit, Dulcit, Isodulcit, Sorbit, Perseït siehe unter Kohlehydrate.

Anhang.

Geschwefelte Alkohole (Thioalkohole) oder Mercaptane.

Die Mercaptane entstehen durch Eintritt von Schwefel in die Hydroxylgruppe der Alkohole an Stelle des Sauerstoffs.

C_2H_5OH	C_2H_5SH
Aethyl-Alkohol.	Aethyl-Mercaptan = Aethyl-Sulfhydrat.
$C_2H_4(OH)_2$	$C_2H_4(SH)_2$
Aethylen-Glykol.	Aethylen-Mercaptan = Dithioäthylen-Glykol.)

Die Mercaptane führen ihren Namen, weil sie sich leicht mit Quecksilberoxyd vereinigen. Corpus mercurio aptum oder Corpus mercurium captans. Man unterscheidet einatomige und mehratomige Mercaptane, welche den zugehörigen Alkoholen entsprechen. Vergl. die oben stehenden Formeln.

Die Mercaptane entstehen:

1. Durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat (KHS) auf die Jodide der Grenzkohlenwasserstoffe (S. 74).

$$C_2H_5J + KHS = C_2H_5HS + KJ$$

Jodäthyl. Aethyl-Mercaptan.

2. Durch Destillation von KHS mit ätherschwefelsaurem Salz (s. d.).

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ KO \end{matrix}SO_2 + KHS = C_2H_5HS + K_2SO_4$$

Aethylschwefelsaures Kalium.

3. Durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf die Alkohole (schlechte Ausbeute).

$$5C_2H_5OH + P_2S_5 = 5C_2H_5SH + P_2O_5.$$

Die Mercaptane verbinden sich mit Metalloxyden. Besonders leicht mit Quecksilberoxyd.

$$\begin{matrix} C_2H_5—SH \\ C_2H_5—SH \end{matrix} + HgO = \begin{matrix} C_2H_5—S \\ C_2H_5—S \end{matrix}\!\!>\!Hg + H_2O$$

2 Mol. Mercaptan. Quecksilbermercaptid.

Die Verbindungen der Mercaptane mit Metalloxyden heissen Mercaptide. Die Mercaptane verbinden sich ferner mit Quecksilberchlorid $C_2H_5—S—HgCl$ und anderen Salzen. Sie bilden mit den Aldehyden Mercaptale, mit den Ketonen Mercaptole.

$$2\,C_2H_5SH + CH_3C\begin{matrix} H \\ \diagdown\!\!\diagup\, O \end{matrix} = CH_3CH\begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Aethylmercaptan. Acetaldehyd. Aethylmercaptal des Acetaldehyds.

$$(CH_3)_2CO + 2\,C_2H_5SH = (CH_3)_2C\begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Aceton. Aethylmercaptan. Aethylmercaptol des Acetons.

Durch Oxydation mit Salpetersäure gehen sie in Sulfonsäuren (s. d.) über. Die Sulfonsäuren sind durch die einwerthige Gruppe $—HSO_3 = HOSO_2$ charakterisirt.

$$C_2H_5HS + O_3 = C_2H_5HSO_3$$

Aethylsulfonsäure.

Die Mercaptane haben einen höchst widerlichen Geruch, der auch noch bei stärkster Verdünnung wahrgenommen wird. (Ann. **239,** 133).

1. Methylmercaptan CH_3HS. Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Sdp. 146,5—148°. Wird durch Anaëroben aus Eiweiss gebildet und findet sich in den menschlichen Darmgasen. — 2. Aethylmercaptan C_2H_5HS. Sdp. 36,2°. — 3. Allylmercaptan C_3H_5HS, entspricht dem Allylalkohol C_3H_5OH. Sdp. 90°. — 4. Thioäthylenglykol $C_2H_4\begin{matrix}(SH)\\(SH)\end{matrix}$. Sdp. 146°.

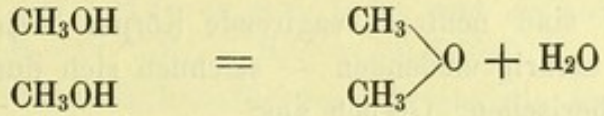
Thioglyceride.

CH_2SH	CH_2SH	CH_2SH
|		|
$CHOH$	$CHSH$	$CHSH$
|		|
CH_2OH	CH_2OH	CH_2SH
Monothio-	Dithio-	Trithio-

Glycerin.

E. Aether.

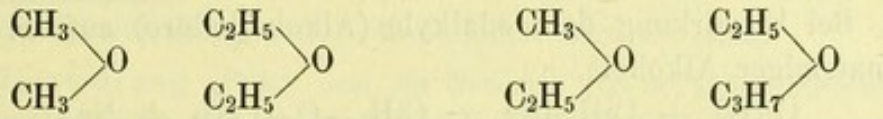
Aether sind die Anhydride der Alkohole.



2 Mol. Methylalkohol. Dimethyl-Aether.

Aether entstehen, wenn das Wasserstoffatom in der Hydroxylgruppe eines Alkohols (der „alkoholische Wasserstoff") durch den Rest eines Kohlenwasserstoffes (Alkyls) ersetzt wird. Sie lassen sich daher als Alkyle betrachten, welche durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten werden. $C_2H_5—O—C_2H_5$ Aethyläther.

Man unterscheidet einfache oder gemischte Aether, je nachdem mit dem Sauerstoffatom gleiche oder ungleiche Gruppen verbunden sind.



Dimethyl-Aether. Diäthyl-Aether. Methyläthyl-Aether. Aethylpropyl-Aether.

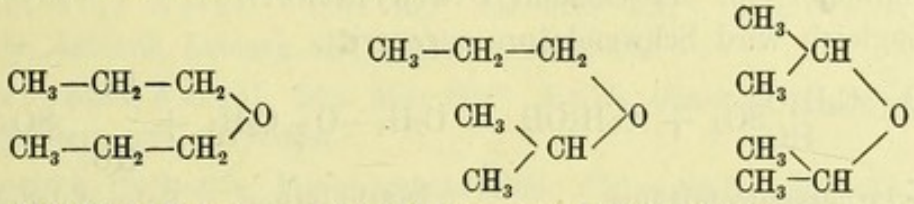
Einfache *Gemischte*

Aether.

Es existiren bisher nur Aether primärer und secundärer Alkohole.

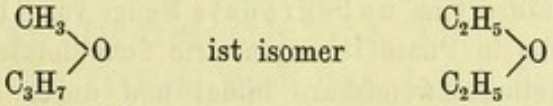
Die **Isomerien der Aether** sind *abhängig:*

1. *Von den Isomerien der Alkyle:*



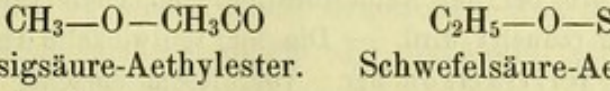
(Di-)Propyläther. Propyl-Isopropyl-Aether. Di-Isopropyl-Aether.

2. *Von der verschiedenen Vertheilung der Atome auf die beiden Alkyle.*



Methylpropyläther. ist isomer Diäthyläther.

Als **Ester** oder zusammengesetzte Aether bezeichnet man Körper, welche entstehen, wenn der alkoholische Wasserstoff durch Säureradicale (s. Fettsäuren) ersetzt wird.



Essigsäure-Aethylester. Schwefelsäure-Aethylester.

Die Ester, zu denen auch die Fette gehören, werden in einem besonderen Abschnitte abgehandelt.

Die wahren Aether werden eingetheilt, je nach den Alkoholen, aus welchen sie entstehen, in Aether ein-, zwei- und mehratomiger Alkohole.

Die Aether sind neutral reagirende Körper. Viele von ihnen — namentlich die niedrig siedenden — zeichnen sich durch einen charakteristischen „ätherischen" Geruch aus.

a) Aether einatomiger Alkohole.

Entstehung:

1. Bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Jodalkyle (Alkoholjodüre).

$$\begin{matrix} C_2H_5J \\ C_2H_5J \end{matrix} + Ag_2O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + 2\,AgJ$$

2 Mol. Jodäthyl. Diäthyläther.

2. Bei Einwirkung der Jodalkyle (Alkoholjodüre) auf die Alkoholate einatomiger Alkohole.

$$C_2H_5J + C_2H_5ONa = C_2H_5—O—C_2H_5 + NaJ$$

Natriumalkoholat. Diäthyläther.

3. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole. Der Process verläuft in zwei Phasen. Zunächst entsteht aus Aethylalkohol und Schwefelsäure Aethylätherschwefelsäure (s. d.).

I. $$C_2H_5OH + \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\!\!SO_2 = \begin{matrix} C_2H_5O \\ HO \end{matrix}\!\!SO_2 + H_2O.$$

Dann wirkt auf die Aethylätherschwefelsäure ein zweites Molecül Aethylalkohol ein. Es entsteht Diäthyläther.

Zugleich wird Schwefelsäure regenerirt.

II. $$\begin{matrix} C_2H_5O \\ HO \end{matrix}\!\!SO_2 + C_2H_5OH = C_2H_5—O—C_2H_5 + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2$$

Aethylätherschwefelsäure. Diäthyläther. Schwefelsäure.

Nach diesen Gleichungen könnte es scheinen, als ob eine sehr kleine Menge von Schwefelsäure eine unbegrenzte Menge von Alkohol zu ätherificiren im Stande sei, da die in Phase II. regenerirte Schwefelsäure mit einem neuen Molecüle Alkohol Aetherschwefelsäure bildet und durch ein weiteres Molecül Alkohol wiederum in Schwefelsäure und Diäthyläther zerfällt. Und in der That genügen sehr kleine Mengen Schwefelsäure zur Herstellung einer sehr grossen Menge Aether. Dass diese kleine Menge von Schwefelsäure aber nicht unbegrenzte Mengen Alkohol zu ätherificiren vermag, hat seinen Grund darin, dass die Schwefelsäure bei der Aetherification zum Theil verändert, nämlich zu schwefliger Säure reducirt wird. — Die hier entwickelte Theorie der Aetherification rührt von Williamson her. Vor diesem Forscher betrachtete man den Process der Aetherbildung als eine Contactwirkung.

Eigenschaften und Verhalten:

Der Methyläther ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Die übrigen Aether von niedrigem Moleculargewicht sind Flüssigkeiten, die hochmolecularen Glieder feste Körper.

Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck wird aus Aethyläther Aethylalkohol gebildet. $C_2H_5—O—C_2H_5 + H_2O = 2C_2H_5(OH)$.

Mit concentrirter Schwefelsäure liefern die Aether neben Alkohol die Aetherschwefelsäure (s. d.).

$$C_2H_5—O—C_2H_5 + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}SO_2 = C_2H_5(OH) + \begin{matrix}C_2H_5O\\HO\end{matrix}SO_2.$$

1. Methyläther $CH_3—O—CH_3$.

Aus Methylalkohol (Holzgeist) und Schwefelsäure. Gas. Lässt sich durch Druck oder Kälte zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichten. Sdp. — 21°. Brennt mit bläulicher Flamme.

2. Aethyläther $C_2H_5—O—C_2H_5$. Auch Schwefeläther genannt, weil er mit Schwefelsäure aus Aethylalkohol bereitet wird.

Zur Darstellung erhitzt man ein Gemenge von 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 5 Theilen Aethylalkohol (von 90 pCt.) zum Kochen und lässt in das kochende Gemisch langsam Alkohol fliessen. Die Temperatur des Gemisches wird auf 130—140° erhalten. Es destillirt Aether über, welcher zur Entfernung von schwefliger Säure (S. 114) mit Kalkmilch versetzt wird. Man rectificirt und entzieht dem Destillat Wasser und Alkohol durch Chlorcalcium.

Absolut wasserfreier Aether wird durch Behandlung von Aether mit metallischem Natrium und nachfolgende Destillation erhalten.

Bei der Aetherdarstellung im Grossen werden als Nebenproducte gewonnen:

1. Leichtes Weinöl. Sdp. 150° bis über 300°. Das Oel ist ein Gemisch von Aethern, Ketonen und Kohlenwasserstoffen.

2. Schweres Weinöl. Sdp. über 300°. Ist ein Gemenge von Schwefelsäurediäthylestern und Alkylenen.

Aetherisch riechende, leicht entzündliche Flüssigkeit. Sdp. 34,97°. Erstarrt bei —129° crystallinisch. Schmp. —117,4°. Das Aethergas bildet mit Luft ein explosibles Gemenge. Etwas löslich in Wasser. Bildet mit Wasser das Hydrat $C_4H_{10}O + 2H_2O$. Dieses entsteht in Form von Nadeln und Spitzen, wenn man Aether filtrirt. Nur unter —3,5° beständig. Giebt bei der Oxydation Essigsäure. Giebt mit Wasser und wenig Schwefelsäure auf 150—180° erhitzt Aethylalkohol (s. o). Dieselbe Umsetzung tritt schon durch Einwirkung von Wasser auf Aether bei gewöhnlicher Temperatur, aber sehr langsam ein.

Die beiden zuletzt angegebenen Reactionen sind *theoretisch wichtig*, weil sie die Aether als Anhydride der Alkohole betrachten lassen.

Aether löst leicht Fette, Harze und manche Alkaloide, ferner Brom, Jod, Phosphor, Ammoniak, Ferrichlorid, Mercurichlorid, Auri-

chlorid, Platinchlorid, auch etwas Schwefel. Beim Verdampfen des Aethers wird viel innere Arbeit geleistet (viel Wärme verbraucht). Das umgebende Medium kühlt sich also stark ab. Daher dient der verdampfende Aether als Mittel zur Erzeugung niederer Temperatur und in der Medicin als locales Anästheticum durch vorübergehende Lähmung der Nervenendigungen.

Nach der *Pharm. germ. Ed. III.* muss der Aether bei 35° sieden und das spec. Gew. 0,720 zeigen. Er sei farblos, darf befeuchtetes Lakmuspapier nicht röthen (Säure). Fliesspapier mit Aether getränkt, darf nach dem Verdunsten desselben nicht mehr riechen (Fuselöl). Aetzkali darf sich, mit Aether übergossen, binnen einer halben Stunde nicht gelblich färben (Vinyläther). Schüttelt man Aether mit einem Zehntel seines Volums an Jodkalilösung im Stöpselglase, so darf binnen einer Stunde keine Färbung (Vinyläther) auftreten.

In der Technik dient der Aether meist als Lösungsmittel. Ferner findet eine Mischung von 3 Theilen Alkohol (90—91 pCt.) mit 1 Theil Aether als Analepticum unter dem Namen Spiritus aethereus (Hoffmann's Tropfen) arzneiliche Verwendung.

Vergiftungen mit Aether können durch Lähmung des Athmungscentrums zum Tode führen. Selten wird eine chronische Aetherintoxication beobachtet.

Methyl-Aethyl-Aether $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!O$ (Sdp. + 11°) wird bisweilen als Anästheticum an Stelle des Chloroforms benutzt.

Aethylsuperoxyd $(C_2H_5)_2O_3$. Entsteht beim Einleiten von trocknem Ozon in absoluten Aether. Dicker Syrup, der beim Erhitzen theilweise unzersetzt siedet. Explodirt heftig bei der Zersetzung durch Wärme.

Die höheren Homologen des Aethyläther haben zunächst nur wissenschaftliches Interesse.

Der Cetyläther $(C_{16}H_{33})_2O$ crystallisirt in Blättchen, welche bei 55° schmelzen und bei 300° sieden.

Es existiren auch **Aether der Alkohole** $C_nH_{2n-1}(OH)$.

Allyläther $(C_3H_5)_2O$. Entspricht dem Allylalkohol $C_3H_5(OH)$ (S. 103). Entsteht aus Allyljodid und Natriumallylalkoholat, ferner aus Allyljodid und Quecksilberoxyd. Sdp. 82°.

$$C_3H_5J + C_3H_5ONa = C_3H_5{-}O{-}C_3H_5 + NaJ.$$

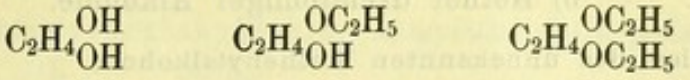
$$\begin{matrix}C_3H_5J\\C_3H_5J\end{matrix} + HgO = \begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\!\!>\!O + HgJ_2.$$

2 Mol. Allyljodid.

b) Aether zweiatomiger Alkohole.

Die zweiatomigen Alkohole oder Glykole $C_nH_{2n-2}\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ (S. 103) vermögen zwei Reihen von Aethern zu bilden, je nachdem nur das Wasser-

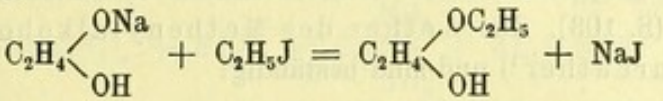
stoffatom der einen Hydroxylgruppe oder beider Hydroxylgruppen durch Alkyle ersetzt werden.



Aethylenglykol. Monäthyläther Diäthyläther

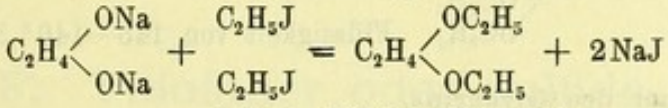
des Aethylenglykols.

Entstehung: Aus dem Mono- oder Dinatriumglykolat durch Alkyljodid.



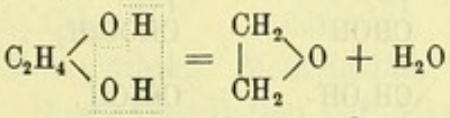
Monäthyl-Glykoläther

Sdp. 134°.



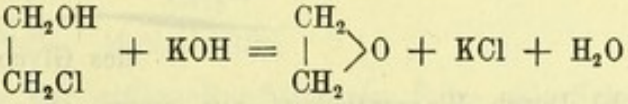
2 Mol. Jodäthyl. Diäthyl-Glykoläther Sdp. 123,5°.

Die Glykole bilden ferner noch eine zweite Art von Aethern, die sogenannten **Alkylenoxyde**, durch einfachen Verlust eines Molecüls Wasser.



Aethylenoxyd.

Derartige Körper entstehen beim Zerlegen der Halogenderivate der Glykole durch wässrige Alkalien.



Glykolchlorhydrin

S. 108.

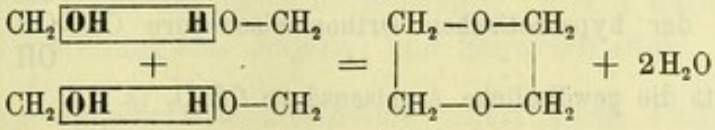
Aethylenoxyd $C_2H_4O = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O$ ist dem Acetaldehyd $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ \| \\ O \\ H \end{matrix}$ (s. d.)

isomer. Entstehung s. o. Flüssigkeit von 13,5° Sdp. Reducirt nicht (im Gegensatz zu Acetaldehyd) ammoniakalische Silberlösung. Fällt, wie eine starke Base, aus den Lösungen der Magnesium-, Aluminium-, Kupfer- und Eisensalze die Hydroxyde genannter Metalle.

Giebt bei der Reduction Aethylalkohol. $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O + H_2 = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$

Bei der Oxydation entsteht Glykolsäure (S. 106).

Es sind auch *Verbindungen* bekannt, welche *durch Austritt von zwei Molecülen Wasser* aus zwei Molecülen Aethylenglykol entstehen.



2 Mol. Aethylenglykol. Diäthylenoxyd.

c) Aether dreiatomiger Alkohole.

1. Aether des unbekannten Methenylalkohols.

Der Methenylalkohol $CH(OH)_3$ ist unbekannt, weil Körper, die mehr als eine Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom enthalten, nicht beständig zu sein pflegen (S. 103). Die Aether des Methenylalkohols heissen Orthoameisensäureäther[1]) und sind beständig:

z. B. $CH(OC_2H_5)_3$ Orthoameisensäureäthyläther.
Flüssigkeit von 145—146° Sdp.

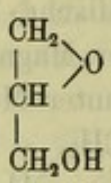
2. Aether des Glycerins.

Entstehung: a) Bei Substitution der Wasserstoffatome in den Hydroxylgruppen durch Alkyle.

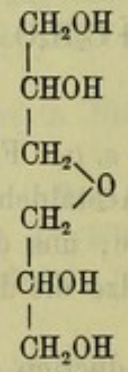
CH_2OH	$CH_2OC_2H_5$	$CH_2OC_2H_5$	$CH_2OC_2H_5$
$CHOH$	$CHOH$	$CHOC_2H_5$	$CHOC_2H_5$
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	$CH_2OC_2H_5$
Glycerin.	Monoäthylin	Diäthylin	Triäthylin
	Monäthyl-	Diäthyl-	Triäthyläther

des Glycerins.

b) Durch Wasseraustritt aus einem oder mehreren Glycerinmolecülen. Diese Aether sind den Alkylenoxyden völlig analog gebildet. Siehe Aethylenoxyd S. 117).



Glycid.



Diglycerin.

Bei Vereinigung mehrerer Molecüle Glycerin unter Wasseraustritt entstehen die sogen. **Polyglyceride** (s. Glycerin S. 110).

---

1) Aus der hypothetischen Orthoameisensäure $CH(OH)_3$ entsteht durch Wasseraustritt die gewöhnliche Ameisensäure CH_2O_2 (s. d.).

d) Aether vieratomiger Alkohole.

Orthokohlensäureäthyläther. Aethyläther der hypothetischen Orthokohlensäure[1]) $C(OH)_4$ $C(OC_2H_5)_4$. Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 158—159°. Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak Guanidin (s. d.).

$$C(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 = C(NH)(NH_2)_3 + 4C_2H_5(OH)$$

Guanidin.

F. Thioäther oder Sulfide.

Durch Eintritt von Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs in Aethern entstehen die Thioäther oder Sulfide.

$(CH_3)_2O$ $(CH_3)_2S$

Methyläther. Methylsulfid.

Entstehung: 1. Durch Destillation der Alkyljodide mit Schwefelkalium.

$$2\,CH_3J + K_2S = (CH_3)_2S + 2\,KJ$$

2 Mol. Jodmethyl. Methylsulfid.

2. Durch Destillation der ätherschwefelsauren Salze mit Schwefelkalium.

$$2\,C_2H_5KSO_4 + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2\,K_2SO_4$$

Aethylsulfid.

Widerlich riechende farblose Flüssigkeiten, welche sich in Alkohol, nicht in Wasser lösen.

Verhalten: Bei der Oxydation bilden die Sulfide zunächst Sulfoxyde, dann Sulfone.

$(CH_3)_2S$	$(CH_3)_2SO$	$(CH_3)_2SO_2$
Methylsulfid.	Methylsulfoxyd.	Methylsulfon.

Allylsulfid oder Knoblauchöl $(C_3H_5)_2S$ lässt sich aus den Blättern des Knoblauch (Allium sativum) und den Samen vieler Cruciferen (Brassica [Kohl], Raphanus [Rettich], Lepidium [Kresse]) darstellen. Findet sich aber in denselben nicht präformirt, sondern entsteht wahrscheinlich durch einen fermentativen Process aus einer complicirteren, noch nicht dargestellten Substanz. Riecht nach Knoblauch. Sdp. 140°. Darstellung aus Jodallyl und Schwefelkalium.

---

1) Die hypothetische Orthokohlensäure liefert durch Austritt von H_2O Metakohlensäure H_2CO_3, welche weiter in $H_2O + CO_2$ zerfällt.

$$\begin{matrix} C_3H_5J \\ C_3H_5J \end{matrix} + K_2S = \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!>\!S + 2\,KJ$$

2 Mol. Jodallyl. Allylsulfid.

Die den Sulfiden entsprechenden Selen- und Tellur-Verbindungen zeichnen sich durch einen höchst widerwärtigen Geruch aus. Es sind meist Flüssigkeiten. — $(CH_3)_2Se$ Methylselenid. Sdp. 58,2°. — $(CH_3)_2Te$ Methyltellurid. Sdp. 82°.

G. Sulfinsäuren, Sulfonsäuren.

Die **Sulfinsäuren** enthalten die einwerthige Gruppe $-\overset{IV}{S}O-OH$. Sie entstehen

1. Durch Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid auf Zinkalkyle

$$Zn(CH_3)_2 + 2\,SO_2 = (CH_3SO_2)_2Zn$$

Zinkmethyl. Zinksalz der Methansulfinsäure.

2. Durch Reduction der Sulfonsäurechloride mit Zinkstaub

$$2\,C_2H_5(SO_2Cl) + 2\,Zn = (C_2H_5SO_2)_2Zn + ZnCl_2$$

Aethylsulfonsäurechlorid. Zinksalz der Aethansulfinsäure.

Sie liefern bei der Oxydation Sulfonsäuren (s. d.)

1. Methansulfinsäure CH_3-HSO_2. 2. Aethansulfinsäure $C_2H_5-HSO_2$.

Die **Sulfonsäuren** oder Sulfosäuren enthalten die einwerthige Sulfonsäure-Gruppe $-\overset{VI}{S}O_2OH$. In ihnen figurirt der Schwefel sechswerthig.

Entstehung: 1. Durch Kochen der Alkyljodide mit Alkalisulfiten

$$C_2H_5J + \begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\!SO_3 = C_2H_5-KSO_3 + KJ$$

Aethyljodid. Kaliumsulfit. Aethylsulfonsaures Kalium.

$$C_2H_4Br_2 + 2\,K_2SO_3 = C_2H_4(KSO_3)_2 + 2\,KBr$$

Dibromäthan. Aethyldisulfonsaures Kalium.

2. Durch Oxydation der Mercaptane, Sulfide und Rhodanide (s. d.) mit Salpetersäure. $C_2H_5(SH) + O_3 = C_2H_5(HSO_3)$

Aethylmercaptan. Aethyl-Sulfonsäure.

Die freien Säuren sind sehr resistente Körper. Mit ihnen isomer sind die Ester der schwefligen Säure $C_2H_5-O-HSO_2$. Diese sieden aber niedriger als die Sulfonsäuren.

Aethylsulfonsäure $CH_3-CH_2-HSO_3$ entsteht aus Aethyljodid und Kaliumsulfit, ferner bei der Oxydation von Aethylmercaptan durch Salpetersäure. — Die freie Säure ist crystallinisch und sehr zerfliesslich.

Von dieser Säure sind zwei Chlorsubstitutionsproducte bekannt: α-Chloräthylsulfonsäure $CH_3-CHCl-HSO_3$ und β-Chloräthylsulfonsäure $CH_2Cl-CH_2-HSO_3$.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf β-Chloräthylsulfonsäure bei 100° entsteht Taurin.

Taurin (β-Amidoäthylsulfonsäure) $C_2H_7NSO_3 = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2HSO_3 \end{matrix}$.

Findet sich in der Galle als Taurocholsäure an Cholalsäure (Cholsäure) gebunden.

Darstellung: Durch längeres Kochen der Galle mit verdünnter Salzsäure. Die filtrirte Lösung wird eingedampft, mit absolutem Alkohol gefällt und die Fällung mehrfach umcrystallisirt.

Synthese (Ber. **21.** 2668b):

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH—NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} SO_3H \\ | \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2—SO_3H \\ | \\ CH_2—NH_2 \end{matrix}$$

Vinylamin. Schweflige Säure. Taurin.

Grosse tetragonale Säulen, leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Kann über 200° ohne Zersetzung erhitzt werden. Reagirt neutral. Unter den Verbindungen mit Basen ist das in kaltem Wasser kaum lösliche Quecksilbersalz $Hg\begin{pmatrix} CH_2NH_2 \\ CH_2SO_3 \end{pmatrix}_2$ charakteristisch.

Giebt mit salpetriger Säure Isäthionsäure.

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2HSO_3 \end{matrix} + HNO_2 = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2HSO_3 \end{matrix} + N_2 + H_2O$$

Isäthionsäure.

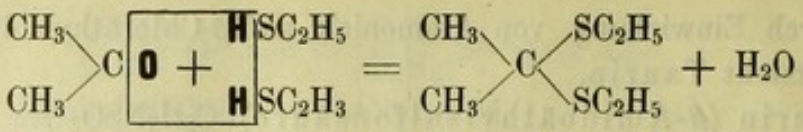
Daher kann Taurin als Amidoisäthionsäure bezeichnet werden.

Nach Fütterung von Taurin erscheint beim Menschen und Hunde nur ein Theil desselben im Harne unverändert wieder. Ein anderer Theil geht unter Aufnahme der Cyansäuregruppe in Uramidoisäthionsäure (Taurocarbaminsäure) $CO\begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ NH—CH_2—CH_2HSO_3 \end{matrix}$ über. (Vergl. Cyansäure). Das Kaninchen scheidet Taurin als Schwefelsäure und Thioschwefelsäure (Unterschweflige Säure) aus (Virchow's Arch. **58,** 460).

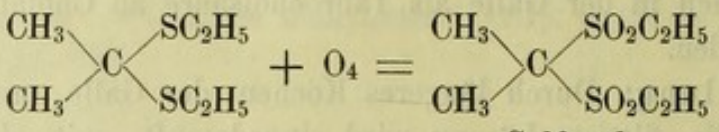
Sulfonal, Dimethylmethan — Diäthylsulfon.

$$C_7H_{16}S_2O_4 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} SO_2C_2H_5 \\ SO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

Darstellung: Aceton vereinigt sich mit Mercaptan zu Mercaptol (I. Phase). Durch Oxydation geht Mercaptol in Sulfonal über (II. Phase).

I. 

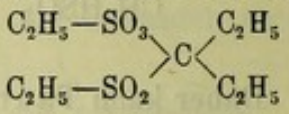
Aceton. 2 Mol. Aethylmercaptan. Dithio-Diäthyldimethylmethan (Mercaptol).

II. 

Sulfonal.

Verhalten (nach der *Pharm. Germ. Ed. III.)*: Farblose, geruchlose, geschmacklose, prismatische Crystalle, in der Wärme vollkommen flüchtig, mit 500 Theilen kaltem, 15 Theilen siedendem Wasser, mit 65 Theilen kaltem, 2 Theilen siedendem Weingeist, ebenso mit 125 Theilen Aether neutrale Lösungen gebend. Schmp. 125—126°. Wird 0,1 g Sulfonal mit gepulverter Holzkohle im Probirrohre erhitzt, so tritt der charakteristische Mercaptangeruch auf. (Die Holzkohle [Kohlenstoff] wirkt reducirend.) Beim Lösen in siedendem Wasser (1 = 50) darf sich keinerlei Geruch entwickeln. Diese wässrige Lösung darf, nach dem Erkalten filtrirt, weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung verändert werden (Schwefelsäure resp. Chlor). 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung darf durch 10 ccm obiger Lösung nicht sofort entfärbt werden. — Vortreffliches Hypnoticum.

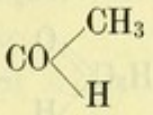
Erscheint nach grossen Gaben zum Theil unverändert im Harn wieder.

Auch das Diäthylsulfon-Diäthylmethan (Tetronal)  ist bekannt.

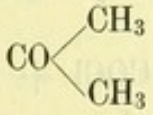
Ueber den Zusammenhang zwischen Constitution und physiologischer Wirkung bei den Sulfonen vergl. Hp. **14**, 52.

H. Aldehyde und Ketone.

Man kann Aldehyde und Ketone als Körper betrachten, welche beide die zweiwerthige Carbonylgruppe CO< enthalten. Dieselbe ist in den Aldehyden mit Wasserstoff und einem Alkyl, in den Ketonen mit zwei Alkylen verbunden.

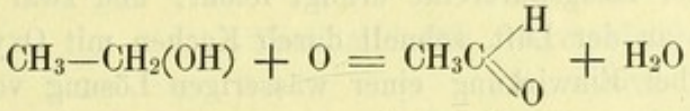


Acetaldehyd.

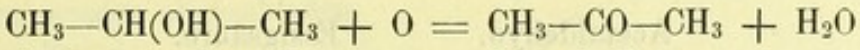


Dimethylketon.

Aldehyde entstehen durch Oxydation primärer, Ketone durch Oxydation secundärer Alkohole (S. 88).



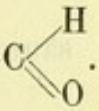
Aethylalkohol (primär). Acetaldehyd.



Secundärer Propylalkohol. Dimethylketon.

Trotz der soeben gekennzeichneten Verwandtschaft beider Körperklassen finden sich andererseits zwischen denselben so viele bedeutsame Verschiedenheiten, dass dieselben in zwei gesonderten Capiteln besprochen werden müssen.

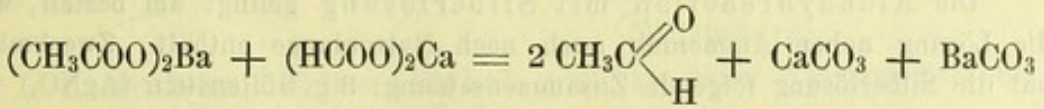
Aldehyde.

Die Aldehyde enthalten die einwerthige Aldehydgruppe  .

Sie führen ihren Namen nach ihrer Entstehung aus den Alkoholen: Alkohol dehydrogenatus, weil sie um zwei Wasserstoffatome ärmer sind als diejenigen Alkohole, aus denen sie durch Oxydation entstanden.

Entstehung: 1. Durch Oxydation primärer Alkohole (S. 88).

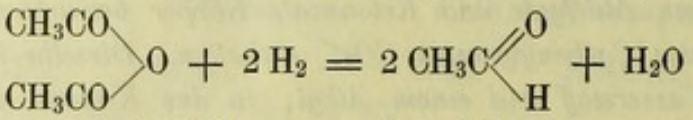
2. Bei Reduction der Säuren durch Destillation ihrer Baryum- oder Calciumsalze mit ameisensaurem Calcium.



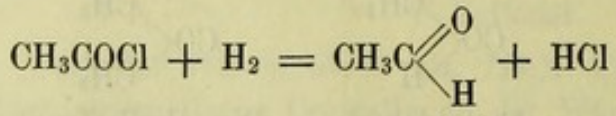
Essigsaures Baryum. Ameisensaurer Kalk. Acetaldehyd.

Die Ameisensäure (s. d.) wirkt reducirend (S. 36), entzieht also der Essigsäure Sauerstoff und geht hierbei in CO_2 über.

3. Durch Reduction von Säureanhydriden (s. d.) oder Säurechloriden (s. d.) mit nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam).

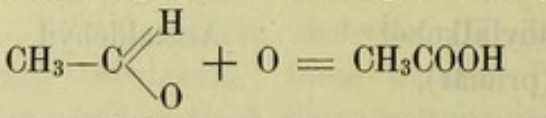


Essigsäure-Anhydrid. Acetaldehyd.



Acetylchlorid. Acetaldehyd.

Verhalten: 1. Bei der Oxydation. Die Oxydation der Aldehyde zu Säuren der Essigsäurereihe erfolgt leicht, und zwar langsam schon beim Stehen an der Luft, schnell durch Kochen mit Oxydationsmitteln, namentlich bei Einwirkung einer wässerigen Lösung von Chromsäureanhydrid.

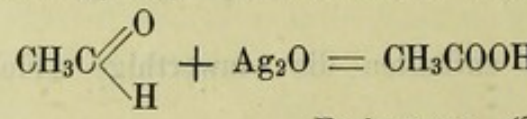


Acetaldehyd. Essigsäure.

Bei der Oxydation der Aldehyde geht die Aldehydgruppe in die einwerthige Carboxylgruppe —COOH über.

Der Aldehyd und die Säure, welche aus dem Aldehyd entstanden, haben also die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Die Aldehyde reduciren sehr leicht Metalloxyde, namentlich Silberoxyd in alkalischer Lösung. Das abgeschiedene metallische Silber schlägt sich auf den Wandungen des Gefässes als *„Silberspiegel“* nieder. (Reaction auf Aldehyde.) Der Aldehyd wird hierbei zu Essigsäure oxydirt.



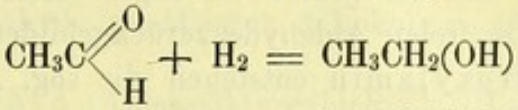
Essigsäure. (Silberspiegel.)

Andere Stoffe, die nicht Aldehyde sind, wie Alloxan, Pyrogallol, Hydrochinon, Brenzcatechin, Protocatechusäure, Orcin, Resorcin und Morphin zeigen gleichfalls die Eigenschaft, aus alkalischer Silberlösung metallisches Silber abzuscheiden. Daher ist die genannte Reaction mit Vorsicht zu verwerthen. (Pflüger's Arch. 29, 400.)

Die Aldehydreaction mit Silberlösung gelingt am besten, wenn die Lösung neben Ammoniak auch noch Natronlauge enthält. Zweckmässig hat die Silberlösung folgende Zusammensetzung: 3 g Höllenstein ($AgNO_3$) werden in 30 ccm Ammoniak von 0,023 spec. Gew. gelöst, dazu setzt man 3 g festes Aetznatron (NaOH), gelöst in 30 ccm Wasser. Die Lösung ist gut verschlossen im Dunklen aufzubewahren. (Ber. 15, 1828 b.)

Ketone reduciren die alkalische Silberlösung nicht.

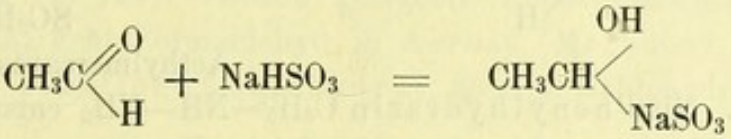
2. Bei der Reduction. Es entstehen primäre Alkohole.



Aethylalkohol

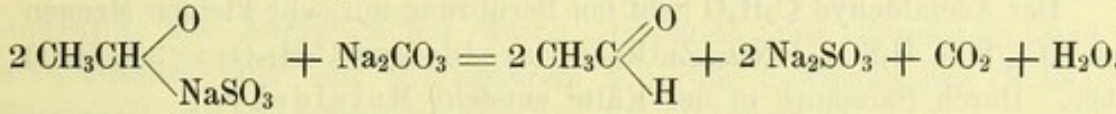
3. Additionsreactionen. Die doppelte Bindung des Sauerstoffatoms in der Aldehydgruppe wird leicht gelöst. Daher vermögen die Aldehyde — ähnlich wie die ungesättigten Verbindungen — leicht Atomcomplexe zu addiren.

a) Verbindung mit Alkalidisulfiten (primären Alkalisalzen der schwefligen Säure).

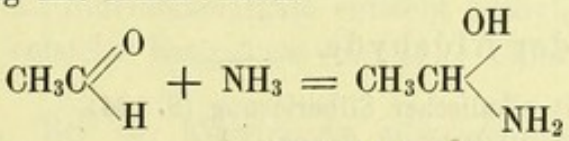


Natriumbisulfit. Acetaldehyd-schwefligsaures Natrium.

Diese Verbindungen werden zur Abscheidung und Reinigung der Aldehyde benutzt. Durch Destillation mit Sodalösung wird der Aldehyd aus ihnen wieder abgeschieden.



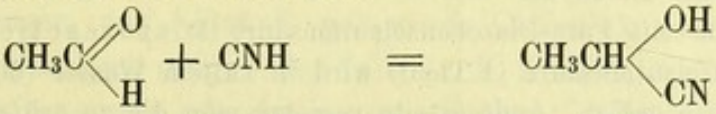
b) Verbindung mit Ammoniak.



Acetaldehyd-Ammoniak.

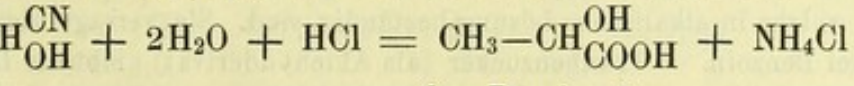
Diese Verbindungen sind in Aether unlöslich.

c) Verbindung mit Blausäure.



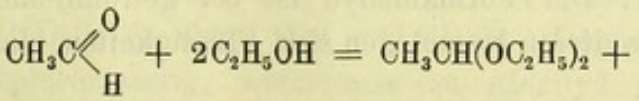
Blausäure. Cyanwasserstoff-Acetaldehyd.

Aus diesen Blausäure-Additionsproducten werden durch Kochen mit Salzsaure unter Salmiakabspaltung Oxy-Säuren (s. d.) gebildet.



Oxy-Propionsäure (Milchsäure).

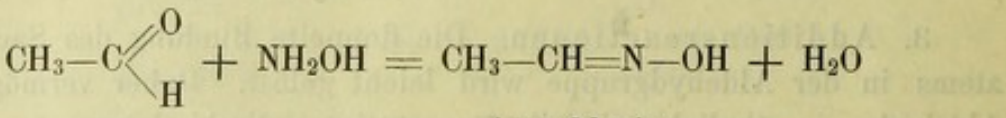
4. Mit 2 Molecülen Alkohol entstehen unter Wasseraustritt die sog. Acetale.



Aethylalkohol. Diäthylacetal.

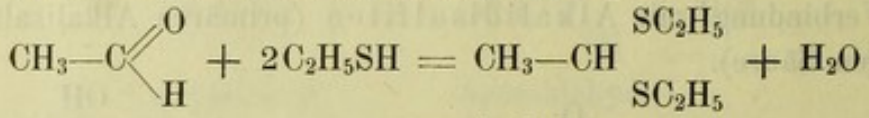
Durch Erhitzen mit Essigsäure im zugeschmolzenen Rohr werden (neben Essigester) die freien Aldehyde zurückgebildet.

5. Durch Hydroxylamin entstehen die sog. Aldoxime (vergl. Ketone).



Acetaldoxim.

6. Mit Mercaptanen entstehen die Mercaptale:



Aethylmercaptal.

7. Mit Phenylhydrazin $C_6H_5—NH—NH_2$ entstehen ölige Hydrazone. Ketone (s. d.) geben die gleiche Reaction.

8. Polymerisation: Die Aldehyde haben die Fähigkeit sich leicht zu polymerisiren. Es legen sich mehrere Aldehydmolecüle zusammen und bilden ein neues Molecül, welches sich bisweilen wieder in die Componenten zerlegen lässt.

Der Acetaldehyd C_2H_4O geht bei Berührung mit sehr kleinen Mengen von HCl, SO_2, H_2SO_4, HNO_3, $ZnCl_2$ in Paraldehyd $C_6H_{12}O_3 = 3(C_2H_4O)$ über. Durch Salzsäure in der Kälte entsteht Metaldehyd.

Vergl. weiteres unter Formaldehyd.

Erkennung der Aldehyde.

1. Reaction mit alkalischer Silberlösung (S. 124).
2. Addition von $NaHSO_3$ (s. S. 125).
3. Eine durch überschüssige schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung färbt sich beim Schütteln mit Aldehyden in der Kälte rothviolett. — Einige Ketone wirken wie Aldehyde.
4. Reaction mit Para-Diazobenzolsulfonsäure (Diazoreaction). Crystallisirte Diazobenzolsulfonsäure (1 Theil) wird in kaltem Wasser (60 Theile) und wenig Natronlauge gelöst. Andererseits versetze man die zu prüfende Substanz in Wasser mit wenig Natronlauge, mische beide Lösungen und füge einige Körnchen Natriumamalgam hinzu. Eine nach einiger Zeit auftretende rothviolette Färbung deutet auf einen Aldehyd. — Diese Probe liefern nur solche Aldehyde, welche in alkalischer Lösung beständig sind. Sie versagt also bei Chloral und bei Benzoïn. — Traubenzucker (als Aldehydderivat) giebt die Diazoreaction. — Aceton, Acetessigester, Peptone und Eiweisskörper liefern mit alkalischer Diazosäure Färbungen, welche aber durch ihre Nuance eine Verwechselung mit Aldehyden meist ausschliessen werden. (Ber. **16**, 657 [a], Hp. **8**, 291.)

Eigenschaften: Der Formaldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die weiteren Homologen sind Flüssigkeiten, die höchsten Glieder feste Körper.

a. Aldehyde gesättigter Alkohole $= C_nH_{2n}O$.

1. Formaldehyd (Ameisensäurealdehyd) $CH_2O = HC\overset{O}{\underset{H}{<}}$.

Darstellung: Das Gemisch von gasförmigem Methylalkohol und Luft (Sauerstoff) wird über mässig erhitztes Kupferoxyd geleitet. Die erhaltene Flüssigkeit giebt bei vorsichtiger Destillation ein an Formaldehyd reiches Destillat.

Verhalten: Riecht stechend und reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung (S. 124). Durch geeignete Condensationsmittel (Kalk, Blei, Magnesia) geht Formaldehyd in Acrose (Methose), das erste synthetisch erhaltene Kohlehydrat, über (s. Kohlehydrate).

2. Acetaldehyd $C_2H_4O = CH_3—C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ Essigsäurealdehyd.

Findet sich im Branntwein, der aus Zuckerrüben dargestellt ist; ferner im Vorlauf (den ersten Fractionen) des rectificirten Spiritus. Darstellung aus Aethylalkohol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsaure oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure (S. 88). Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Sdp. 20,8°.

Bei Reduction mit Natriumamalgam entsteht Aethylalkohol (S. 125). Bei der Oxydation entsteht Essigsäure (S. 124). Chlor liefert Chloral $CCl_3—C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ (s. d.). Bei der Einwirkung wässriger Salzsäure auf kalt gehaltenen Aldehyd entsteht β-Oxybutyraldehyd $C_4H_8H_2 = 2C_2H_4O$, welcher als Aldol (s. d.) bezeichnet wird. Beim Erhitzen concentrirter wässriger Lösungen von Aldehyd mit etwas Chlorzink oder mit wässrigen Lösungen alkalisch reagirender Salze (z. B. K_2HPO_4, K_2CO_3 [trockne Pottasche], ameisensaures oder essigsaures Kalium [nicht Natrium]) entsteht Crotonaldehyd durch Vereinigung zweier Molecüle Acetaldehyd unter Wasseraustritt.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C\overset{H}{<}\underset{O}{} \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C\overset{H}{<}\underset{O}{} \end{matrix} = CH_3—CH=CH—C\overset{O}{\underset{H}{<}} + H_2O$$

Crotonaldehyd.

Polymerisation des Acetaldehyds.

Aldehyd geht durch wenig HCl, H_2SO_4, $ZnCl_2$ in den festen Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$ über. Am schnellsten erfolgt die Polymerisation und zwar explosionsartig, wenn man zu Aldehyd wenig concentrirte Schwefelsäure fügt. Durch Acetylchlorid wird Paraldehyd schon in der

Kälte zu gewöhnlichem Acetaldehyd dissociirt. Liefert mit Salpetersäure viel Glyoxal CHO—CHO, einen Di-Aldehyd (s. d.).

Der Paraldehyd der *Pharm. Germ. Ed. III.* ist eine klare, farblose, neutrale oder doch nur sehr schwach sauer reagirende Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem, jedoch nicht stechendem Geruche und brennend kühlendem Geschmack. Spec. Gew. 0,998. Bei niederer Temperatur crystallinisch. Schmp. +10,5. Sdp. 123—125°. Löslich in 8,5 Theilen Wasser. Diese Lösung trübt sich beim Erwärmen. In Alkohol und Aether leicht löslich.

Prüfung des officinellen Präparates: a) Schmp. nicht unter +10°. b) Löslich in 10 Theilen kaltem Wasser. c) Die Lösung darf beim Stehen keine Oeltropfen abscheiden, und darf d) nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitrat noch durch Baryumnitrat verändert werden. (Gehalt an Salzsäure resp. Schwefelsäure.) e) Im Wasserbade flüchtig ohne Hinterlassung eines unangenehmen Geruches. f) Die Mischung von 1 ccm Paraldehyd und 1 ccm Alkohol darf nach Zusatz von 1 Tropfen Normalkalilauge keine saure Reaction mehr zeigen *Lichtempfindich. — Hypnoticum.*

Metaldehyd $(C_2H_4O_2)_2$ entsteht, wenn man Acetaldehyd in der Kälte mit Salzsäure behandelt. Nadeln oder Prismen. Sublimirt ohne zu schmelzen bei 112—115°. Beim Erhitzen unter Druck auf 120° wird Acetaldehyd regenerirt. Chlor liefert Chloral (s. d.). — Wirkt giftig.

Der gewöhnliche Acetaldehyd wirkt auf Hunde und Menschen anästhesirend, in grösserer Dosis tödtlich. Ist ein starkes Aetzmittel. Löst die rothen Blutkörperchen.

Dient in der Technik zur Darstellung des Aldehydgrüns.

Derivate des Acetaldehyds.

1. $CH_3CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$ Aldehydammoniak.

2. $CH_3CH\begin{matrix}OH\\NaSO_3\end{matrix}$ Aldehydschwefligsaures Natrium.

3. $CH_3CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}$ Cyanwasserstoff-Aldehyd.

4. Acetal $CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$. Findet sich im Rohspiritus. Entsteht bei der Oxydation von Aethylalkohol durch eine secundäre Reaction neben Aldehyd und beim Erwärmen von Aldehyd mit Aethylalkohol.

Halogenderivate des Acetaldehyds.

5. Monochloracetaldehyd $CH_2ClC\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$. Crystalle, die sich bei 43—50° verflüchtigen. Sdp. 85°. — 6. Dichloracetaldehyd $CHCl_2C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$. Flüssig. Sdp. 88—90°. Sein Hydrat $C_2H_2Cl_2O + H_2O$ bildet Crystalle. Sdp. 118—121°.

7. Trichloracetaldehyd, Chloral $CCl_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$.

Von Liebig 1832 bei der Behandlung von Aethylalkohol mit Chlor entdeckt. Entsteht auch in kleiner Menge beim Chloriren von Stärke und Zucker.

Darstellung im Grossen: Aethylalkohol wird zunächst in der Kälte, zuletzt in der Wärme mit Chlorgas vollständig gesättigt. Die nach dem Erkalten zurückbleibende crystallinische Masse (Chloral-Alkoholat $CCl_3CH\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}$) wird mit starker Schwefelsäure gekocht. Wenn keine Salzsäure mehr entweicht, destillirt man das Chloral ab. Es wird durch nochmalige Rectification gereinigt und meist in Chloralhydrat (s. d.) verwandelt

Chloral ist eine Flüssigkeit von 97,7° Sdp. Leicht in Wasser löslich. Giebt mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Reducirt als Aldehyd die alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Wird durch wässrige Alkalien schon in der Kälte in Chloroform und ameisensaures Alkali gespalten.

$$CCl_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + NaOH = CCl_3H + (NaOOC)H$$

Chloroform. Ameisensaures Natrium.

Das reinste Chloroform *(Chloroformium ex Chloralo praeparatum)* wird auf diese Weise dargestellt (S. 76). Man hat die hypnotische Wirkung des Chlorals (s. u.) durch die Annahme erklärt, dass die Spaltung in Ameisensäure und Chloroform auch durch das Alkali des Blutes bewirkt würde, dass somit die Chloralwirkung eine Chloroformwirkung sei. Wenn überhaupt, scheint dieser Process im Thierkörper nur in geringem Umfange sich abzuspielen. Vergl. unten Urochloralsäure (S. 131).

Durch Reduction (mit Zink und Salzsäure) entsteht Aldehyd.

$$CCl_3C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + H_6 = CH_3C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + 3\,HCl.$$

Durch Oxydation (mit rauchender Salpetersäure) entsteht Trichloressigsäure.

$$CCl_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + O = CCl_3COOH$$ Trichloressigsäure.

In allen seinen Reactionen giebt sich das Chloral als Aldehyd zu erkennen.

1. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung (S. 124). 2. Es zeigt die Fuchsin-Schwefligsäure Reaction (S. 126). 3. Es liefert bei der Oxydation eine Säure (Trichloressigsäure) (S. 124). 4. Es addirt $NaHSO_3$ $CCl_3CH\begin{matrix}OH\\NaSO_3\end{matrix}$ (S. 125). 5. Es addirt Ammoniak $CCl_3CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$ (S. 125) 6. Es addirt Blausäure $CCl_3CH\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$ (S. 125).

Das freie Chloral verbindet sich mit Wasser zu crystallinischem

Chloralhydrat $CCl_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ + H_2O oder $CCl_3CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$. Diese Vereinigung

geht unter Wärmeentwicklung vor sich.

Wasserfreies Chloral giebt die Fuchsin-Schwefligsäure-Reaction, nicht aber Chloralhydrat. Daraus dürfte folgen, dass das Wasser im Chloralhydrat nicht als Crystallwasser enthalten ist. Vielleicht ist Chloralhydrat eines der wenigen Körper, in denen 2 Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom haften (S. 103).

Monokline Tafeln. Schmp. 57°. Sdp. 97,5°. Verhält sich den meisten Reagentien gegenüber wie Chloral. — Hypnoticum.

Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III* stellt trockne, farblose, luftbeständige, durchsichtige, bei 58° schmelzende Crystalle von stechendem Geruche dar. Leicht in Wasser (beigemengtes Chloralalkoholat scheidet sich in öligen Tropfen ab und löst sich nur langsam in Wasser), Weingeist und Aether löslich. In 5 Theilen Chloroform langsam löslich. Beim Erwärmen mit Natronlauge geben die Crystalle eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung (Zerlegung in Chloroform und ameisensaures Natrium durch Natronlauge) (S. 130). Die Lösung von 1 g Chloralhydrat in 10 Theilen Weingeist darf blaues Lackmuspapier kaum röthen (freie Säure) und durch Silbernitrat nicht sofort verändert werden (freie Salzsäure, freies Chlor). Erhitzt sei es flüchtig, ohne brennbare Dämpfe (Chloralalkoholat) zu entwickeln. — Geht in geringer Menge unzersetzt in den Harn über, zum Theil zersetzt es sich unter Vermehrung der Chloride des Harns. Der grösste Theil findet sich im Harn als Urochloralsäure (Trichloräthylglykuronsäure) (s. u.). Chloralharn ist linksdrehend.

Quantitative Bestimmung des Chloralhydrates: Eine abgewogene Menge des Präparates wird mit überschüssiger titrirter Natronlauge versetzt, das überschüssig zugesetzte Natron mit titrirter Schwefelsäure zurücktitrirt. Die Bestimmung des Chloralhydrates beruht auf seiner Zerlegung durch Natronlauge in Chloroform und ameisensaures Natron (S. 130).

Nachweis des Chloralhydrates in Organen und im Harn:

1. Das fein zerhackte Organ wird mit Wasser angerührt und, wenn es alkalisch reagiren sollte, nach dem Neutralisiren mit Weinsäure destillirt. Das erhaltene Destillat wird a) mit den oben erwähnten Aldehydreagentien auf Chloral geprüft, b) unter Zusatz eines Alkali nochmals destillirt. Das nun erhaltene Destillat enthält die Zersetzungsproducte des Chlorals: Ameisensäure und Chloroform. Chloroform wird durch die Carbylaminreaction (S. 26) erkannt. (Das Destillat a) darf Chloroform nicht enthalten. Findet es sich dort, so war es im untersuchten Organe entweder präformirt oder bereits durch Zerlegung des ursprünglich vorhandenen Chloralhydrates entstanden.) Die Ameisensäure wird nachgewiesen, wie unter Ameisensäure (s. d.) gezeigt ist.

2. Bisweilen — namentlich wenn es sich um nicht zu geringe Mengen handelt — lässt sich das genossene Chloralhydrat als Urochloralsäure im Harne auf folgende Weise erkennen. Der eingedampfte Harn wird mit Schwefelsäure

stark angesäuert, mit einem Gemisch von Alkohol und Aether extrahirt. Der Rückstand des alkoholisch-ätherischen Extractes dreht die Polarisationsebene nach links und reducirt alkalische Kupferlösung, wenn Urochloralsäure vorhanden war.

Urochloralsäure (Trichloräthylglykuronsäure) $C_8H_{11}Cl_3O_7$ findet sich nach Genuss von Chloralhydrat im Harn. (Hp. **6,** 480.) Glänzende Nadeln. Schmp. 142°. Löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. Die Säure und ihre Salze sind linksdrehend. Reducirt in der Wärme alkalische Kupferlösung. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Trichloräthylalkohol CCl_3CH_2OH und in Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$.

Chloralcyanhydrin, Chloralcyanhydrat, das Additionsproduct von Blausäure an Chloral $CCl_3CH\overset{OH}{CN}$ (S. 129), ist als Surrogat des Bittermandelwassers (s. Benzaldehyd) empfohlen worden. Tafeln. Schmp. 61°. Leicht in Wasser löslich.

Chloralformamid (Chloralum formamidatum) $CCl_3CH\overset{OH}{CONH_2}$ entsteht durch Addition von Formamid an Chloral.

$$CCl_3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + HCONH_2 = CCl_3CH\begin{matrix}OH\\ CONH_2\end{matrix}$$

Formamid.

Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* muss folgende Eigenschaften zeigen: Weisse, glänzende, geruchlose Crystalle von schwach bitterem Geschmack. Schmp. 114—115°. Langsam in 20 Theilen kaltem Wasser, sowie in 1,5 Theilen Weingeist löslich. Die Crystalle geben beim Erwärmen mit Natronlauge eine trübe Lösung, die sich unter Abscheidung von Chloroform klärt. Die alkoholische Lösung darf blaues Lackmuspapier nicht röthen (freie Salzsäure) und mit Silbernitrat nicht sofort einen Niederschlag von Chlorsilber geben. Es muss ohne Entwicklung brennbarer Dämpfe flüchtig sein. Hypnoticum.

8. Bromal (Tribromacetaldehyd) $CBr_3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$. Entsteht beim Behandeln von Aethylalkohol mit Brom. Flüssigkeit von 174° Sdp. Giebt mit Natronlauge Bromoform CBr_3H und ameisensaures Natrium. Giebt mit Wasser ein Hydrat, das in rhombischen Blättern crystallisirt. Ist giftiger als Chloral. — 9. Jodal $CJ_3CH\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$. Entsteht bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Bromal oder Chloral. Sdp. über 200°. Giftig.

Von den höheren Gliedern dieser Reihe seien erwähnt:

3. Butyraldehyde C_4H_8O. Der Aldehyd der Buttersäure $CH_3—CH_2—CH_2—C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{matrix}$ entsteht bei der Oxydation der Eiweisskörper durch Chromsäure. Flüssig. Sdp 73—77°.

Butylchloral $C_4H_3Cl_3O$ bildet wie das Chloral ein Hydrat, welches statt des Chloralhydrates arzneiliche Anwendung als Hypnoticum gefunden hat.

4. Oenanthaldehyd (Oenanthol) $C_7H_{14}O$ entsteht bei der Destillation des Ricinusöls. Flüssigkeit von 155° Sdp.

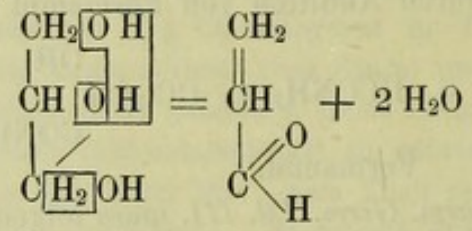
Die höchsten Glieder der Reihe, z. B. Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$ und Stearinaldehyd $C_{18}H_{36}O$, bilden crystallinische Körper.

b) Aldehyde ungesättigter Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

Die ungesättigten Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$ entsprechen den ungesättigten Alkoholen der Aethylenreihe (S. 103), sind also ungesättigte Körper (S. 32).

C_3H_6	C_3H_5OH	C_3H_4O
Propylen.	Allylalkohol (= Propylenalkohol).	Akrylaldehyd (= Propylenaldehyd, = Allylaldehyd) Akroleïn.

1. Akroleïn (Akrylaldehyd) $C_3H_4O = CH_2{=}CH{-}COH$. Entsteht aus Glycerin durch Wasserentziehung mittels primärem Kaliumsulphat KH_2SO_4 (saurem schwefelsaurem Kalium).



Glycerin. Akroleïn.

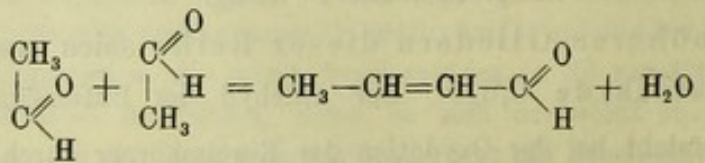
Da die Fette (s. d.) Glycerinäther sind, wird auch bei der trocknen Destillation von Fetten Akroleïn gebildet. — Ferner durch Oxydation von

Allylalkohol. $CH_2{=}CH{-}CH_2OH + O = CH_2{=}CH{-}C(=O)H + H_2O$

Allylalkohol.

Stechend riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit. Sdp. 52,4°. Bildet beim Stehen ein amorphes Disakryl. Liefert bei der Oxydation Akrylsäure $CH_2{=}CH{-}COOH$. Reducirt die alkalische Silberlösung. Liefert bei der Reduction Allylalkohol. Polymerisirt sich zu crystallinischem Metakroleïn $(C_3H_4O)_3$.

2. Crotonaldehyd C_4H_6O. Entsteht durch wenig Chlorzink oder concentrirte Natriumacetatlösung aus zwei Molekülen Acetaldehyd unter Wasseraustritt.



2 Mol. Acetaldehyd. Crotonaldehyd.

Findet sich im Vorlauf des Rohspiritus. Charakteristisch riechende Flüssigkeit von 104—105° Sdp. Reducirt Silberoxyd und wird dabei zu Crotonsäure $CH_3—CH=CH—COOH$ oxydirt.

c) Oxyaldehyde (Aldole) $C_nH_{2n}O_2$.

Ein „Oxyaldehyd" enthält neben der Aldehydgruppe eine Hydroxylgruppe. Derselbe ist also zugleich Aldehyd und Alkohol.

1. Glykolaldehyd $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\C{=}O\\|\\H\end{matrix}$ entspricht dem Aethylenglykol $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix}$.

2. Aldol $C_4H_8O_2$ (β-Oxybuttersäurealdehyd). Wird gewonnen, wenn Acetaldehyd mit Wasser und Salzsäure drei Tage bei 15° stehen bleibt.

$$\underset{\text{2 Mol. Acetaldehyd.}}{CH_3—HC\overset{\frown}{O} + \overset{\frown}{H}CH_2—COH} = \underset{\text{Aldol.}}{CH_3—CH(OH)—CH_2—COH}.$$

Der Körper entsteht also durch Addition und gleichzeitige *innere Umlagerung* (Wanderung eines Wasserstoffatoms von der Methylgruppe des zweiten Moleküls zur Aldehydgruppe des ersten Moleküls).

Syrupös. Sdp. 90—105°. Zerfällt bei 135° in Crotonaldehyd und Wasser. Reducirt alkalische Silberlösung und geht dabei in β-Oxybuttersäure über

$$CH_3—CH(OH)—CH_2—C\begin{matrix}O\\\diagdown\\H\end{matrix} + O = \underset{\beta\text{-Oxybuttersäure.}}{CH_3—CH(OH)—CH_2—COOH}$$

Liefert bei längerem Stehen crystallinisches Paraldol $(C_4H_8O_2)_2$.

Die Oxyaldehyde $C_nH_{2n}O_2$ sind den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ isomer.

d) Dialdehyd CHO—CHO.

Ein Dialdehyd enthält zwei Aldehydgruppen.

Glyoxal $C_2H_2O_2 = \begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix}$. Entsteht bei der Oxydation von Acetaldehyd (besser Paraldehyd) mit Salpetersäure. $CH_3COH + O_2 = CHO—CHO + H_2O$.

Amorpher Syrup. Reducirt Silberoxyd und geht dabei in Glyoxylsäure, (zuletzt in Oxalsäure) über.

I. $\underset{\text{Glyoxal.}}{COH—COH} + O = \underset{\text{Glyoxylsäure.}}{COH—COOH}$

II. $COH—COH + O_2 = \underset{\text{Oxalsäure.}}{COOH—COOH}$

e) Acetale

Die Acetale entstehen durch Vereinigung von Alkohol mit Aldehyden unter Wasseraustritt.

$$\underset{\text{Acetaldehyd.}}{CH_3C\begin{matrix}=O\\H\end{matrix}} + \underset{\text{2 Mol. Aethylalkohol.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}} = \underset{\text{Acetal.}}{CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}} + H_2O$$

1. Methylal $HCH\begin{<}OCH_3\\OCH_3\end{>}$ entsteht durch Einwirkung von Methylalkohol auf Formaldehyd.

Statt letzteren anzuwenden oxydirt man Methylalkohol zu Formaldehyd bei Gegenwart eines Ueberschusses von Methylalkohol. Es entsteht dann Formaldehyd, der sich im Status nascens mit Methylalkohol zu Methylal umsetzt. Flüssig. Sdp. 42°. Hypnoticum.

2. Acetal $CH_3CH\begin{<}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{>}$. Entstehung s. o. Flüssig. Sdp. 104°. Löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt Silberlösung erst nach Digestion mit Salzsäure, wodurch Spaltung in Aldehyd und Alkohol erfolgt.

Die Acetale lassen sich bei vielen Reactionen statt der Aldehyde benutzen.

f) Aldoxime.

Die Aldoxime entstehen bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde unter Wasseraustritt.

$$CH_3—C\begin{<}O\\H\end{>} + NH_2OH = CH_3—CH=N(OH)$$

Acet-Aldoxim.

1. Acetaldoxim $CH_3—CH—N(OH)$ aus Acetaldehyd und Hydroxylamin. Flüssigkeit. Sdp. 114—115°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

2 Propionaldoxim C_3H_7NO. Sdp 130—132°. In Wasser schwer löslich. Die höheren Homologen sind in Wasser unlöslich.

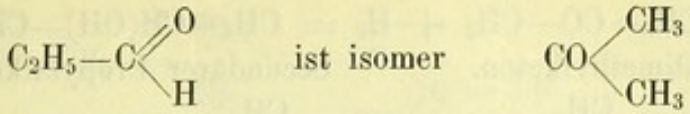
Ketone.

Die Ketone enthalten die zweiwerthige Carbonylgruppe $CO<$. Dieselbe ist in den Ketonen mit zwei Resten von Kohlenwasserstoffen (Alkylen) verbunden. Man nennt die Ketone einfache oder gemischte, je nachdem die mit dem Carbonyl verbundenen Alkyle gleich oder ungleich sind. $CH_3—CO—CH_3$ Dimethylketon. $CH_3—CO—C_2H_5$ Methyl-Aethylketon.

Einfaches *Gemischtes*

Keton.

Die Ketone $CO\begin{<}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{>}$ oder $C_nH_{2n}O$ sind den Aldehyden $C_nH_{2n+1}C\begin{<}O\\H\end{>}$ oder $C_nH_{2n}O$ von gleicher Kohlenstoffzahl isomer.



Propionaldehyd. ist isomer Dimethylketon.

Diesem Isomerieverhältniss entsprechen eine Anzahl gemeinsamer Eigenschaften, wie durch Tabelle (S. 137) gezeigt werden wird.

Entstehung: 1. Bei der Oxydation secundärer Alkohole (S. 88).

2. Bei der trocknen Destillation der Kalksalze der Essigsäurereihe ($C_nH_{2n}O_2$).

$$(CH_3—COO)_2Ca = CH_3—CO—CH_3 + CaCO_3$$

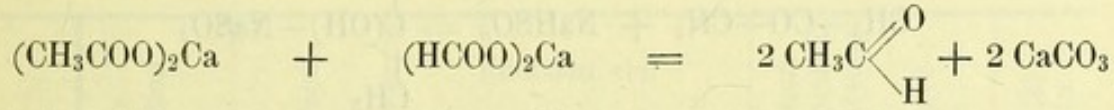
Essigsaures Calcium. Dimethylketon.

Destillirt man ein Gemisch verschiedener Kalksalze im äquivalenten Verhältniss, so entsteht ein gemischtes Keton.

$$(CH_3COO)_2Ca + (C_2H_5COO)_2Ca = 2\,CH_3—CO—C_2H_5 + 2\,CaCO_3$$

Essigs. Calcium. Propions. Calcium. Methyl-Aethylketon.

Ist eines der destillirten Kalksalze ameisensaures Calcium, so entsteht ein Aldehyd, da sich im ameisensauren Calcium statt eines Alkyls ein Wasserstoffatom befindet.



Essigs. Calcium. Ameisensaures Calcium. Acetaldehyd.

3. Beim Kochen der Ketoncarbonsäuren oder deren Ester mit Alkalien entstehen neben Alkohol und Kohlensäure Ketone.

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 + 2\,KOH$$

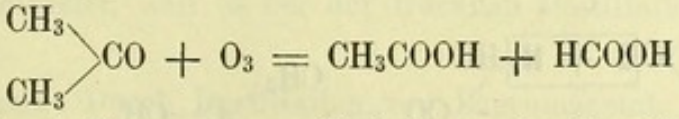
Acetessigester.

$$= CH_3—CO—CH_3 + K_2CO_3 + C_2H_5OH$$

Dimethylketon. Aethylalkohol.

Eigenschaften und Verhalten: Die Ketone von niedrigem Moleculargewicht sind aromatisch riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten. Die höheren Glieder der Reihe sind feste, crystallinische Körper.

1. Oxydation. Die Ketone reduciren alkalische Silberlösung nicht. Sie werden von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt. Hierbei entstehen Säuren, von denen jede einzelne weniger Kohlenstoffatome in ihrem Molecül besitzt, als in dem Keton enthalten waren, aus dem sie entstanden.

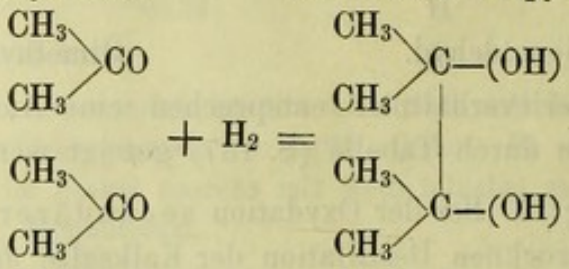


Dimethylketon. Essigsäure. Ameisensäure.

2. Reduction. Bei der Reduction der Ketone entstehen hauptsächlich secundäre Alkohole, in geringerer Menge Pinakone.

$CH_3—CO—CH_3 + H_2 = CH_3—CH(OH)—CH_3$

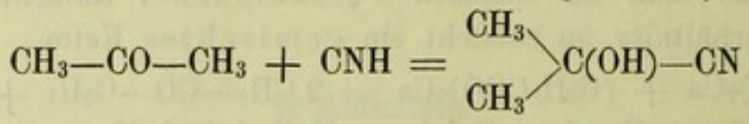
Dimethylketon. Secundärer Propylalkohol.



2 Mol. Dimethylketon. Pinakon.

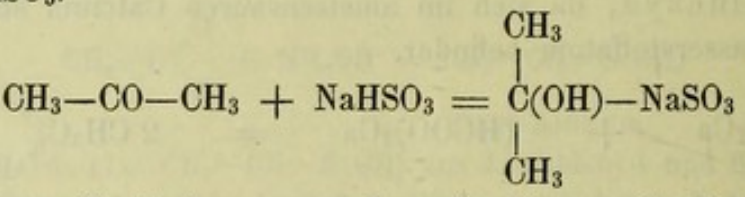
3. Additionsreactionen. Die Ketone addiren wie die Aldehyde (S. 125) — nur etwas schwerer.

a) Blausäure. Es entstehen Nitrile von Oxysäuren (s. d.).



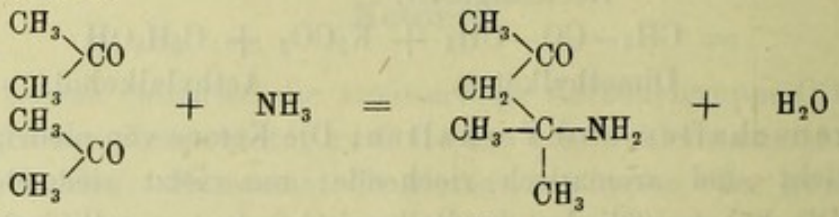
Acetoncyanhydrin
= Oxyisobuttersäurenitril.

b) $NaHSO_3$.



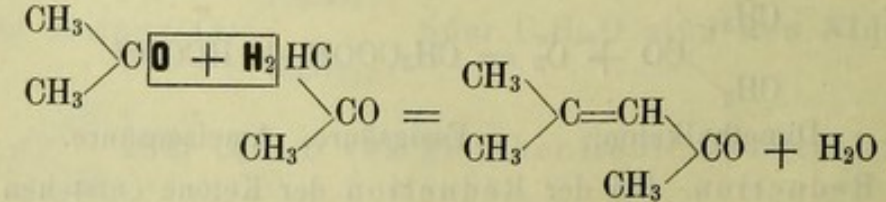
Aus diesen Verbindungen werden die Ketone durch Kochen mit Natriumcarbonat wieder abgeschieden.

Ammoniak wird durch Ketone nicht wie durch Aldehyde einfach addirt. Es entstehen vielmehr verschiedene sogenannte Acetonbasen unter Abspaltung von Wasser, z. B.:

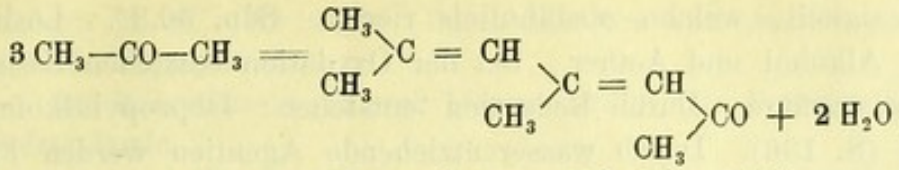


2 Mol. Aceton. Diacetonamin.

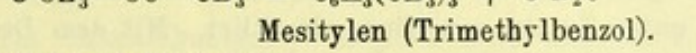
4. Condensation. Bei Einwirkung wasserentziehender Agentien (z. B. Aetzkalk, gasförmige Salzsäure, Schwefelsäure) treten mehrere Moleküle Aceton unter Wasseraustritt aneinander („condensiren sich", S. 39) und bilden Mesityloxyd, Phoron und Mesitylen (Trimethylbenzol).



2 Mol. Aceton. Mesityloxyd (Sdp. 130°).



3 Mol. Aceton. Phoron (Schmp. 28°. Sdp. 196°.).

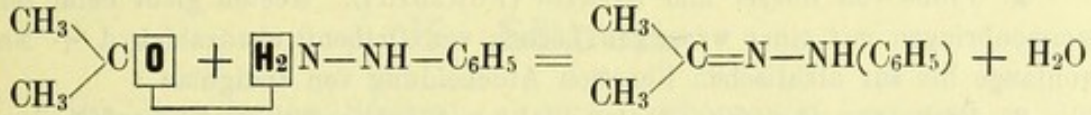


Mesitylen (Trimethylbenzol).

Vergl. aromatische Verbindungen.

5. Durch Hydroxylamin entstehen Acetoxime (S. 138).

6. Bei Einwirkung von Phenylhydrazin entstehen die Hydrazone der betreffenden Acetone (vergl. Aldehyde).



7. Bei Einwirkung der Mercaptane entstehen die Mercaptole (vergl. Aldehyde) $(CH_3)_2CO + 2C_2H_5SH = (CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + H_2O$.

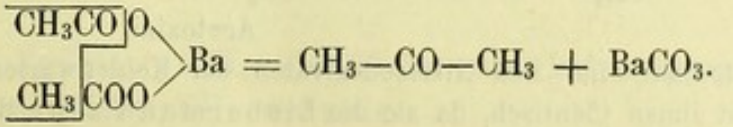
Vergleich zwischen Aldehyden und Ketonen.

	Oxydation.	Reduction.	Addition von			Reduction ammoniakal. Silberlösung.	Hydroxylamin.	Phenylhydrazin.
			CNH	NH_3	$NaHSO_3$			
Aldehyde	Säuren von gleicher C-Anzahl.	Primäre Alkohole.	Ja.	Ja.	Ja.	Ja.	Aldoxime	Hydrazone.
Ketone	Säuren unter Spaltung.	Secundäre Alkohole.	Ja.	Acetonbasen.	Ja. (Schwerer als Aldehyde.)	Nein.	Acetoxime.	Hydrazone.

1. Dimethylketon (Aceton) $CH_3—CO—CH_3$.

Findet sich in kleiner Menge im normalen Harne des Menschen und der Hausthiere, ferner im Blut, in Transsudaten und Exsudaten. Unter pathologischen Verhältnissen ist die Acetonmenge des Harns häufig vermehrt. — Das Aceton scheint im Harn jedoch nicht präformirt zu sein, sondern durch Zersetzung der Acetessigsäure (s. d.) zu entstehen. — Im rohen Holzgeist, weil es bei der trocknen Destillation des Holzes entsteht.

Darstellung: Durch Destillation von Baryumacetat.



Flüssigkeit, welche obstähnlich riecht. Sdp. 56,3°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Ameisensäure. Durch Reduction entstehen: Isopropylalkohol und Pinakon (S. 136). Durch wasserentziehende Agentien werden Phoron, Mesityloxyd und auch Mesitylen erhalten (S. 136 und 137).

Erkennung des Acetons: Zum Nachweis des Acetons wird die Flüssigkeit, z. B. Harn unter Zusatz von Säure destillirt. Mit dem Destillate stellt man die folgenden Reactionen an:

1. Probe von *Legal.* Aceton giebt mit Nitroprussidnatriumlösung + Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak (nicht mit Natronlauge) eine rothe bis violett-weinrothe Färbung. Die Farbe verschwindet beim Kochen, stellt sich aber beim Erkalten wieder ein (s. Kreatinin).

2. Probe von *Baeyer* und *Drewsen* (Penzoldt). Aceton giebt beim Zusammenbringen mit einer wässrigen Lösung von Orthonitrobenzaldehyd + Natronlauge bis zur alkalischen Reaction Abscheidung von Indigblau.

3. Probe von *Gunning.* Aceton giebt mit Jodtinctur + Ammoniak einen Niederschlag von Jodoform, welches nach S. 78 erkannt wird. — Liegt nicht die Möglichkeit einer Verwechselung mit Aethylalkohol (s. S. 93) vor, so kann statt Jodtinctur Jodkaliumlösung benutzt werden.

4. Probe von *Reynolds-Gunning.* Eine alkoholische Quecksilberchloridlösung wird mit alkoholischem Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt und die auf Aceton zu prüfende Flüssigkeit zugesetzt. Nach dem Umschütteln wird filtrirt. Das klare Filtrat enthält Quecksilber (Nachweis durch Schwefelammon oder Zinnchlorür), wenn Aceton vorhanden war. (Arch. f. exper. Pathol. **18,** 6; Hp. **6,** 541; **7,** 487; Ber. **18,** Ref. 194; **19,** Ref. 781.) Aceton geht innerlich genommen unverändert in den Harn über. Erst in grösserer Dosis giftig. Von höheren Ketonen sei erwähnt:

2. Methyl-Nonylketon (Rautenöl) $CH_3—CO-C_9H_{19}$.

Wird aus der Gartenraute (Ruta graveolens) als ein bei 224° siedendes Oel von angenehmem Geruche abgeschieden. Erstarrt bei +6°. Schmp. 15°.

Giebt bei der Oxydation Essigsäure und Nonylsäure $C_9H_{20}O_2$ (= Pelargonsäure).

Diketone enthalten zweimal die Keton-(Carbonyl-)Gruppe.

1. Acetonylaceton $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$. Flüssig. Sdp 187—188°. — **2.** Dibutyryl $C_3H_7—CO-CO—C_3H_7$. Entstehung: $2\,C_3H_7COCl$ (Butyrylchlorid) + Na_2 (Na-Amalgam) = $C_3H_7CO—CO—C_3H_7 + 2\,NaCl$. Oel. Sdp. 245 bis 260°.

Acetoxime.

Die Acetoxime entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Acetone. Vergl. Aldoxime S. 134.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + NH_2HO = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=N(HO)$$

Acetoxim.

Die Acetoxime sind den Nitrosoderivaten der Kohlenwasserstoffe isomer, aber nicht mit ihnen identisch, da sie die Liebermann'sche Reaction der

Nitrosokörper (S. 25) nicht zeigen. Durch Salzsäure wird aus den Acetoximen Hydroxylamin abgespalten.

Bei der Reduction in saurer Lösung zerfällt das Acetoxim in Aceton und Hydroxylamin.

1. Acetoxim $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}N(OH)$. Leicht flüchtige Prismen. Schmp. 59—60°. Sdp. 134,8°. Riecht chloralähnlich. — Es sind noch mehrere Homologe bekannt. — Man kennt auch Acetoxime von Diketonen.

K. Säuren.

Die organischen Säuren — auch Carbonsäuren genannt — sind durch die einwerthige Carboxylgruppe $-C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}(COOH)$ charakterisirt. Wird das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt, so entstehen die Salze der Säuren (S. 24).

CH_3-COOH	$CH_3-COOAg$
Methyl-Carbonsäure. Essigsäure.	Essigsaures Silber.

Wie die Basicität anorganischer Säuren durch die Anzahl der Hydroxylgruppen resp. der in diesen durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome bestimmt wird, so entscheidet die Anzahl der Carboxylgruppen über die Basicität der organischen Säuren.

Einbasisch:	NO_2OH	CH_3COOH
	Salpetersäure.	Essigsäure.
Zweibasisch:	$SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$	$CH_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$
	Schwefelsäure.	Malonsäure.
Dreibasisch:	$PO\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$	$C_3H_5\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}$
	Phosphorsäure.	Tricarballylsäure.

Die ein-, zwei- und dreibasischen Säuren heissen resp. Mono-, Di- und Tricarbonsäuren.

Jede organische Säure besteht aus zwei Theilen:

1. Aus der Carboxylgruppe —COOH;

2. aus dem mit der Carboxylgruppe verbundenen Alkoholradical (Alkyl).

In der Essigsäure CH_3-COOH ist die Carboxylgruppe mit dem Alkoholradical Methyl CH_3 verbunden.

In den einbasischen Säuren ist das Alkoholradical einwerthig $CH_3—COOH$.

- - zwei - - - - - zwei - $CH_2(COOH)_2$.

- - drei - - - - - drei - $C_3H_5(COOH)_3$.

Als *Säureradical* bezeichnet man den Rest, der nach Wegnahme des Hydroxyls der Carboxylgruppe übrig bleibt. Man kennt ein-, zwei- und mehrwerthige Säureradicale, je nachdem dieselben sich von einer ein-, zwei- oder mehrbasischen Säure ableiten.

Die **ein**basische Säure $CH_3—COOH$ liefert das **ein**werthige Radical $C_3H_5—CO—$ Acetyl.

Die **zwei**basische - $CH_2(COOH)_2$ - - **zwei** - - $CH_2(CO—)_2$ Malonyl.

Die **drei**basische - $C_3H_5(COOH)_3$ - - **drei** - - $C_3H_5(CO—)_3$ Tricarballyl.

In der Carboxylgruppe kann der Sauerstoff durch Schwefel vertreten werden. CH_3COOH Essigsäure. CH_3COSH Thioessigsäure.

Die Wasserstoffatome des Alkoholradicals sind durch Atome und Atomgruppen vertretbar, z. B.:

$CH_2ClCOOH$	CH_2NH_2COOH	$CH_2(OH)COOH$
Monochloressigsäure.	Amidoessigsäure (Glykokoll).	Oxyessigsäure (Glykolsäure).

Isomerie der Carbonsäuren. Die Carbonsäuren sind Verbindungen der Kohlenwasserstoffreste (Alkyle, Alkoholradicale) mit Carboxyl. Sie können betrachtet werden als Alkohole, deren Hydroxylgruppe durch Carboxyl ersetzt ist.

$CH_3—OH$	$CH_3—COOH$
Methylalkohol.	Methylcarbonsäure (Essigsäure).
$C_2H_5—OH$	$C_2H_5—COOH$
Aethylalkohol.	Aethylcarbonsäure (Propionsäure).

Hieraus ergiebt sich, dass die Isomerie der Säuren der Isomerie derjenigen Alkohole entspricht, von denen sie durch Austausch des Hydroxyls gegen Carboxyl abgeleitet werden. Die Isomerie der Säuren beruht also auf der Isomerie der mit dem Carboxyl verbundenen

Alkoholradicale. Isomere Säuren werden erst dann möglich, wenn das zugehörige Alkoholradical zu Isomerien Anlass giebt. Es existiren von einer Säure genau so viel Isomere, als isomere Alkohole möglich sind.

Es ist nur ein Methylalkohol, nur ein Aethylalkohol möglich, also auch nur eine Methylcarbonsäure CH_3-COOH, nur eine Aethylcarbonsäure C_2H_5COOH. Dagegen existiren zwei Propylalkohole (S. 98), also auch zwei Propylcarbonsäuren (Buttersäuren).

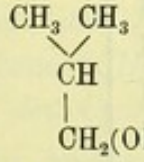
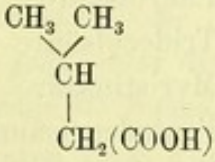
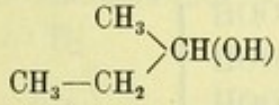
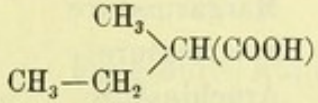
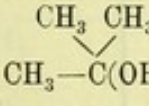
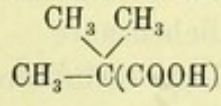
1. Der gewöhnliche Propylalkohol $CH_3-CH_2-CH_2OH$.

Diesem entspricht die gewöhnliche Propylcarbonsäure (Buttersäure) $CH_3-CH_2-CH_2COOH$.

2. Der Isopropylalkohol $CH_3-CH(OH)-CH_3$.

Diesem entspricht die Isobuttersäure $CH_3-CH(COOH)-CH_3$.

Da ferner vier verschiedene Butylalkohole möglich sind (S. 99), so existiren auch vier verschiedene Butylcarbonsäuren (Valeriansäuren).

Dem normalen Butylalkohol $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$	entspricht	die normale Valeriansäure $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2(COOH)$
Dem Isobutylalkohol 	„	die Isovaleriansäure 
Dem Methyläthylcarbinol 	„	die Methyläthyl-Essigsäure 
Dem Trimethylcarbinol 	„	die Trimethylessigsäure. 

Man theilt die organischen Säuren ein in gesättigte und in ungesättigte. Die gesättigten Säuren entsprechen den Alkoholen gesättigter Kohlenwasserstoffe.

$CH_3-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-CH_2OH$	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$
Propan.	Propyalkohol.	Propylcarbonsäure (Buttersäure).

Die ungesättigten Säuren leiten sich von den Alkoholen ungesättigter Kohlenwasserstoffe ab.

$CH_3-CH=CH_2$	$CH_2OH-CH=CH_2$	$COOH-CH=CH_2$
Propylen.	Propylenalkohol.	Akrylsäure.
(Kohlenwasserstoff.)	Allylalkohol.	*(Säure.)*
	(Alkohol.)	

I. Gesättigte einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (Fettsäuren).

Ameisensäure	CH_2O_2	$HCOOH$	Flüssig.
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	CH_3COOH	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	C_2H_5COOH	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	C_3H_7COOH	
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	C_4H_9COOH	
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	$C_5H_{11}COOH$	
Oenanthylsäure (Heptylsäure)	$C_7H_{14}O_2$	$C_6H_{13}COOH$	
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	$C_7H_{15}COOH$	Fest.
Pelargonsäure (Nonylsäure)	$C_9H_{18}O_2$	$C_8H_{17}COOH$	
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	$C_9H_{19}COOH$	
Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	$C_{10}H_{21}COOH$	
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	$C_{11}H_{23}COOH$	
Tridecylsäure	$C_{13}H_{26}O_2$	$C_{12}H_{25}COOH$	
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	$C_{13}H_{27}COOH$	
Pentadecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	$C_{14}H_{29}COOH$	
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	$C_{15}H_{31}COOH$	
Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	$C_{16}H_{33}COOH$	
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{17}H_{35}COOH$	
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	$C_{19}H_{39}COOH$	
Medullinsäure	$C_{21}H_{42}O_2$	$C_{20}H_{41}COOH$	
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	$C_{21}H_{43}COOH$	
Lignocerinsäure	$C_{24}H_{48}O_2$	$C_{23}H_{47}COOH$	
Hyänasäure	$C_{25}H_{50}O_2$	$C_{24}H_{49}COOH$	
Cerotinsäure	$C_{26}H_{52}O_2$	$C_{25}H_{51}COOH$	
Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$	$C_{29}H_{59}COOH$	
Theobromsäure	$C_{64}H_{128}O_2$	$C_{63}H_{127}COOH$	

Die niederen Glieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten oder Oele, die höheren — von der Caprylsäure ab — feste Körper.

Vorkommen: Von den Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ kommen eine grosse Anzahl in Thier und Pflanze vor. Sie finden sich hier seltener als freie Säuren (Ameisensäure in den Ameisen und Brennnesseln), sondern meist als Salze (Seifen) oder Ester (S. 113). Man nennt sie Fettsäuren, weil einige von ihnen in Verbindung mit Glycerin die thierischen und pflanzlichen Fette bilden.

Medicinisches Interesse haben in letzter Zeit die Verbindungen der höheren Fettsäuren mit dem Cholestearin (Cholesterinester) gewonnen. Dieselben finden sich im Wollfette und daher in dem sogenannten

Lanolin. — Fettsäuren entstehen ferner bei tiefgehender Zersetzung der Eiweissstoffe und des Leims durch Säuren und Mikroorganismen (Fäulniss).

Bildung der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. 1. Durch Oxydation primärer Alkohole (S. 88).

2. Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Aetzalkalien oder Alkoholate (s. d.) bei hoher Temperatur.

$$NaOH + CO = H—COONa$$

Aetznatron. Ameisensaures Natron.

$$CH_3—CH_2ONa + CO = CH_3—CH_2—COONa$$

Natriumäthylat. Propionsaures Natrium.

3. Durch „Verseifung" der Cyanide gesättigter Kohlenwasserstoffe (Alkylcyanide) beim Kochen mit Alkalien oder mit Säuren.

$$CH_3—C{\equiv}N + 2H_2O = CH_3—COOH + NH_3$$

Methylcyanid (Acetonitril). Essigsäure.

Da man die Cyanide aus den Jodiden der Alkoholradicale (Alkylen) darstellen kann ($CH_3J + KCN = CH_3CN + KJ$), *folgt, dass die Säuren, welche aus den Cyaniden gewonnen werden, Alkoholradicale enthalten.*

4. Aus Acetessigäther und seinen Alkylderivaten beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge.

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}\right| \begin{array}{l} OK \\ \\ H \\ \\ OK \\ \\ H \end{array} = \left\{\begin{array}{ll} CH_3 & \\ | & \\ COOK & \text{Essigsaures Kalium.} \\ & \\ CH_3 & \\ | & \\ COOK & \text{Essigsaures Kalium.} \\ & \\ C_2H_5OH & \text{Aethylalkohol.} \end{array}\right.$$

Aethylacetessigester + 2 Mol. KOH.

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH—CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}\right| \begin{array}{l} OK \\ \\ H \\ \\ OK \\ \\ H \end{array} = \left\{\begin{array}{ll} CH_3 & \\ | & \\ COOK & \text{Essigsaures Kalium.} \\ & \\ CH_2—CH_3 & \\ | & \\ COOK & \text{Propions. Kalium.} \\ & \\ C_2H_5OH & \text{Aethylalkohol.} \end{array}\right.$$

Methylacetessigäther + 2 Mol. KOH.

5. Bei der Reduction der Oxycarbonsäuren durch Jodwasserstoff. Hierbei wird die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt.

$$CH_3—CH(OH)—COOH + 2\,HJ = CH_3—CH_2—COOH + H_2O + J_2$$

Milchsäure. Propionsäure.

6. Oxalsäure und Dicarbonsäuren, in welchen beide Carboxyle an demselben Kohlenstoffatom haften, liefern beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

$$COOH—COOH = H—COOH + CO_2$$

Oxalsäure. Ameisensäure.

$$CH_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} = CH_3—COOH + CO_2$$

Malonsäure. Essigsäure.

7. Durch Spaltung („Verseifung") der Fette mittels alkoholischer Kalilauge. Vergl. Fette.

$$\begin{matrix}O\\C_3H_5O\\O\end{matrix}\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\C_{18}H_{35}O\\C_{18}H_{35}O\end{matrix}\begin{matrix}KO\\KO\\KO\end{matrix}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix} = \begin{matrix}OH\\C_3H_5OH\\OH\end{matrix} + 3\,C_{18}H_{35}O_2K$$

Stearinsäureglycerinester = Tristearin. Glycerin. 3 Mol. stearins. Kalium.

8. Durch Addition von Wasserstoff (mittels Natriumamalgam oder mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor) an ungesättigte Säuren.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C—COOH + H_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH—COOH$$

Methylacrylsäure. Isobuttersäure.

1. Ameisensäure $CH_2O_2 = HCOOH$. Findet sich in den Ameisen und den Processionsraupen und kann aus ihnen durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Extraction mit verdünntem Alkohol gewonnen werden. Im menschlichen Harn meist in sehr geringer Menge. Sie entsteht bei der Oxydation von Stärke, Zucker und Eiweiss mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Ist auch in manchen Pflanzen (z. B. Fichtennadeln), in einigen Mineralwässern (Prinzhofen, Brückenau, Weilbach) und Torfmooren (z. B. im Moor von Marienbad) enthalten. Als Glycerinester findet sie sich im Crotonöl.

Bildung: 1. Durch Oxydation von Methylalkohol (S. 91).

2. Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf feuchtes Aetzkali bei 100°.

3. Durch Reduction der Kohlensäure: a) Kalium wird in feuchte Kohlensäure gebracht.

$$2\,CO_2 + K_2 + H_2O = HCOOK + HKCO_3$$

Kaliumformiat. Saures (primäres) kohlens. Kalium.

b) Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak.

$$(NH_4)_2CO_3 + Na_2 = HCOONa + 2\,NH_3 + NaOH$$

Natriumformiat.

4. Bei der Aufbewahrung von wässriger Blausäure unter Abspaltung von Ammoniak. $CNH + 2H_2O = HCOOH + NH_3$

Blausäure. Ameisensäure.

5. Bei der Zerlegung von Chloroform (S. 76) und Chloral (S. 76) durch Alkalien.

Darstellung: Früher durch Destillation von Ameisen mit Wasser. Jetzt fast ausschliesslich durch Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin.

Der Process verläuft nach folgenden Formeln, und zwar in zwei Phasen:

I. $C_3H_5(OH)_3 + (COOH)_2 = C_3H_5(OH)_2(O{-}COH) + CO_2 + H_2$

Glycerin. Oxalsäure. Glycerin-Monoformiat.

II. $C_3H_5(O{-}CHO)(OH)_2 + H_2O = H{-}COOH + C_3H_5(OH)_3$

Ameisensäure.

Da das Glycerin bei der Reaction stets regenerirt wird, kann dieselbe Menge Glycerin sehr grosse Mengen von Oxalsäure in Ameisensäure verwandeln *(continuirliche Reaction)*.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Unter 0° crystallinisch. Schmp. 8,6°. Sdp. 100,8°. Ihre Dämpfe sind brennbar. Greift die Haut an. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure, welche Wasser entziehend wirkt, Kohlenoxyd und Wasser.

$$HCOOH = CO + H_2O.$$

Wird leicht zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Wirkt daher reducirend. Diese Eigenschaft dient zur Erkennung der Ameisensäure.

Erkennung: a) Beim Erwärmen einer Lösung von Ameisensäure in Wasser: 1. mit salpetersaurem Silber findet Schwärzung, dann Abscheidung von metallischem Silber statt.

$$HCOOH + 2AgNO_3 = 2Ag + 2HNO_3 + CO_2.$$

2. Mit Sublimatlösung wird weisser Calomel (Quecksilberchlorür) ausgeschieden.

$$HCOOH + 2HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + CO_2 + 2HCl.$$

3. Mit fein vertheiltem gelbem Quecksilberoxyd findet Abscheidung von grauem metallischem Quecksilber statt.

$$HCOOH + HgO = Hg + H_2O + CO_2.$$

b) das Silbersalz der Ameisensäure zersetzt sich beim Kochen vollständig in Silber, freie Ameisensäure und Kohlensäure.

$$2HCOOAg = Ag_2 + HCOOH + CO_2.$$

Durch diese Reaction lässt sich Ameisensäure von der Essigsäure unterscheiden, da essigsaures Silber beim Kochen nicht zersetzt wird.

In den Reactionen a) 1—3 und b) wirkt Ameisensäure reducirend.

c) Die Lösungen ameisensaurer Salze geben wie die der Essigsäure mit neutralem Eisenchlorid in der Kälte eine dunkelrothe Färbung und beim Kochen einen gelben Niederschlag eines basischen Salzes.

Die Ameisensäure (Acidum formicicum) der *Pharm. Germ. Ed. III.* soll ein specifisches Gewicht von 1060 bis 1063 haben. Sie enthält 24—25 Theile reine Ameisensäure in 100 Theilen Wasser. Sie darf bei Verdünnung mit 5 Theilen Wasser: 1. Mit Silbernitrat keinen Niederschlag (Chlorsilber) geben, also mit Salzsäure nicht verunreinigt sein. 2. Nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Ein auftretender Niederschlag würde auf Blei deuten. Blei könnte in die Ameisensäure gelangen, weil zur Gewinnung einer reinen und starken Säure ihr Bleisalz dargestellt wird, aus welchem man die Säure durch Schwefelwasserstoff abscheidet. 3. Mit Calciumchlorid nach Neutralisation mit Ammoniak keinen Niederschlag von oxalsaurem Kalk geben. Oxalsäure könnte in der Ameisensäure enthalten sein, weil letztere aus ersterer dargestellt wird (S. 145). — Sie findet in der Medicin als Ameisenspiritus zu Einreibungen Verwendung. Früher wurde der Spiritus formicarum durch Zerreiben und Stehenlassen von Ameisen mit verdünntem Weingeist dargestellt. Jetzt wird er nach der *Pharm. Germ. Ed. III.* durch Mischen von 70 Theilen Weingeist mit 26 Theilen Wasser und 4 Theilen Ameisensäure von 25 pCt. bereitet.

Ameisensäure wirkt schwach antiseptisch. Rumessenz besteht aus Ameisensäure-Aethylester $HCOOC_2H_5$.

Nach Darreichung von Ameisensäure wird ein grosser Theil derselben im Harne wiedergefunden. Es ist im höchsten Grade auffallend, dass eine so leicht oxydable Substanz den Organismus zum Theil unverändert verlässt (Hp. 7, 383).

Die Salze der Ameisensäure — **Formiate** genannt — sind meist in Wasser leicht löslich.

Verhältnissmässig schwer löslich ist das Bleisalz (Löslichkeit 1 : 63) und das Quecksilberoxydulsalz (Löslichkeit 1 : 250). — Ameisensaures Ammonium $HCOONH_4$ zerfällt bei 180° fast völlig in Formamid und Wasser. $HCOONH_4 = HCONH_2$ Formamid $+ H_2O$.

Daneben entsteht auch etwas Blausäure $HCOONH_4 = CNH + 2\,H_2O$. — Ameisensaures Blei $(HCOO)_2Pb$ entsteht beim Versetzen eines ameisensauren Salzes mit essigsaurem Blei als crystallinischer Niederschlag. Derselbe ist zum Unterschiede von essigsaurem Blei in Alkohol unlöslich. — Ameisensaures Quecksilberoxyd $(HCOO)_2Hg$ entsteht beim Schütteln von Quecksilberoxyd mit Ameisensäure. Erwärmt man diese Lösung, so scheidet sich ameisensaures Quecksilberoxydul $(HCOO)_2Hg_2$ in weissen Crystallen aus. Dieses Salz zerfällt allmälig, schnell beim Kochen in Quecksilber, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure. $Hg_2(COOH)_2 = Hg_2 + CH_2O_2 + CO_2$.

2. Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3—COOH$ findet sich theils frei, theils an Kalium und Calcium gebunden im Safte vieler Pflanzen, ausserdem in kleiner Menge im Harn, in den Fäces. Sie entsteht bei der Zersetzung der Eiweisskörper, des Leims; bei der trocknen Destillation von Holz, Stärke und Zucker; bei der Oxydation sauerstoffreicher organischer Säuren (Citronensäure und Weinsäure) und des Aethylalkohols.

Theoretisch wichtig sind folgende Bildungsweisen.

1. Bei der Einwirkung von Kohlensäure-Anhydrid auf Methylnatrium. $CH_3Na + CO_2 = CH_3COONa$ Essigsaures Natrium.

2. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriummethylalkoholat.

$$CH_3ONa + CO = CH_3COONa.$$

Darstellung: Die Essigsäure wird fast ausschliesslich nach zwei Methoden gewonnen: 1. als Tafelessig oder Weinessig durch Oxydation alkoholhaltiger Flüssigkeiten (S. 92); 2. als Holzessig durch trockne Destillation des Holzes.

Weinessig oder Tafelessig. Früher liess man alkoholische Flüssigkeiten, z. B. Bier, Wein, oder auch verdünnte zuckerhaltige Lösungen (z. B. Fruchtsäfte, Zuckerlösungen) unter Luftzutritt längere Zeit bei 20—30° stehen. Durch die aus der Luft in die Flüssigkeit gelangenden Keime *(geformte Fermente)* wird der Zucker zu Kohlensäure und Alkohol vergohren, letzterer in Essigsäure verwandelt (oxydirt). Beschleunigt wird die Essigbildung, wenn man die zu vergährenden Flüssigkeiten mit fertigem Essig, welcher den Essigpilz (Mycoderma aceti) enthält, impft. Die modernen Fabriken arbeiten nach dem sogenannten Orleans-Verfahren. Grosse Fässer, die zur Vergrösserung der Oberfläche mit Holzspähnen locker gefüllt sind, werden mit fertigem Essig und dann mit der alkoholhaltigen Flüssigkeit beschickt. Während die Temperatur innerhalb des Fasses auf 20—35° erhalten wird, streicht durch dasselbe beständig ein Luftstrom. Der allmälig zu Essigsäure oxydirte Alkohol sammelt sich im unteren Theile des Fasses an und wird entleert. Eine zu hohe Temperatur (50°) schädigt die Ausbeute an Essig durch Tödtung des Essigpilzes und durch Fortführung unverbrauchten Alkohols. Die Ausbeute an Essig beträgt höchstens 85—90 pCt. des vorhandenen Alkohols. Die in den vergährenden Flüssigkeiten enthaltenen stickstoffhaltigen Bestandtheile (Eiweisskörper, Ammoniaksalze), ferner die Phosphate und das Kalium dienen zur Ernährung des Essigpilzes. *Holzessig* wird durch langsame trockne Destillation des Holzes bereitet.

100 g	Weissbuche	liefern	6 g	Essigsäure.
100 „	Esche	„	4 „	„
100 „	Fichte	„	2,8 „	„

In der Retorte bleiben Theer und Kohle. Das Destillat enthält ausser Essigsäure: Methylalkohol, Ameisensäure und Propionsäure, Normal-Buttersäure und Normal-Valeriansäure, ferner Crotonsäuren, Aceton, Furfurol u. s. w. Die ersten Fractionen (S. 43) des rohen Holzessigs sind reich an Methylalkohol (Holzgeist) und arm an Essigsäure. Die späteren Fractionen enthalten hauptsächlich Essigsäure. Jeder Theil wird für sich aufgefangen. Die zweite Fraction wird mit Soda neutralisirt, eingedampft und auf über 200° zur Zerstörung brenzlicher Producte erhitzt. Das so gereinigte Natriumacetat giebt dann bei Destillation mit der berechneten Menge Schwefelsäure nahezu reine Essigsäure.

Die reine, völlig wasserfreie Essigsäure — *Eisessig* genannt — erstarrt bei + 16,75° zu einer eisartigen Masse, welche aus rhombischen Tafeln besteht. Wasserhaltige Essigsäure oder Eisessig bei höherer

Temperatur sind farblose Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch. Eisessig siedet bei 118,1° und ist in Wasser leicht löslich.

Erkennung der Essigsäure: 1. Durch den charakteristischen Geruch, namentlich beim Erwärmen; 2. Eisenchlorid giebt mit Lösungen essigsaurer Salze (Kali, Natronsalze) eine blutrothe Färbung durch Bildung von essigsaurem Eisenoxyd. Beim Kochen entfärbt sich die Lösung. Zugleich scheidet sich alles Eisen als basisch-essigsaures Eisenoxyd (rothbrauner Niederschlag) ab. — Die rothe Lösung von essigsaurem Eisen wird durch Salzsäure entfärbt; 3. man mischt das trockne essigsaure Alkalisalz mit Arsenigsäure-Anhydrid und erhitzt stark. Es entsteht furchtbar riechendes, giftiges Kakodyloxyd (Dimethylarsenoxyd, Alkarsin) $O\begin{<}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{>}$; 4. trocknes essigsaures Salz mit Weingeist und Schwefelsäure erwärmt, giebt charakteristisch riechenden Essigäther $CH_3—COOC_2H_5$; 5. concentrirte Lösungen essigsaurer Salze geben mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von essigsaurem Silber, welcher aus heissem Wasser beim Erkalten crystallisirt.

Unterscheidung von Essigsäure und Ameisensäure.

	Ameisensäure.	Essigsäure.
Reducirt Silberlösung	Ja.	Nein.
Silbersalz zersetzt sich beim Kochen	Ja.	Nein.
Bleisalz löslich in Alkohol	Nein.	Ja.
Alkarsinbildung	Nein.	Ja

In der Medicin wird die Essigsäure wenig benutzt, dagegen vielfach in der Chemie, chemischen Technik und Mikroskopie.

Die *Pharm. Germ. Ed. III.* unterscheidet: 1. Acidum aceticum (Essigsäure). Sdp. etwa 117°. Spec. Gew. nicht über 1,064 Enthält 96 Theile $C_2H_4O_2$ in 100 Theilen Flüssigkeit. 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser vermischt dürfen 1 ccm Kaliumpermanganat-(Chamäleon-)Lösung (1 : 1000) erst nach 10 Minuten entfärben. (Sonst sind andere, leicht oxydirbare Stoffe vorhanden, welche Chamäleon reduciren.) Die mit 20 Theilen Wasser verdünnte Essigsäure darf weder mit Baryumnitrat, noch mit Silbernitrat, noch mit Schwefelwasserstoffwasser einen Niederschlag (Schwefelsäure, resp. Salzsäure, resp. Metalle) geben. 2. Acidum aceticum dilutum (verdünnte Essigsäure). Spec. Gew. 1,041. Enthält 30 Theile $C_2H_4O_2$ in 100 Theilen Flüssigkeit. Prüfung wie oben bei Acidum aceticum. 3. Acetum enthält in 100 Theilen Flüssigkeit 6 Theile Essigsäure. 4. Acetum aromaticum ist eine Lösung ätherischer Oele (Wacholderöl, Pfefferminzöl u. s. w.) in verdünnter Essigsäure.

Die farblose Flüssigkeit, welche aromatisch und sauer riecht, muss in Wasser klar löslich sein.

Officinell sind ferner: 1. Acidum pyrolignosum crudum (roher Holzessig). Durch trockene Destillation des Holzes (S. 147) bereitet. Braune nach Theer (Holztheer) und Essigsäure riechende, sauer und bitter schmeckende Flüssigkeit, aus welcher sich beim Aufbewahren theerartige Substanzen abscheiden. Das officinelle Präparat soll mindestens 6 Theile Essigsäure in 100 Theilen Flüssigkeit enthalten. — 2. Acidum pyrolignosum rectificatum (rectificirter Holzessig). Wird durch Destillation des rohen Holzessigs gewonnen. Farblose oder gelbliche, klare Flüssigkeit von brenzlichem und saurem Geruche und Geschmacke.

Dieses Präparat darf nicht unter 4,5 pCt. Essigsäure enthalten.

Beide Präparate müssen frei von Chlor, Schwefelsäure und Metallen sein (vergl. S. 148 unter Acidum aceticum). Sie werden als Antiseptica angewandt.

Ueber Holztheer siehe Theer.

Die Salze der Essigsäure — **Acetate** genannt — sind fast alle leicht löslich. Sie finden ausgedehnte Anwendung in der Medicin, in der Chemie und in der chemischen Technik.

Essigsaures Natrium $CH_3COONa + 3\,H_2O$ wird aus Holzessig (S. 147) dargestellt und dient zur Gewinnung der Essigsäure. Das officinelle Präparat muss frei von fremden Metallen (auch von Eisen und Kalk), ferner von Schwefelsäure und Chlor sein.

Essigsaures Kalium CH_3COOK. Sehr zerfliesslich. Findet sich in den Pflanzen. Eine Lösung von 33—35 pCt. $C_2H_3KO_2$ ist als Liquor Kalii acetici officinell (Prüfung wie bei Natr. aceticum). — Essigsaures Ammonium $CH_3COO(NH_4)$ liefert beim Erhitzen hauptsächlich Acetamid. $CH_3COONH_4 = CH_3CONH_2$ (Acetamid) $+ H_2O$. Eine Lösung von ungefähr 15 pCt. essigsaurem Ammoniak ist als Liquor Ammonii acetici (früher Spiritus Mindereri) officinell.

Essigsaures Magnesium $(CH_3COO)_2Mg + 4\,H_2O$ wirkt antiseptisch und desodorirend. Kommt als basisches Salz unter dem Namen Sinodor in den Handel. — Essigsaures Zink $(CH_3COO)_2Zn + 3\,H_2O$ bisweilen als Antisepticum benutzt. Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III* muss frei von fremden Metallen und empyreumatischen Stoffen sein.

Essigsaures Quecksilberoxydul $(CH_3COO)_2Hg_2$. Löslichkeit in Wasser 1 : 133. Verwandelt sich beim Kochen unter Abscheidung von Quecksilber in Quecksilberoxydsalz. — Essigsaures Quecksilberoxyd $(CH_3COO)_2Hg$.

Essigsaure Thonerde $(CH_3COO)_6Al_2$ ist nur in Lösung bekannt. Liefert die Rothbeize der Baumwollenfärberei und Kattundruckerei. Wird als Antisepticum benutzt und dient zum Imprägniren von Stoffen, um diese *unverbrennlich* zu machen.

Neutrales essigsaures Blei $(CH_3COO)_2Pb + 3\,H_2O$. — Bleizucker wird durch Lösen von Bleiglätte in Essigsäure dargestellt. Löst sich in Wasser und in Alkohol. Die *Pharm. Germ. Ed. III.* unterscheidet ein Pb. aceticum und Pb. aceticum crudum. Beide Präparate müssen eisenfrei sein,

Findet in der Medicin und chemischen Technik *(Bleilacke)* ausgedehnte Anwendung. Giftig wie das folgende. — Basisch essigsaures Blei, Bleiessig. Es sind mehrere basische Bleisalze bekannt. Der officinelle Liquor Plumbi subacetici wird durch Auflösen von 3 Theilen neutralen essigsauren Bleioxyds und 1 Theil reiner Bleiglätte in 10 Theilen Wasser gewonnen. Das Bleiwasser (Aqua Plumbi), wie es in der Medicin benutzt wird, ist eine Mischung von 1 Theil Bleiessig und 49 Theilen destillirtem Wasser. Aqua Goulardi ist eine Mischung von 1 Theil Bleiessig, 4 Theilen Alkohol von 68—69 pCt. und 45 Theilen Wasser. Aqua Goulardi und Bleiwasser sind in Folge einer durch das Wasser hervorgerufenen Zersetzung des Bleisalzes trübe Flüssigkeiten.

Essigsaures Uranoxyd $UrO_2(CH_3COO)_2$ dient zur Titrirung der Phosphorsäure.

Essigsaures Mangan $(CH_3COO)_2Mn + 4H_2O$ dient in der Färberei zur Herstellung des Bisterbraun.

Essigsaures Eisenoxydul $(CH_3COO)_2Fe + 4H_2O$ nimmt leicht Sauerstoff aus der Luft auf. Wirkt daher reducirend, indem es in Oxydsalz übergeht. Eine Lösung des Oxydulsalzes in Holzessig wird als Schwarzbeize, Eisenbeize bezeichnet.

Das reine essigsaure Eisenoxyd $(CH_3COO)_6Fe_2$ ist höchst unbeständig, da es leicht basische Salze bildet. Ein solches basisches Eisenoxydsalz (vielleicht $Fe_2\begin{cases}(OH)_2\\(CH_3COO)_4\end{cases}$) ist in dem officinellen Liquor Ferri acetici enthalten. Letzterer muss nach der *Pharm. Germ. Ed. III.* folgende Eigenschaften haben: Flüssigkeit von rothbrauner Farbe, welche schwach nach Essigsäure riecht und beim Erwärmen einen rothbraunen Niederschlag (von basischem Eisensalz) giebt. Versetzt man die Lösung mit Wasser und dann mit etwas Salzsäure, so wird sie klar und farblos. Rhodankalium bewirkt jetzt eine blutrothe Färbung (Rhodaneisen).

Die nach dem Versetzen mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und Filtration erhaltene farblose Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Kupfer, Zink), noch nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat getrübt werden (Chlorsilber). Die ammoniakalische Lösung hinterlasse beim Abdampfen und Glühen keinen Rückstand (Alkalisalze etc.). Lichtempfindlich.

Essigsaures Eisen-Oxyd und -Oxydul werden in der Färberei und Kattundruckerei als Beizen benutzt.

Essigsaures Kupfer $(CH_3COO)_2Cu + H_2O$ oder crystallisirter Grünspan wird durch Lösen von Kupferoxyd oder von basischem Grünspan (s. u.) in Essigsäure gewonnen. Giftig wie die folgenden. Basische essigsaure Kupfersalze sind mehrere bekannt.

Der blaue oder französische Grünspan (hauptsächlich in Südfrankreich [z. B. Montpellier] dargestellt) enthält $(CH_3COO)_2Cu + CuO + 6H_2O$. Er wird durch Schichtung von Kupferplatten in Weintrestern, welche in Essiggährung übergegangen sind, dargestellt.

Der grüne Grünspan, in Schweden und Südfrankreich gewonnen, ist ein Gemisch basischer essigsaurer Kupferoxydsalze. — Eine Lösung des neutralen essigsauren Kupfers lässt bei längerem Kochen basisches Salz fallen.

Das essigsaure Kupfer bildet leicht Doppelsalze.

$(CH_3COO)_2Cu + (CH_3COO)_2Ca + 8\,H_2O$ ist das Doppelsalz von essigsaurem Kupfer mit essigsaurem Kalk.

Ferner Schweinfurter Grün, ein Doppelsalz von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer. $(CH_3COO)_2Cu + (AsO_2)_2Cu$. Grünes, in Wasser unlösliches Crystallpulver. Gehört zu den durch Reichsgesetz *verbotenen Farben.* Giftig.

Essigsaures Silber $(CH_3COO)Ag$ (S. 148).

Essigsäure-Methylester[1]) CH_3COOCH_3. Flüssigkeit. Sdp. 57,5°.

Essigsäure-Aethylester $CH_3COOC_2H_5$. Aus Essigsäure, Aethylalkohol und Schwefelsäure, welche wasserabspaltend wirkt.

$$\left.\begin{matrix} CH_3COO\boxed{H} \\ C_2H_5\boxed{OH} \end{matrix}\right\} = CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

Als Aether aceticus (Essigäther) officinell. Klare, farblose, unzersetzt siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmem, erfrischendem Geruch. Sdp. 72—78° (die *Pharm. Germ. Ed. III.* verlangt Sdp. 74—76° und spec. Gew. 0,900—0,904). Das officinelle Präparat darf freie Essigsäure nicht enthalten, also Lackmus nicht röthen. Schüttelt man gleiche Volumina Essigäther und Wasser, so darf das Volumen der wässrigen Schicht höchstens um $^1/_{10}$ zunehmen. Je mehr Alkohol der Ester enthält, um so mehr vergrössert sich das Volumen der wässrigen Schicht auf Kosten der ätherischen. — Dient als Analepticum.

Essigsäure-Isoamylester $CH_3—COOC_5H_{11}$, Birnöl (pear-oil). Flüssig. Sdp. 138°. Riecht und schmeckt nach Birnen. Wird Confituren und Liqueuren zugesetzt. Essigsäure-Hexylester $CH_3COOC_6H_{13}$ im ätherischen Oel von Heracleum Spondylium. Sdp. 168—169°.

Essigsäure-Cetylester $CH_3COOC_{16}H_{33}$ im Wallrath (S 102) (Oel der Schädelknochen des Pottwals [Physeter macrocephalus]). Nadeln. Schmp. 18,5°.

Acetylessigsäure, Acetessigsäure = Diacetsäure

$$CH_3—CO—CH_2—COOH.$$

Die freie Säure ist wenig beständig. Die Natriumverbindung ihres Aethylesters (Acetessigester) bildet sich bei Einwirkung von Natrium auf Essigsäureäthylester. Aus dieser setzt Essigsäure den Ester in Freiheit. Die freie Säure gewinnt man durch vorsichtige Verseifung des Esters.

$$2\,CH_3—COOC_2H_5 + Na_2 = CH_3—CO—CHNa—COOC_2H_5 + C_2H_5ONa + H_2$$

Essigsäure-Aethylester. Natriumacetessigester. Natriumäthylalkohol.

$$CH_3—CO—CHNaCOOC_2H_5 + C_2H_4O_2 = CH_3—CO—CH_2COOC_2H_5 + CH_3—COONa$$

Acetessigester. Natriumacetat.

---

1) Siehe über Ester unter Aether S. 113.

$$CH_3—CO—CH_2COOC_2H_5 + KOH = CH_3CO—CH_2 \cdot COOH + C_2H_5OK$$

Acetylessigsäure.

Die Acetylessigsäure zerfällt leicht in Aceton und CO_2.

$$CH_3—CO—CH_2—COOH = CH_3—CO—CH_3 + CO_2.$$

Sie giebt die Reactionen des Acetons (S. 138), färbt sich aber (im Gegensatze zu Aceton) mit Eisenchlorid violett und bei einem Ueberschusse des Eisenchlorids rothbraun. Die Färbung verblasst innerhalb 24 Stunden (Unterschied von Salicylsäure, Phenol, Rhodanwasserstoffsäure u. s. w., die ähnliche Farbenreactionen zeigen.) Findet sich bisweilen im Harn (s. Aceton S. 137).

Acetessigester $CH_3—CO—CH_2COOC_2H_5$. Entstehung s. Acetylessigsäure (S. 151). Flüssigkeit. Sdp. 180,8°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Spielt in der synthetischen Chemie eine grosse Rolle. (Siehe Oxychinoline, Pyridinderivate, Antipyrin).

Acetessigsäure und Acetessigester sind nicht giftig.

3. Propionsäure $C_3H_6O_2 = CH_3—CH_2COOH$. Vielleicht in Spuren im menschlichen Harn und im Schweiss, reichlicher in manchen Pflanzen (Blüthen von Achillea Millefolium [Schafgarbe], Früchte von Gingko biloba, im Fliegenschwamm), ferner im Mineralwasser von Brückenau und Weilbach und im rohen Holzessig. Entsteht aus Milchsäure durch Spaltpilzgährung $CH_3—CH_2(OH)—COOH$ (Milchsäure) $+ H_2 = CH_3—CH_2—COOH + H_2O$.

Bildung und Darstellung: 1. Beim Erhitzen von Gummi, Stärkezucker mit starker Kalilauge; 2. beim Vergähren von Glycerin in kleiner Menge; 3. aus Kohlenoxyd und Natriumalkoholat bei höherer Temperatur. $CH_3—CH_2ONa + CO = CH_3—CH_2—COOH$.

4. Durch Oxydation von Propylalkohol.

$$C_3H_7OH + O_2 = C_3H_6O_2 + H_2O$$

Propylalkohol.

5. Durch Kochen von Aethylcyanid (Proprionitril) mit Säure oder Alkali. Hierbei wird die Gruppe CN verseift (S. 143).

$$C_2H_5—CN + 2H_2O = C_2H_5—COOH + NH_3$$

Aethylcyanid.

Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, leicht löslich in Wasser, siedet bei 140,7°. Erstarrt bei niederer Temperatur und schmilzt dann bei −23 bis −24°.

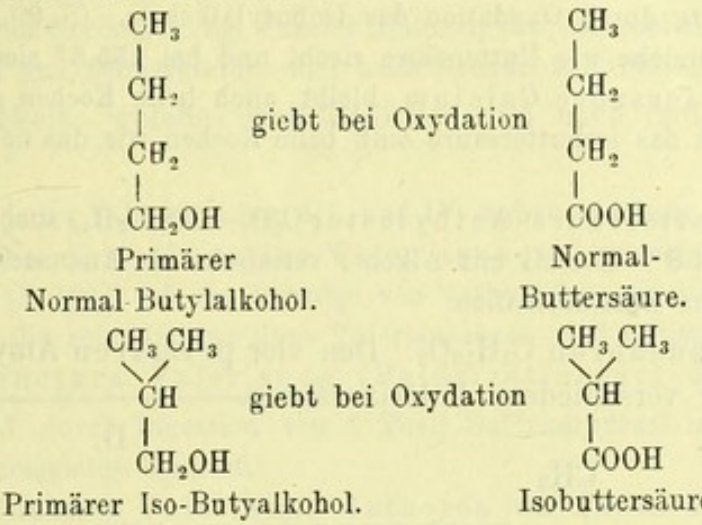
β-Acetylpropionsäure, Lävulinsäure $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH$. Entsteht beim Kochen von Kohlehydraten (Glukose, Lävulose, Rohrzucker, Inulin, Cellulose [Filtrirpapier], pflanzlichen und sog. thierischen Gummi u. s. w.) mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.

Blättchen, die bei 32,5—33° schmelzen. Sdp. 239°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Lävulinsaures Silber $Ag(C_4H_7O—COO)$ crystallisirt aus Wasser in Blättchen (charakteristisches Salz).

4. Buttersäuren $C_4H_8O_2 = C_3H_7COOH$.

Von den beiden der Theorie nach möglichen primären Butylalkoholen (S. 98) leiten sich die beiden isomeren Buttersäuren ab.



Primärer Normal-Butylalkohol. — Normal-Buttersäure.

Primärer Iso-Butyalkohol. — Isobuttersäure.

a) Normale Buttersäure $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$ findet sich an Glycerin gebunden, (Butyrin) in der Butter (s. Fette). Ranzige Butter enthält freie Buttersäure. Ferner im Schweiss, im Darminhalt (hier durch Gährungs- und Fäulnissprocesse entstanden) und in den Fäces. Unter pathologischen Verhältnissen im Magensaft und normal in einem Excret der Laufkäfer (Carabus) und in vielen Pflanzen (Anthemis, Arnica, Tamarindus etc.). Als Hexylester im Fruchtöl von Heracleum giganteum, als Oktylester im Pastinak (Pastinaca sativa).

Entstehung: Bei der Fäulniss der Eiweisskörper, z. B. des Fibrins, beim Reifen des Käses, bei der Zersetzung der Milchsäure und des Glycerins durch Spaltpilzgährung.

$$2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + H_4.$$

Milchsäure. Buttersäure.

$$2C_3H_8O_3 = C_4H_8O_2 + C_2H_4O_2 + 2H_2O$$

Glycerin. Buttersäure. Essigsäure.

Entsteht ferner bei der Oxydation der Eiweisskörper durch Chromsäure, bei der der Fette durch Salpetersäure.

Darstellung: 1. Durch Gährung von milchsaurem Kalk oder von Kartoffelstärke oder von Stärkekleister durch gewisse Mikroorganismen. 2. Durch Oxydation von Butylalkohol (S. 99). Flüssigkeit vom Geruche der Essigsäure. Erstarrt bei $-19°$. Schmp. -2 bis $+2°$. Sdp. 162,3°. Löslich in Wasser, wird aus dieser Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden.

Da buttersaures Calcium in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem, wird eine Lösung des Salzes beim Kochen (zum Theil) gefällt. Der Niederschlag löst sich beim Erkalten wieder auf.

2. Isobuttersäure $\begin{matrix} CH_3\,CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \end{matrix}—COOH$ findet sich in den Fäces und in

manchen Pflanzen (Früchte des Johannisbrodes, Wurzel der Arnica montana, im römischen Camillenöl). — Entsteht bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch Spaltpilze.

Darstellung durch Oxydation des Isobutylalkohols. (S. 99.)

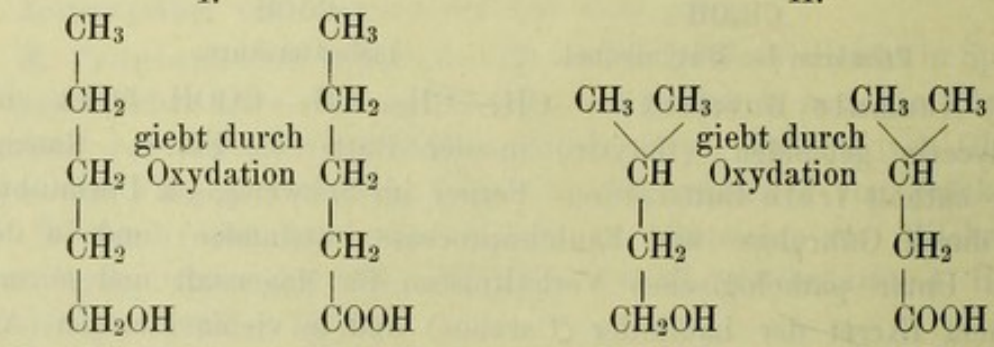
Flüssigkeit, welche wie Buttersäure riecht und bei 155,5° siedet.

Das isobuttersaure Calcium bleibt auch beim Kochen gelöst. Dagegen verhält sich das isobuttersaure Zink beim Kochen wie das normal-buttersaure Calcium.

Normal-Buttersäure-Aethylester $C_3H_7—COOC_2H_5$, auch Ananasöl genannt. Sdp. 164 8°. Kommt mit Alkohol vermischt als Ananasessenz in den Handel. Dient zur Rumfabrication.

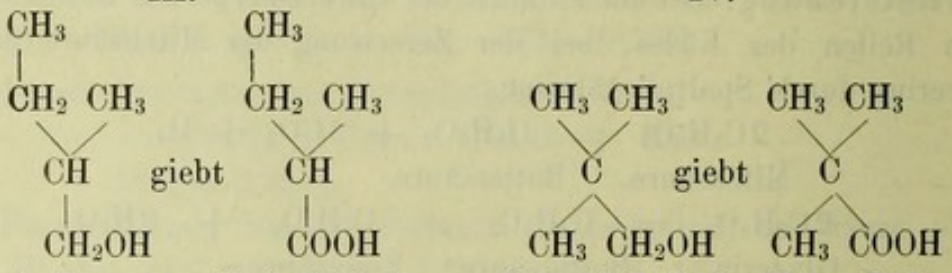
5. Valeriansäuren $C_5H_{10}O_2$. Den vier primären Amylalkoholen entsprechen vier verschiedene Valeriansäuren.

I. II.



Norm. Amylalkohol. Normale Valeriansäure. Isoamylalkohol. Isovaleriansäure.

III. IV.



Activer Amylalkohol. Methyläthylessigsäure. Trimethyläthylalkohol. Trimethylessigsäure.

I. Normale Valeriansäure $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$ findet sich im Holzessig. Entsteht bei der Oxydation des normalen Amylalkohols. Flüssigkeit. Riecht wie Buttersäure. Sdp. 184—185°. Optisch inactiv.

II. Isovaleriansäure $CH_3\ CH_3\ \diagdown\diagup\ CH—CH_2—COOH$. Reichlich im Thrane von Delphinus globiceps und auch in den menschlichen Excrementen, ferner in vielen Pflanzen, z. B. in Beere und Rinde von Viburnum Opulus (Schneeball), in der Baldrianwurzel (Valeriana officinalis). Entsteht durch Oxydation von Isoamylalkohol und bei der Oxydation und Fäulniss von Eiweissstoffen. Daher im alten Käse.

Darstellung: 1. Durch Destillation des Wasserextractes aus der Wurzel von Valeriana officinalis unter Zusatz von Phosphorsäure. Dies die früher officinelle Säure (Acidum valerianicum e radice).

2. Durch Oxydation von Fuselöl (Gährungsamylalkohol S. 100) mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure und nachfolgende Destillation.

Flüssigkeit, welche nach Baldrian und nach faulem Käse riecht. Sdp. 176,3°.

Die anderen Valeriansäuren III. und IV. haben vorläufig nur theoretisches Interesse. Die optisch active Valeriansäure (aus optisch activem Isoamylalkohol [S. 101]) ist ein Gemenge von Methyläthylessigsäure und Isopropylessigsäure. Die rein dargestellten Valeriansäuren sind optisch inactiv.

Die Tinctura Valerianae (Baldriantinctur) der *Pharm. Germ. Ed. III.* wird durch Digestion von 1 Theil Baldrianwurzel mit 5 Theilen verdünnten Weingeistes bereitet.

Die Tinctura Valerianae aetherea der *Pharm. Germ. Ed. III.* gewinnt man durch Digestion von 1 Theil Baldrianwurzel mit 5 Theilen Aetherweingeist (s. d.).

Das isovaleriansaure Zink $(C_5H_9O_2)_2Zn$ findet medicinische Anwendung.

Isovaleriansäure-Aethylester $C_4H_9COOC_2H_5$ (Aether valerianicus) riecht nach Aepfeln und wird wie der folgende benutzt.

Der Isovaleriansäure-Isoamylester $C_4H_9COOC_5H_{11}$, Aepfelöl, dient zur Aromatisirung von Confituren und Liqueuren. Der Tri-Isovaleriansäure-Glycerinester (Tri-Isovalerin) $C_3H_5(OC_4H_9CO)_3$ findet sich im Oel von Delphinus globiceps.

6. Capronsäuren $C_6H_{12}O_2$.

Von den der Theorie nach möglichen acht Isomeren seien hier nur zwei erwähnt.

I. Normale Capronsäure $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$ entsteht bei der Gährung des Zuckers mit faulem Käse. Bei der Oxydation von Eiweiss und Fett (vielleicht Isobutylessigsäure). In der Butter als Glycerid (vergl. Isobutylessigsäure). Oel von unangenehmem Geruch. Sdp. 205°. Erstarrt bei —18°. Schmp. 1,5°.

II. Isobutylessigsäure $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—CH_2—COOH$. In der Butter als Glycerid. Ranzige Butter enthält die freie Säure. In der Cocosbutter, in einigen Pflanzen (Fruchtfleisch von Gingko biloba). Flüssigkeit, welche nach Schweiss riecht. Sdp. 199,7°.

Die höheren Fettsäuren, deren Namen S. 142 aufgeführt sind, finden sich als Ester in den thierischen und pflanzlichen Fetten (siehe Fette). Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$. Schmp. 62°. Sdp. über 350°. — Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$. Schmp. 59,9°. — Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$. Schmp. 69,2°. Sdp. über 350°.

Die freien Säuren sind grossentheils bei gewöhnlicher Temperatur

feste, crystallinische Stoffe, welche sich in Aether und heissem Alkohol lösen, in Wasser unlöslich sind.

Die Anzahl der Isomeren nimmt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zu.

So sind von der Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$ 7 Isomere möglich.
„ „ „ „ Octylsäure $C_8H_{16}O_2$ 38 „ „
„ „ „ „ Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$ 507 „ „

Die im Thier- und Pflanzenreich vorkommenden Fettsäuren besitzen normale Structur (Ber. **15,** 1687).

Die Ester der höheren Fettsäuren sind meist feste crystallinische Stoffe.

Palmitinsäure-Cetylester $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ crystallisirt in Blättchen. Hauptbestandtheil des Wallraths (S. 102, Cetylalkohol.).

Palmitinsäure-Melissylester und andere finden sich im Bienenwachs.

Cerotinsäure-Melissylester ist im Carnauba-Wachs enthalten, das sich auf den Blättern einer brasilianischen Palme ausscheidet.

Als Seifen bezeichnet man die Alkalisalze der Fettsäuren, namentlich der Palmitin-, Stearin- und Oelsäure, als Pflaster die Bleisalze der genannten Säuren. Vergl. über Seifen und Pflaster unter Fette. Siehe dort auch über Wachs.

II. Ungesättigte einbasische Säuren.

Die ungesättigten Säuren stehen zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen (S. 57) und den ungesättigten Alkoholen (S. 103) in dem gleichen Verhältniss wie die gesättigten (Fett-) Säuren (S. 142) zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen (S. 49) und den gesättigten Alkoholen (S. 90).

Wie durch Oxydation eines gesättigten primären Alkohols eine gesättigte (Fett-) Säure entsteht, so entsteht durch Oxydation eines ungesättigten primären Alkohols eine ungesättigte Säure.

Gesättigt.		*Ungesättigt.*
$CH_3—CH_2—CH_3$	*Kohlenwasserstoff.*	$CH_2=CH—CH_3$
Propan.		Propylen.
$CH_3—CH_2—CH_2OH$	*Alkohol.*	$CH_2=CH—CH_2OH$
Propylalkohol.		Allylalkohol.
$CH_3—CH_2—COOH$	*Säure.*	$CH_2=CH—COOH$
Propionsäure.		Acrylsäure.

Die ungesättigten Säuren nehmen wie die meisten ungesättigten Verbindungen Brom und Chlor (schwieriger Wasserstoff) auf und gehen in gesättigte Verbindungen über (Additionsreactionen).

$$\underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2=CH—COOH} + Br_2 = \underset{\alpha\beta\text{-Dibrompropionsäure.}}{\overset{\beta}{C}H_2Br—\overset{\alpha}{C}HBr—COOH}$$

Ebenso wird unterchlorige Säure addirt.

$$CH_2{=}CH{-}COOH + HOCl = CH_2OH{-}CHCl{-}COOH$$

α-Chlor-Milchsäure.

Es entsteht gleichzeitig auch β-Chlormilchsäure $CH_2Cl{-}CHOH{-}COOH$.

Durch geeignete Oxydationsmittel zerfällt das Molecül an der Stelle der doppelten Bindung.

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH + KOH + O = 2\,CH_3{-}COOK + H_2O$$

Crotonsäure. Essigsaures Kalium.

Diese Reaction kann zur Ermittelung der Constitution der Säure benutzt werden.

In dem obigen Beispiele wurde bei der Oxydation eine Säure erhalten, welche nur aus zwei mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen besteht. Diese Thatsache findet durch das Formelbild $CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$ den einfachsten Ausdruck.

Die ungesättigten Säuren zerfallen in folgende zwei Gruppen:

A. $C_nH_{2n-2}O_2$ *(Acrylsäure-Reihe oder Oelsäure-Reihe).*

B. $C_nH_{2n-4}O_2$ *(Propiolsäure-Reihe).*

A. Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. (Acrylsäure- oder Oelsäurereihe.)

Acrylsäure	$C_3H_4O_2$.	Hypogaeasäure	$C_{16}H_{30}O_2$.
Crotonsäure	$C_4H_6O_2$.	Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$.
Angelicasäure	$C_5H_8O_2$.	Döglingsäure	$C_{19}H_{36}O_2$.
Brenzterebinsäure	$C_6H_{10}O_2$.	Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$.
Suberonsäure	$C_8H_{14}O_2$.		

Entstehung: 1. Beim Kochen halogensubstituirter Fettsäuren mit Alkalien.

$$\begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix} + KJ + H_2O$$

β-Jodpropionsäure. Acrylsäure.

Siehe die entsprechende Entstehung ungesättigter Kohlenwasserstoffe S. 58, **2.**

2. Durch Wasserabspaltung aus β-Oxysäuren beim Erhitzen.

$$CH_2OH{-}CH_2{-}COOH = CH_2{-}CH{-}COOH + H_2O$$

Aethylenmilchsäure. Akrylsäure.

3. Durch Oxydation der zugehörigen ungesättigten primären Alkohole.

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + O_2 = CH_2{=}CH{-}COOH + H_2O$$

Allylalkohol. Acrylsäure.

Die entsprechende Entstehung gesättigter Fettsäuren siehe S. 88.

Vorkommen: Die höheren Glieder dieser Reihe finden sich als Glyceride in thierischen und pflanzlichen Fetten (s. diese). So ist Triolein in den meisten Fetten, Hypogaeasäure als Glycerid im Oel der

Erdnuss (Arachis Hypogaea), Erucasäure als Glycerid im Oel der Senfsamen enthalten.

Eigenschaften und Verhalten: Nur die niederen Glieder der Acrylsäure-Reihe sind in Wasser leicht löslich und unzersetzt flüchtig.

Die Bleisalze der meisten Glieder dieser Reihe sind in Aether löslich. Die kohlenstoffreichsten Säuren gehen beim Behandeln mit wenig salpetriger Säure in isomere, crystallinische Modificationen über. (Vergl. Elaidinprobe unter Oelsäure.)

Die ungesättigten Säuren zeigen Additionsreactionen. Sie nehmen Chlor, Brom, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und unterchlorige Säure auf und gehen in gesättigte Verbindungen über.

$CH_2{=}CH{-}COOH + Br_2 = CH_2Br{-}CHBr{-}COOH$

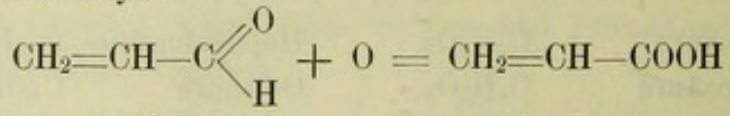
Acrylsäure. — $\alpha\beta$-Dibromacrylsäure. Dibrompropionsäure).

$CH_2{=}CH{-}COOH + HJ = CH_2J{-}CH_2{-}COOH$

β-Jodpropionsäure.

1. Acrylsäure $C_3H_4O_2 = CH_2{=}CH{-}COOH$.

Entstehung: Aus Acrolein (S. 132) durch Oxydation an der Luft oder durch Silberoxyd.



Acrolein. — Acrylsäure.

Durch Oxydation von Allylalkohol (S. 103).

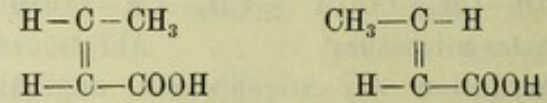
Aus β-Jodpropionsäure mit (alkoholischem) Kali (S. 157).

Darstellung: 1. Akrolein wird mit Silberoxyd im Dunkeln oxydirt, mit Soda abgedampft und mit Schwefelsäure destillirt. 2. Aus β-Jodpropionsäure, die man mit Bleioxyd destillirt.

Stechend riechende Flüssigkeit. In der Kälte crystallinisch. Schmp. +7 bis 8°. Sdp. 140°. In Wasser leicht löslich. Zeigt die oben erwähnten Additionsreactionen.

2. Crotonsäuren $C_4H_6O_2$. 3 Isomere bekannt.

Die gewöhnliche (feste) α-Crotonsäure und die Isocrotonsäure (β-Säure) haben beide die Formel $CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$ und sind nur physikalisch isomer (S. 16, **3**).



Gewöhnliche Crotonsäure. — Isocrotonsäure.

Früher gab man der Isocrotonsäure die Formel $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH$ (Ann. **248**, 281) Beide Säuren finden sich im rohen Holzessig (S. 149). Die α-Säure entsteht aus β-Oxybuttersäure (s. d.) durch Wasserabspaltung.

	Schmp.	Sdp.
α-Säure . . .	72°	184°
β-Säure . . .	Flüssig.	172°

Die dritte Crotonsäure (Methacrylsäure, d. i. Methyl-Acrylsäure) $CH_2=C<^{CH_3}_{COOH}$ findet sich im römischen Camillenöl. Schmp. 16°. Sdp. 160,5°. — Bei der Oxydation giebt die α-Säure 2 Molecüle Essigsäure, während die Methacrylsäure neben Ameisensäure noch Propionsäure liefert. Die doppelte Bindung der α-Säure vereinigt also (S 158) je 2 durch einfache Bindung verknüpfte C-Atome, während in der Methacrylsäure 3 durch einfache Bindung verknüpfte C-Atome ihrerseits durch eine doppelte Bindung mit dem 4. C-Atom verbunden sind.

3. Säuren $C_5H_8O_2$. 7 Isomere bekannt.

Angelicasäure: Man gewinnt sie aus der Angelicawurzel oder durch Verseifung des römischen Camillenöles, in welchem sie als Isobuttersäure-Ester vorhanden ist. Lange Säulen und Nadeln. Schmp. 45° Sdp. 185°. Leicht in heissem Wasser löslich. Geht bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff (Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor) in Valeriansäure über.

$$C_5H_8O_2 + H_2 = C_5H_{10}O_2$$

Angelicasäure. Valeriansäure

Liefert mit starker Bromwasserstoffsäure Bromvaleriansäure, mit Brom Dibromvaleriansäure.

$$C_5H_8O_2 + HBr = C_5H_9BrO_2$$

Bromvaleriansäure.

$$C_5H_8O_2 + Br_2 = C_5H_8Br_2O_2$$

Dibromvaleriansäure.

Tiglinsäure der Angelicasäure physikalisch (stereo-)isomer. Im Crotonöl als Glycerinester, im römischen Camillenöl als Amylester. Schmp. 64,5°. Sdp. 198 5°.

Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ entsteht bei Destillation des Ricinusöls unter vermindertem Druck.

$$C_{18}H_{34}O_3 = C_{11}H_{20}O_2 + C_6H_{13}C<^{O}_{H}$$

Ricinolsäure. Undecylensäure. Oenanthol (Aldehyd).

4. Säuren $C_{16}H_{30}O_2$.

1. Hypogaeasäure findet sich in den Früchten der Erdnuss (Arachis Hypogaea) als Glycerid. Crystalle. Schmp 33°. Liefert bei der Destillation Sebacinsäure, mit salpetriger Säure eine isomere Hypogaeasäure (Gaidinsäure).

2. Physetölsäure. Im Wallrathöl (dem Oele aus dem Schädel des Physeter macrocephalus). Schmp. 30°. Liefert bei der Destillation keine Sebacinsäure. Wird durch salpetrige Säure nicht verändert.

5. Oelsäuren $C_{18}H_{34}O_2$.

1. Oelsäure (Oleinsäure, Elainsäure). Bildet als Glycerid den Hauptbestandtheil der Fette (s. d.). Nadeln. Schmp. 14°. Giebt mit wenig salpetriger Säure die isomere Elaidinsäure.

2. Elaidinsäure. Entsteht bei Einwirkung von wenig salpetriger Säure auf Oelsäure. Crystallisirt in Blättern. Schmp. 44—45°. — Die „Elaidinprobe“

dient zur Erkennung von Verfälschungen des Oliven-(Provencer-)Oels. Fremde Oele werden durch salpetrige Säure meist charakteristisch gefärbt und nicht in feste Elaidinsäure übergeführt.

Doglingsäure $C_{19}H_{36}O_2$. Als Glycerid im Thrane von Balaena rostrata (Dögling). Oel, das bei niederer Temperatur erstarrt.

Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$. Als Glycerid im Oel der schwarzen und weissen Senfsamen. Nadeln. Schmp 33—34°. — Giebt mit wenig salpetriger Säure die isomere Brassidinsäure.

B. Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Propiolsäurereihe.

Sie entstehen durch Anlagerung von CO_2 an die Natriumverbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (Acetylenreihe).

$$C_2HNa + CO_2 = C_3HO_2Na$$

Acetylennatrium. Propiolsaures Natrium.

Diese Säuren addiren zwei resp. vier Atome (Haloide, Haloidsäuren, bisweilen auch Wasserstoff) und gehen in Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ resp. $C_nH_{2n}O_2$ über.

$$C_3H_2O_2 + Br_2 = C_3H_2Br_2O_2$$

Propiolsäure. Dibromacrylsäure.

1. Propiolsäure (Propargylsäure, Acetylencarbonsäure) $C_3H_2O_2 = CH{\equiv}C{-}COOH$. Crystalle. Schmp. 6°. Ihr Silbersalz ist explosibel. — 2. Tetrolsäure $CH_3{-}C{\equiv}COOH$. — 3. Sorbinsäure $C_6H_8O_2$. Im Safte der unreifen Vogelbeeren (von Sorbus Aucuparia). — 4. Leinölsäure $C_{16}H_{28}O_2$. Als Glycerid im Leinöl (aus den Samen von Linum ucitatissimum). Gelbes Oel, das an der Luft leicht verharzt. (Vergl. Fette.)

Anhang. Die Ricinusölsäure (Ricinolsäure) $C_{18}H_{34}O_2$ ist der Oelsäure ähnlich, gehört aber einer andern homologen Reihe an. Sie findet sich als Glycerid im Ricinusöl, ist ölig, erstarrt bei —6 bis —10°. Nimmt keinen Sauerstoff aus der Luft auf, verharzt also nicht. Sie addirt zwei Atome Brom, gehört also zu den ungesättigten Säuren und wegen des Vorhandenseins einer Hydroxylgruppe (OH) zu den Oxysäuren (s. d.). Bei der Behandlung mit salpetriger Säure geht sie in die isomere Ricinealdinsäure (vergl. Oelsäure) über. Letztere crystallisirt in Nadeln. Schmp. 50°.

Das Oleum Ricini der *Pharm. Germ. Ed III.*, welches aus den Samen der Euphorbiacee Ricinus communis durch Pressen gewonnen wird, enthält neben wenig Tristearin und Triolein hauptsächlich das Glycerid der Ricinolsäure. Es muss blassgelblich und fadenziehend sein und ein spec. Gew. von 0 95—0,97 haben. Bei 0° ist es durch Ausscheidung crystallinischer Flocken (Tristearin) trübe und wird in grösserer Kälte butterartig In dünner Schicht trocknet es langsam ein. Es löst sich leicht und klar in absolutem Alkohol. — Ein Gemenge von 3 g Ricinusöl, 3 g Schwefelkohlenstoff und 2 g Schwefelkohlenstoff und 2 g Schwefelsäure darf sich, einige Minuten geschüttelt, nicht schwarzbraun färben. Anderenfalls enthielt es fremde Oele oder ist durch zu heisse Pressung erhalten.

Ricinusöl findet medicinische Anwendung. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entstehen Sulfosäuren der Ricinölsäure, die als Beize (Tournantöl, Türkischrothöl) in der Türkischroth-Färberei benutzt werden.

L. Substituirte Fettsäuren.

Durch Austausch von Wasserstoffatomen in dem mit der Carboxylgruppe verbundenen Alkoholradical (Alkyl) gegen Atome oder Atomgruppen (S. 22) entstehen die substituirten Fettsäuren.

CH_3COOH $CH_2ClCOOH$

Essigsäure *(Fettsäure)*. (Mono-)Chloressigsäure *(Substituirte Fettsäure)*.

Auch von den ungesättigten Fettsäuren sind derartige Substitutionsproducte bekannt.

$\overset{\gamma}{C}H_3-\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H-COOH$ $\overset{\gamma}{C}H_3-\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}Cl-COOH$

Crotonsäure. α-Chlorcrotonsäure[1]).

Je nach der Art des Substituenten spricht man von Halogen-, Nitro-, Amido-, Cyan- und Sulfo-Fettsäuren.

CH_2JCOOH (Mono-)Jodessigsäure.	*Halogenfettsäure.*
$CH_2(NO_2)COOH$ Nitroessigsäure.	*Nitrofettsäure.*
$CH_2(NH_2)COOH$ Amidoessigsäure.	*Amidofettsäure.*
$CH_2(CN)COOH$ Cyanessigsäure.	*Cyanfettsäure.*
$CH_2(SO_3H)COOH$ Sulfoessigsäure.	*Sulfofettsäure.*

Der Beweis dafür, dass die Substituenten Wasserstoffatome des **Alkyls** und nicht des **Carboxyls** ersetzt haben, wird durch die Löslichkeit dieser substituirten Fettsäuren in Alkalien geführt. Diese Löslichkeit setzt aber das Vorhandensein der intacten Carboxylgruppe voraus.

Isomerien der substituirten Fettsäuren: Es existirt nur eine Mono-, eine Di-, eine Tri-Chlor- (Brom-, Jod-) Essigsäure, weil die drei Wasserstoffatome der mit Carboxyl verbundenen Methylgruppe gleichwerthig sind (S. 18). Dagegen sind der Theorie nach zwei isomere Mono-Chlorpropionsäuren vorauszusetzen und auch bekannt, weil das Chloratom in die Methylengruppe oder in die Methylgruppe der Propionsäure eingetreten sein kann. $\overset{\beta}{C}H_3-\overset{\alpha}{C}H_2COOH$ Propionsäure.

$\overset{\beta}{C}H_3-\overset{\alpha}{C}HCl-COOH$ α-Chlorpropionsäure. $\overset{\beta}{C}H_2Cl-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$ β-Chlorpropionsäure.

---

1) Um den Ort, an den das Halogen eingetreten ist, zu bezeichnen, nennt man das dem Carboxyl nächste Kohlenstoffatom α, das folgende β u. s. w.

Treten zwei Chloratome in die Propionsäure ein, so entstehen drei isomere Dichlorpropionsäuren. $\overset{\beta}{C}H_3—\overset{\alpha}{C}Cl_2—COOH$ *αα*-Dichlorpropionsäure. $\overset{\beta}{C}H_2Cl—\overset{\alpha}{C}HCl—COOH$ *αβ*-Dichlorpropionsäure. $CHCl_2—CH_2—COOH$ *ββ*-Dichlorpropionsäure.

Die Constitution der beiden Monochlorpropionsäuren lässt sich folgendermassen feststellen. Durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl entstehen zwei verschiedene Oxy-Propionsäuren (Milchsäuren, s. d.).

$\overset{\beta}{C}H_3—\overset{\alpha}{C}HCl—COOH$	giebt	$\overset{\beta}{C}H_3—\overset{\alpha}{C}H(OH)—COOH$
α-Chlorpropionsäure.		*α*-Oxypropionsäure (*α*-Milchsäure).
$CH_2Cl—CH_2—COOH$	-	$CH_2(OH)—CH_2—COOH$
β-Chlorpropionsäure.		*β*-Oxypropionsäure (*β*-Milchsäure).

Da nun die Constitution der *α*-Milchsäure (s. d.) z. B. durch ihre Entstehung aus Brenztraubensäure $CH_3—CO—COOH$ feststeht, ist auch die Constitution der *α*-Chlorpropionsäure ermittelt unter der Annahme, dass das Hydroxyl beim Austausch gegen Chlor denselben Platz einnimmt, an welchem sich vorher das Chlor befand. In ähnlicher Weise lässt sich auch die Constitution der *β*-Chlorpropionsäure feststellen.

1. Halogenfettsäuren.

Die Halogenfettsäuren entstehen durch Eintritt von Chlor, Brom oder Jod in das mit dem Carboxyl verbundene Alkyl.

	$CH_2ClCOOH$	$CH_2BrCOOH$	CH_2JCOOH
	$CHCl_2COOH$	$CHBr_2COOH$	CHJ_2COOH
	CCl_3COOH	CBr_3COOH	CJ_3COOH
Mono- Di- Tri-	Chlor-	Brom-	Jod-

Essigsäure.

Monochloressigsäure $CH_2ClCOOH$ entsteht durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte auf erhitzte Essigsäure.

$$CH_3COOH + Cl_2 = CH_2ClCOOH + HCl.$$

Nadelförmige Crystalle oder rhombische Tafeln. Schmp. 62,5—63,2°. Sdp. 185—187°. Wirkt stark ätzend und blasenziehend. Giebt beim Kochen mit Wasser Glykolsäure. $CH_2ClCOOH + H_2O = (OH)CH_2COOH + HCl$

Glykolsäure.

Dichloressigsäure $CHCl_2COOH$. Flüssig. Sdp. 189—191°.

Trichloressigsäure CCl_3COOH, entsteht durch Oxydation des Chlorals (s. d.) mit Salpetersäure. $CCl_3COH + O = CCl_3COOH$

Eigenschaften und Ansprüche nach der *Pharm. Germ. Ed. III.*:

Farblose, leicht zerfliessliche rhomboëdrische Crystalle von schwach stechendem Geruch und stark saurer Reaction, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, bei etwa 55° schmelzend, bei etwa 195° siedend und ohne Rückstand sich verflüchtigend. Die Crystalle entwickeln, mit überschüssigem Natriumcarbonat erwärmt, Chloroform. 10 ccm der wässrigen 10proc. Lösung, mit 2 Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung versetzt, dürfen nur schwach opalisirend getrübt werden. (Freies Chlor oder freie Salzsäure.) — Fällt Eiweisslösungen quantitativ, nicht Eiweisspeptone, aber Leimpeptone und Leimlösungen. Eignet sich zur quantitativen Eiweissbestimmung (Wiener med. Jahrb. 1889, 375.) — *Starkes Aetzmittel.*

Die Halogenfettsäuren gehen bei Einwirkung von Ammoniak in Amidosäuren (s. d.) über.

$CH_2Cl—COOH + NH_3 = CH_2(NH_2)—COOH + HCl$

Monochloressigsäure. Amidoessigsäure (Glykokoll).

2. Nitrofettsäuren.

Sie entstehen durch Eintritt der einwerthigen Nitrogruppe (S. 22) an die Stelle von Wasserstoff des Alkyls.

C_2H_5COOH Propionsäure. $C_2H_4(NO_2)COOH$ Nitropropionsäure.

Bildung: a) Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die höheren Glieder der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. $C_{15}H_{31}COOH + HNO_3 = C_{15}H_{30}(NO_2)COOH + H_2O$

Stearinsäure. Nitrostearinsäure.

b) Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf Halogenfettsäuren.

$C_2H_4JCOOH + KNO_2 = C_2H_4(NO_2)COOH + KJ$

Jodpropionsäure. Nitropropionsäure.

Diese Säuren liefern bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Amidosäuren (s. d.) $C_2H_4(NO_2)COOH + H_6 = C_2H_4(NH_2)COOH + 2H_2O$

Nitropropionsäure. Amidopropionsäure.

3. Amidosäuren [1]).

Durch Eintritt der einwerthigen Amido(NH_2)-Gruppe (S. 22) an die Stelle eines Wasserstoffatoms im Alkoholradical der Säuren entstehen die Amidosäuren.

CH_3COOH Essigsäure. $CH_2(NH_2)COOH$ Amidoessigsäure (Glykokoll).

Bildung: 1. Durch Reduction der entsprechenden Nitrofettsäure.

$\overset{\beta}{CH_2}(NO_2)\overset{\alpha}{CH_2}—COOH + H_6 = CH_2(NH_2)CH_2—COOH + 2H_2O$

β-Nitropropionsäure. β-Amidopropionsäure (β-Alanin).

---

1) Um diese für den thierischen und pflanzlichen Stoffwechsel wichtige Körperklasse im Zusammenhange darstellen zu können, sind in diesem Abschnitte auch die Amidosäuren solcher Säuren aufgeführt, welche wie die Oxysäuren und Bernsteinsäuren erst später ausführlich besprochen werden.

2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die halogenisirten Fettsäuren. Gewöhnlich benutzt man die Ester der Säuren.

$$CH_2Cl—COOH + NH_3 = CH_2(NH_2)—COOH + HCl$$

Monochloressigsäure. Amidoessigsäure.

3. Durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Blausäure und Aldehydammoniak.

Die Reaction verläuft in 2 Phasen. Zunächst addirt das Aldehydammoniak unter Wasseraustritt Blausäure und geht in das Nitril (Cyanid) der Amidosäure über. Dann wird letzteres zur Amidosäure verseift.

1. Phase. $CH_3CH\langle^{OH}_{NH_2} + CNH = CH_3—CH\langle^{CN}_{NH_2} + H_2O$

Aldehydammoniak. Cyanid der Amidosäure.

2. Phase. $CH_3—CH\langle^{CN}_{NH_2} + HCl + 2H_2O = CH_3—CH\langle^{COOH}_{NH_2} + NH_4Cl.$

α-Amidopropionsäure.

4. Bei tiefer gehender Zersetzung der Eiweisskörper, des Leims und verwandter Stoffe durch Fäulniss (Mikroorganismen), Säuren und Alkalien werden Glykokoll (aus Leim und Seide, nicht aus Eiweiss), Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, ferner Tyrosin (s. d.) (nicht aus Leim), welches der aromatischen Reihe angehört, gebildet.

5. Eine Anzahl von gepaarten Säuren, die sich im Thierkörper finden oder in demselben entstehen können, liefern bei der Spaltung Glykokoll.

Hippursäure	zerfällt in	Benzoësäure	} und Glykokoll.
Tolursäure	-	- Paratoluylsäure	
Phenacetursäure	-	- Phenylessigsäure	
Glykocholsäure	-	- Cholalsäure (Cholsäure)	

Siehe Hippursäure.

Reactionen der Amidosäuren: 1. Durch salpetrige Säure gehen sie in Oxysäuren (s. d.) über.

$$NH_2CH_2COOH + HNO_2 = (OH)CH_2COOH + N_2 + H_2O$$

Amidoessigsäure. Oxyessigsäure (Glykolsäure).

Wenn man den bei dieser Reaction freiwerdenden Stickstoff auffängt, kann man aus seinem Volum die Menge der vorhandenen Amidosäure bestimmen.

2. Beim Glühen mit Baryt zerfallen sie in Kohlensäure und Alkoholbasen (Amine s. d.). $CH_2NH_2—COOH = CH_3NH_2 + CO_2$

Amidoessigsäure. Methylamin.

Erkennung: a) Mit verdünntem Eisenchlorid geben die Lösungen der Amidosäuren eine rothe, mit wenig Kupfersulfat eine blaue Färbung. b) Alkalische Lösungen der Säuren lösen Kupferoxyd, ohne dasselbe beim Kochen zu reduciren (Unterschied gegen Zucker). c) Curtius' Reaction: Ueberführung in Diazosäureester s. Ber. **17**, 959.

Die Amidosäuren sind, weil sie die saure Carboxylgruppe und die basische Amidogruppe enthalten, zugleich Säuren und Basen. Sie verbinden sich daher sowohl mit Säuren als mit Basen zu salzartigen Körpern und bilden mit Salzen Doppelsalze (s. Glykokoll).

Die Amidosäuren sind als Zersetzungsproducte der sogenannten gewebebildenden Stoffe, also der Eiweisskörper, des Leims und verwandter Körper von grosser Bedeutung für das Leben der Organismen. Beim natürlichen Zerfall dieser Stoffe während des Lebens gehen die gebildeten Amidosäuren — zum Theil wenigstens — in Harnstoff resp. Harnsäure über und werden als solche ausgeschieden. Die Pflanze benutzt umgekehrt, wie es scheint, Amidosäuren zur Synthese der Eiweissstoffe.

Die Amidosäuren zerfallen mit Rücksicht auf die Säuren, durch deren Substitution sie entstehen, in folgende Gruppen:

a) Amidosäuren der Essigsäurereihe,
b) - - Oxysäuren,
c) - - Bernsteinsäurereihe.

a) Amidosäuren der Essigsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$.

1. Amidoameisensäure NH_2COOH siehe Carbaminsäure.

2. Amidoessigsäure, Glykokoll (Leimsüss) $C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2)COOH$, wurde unverbunden bisher nur in den Muskeln von Pecten irradians gefunden. Entsteht aus Hippursäure u. s. w. (S. 164), ferner aus Leim und Spongin (der Gerüstsubstanz der Schwämme) und aus Seide beim Kochen mit Säuren oder Alkalien. Harnsäure (s. d.) spaltet sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in Harnstoff und Glykokoll. Aus Bromessigsäure und Ammoniak $CH_2BrCOOH + NH_3 = CH_2NH_2COOH + HBr$ oder bequemer aus Chloressigsäure und festem Ammoniumcarbonat. Ferner in sehr guter Ausbeute durch Spaltung von Glykokollphthaloxylsäure mit Salzsäure (s. Phthalsäure). (Ber. **22.** 427.)

Darstellung: Man kocht Hippursäure längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure. Die Benzoësäure scheidet sich crystallinisch ab, das Filtrat hinterlässt nach Ausfällung der Schwefelsäure durch Baryt Glykokoll in Crystallen. — Aus Seide durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Monokline, in Wasser leicht lösliche Crystalle. Schwer löslich in verdünntem, unlöslich in absolutem Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 232—236°. Schmeckt süss. Färbt sich mit Eisenchlorid roth. Verhalten gegen salpetrige Säure S. 164. Glycinsilber giebt mit Benzoylchlorid neben anderen Producten: Hippursäure (s. d.).

Verbindungen: 1. Mit Säuren: CH_2NH_2COOH,HCl salzsaures Glykokoll, schwer löslich in starkem Alkohol; $CH_2(NH_2)COOH,HNO_3$ salpetersaures Glykokoll. — 2. Mit Basen: $(CH_2NH_2COO)_2Cu + H_2O$ dunkelblaue Nadeln, unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem

Wasser; $CH_2(NH_2)COOAg$ Silbersalz. — 3. Mit Salzen: $CH_2(NH_2)COOH$, $AgNO_3$ Nadeln; $2(CH_2[NH_2]COOH),BaCl_2$.

Glykokoll findet sich im Harne des Menschen, namentlich aber in dem der Pflanzenfresser als Hippursäure. Verfüttertes Glykokoll verlässt den Körper der Säugethiere als Harnstoff, den der Vögel als Harnsäure. Ein anderer Theil wird als Hippursäure, ein vierter unverändert ausgeschieden.

Methylglykokoll (Sarkosin) $C_3H_7NO_2$ = Methylamidoessigsäure $CH_2(NH[CH_3])COOH$. Entsteht aus Methylamin und Chloressigsäureäthylester.

$$CH_2ClCOOC_2H_5 + CH_3NH_2 + H_2O = CH_2(NHCH_3)COOH + HCl + C_2H_5(OH)$$

Methylamin. Aethylalkohol.

Ferner beim Kochen von Kaffeïn und Kreatin (s. d.) mit Barytwasser. Rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser. Schmp. 210—215°.

Verhalten im Thierkörper (Hp. **5**, 257).

Trimethylglykokoll (Betaïn, Lycin, Oxyneurin) $C_5H_{11}NO_2 + H_2O$ = $OH-\overset{V}{N}(CH_3)_3$ (mit CH_2COOH) oder (als Anhydrid) $\overset{V}{N}(CH_3)_3$ (mit CH_2-COO) $+ H_2O$ Findet sich im Safte der Runkelrübe (Beta vulgaris) und in der Rübenmelasse. Die junge Rübe enthält ca. $^1/_4$ pCt., die reife ca. $^1/_{10}$ pCt. Betaïn. Ferner in den Blättern und Stengeln von Lycium barbarum (Bocksdorn) und in den Baumwollsamen. Auch in giftigen und ungiftigen Miesmuscheln. Entsteht aus Trimethylamin und Chloressigsäure:

$$CH_2Cl-COOH + N(CH_3)_3 + H_2O = CH_2(\overset{V}{N}(CH_3)_3)-COOH + HCl$$

Trimethylamin.

Das Betaïn enthält fünfwerthigen Stickstoff. Nicht giftig (s. Ptomaine).

Muscarin $C_5H_{15}NO_3$ = ? $(OH)\overset{V}{N}(CH_3)_3$ (mit $CH_2-C(=O)H$) $+ H_2O$ (Ber. **17**, 1139)

findet sich im Fliegenschwamm (Agaricus muscarius). Entstent bei der Oxydation von Cholin oder von dessen Platindoppelsalz mit Salpetersäure. Zerfliesslich. Crystalle. Sehr giftig.

3. Amidopropionsäuren (Alanine) $C_3H_5(NH_2)O_2$ entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf α- und β-Chlorpropionsäureester.

α-Amidopropionsäure $CH_3-CH(NH_2)COOH$ gewöhnlich Alanin genannt. Entsteht bei der Zersetzung der Seide mit verdünnten Säuren.

Alanin-Quecksilber $(C_3H_6NO_2)_2Hg$ findet medicinische Anwendung.

β-Amidopropionsäure. Schmp. 180°.

4. Amidobuttersäuren $C_4H_7(NH_2)O_2$. — **5.** Amidovaleriansäuren $C_5H_9(NH_2)O_2$. Eine Amidovaleriansäure wurde im Pancreas des Ochsen gefunden. Auch in den etiolirten Keimlingen der Lupinen ist eine Amidovaleriansäure enthalten.

6. Amidocapronsäuren oder Leucine $C_6H_{11}(NH_2)O_2$. a) Amido-Normalcapronsäure, Leucin $C_6H_{13}NO_2 = CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH(NH_2)COOH$ wird in niederen Thieren (Flusskrebsen, Spinnen, Schmetterlingsraupen) und bei acuter gelber Leberatrophie, ferner bei acuter Phosphorvergiftung im Harn meist gleichzeitig mit Tyrosin (s. d.) gefunden. Auch in Pflanzen, z. B. im Fliegenschwamm, in den Keimlingen der Lupinen, Wicken und Kürbisse und in der Rübenmelasse ist es enthalten.

Entstehung und Darstellung: 1) Aus α-Bromcapronsäure und Ammoniak. 2. Durch Fäulniss von Eiweissstoffen, Leim etc. 3. Durch Kochen von Eiweiss, namentlich aber von Horn mit verdünnter Schwefelsäure. Man stellt es gewöhnlich nach 3. dar und gewinnt es hierbei — wie fast immer bei Darstellung von Leucin aus thierischen Substanzen — zugleich mit Tyrosin.

Eigenschaften: Blättchen, löslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Linksdrehend. Wird durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160 inactiv. Das inactive Leucin verwandelt sich in actives, wenn es dem Penicillium glaucum als Nährboden dient (S. 46). Dies activ gewordene Leucin dreht in salzsaurer Lösung nach links (Hp. **10**, 142). — Sublimirt in weissen wolligen Flocken. Ein Theil des Leucins wird hierbei unter Abscheidung eines öligen, nach Amylamin riechenden Tropfens zersetzt. Giebt mit salpetriger Säure: Leucinsäure.

$$C_6H_{11}(NH_2)O_2 + HNO_2 = C_6H_{11}(OH)O_2 + N_2 + H_2O$$

Leucinsäure (Oxycapronsäure).

Die Kupferverbindung des Leucins $Cu(C_6H_{10}NH_2O_2)_2$ ist auch in heissem Wasser schwer löslich. Sie crystallisirt in rhombischen, blassblauen Tafeln *(charakteristisch)*.

Erkennung des Leucins: 1. durch die Sublimationsprobe (s. o.); 2. Leucin giebt, mit Salpetersäure vorsichtig auf Platinblech abgedampft, einen ungefärbten Rückstand, welcher sich beim Erwärmen mit wenig Natronlauge gelb oder braun färbt. Beim weiteren Erhitzen bildet sich ein ölartiger Tropfen, der das Platinblech nicht benetzt. (Scheerer's Reaction.)

3. Unreines Leucin schiesst in Knollen an; 4. Kupferverbindung s. o.

b) α-Amido-Isobuttersäure $CH_3\ CH_3$ (Isoleucin)

$\diagdown\diagup$

$CH—CH_2-CH(NH_2)COOH$

wird aus Iso-Valeraldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure (S. 164) erhalten.

Es gleicht dem gewöhnlichen Leucin, ist aber in Wasser schwerer löslich und optisch inactiv. — Eine Diamidovaleriansäure $C_5H_8(NH_2)_2O_2$ ist wahrscheinlich das Ornithin, welches nach Fütterung mit Benzoësäure im Harn der Hühner an Benzoësäure gebunden auftritt. (Ber. **10**, 1928.)

b) Amidosäuren der Oxysäuren $C_nH_{2n-1}(OH)O_2$.

Amidomilchsäuren $C_3H_5(NH_2)O_3$. a) Serin (wahrscheinlich α-Amidoäthylenmilchsäure) $CH_2(\overset{\beta}{O}H)—CH(\overset{\alpha}{N}H_2)COOH$, entsteht beim Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure. Crystalle. Leicht löslich in Wasser. Unlöslich in Alkohol und Aether. Giebt mit salpetriger Säure Glycerinsäure. $CH_2(OH)—CH(NH_2)—COOH + HNO_2 = CH_2(OH)—CH(OH)—COOH + N_2 + H_2O$.

Glycerinsäure.

b) Isoserin (β-Amidomilchsäure) $CH_2(NH_2)—CH(OH)COOH$. Aus β-Chlorsäureäthylester und Ammoniak bei 120°. Lange Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser.

c) Amidosäuren der Bernsteinsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure)

$$C_4H_7NO_4 = \begin{matrix} CH_2—COOH \\ | \\ CH(NH_2)—COOH \end{matrix}$$

In vielen, namentlich jungen Pflanzen findet sich Asparagin (s. d.), aus welchem Asparaginsäure leicht entsteht (s. d.).

Bildung und Darstellung: 1. Beim Kochen von Asparagin mit Säuren oder Alkalien.

$$\begin{matrix} CH_2—CONH_2 \\ | \\ CH(NH_2)—COOH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2—COOH \\ | \\ CH(NH_2)—COOH \end{matrix} + NH_3$$

Asparagin.

2. Durch Fäulniss oder Zersetzung der Eiweissstoffe, des Horns und Leims mit Säuren oder Alkalien. Hierbei entsteht gewöhnlich gleichzeitig auch Glutaminsäure. 3. Aus der Rübenmelasse.

Säulen oder Plättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Unlöslich in absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung dreht links, ebenso die schwach essigsaure Lösung. Rechtsdrehend sind die stark sauren Lösungen. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Das *charakteristische Kupfersalz* $\begin{matrix} CH_2—COO \\ | \\ CH(NH_2)—COO \end{matrix}\!\!>\!Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$ crystallisirt in hellblauen Nadeln und ist sehr schwer in kaltem Wasser löslich, leicht dagegen in heisser verdünnter Essigsäure.

Asparaginsäure giebt mit salpetriger Säure Aepfelsäure (s. d.)

$$\begin{array}{l}CH_2-COOH\\|\\CH(NH_2)-COOH\end{array} + HNO_2 = \begin{array}{l}CH_2-COOH\\|\\CH(OH)-COOH\end{array} + N_2 + H_2O$$

Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure).

Eine inactive (nicht drehende) Asparaginsäure wird durch Erhitzen activer Asparaginsäure mit Salzsäure auf 170—180° erhalten.

Asparagin (Asparaginsäureamid, Amidobernsteinsäure(mon)amid)

$$C_4H_8N_2O_3 + H_2O = \begin{array}{l}CH_2-CONH_2\\|\\CH(NH_2)-COOH\end{array}$$

ist sehr verbreitet in den Pflanzen, namentlich in den Keimlingen der Papilionaceen, ferner im Spargel (Asparagus officinalis), in den süssen Mandeln, in den Runkelrüben.

Man stellt es am besten aus dem wässrigen Extracte der Keimlinge von Wicken, Bohnen oder Erbsen dar (Hp. 9, 420). Es entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf den Monäthylester der Asparaginsäure.

$$\begin{array}{l}CH_2-COOC_2H_5\\|\\CH(NH_2)-COOH\end{array} + NH_3 = \begin{array}{l}CH_2-CO(NH_2)\\|\\CH(NH_2)-COOH\end{array} + C_2H_5(OH)$$

Asparagin.

Harte, rhombische Crystalle. Ziemlich leicht in Wasser löslich. Unlöslich in absolutem Alkohol. Die wässrige oder alkalische Lösung dreht links, die saure rechts. — Asparagin ist eine einbasische Säure, welche sich mit Basen, Säuren oder Salzen verbindet.

Das Kupfersalz des Asparagins $\left(\begin{array}{l}CH_2-CONH_2\\|\\CH(NH_2)-COO\end{array}\right)_2 Cu$ ist ein blauer in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Derselbe entsteht durch Fällung wässriger Asparaginlösung mit essigsaurem Kupfer. Die wässrige Asparaginlösung ist fällbar durch salpetersaures Quecksilberoxyd. Giebt mit salpetriger Säure: Apfelsäure. (s. Asparagin.)

Beim Kochen mit starken Säuren oder Alkalien entsteht Asparaginsäure (Darstellung der Asparaginsäure s. d.). Asparagin geht durch gewisse Mikroorganismen in bernsteinsaures Ammoniak über.

Aus Asparagin und Asparaginsäure bildet die Pflanze wahrscheinlich Eiweiss. Umgekehrt liefern die Eiweisskörper beim Zerfalle Asparaginsäure (S. 165).

2. Amido-Normal-Brenzweinsäure (Glutaminsäure)

$$C_5H_9NO_4 = C_3H_5(NH_2)(COOH)_2$$

Ueber Vorkommen und Entstehung vergleiche Asparaginsäure und Asparagin, da sich Glutaminsäure in den Pflanzen meist gleichzeitig mit Asparaginsäure (resp. Asparagin) findet und meist zugleich mit den genannten Stoffen bei Zersetzung der Eiweissstoffe etc. entsteht.

Rhombische Crystalle. Schmp. 202—202,5°. Löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in verdünntem, sehr schwer in starkem Alkohol. Die wässrige und saure Lösung der Glutaminsäure ist rechtsdrehend, die Lösungen der neutralen Salze drehen links. Eine inactive Glutaminsäure erhält man durch Einwirkung von Baryt bei 150—160°. Diese inactive Säure wird durch Einwirkung von Penicillium glaucum (Schimmelpilz) wieder activ (s. Leucin). Reducirt die alkalische Kupferlösung nicht. Giebt mit salpetriger Säure: Oxyglutarsäure.

$$C_3H_5(NH_2)(COOH)_2 + HNO_2 = C_3H_5(OH)(COOH)_2 + N_2 + H_2O$$

Oxyglutarsäure.

Das Kupfersalz $C_5H_7NO_4Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$ ist auch in heissem Wasser schwer lösllch.

Glutamin (Amido-Normal-Brenzweinsäure-Amid) oder Glutaminsäureamid $C_5H_{19}N_2O_3 = C_3H_5(NH_2)(CONH_2)—COOH$ ist in den Pflanzen sehr verbreitet (vergl. Asparagin). Man gewinnt es am besten aus dem frischem Safte der Runkelrübe. Feine Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. Die wässrige Lösung ist inactiv. Lösungen in verdünnter Oxalsäure oder Schwefelsäure drehen schwach nach rechts. — Weitere Amidosäuren sind Cystin und Tyrosin (s. d.).

4. Cyanfettsäuren.

Cyanfettsäuren entstehen durch Eintritt der einwerthigen Cyangruppe (S. 22) an die Stelle von Wasserstoffatomen in das Alkyl der Fettsäuren. $CH_3—COOH$ Essigsäure. $CN—CH_2COOH$ Cyan-Essigsäure.

Dieselben werden erhalten durch die Einwirkung von Cyankalium auf die gechlorten oder gebromten Fettsäuren (S. 162).

$$CH_2Cl—COOH + KCN = CH_2(CN)—COOH + KCl$$

Chloressigsäure. Cyanessigsäure.

Die Cyanfettsäuren sind meist wenig beständig. Durch Kochen mit Alkalien wird die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt (S. 27). Es entstehen zweibasische Säuren (s. d.).

$$CN—CH_2COOH \text{ (Cyanessigsäure)} + 2H_2O = CH_2(COOH)_2 \text{ (Malonsäure)} + NH_3.$$

5. Sulfonsäuren der Fettsäuren.

Sie entstehen durch Eintritt der einwerthigen Sulfogruppe $—HSO_3$ an die Stelle eines Wasserstoffatoms im Alkyl der Fettsäuren.

$CH_3—COOH$ Essigsäure. $HSO_3—CH_2—COOH$ Sulfoessigsäure.

M. Derivate der Fettsäuren.

Als Derivate der Fettsäuren sind im folgenden diejenigen Körper zusammengefasst, welche aus den Fettsäuren *durch Vertretung des Hydroxyls der Carboxylgruppe* entstehen. Hierher gehören: Säurechloride, Säureamide und Säureanhydride.

1. Säurechloride, Säurebromide, Säurejodide.

Diese Körper entstehen durch Eintritt von Cl, Br oder J an die Stelle des Hydroxyls der Carboxylgruppe. Sie entsprechen den Chloriden etc. der anorganischen Säuren.

NO_2OH	Salpetersäure.	NO_2Cl	Stickstoffoxychlorid. (Nitrylchlorür.)
$SO_2(OH)_2$	Schwefelsäure.	SO_2Cl_2	Schwefelsäurechlorid. (Sulfurylchlorid.)
$PO(OH)_3$	Phosphorsäure.	$POCl_3$	Phosphoroxychlorid.
$CH_3CO—OH$	Essigsäure.	$CH_3CO—Cl$	Acetylchlorid.

Darstellung: Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid auf die Säuren oder deren Salze.

$$3\,CH_3COOH + PCl_3 = 3\,CH_3COCl + P(OH)_3$$

3 Mol. Essigsäure. Phosphortrichlorid. 3 Mol. Acetylchlorid. Phosphorige Säure.

$$3\,CH_3COOH + POCl_3 = 3\,CH_3COCl + PO(OH)_3$$

Phosphoroxychlorid. Phosphorsäure.

$$CH_3COOH + PCl_5 = CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

Phosphorpentachlorid. Phosphoroxychlorid.

Die Chloride, Bromide und Jodide sind in Wasser unlösliche flüchtige, sehr reactionsfähige Stoffe.

Verhalten: 1. Durch Wasser, schneller durch Alkalien werden sie unter Rückbildung der Säure zersetzt.

$$CH_3COCl + H_2O = CH_3COOH + HCl$$

Acetylchlorid. Essigsäure.

$$CH_3COCl + KOH = CH_3COOK + HCl$$

Kaliumacetat.

2. Mit den Alkoholen bilden sie Ester.

$$CH_3COCl + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + HCl$$

Essigsäure-Aethylester.

3. Mit Ammoniak bilden sie Säureamide (s. u.).

$$CH_3COCl + NH_3 = CH_3CONH_2 \text{ (Acetamid)} + HCl$$

Essigsäurechlorid, Acetylchlorid CH_3COCl. Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Sdp. 50,9°. — Propionsäurechlorid C_2H_5COCl. Sdp. 80°.

2. Säureamide.

Sie entstehen durch Austausch des Hydroxyls der Carboxylgruppe gegen die einwerthige Amidogruppe (Amidgruppe) NH_2.

CH_3COOH Essigsäure. CH_3CONH_2 Acetamid.

Darstellung: 1. Durch starkes Erhitzen der Ammoniaksalze der entsprechenden Säure. Hierbei wird Wasser abgespalten.

$$CH_3COONH_4 = CH_3CONH_2 + H_2O$$

Essigs. Ammonium. Acetamid.

2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Säurechloride (S. 171) oder Säureanhydride (s. u.).

$$CH_3COCl + NH_3 = CH_3CONH_2 + HCl$$

Essigsäure. Acetamid.

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2NH_3 = 2CH_3CONH_2 + H_2O$$

Essigsäureanhydrid.

3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Ester (s. d.).

$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 = CH_3CONH_2 + C_2H_5(OH)$$

Essigsäureäthylester. Acetamid. Alkohol.

1. Ameisensäureamid, Formamid $HCONH_2$. Entsteht beim Erhitzen von ameisensaurem Ammonium auf 230°.

$$HCOONH_4 = HCONH_2 + H_2O.$$

Flüssigkeit. Sdp. 192—195° unter partieller Zersetzung in Ammoniak und Kohlenoxyd. — 2. Acetamid CH_3CONH_2. Durch Erhitzen von Ammoniakacetat auf 230° (s. o.) oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester (s. d.). Hexagonale Crystalle von eigenthümlichem Geruch. Schmp. 82 bis 83°. Sdp. 222°. Verfüttertes Acetamid wird zum grössten Theil unverändert durch den Harn ausgeschieden.

3. Säureanhydride.

Säureanhydride entstehen durch Vereinigung zweier Säuremolecüle unter Wasseraustritt.

$$\begin{matrix} CH_3CO\,O\,H \\ CH_3CO\,O\,H \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$$

2 Mol. Essigsäure. Essigsäureanhydrid.

Durch Erhitzen der Säuren mit wasserentziehenden Agentien (z. B. P_2O_5) werden nur kleine Mengen der Anhydride gebildet.

Darstellung: 1. Durch Einwirkung der Säurechloride (S. 171) auf Säuren oder deren Salze.

$$CH_3COCl + CH_3COOH = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + HCl$$

Acetylchlorid. Essigsäure. Essigsäureanhydrid.

$$CH_3COCl + CH_3COONa = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + NaCl$$

Natriumacetat.

2. Aus Säurechloriden und Bleinitrat.

$$\begin{matrix} CH_3COCl \\ CH_3COCl \end{matrix} + Pb(NO_3)_2 = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + PbCl_2 + N_2O_5$$

3. Durch Ueberleiten von Phosgen (Kohlenstoffoxychlorid) über die erhitzten Salze der Säuren.

$$\begin{matrix} CH_3COONa \\ CH_3COONa \end{matrix} + COCl_2 = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2NaCl + CO_2$$

Die Säureanhydride sind meist destillirbare Flüssigkeiten. Sie bilden mit Wasser, schneller mit Alkalien die zugehörigen Säuren.

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O = 2\,CH_3COOH$$

Essigsäureanhydrid. Essigsäure.

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2KOH = 2\,CH_3COOK + H_2O$$

Essigs. Kalium.

Mit Ammoniak bilden sie Säureamide, mit Alkoholen zusammengesetzte Aether (Ester S. 175).

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2NH_3 = \begin{matrix} CH_3CONH_2 \\ CH_3CONH_2 \end{matrix} + H_2O$$

2 Mol. Acetamid.

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2C_2H_5OH = 2\,CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Essigsäure-Aethylester.

1. Ameisensäureanhydrid $(HCO)_2O$ existirt nicht.

2. Essigsäureanhydrid $(CH_3CO)_2O$ entsteht nach den oben angeführten Reactionen. Flüssigkeit von dem Geruche des Eisessigs. Sdp. 137,9°.

3. Propionsäureanhydrid $C_2H_5(CO)_2O$. Sdp. 165°.

Anhang.

Thiosäuren und Thioanhydride.

Thiosäuren entstehen durch Eintritt von Schwefel an die Stelle des Sauerstoffatoms des Hydroxyls in der Carboxylgruppe.

CH_3COOH Essigsäure. $CH_3—COSH$ Thioessigsäure.

Entstehung: 1. Durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf die Fettsäuren. $5\,CH_3COOH + P_2S_5 = 5\,CH_3COSH + P_2O_5$

2. Durch Einwirkung von Kaliumhydrosulfit auf Säurechloride.

CH_3COCl Acetylchlorid $+$ KHS $=$ $CH_3COSH + KCl$

Die Thiosäuren sind Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch.

a) Thioessigsäure CH_3COSH. Sdp. 93°. — b) Thiobuttersäure C_3H_7COSH. Sdp. 130°.

Thioanhydride enthalten ein Atom Schwefel an Stelle des Sauerstoffatoms der Säureanhydride, welches die beiden Säureradicale bindet.

$(CH_3CO)_2O$ Essigsäureanhydrid. $(CH_3CO)_2S$ Thioessigsäureanhydrid.

Das geschwefelte Anhydrid der Essigsäure entsteht bei Behandlung von Essigsäureanhydrid mit Phosphorpentasulfid und bei Einwirkung von Schwefelkalium auf Acetylchlorid.

$$5\,(CH_3CO)_2O + P_2S_5 = 5\,(CH_3CO)_2S + P_2O_5$$

$$2\,CH_3COCl + K_2S = (CH_3CO)_2S + 2\,KCl$$

2 Mol. Acetylchlorid.

Oel, welches bei 121° siedet und durch Wasser in Essigsäure und Thioessigsäure zerfällt.

$$(CH_3CO)_2S + H_2O = CH_3COSH + CH_3COOH$$

N. Ester.

Ester sind Körper, welche durch Vereinigung von Säure und Alkohol unter Wasseraustritt entstehen. (s. Aether S. 113.) Zur Esterbildung sind anorganische und organische Säuren befähigt.

Die Ester lassen sich betrachten:

a) Als Säuren, deren Carboxylwasserstoff durch Alkoholradicale (Alkyle) ersetzt ist.

b) Als Alkohole, deren Hydroxylwasserstoff („alkoholischer Wasserstoff") durch Säureradicale (S. 140) vertreten ist.

$$CH_3COO\boxed{H} + \boxed{OH}C_2H_5 = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Essigsäure. Aethylalkohol. Essigsäure-Aethylester.

$$C_2H_5O\boxed{H} + \boxed{OH}NO_2 = C_2H_5ONO_2 + H_2O$$

Salpetersäure. Salpetersäure-Methylester.

Einbasische Säuren bilden nur eine Reihe von Estern, mehrbasische Säuren dagegen so viele Reihen von Estern, als ihrer Basicität (S. 139) entspricht. Neutrale Ester heissen diejenigen Ester, welche durch Eintritt so vieler Alkyle entstehen, als die Basicität der Säure gestattet. Die sauren Ester werden auch Estersäuren genannt.

NO_2OH Salpetersäure *(einbasisch)*	bildet nur *einen Ester*	$NO_2OC_2H_5$ Salpetersäure-Aethylester.
$SO_2(OH)(OH)$ Schwefelsäure *(zweibasisch)*	bildet *zwei Ester*	$SO_2(OC_2H_5)(OH)$ Aethylschwefelsäure. $SO_2(OC_2H_5)(OC_2H_5)$ Schwefelsäure-Aethylester.
CH_3COOH Essigsäure *(einbasisch)*	bildet nur *einen Ester*	$CH_3COOC_2H_5$ Essigsäure-Aethylester.
CH_2-COOH $\vert$ CH_2-COOH Bernsteinsäure *(zweibasisch)*	bildet *zwei Ester*	$CH_2-COOC_2H_5$ $\vert$ CH_2-COOH Aethylbernsteinsäure. $CH_2-COOC_2H_5$ $\vert$ $CH_2-COOC_2H_5$ Bernsteinsäure-Aethylester.

Die Ester entsprechen den Salzen, die Estersäuren den sauren (primären), die neutralen Ester den neutralen Salzen. Die neutralen Ester sind meist unzersetzt flüchtig.

Einatomige Alkohole bilden mit einbasischen Säuren nur eine Reihe von Estern. Mehratomige Alkohole dagegen können mit einbasischen Säuren so viele Reihen von Estern bilden, als der Alkohol Hydroxylgruppen enthält.

$C_2H_5OH + CH_3COOH = C_2H_5OOC{-}CH_3 + H_2O$

Einatomiger Alkohol. Essigsäure. Essigsäure-Aethylester.

$C_2H_4(OH)_2 + CH_3COOH = C_2H_4\begin{matrix}OH\\OCH_3CO\end{matrix} + H_2O$

Glykol *(zweiatomiger Alkohol).* Glykolmonacetat (Aethylenmonacetat).

$C_2H_4(OH)_2 + 2CH_3COOH = C_2H_4\begin{matrix}OCH_3CO\\OCH_3CO\end{matrix} + 2H_2O$

Glykoldiacetat (Aethylendiacetat).

$C_3H_5\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$ Glycerin *(dreiatomiger Alkohol)* liefert mit

1 Mol. CH_3COOH — $C_3H_5\begin{matrix}OCH_3CO\\OH\\OH\end{matrix}$

Essigsäure. Monacetin.

2 „ CH_3COOH — $C_3H_5\begin{matrix}OCH_3CO\\OCH_3CO\\OH\end{matrix}$

Diacetin.

3 „ CH_3COOH — $C_3H_5\begin{matrix}OCH_3CO\\OCH_3CO\\OCH_3CO\end{matrix}$

Triacetin.

Es ist charakteristisch für alle Ester, dass dieselben beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien — durch Verseifung (s. Fette) — unter Wasseraufnahme in Alkohol und Säure zerfallen. Wird dieser Zerfall durch Alkalien hervorgebracht, so entsteht das Alkalisalz der Säure, eine Seife.

$NO_2{-}O{-}C_2H_5 + KOH = NO_2OK + C_2H_5OH$

Salpetersäure-Aethylester. Salpeters. Kalium. Alkohol.

$CH_3{-}CO{-}O{-}C_2H_5 + KOH = CH_3COOK + C_2H_5OH$

Essigsäure-Aethylester. Essigs. Kalium.

Den Estern stehen die Aether (S. 113) ihrer Constitution nach nahe. Beide Körperklassen enthalten ein *Sauerstoffatom, welches zwei Radicale mit einander verbindet.* Bei den Aethern sind dies zwei Alkyle, bei den Estern ein Alkyl und ein Säureradical. Der durch ihre Constitution begründete Unter

schied zwischen Aethern und Estern liegt aber darin, *dass die Ester verseifbar, die Aether nicht verseifbar sind.*

Auch die Säureanhydride (S. 172) sind ätherartige Verbindungen.

Entstehung: 1. Durch Einwirkung von Säuren auf Alkohole unter Wasserabspaltung (S. 89). Als wasserabspaltendes Agens benutzt man concentrirte Schwefelsäure oder gasförmige Chlorwasserstoffsäure (S. 39).

Es gelingt niemals eine völlige Aetherificirung aller vorhandenen Säure, resp. alles vorhandenen Alkohols herbeizuführen, da die Reaction theilweise auch im umgekehrten Sinne verläuft, also Verseifung des bereits entstandenen Esters eintritt. Wird der fertige Ester während seiner Entstehung durch Destillation entfernt, so erhält man die beste Ausbeute an Ester.

2. Durch Einwirkung der Jodalkyle auf die Silbersalze der Säuren.

$CH_3COOAg + CH_3J = CH_3COOCH_3 + AgJ$
Silberacetat. Jodmethyl. Essigsäure-Methylester.

$NO_2—OAg + C_2H_5J = NO_2—O—C_2H_5 + AgJ$
Silbernitrat. Jodäthyl. Salpetersäure-Aethylester.

3. Durch Einwirkung der Alkohole auf die Säureanhydride oder Säurechloride. $C_2H_5OH + CH_3COCl = C_2H_5—O—CH_3CO + HCl$
Acetylchlorid. Essigsäure-Aethylester.

Verhalten: 1. Verseifbarkeit (S. 176). 2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Ester entstehen neben Alkoholen die Säureamide. $CH_3—CO—O—C_2H_5 + NH_3 = CH_3—CONH_2 + C_2H_5OH$
Essigsäure-Aethylester. Acetamid.

3. Durch Phosphorpentachlorid (-bromid) entstehen Halogenverbindungen der Säure- und Alkoholradicale.

$CH_3CO—O—C_2H_5 + PCl_5 = CH_3COCl + C_2H_5Cl + POCl_3$
Acetylchlorid. Chloräthyl. Phosphoroxychlorid.

Man theilt die Ester ein: 1. in die *Ester anorganischer Säuren;* 2. in die *Ester organischer Säuren.*

a) Ester anorganischer Säuren.

I. Ester einbasischer Säuren.

1. **Die Ester der Halogensäuren** (HCl, HBr, HJ, HJ) sind früher (S. 67) als die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe beschrieben worden.

$C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl$ (Chloräthyl) $+ H_2O$

2. **Ester der salpetrigen Säure** entstehen durch Einleiten von salpetriger Säure in die Alkohole. $C_2H_5OH + NO(OH) = C_2H_5ONO + H_2O$
Salpetrigsäure-Aethylester.

Der reine Salpetrigsäure-Aethylester $C_2H_5—O—NO$ ist eine klare farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, von ätherischem Geruch und cha-

rakteristischem Geschmack. Sdp. 17°. Derselbe ist als Spiritus Aetheris nitrosi (versüsster Salpetergeist) officinell. Zu seiner Darstellung wird — nach der *Pharm. Germ. Ed. III.* — eine Mischung von 5 Theilen Weingeist (90–91 pCt.) und 3 Theilen Salpetersäure (spec. Gew. 1,153) nach 2stündigem Stehen aus einer Glasretorte in eine 5 Theile Weingeist enthaltende Vorlage destillirt. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia (MgO) neutralisirt und nach 24 Stunden aus dem Wasserbade rectificirt, bis 8 Theile übergegangen sind. Man erhält eine klare, farblose oder gelbliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch, süsslichem, brennendem Geschmack, die völlig flüchtig und mit Wasser klar mischbar ist. Spec. Gew. 0,840–0,850. — Beim Vermischen mit einer frisch bereiteten concentrirten Lösung von Eisenchlorid entsteht eine schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit. (Die Färbung ist bedingt durch die bei Zersetzung der Ester freigewordene Salpetersäure, resp. durch Oxyde des Sauerstoffs.)

Salpetrigsäure-Iso-Amylester $C_5H_{11}—O—NO$, gewöhnlich Amylnitrit genannt, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Isoamylalkohol. Klare gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Sdp. 97—99°. Zersetzt sich allmälig am Licht und nimmt dann saure Reaction an.

Das Präparat ist als Amylium nitrosum officinell. Es ist stark giftig. Bewirkt Gefässerweiterung (Röthung der Haut). In Vergiftungsfällen enthielt das Blut (von Thieren) Methämoglobin. Im Harn findet sich nach grösseren Dosen des Esters Zucker. Prüfung nach *Pharm. Germ. Ed. III.*: 5 ccm Amylnitrit geschüttelt mit 1 ccm Wasser, welchem 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit beigemischt wurde, dürfen die alkalische Reaction nicht aufheben (sonst wäre freie salpetrige Säure vorhanden). — 1 ccm Amylnitrit mit einer Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung und 1,5 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, darf keine Bräunung oder Schwärzung hervorrufen. Eine Bräunung wäre bedingt durch Abscheidung von metallischem Silber. Diese würde hervorgerufen durch Iso-Valeraldehyd, welches die ammoniakalische Silberlösung reducirt. — *Lichtempfindlich.*

Mit den Estern der salpetrigen Säure sind die Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe (Nitrocarbüre) isomer (S. 80). $C_2H_5NO_2$ Nitroäthan ist isomer $C_2H_5—O—NO$ Salpetrigsäure Aethylester.

3. **Ester der Salpetersäure** entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Alkohole. Da aber Salpetersäure auf Alkohole oxydirend wirkt und hierbei zum Theil in salpetrige Säure verwandelt wird, so setzt man Harnstoff hinzu, welcher die salpetrige Säure nach folgender Gleichung zerstört.

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\ \text{Harnstoff} + N_2O_3 = CO_2 + N_4 + 2H_2O$$

Auf diese Weise wird die gleichzeitige Entstehung von Estern der salpetrigen Säure verhindert. — Salpetersäure-Aethylester $C_2H_5—O—NO_2$ ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 86°.

Salpetersäure-Glycerinester $CH_2—O—NO_2$ Glycerintrinitrat,
$CH—O—NO_2$
$CH_2—O—NO_2$.

gewöhnlich, aber fälschlich, *Nitroglycerin* genannt, bildet sich durch Einwirkung eines erkalteten Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin. Die Schwefelsäure bindet das bei der Reaction auftretende Wasser.

$$C_3H_5(OH)_3 + 3\,HNO_3 = C_3H_5(ONO_2)_3 + 3\,H_2O.$$

Gelbes Oel, löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Crystallisirt bei — 20° in Nadeln. Explodirt durch Schlag und Stoss und beim Erhitzen auf 257°. Eine dünne Schicht des Körpers verbrennt langsam ohne Explosion.

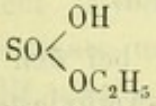
Unreines Nitroglycerin zersetzt sich leichter als reines. — Bei der Zersetzung des Körpers entstehen CO_2, CO, N, H, O. Auf der starken Gasentwicklung bei der Zersetzung beruht seine Wirkung. Um das Nitroglycerin leichter transportabel zu machen, vermischt man es mit Kieselguhr. Diese Mischung heisst Dynamit. Der Name Nitroglycerin ist falsch, weil der Körper beim Kochen mit (alkoholischer) Kalilauge, d. h. bei der Verseifung (S. 176) in Glycerin und salpetersaures Kalium zerfällt. Dies charakterisirt ihn als einen Ester, nicht als einen Nitrokörper.

$$\underset{\text{Ester.}}{C_3H_5(ONO_2)_3} + 3\,KOH = \underset{\text{Glycerin.}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\,KNO_3$$

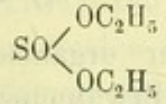
Im wirklichen Nitroglycerin dagegen, welches unbekannt ist, müssten die Nitrogruppen im Alkyl sitzen: $C_3H_2(NO_2)_3(OH)_3$ Trinitroglycerin. Dynamit findet ausgedehnte Anwendung als Sprengstoff. Das „Nitroglycerin" ist giftig. Auch die bei der Explosion gebildeten Gase haben Giftwirkung, welche wohl hauptsächlich durch das Kohlenoxyd bedingt sein dürfte. Das Glycerintrinitrat ist therapeutisch verwandt worden. Ueber Schiessbaumwolle siehe unter Cellulose.

II. Ester mehrbasischer Säuren.

1. Ester der schwefligen Säure.



Aethyl-schweflige Säure, *Monäthylester.*



Diäthylsulfit, *Diäthylester.*

2. Ester der Schwefelsäure entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole. Die zweibasische Schwefelsäure bildet zwei Reihen von Estern (S. 114).

1. Aethylschwefelsäure (Monäthylschwefelsäure) $SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$ entsteht beim Mischen gleicher Theile absoluten Alkohols und concentrirter Schwefelsäure. Die freie Säure ist ein in Wasser leicht löslicher Syrup. Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure.

$$SO_2\begin{matrix}C_2H_5O\\OH\end{matrix} + H_2O = C_2H_5OH + SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}.$$

Ihre Salze, z. B. das Natriumsalz $\begin{matrix} NaO \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>\!SO_2$, crystallisiren gut.

2. Schwefelsäure-Diäthylester $SO_2(OC_2H_5)_2$ bildet sich beim Einleiten von Schwefelsäure-Anhydrid in absoluten Aether. Flüssig. Siedet bei 208° nicht unzersetzt. Vergl. über Aethylschwefelsäure und Schwefelsäure-Aethylester S. 114.

3. Ester der Phosphorsäure.

$PO(OH)_3$	$PO(OH)_2(OC_2H_5)$	$PO(OH)(OC_2H_5)_2$	$PO(OC_2H_5)_3$
Phosphorsäure.	Monäthyl.	Diäthyl.	Triäthyl.
	Ester der Phosphorsäure.		

4. Ester der Kieselsäure.

$Si(OH)_4$	$Si(OCH_3)_4$
Orthokieselsäure.	Tetramethylkieselsäureester.

5. Ester der Kohlensäure.

a) Ester der Orthokohlensäure (S. 119).

b) Ester der Metakohlensäure.

$CO(OH)_2$	$CO(OH)(OC_2H_5)$	$CO(OC_2H_5)_2$
Metakohlensäure.	Kohlensäureäthylester.	Kohlensäurediäthylester.
	Nur als Kaliumsalz bekannt.	Flüssig. Sdp. 125,8°.

b) Ester organischer Säuren.

Die Ester organischer Säuren haben bereits bei den zugehörigen Säuren kurz Erwähnung gefunden, z. B. Essigsäure-Aethylester bei Essigsäure.

Sehr reich an Estern organischer Säuren sind die thierischen und pflanzlichen **Wachsarten**. Von diesen führt die *Pharm. Germ. Ed. III.* das Bienenwachs (Cera alba) und das aus diesem dargestellte gelbe Wachs (Cera flava) auf.

Cera flava (gelbes Bienenwachs) der *Pharm. Germ. Ed. III.* schmilzt bei 63—64° zur röthlichgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten microcrystallinisch erstarrt. Es besteht im wesentlichen aus Palmitinsäure-Melissylester $C_{15}H_{31}CO—O—C_{30}H_{61}$ und wenig Palmitinsäure-Cerylester $C_{15}H_{31}CO—O—C_{27}H_{55}$. Löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, zum Theil löslich in heissem Alkohol, weniger in Aether und Benzol. — Cera alba wird durch Umschmelzen und Sonnenbleiche des gelben Wachses erhalten. Schmilzt bei

64° zur farblosen Flüssigkeit. Von *Pflanzenwachsen* seien die folgenden erwähnt: Carnauba-Wachs findet sich auf der Blattoberfläche brasilianischer Palmen (Copernicia und Corypha). Es enthält Cerotinsäure-Melissylester $C_{26}H_{53}CO—O—C_{30}H_{61}$. Opiumwachs in den Samenkapseln von Papaver somniferum enthält Cerotinsäure-Cerylester. — Wachs wird zu Kerzen, Pflastern u. s. w. verarbeitet.

Ausführlicher sollen hier wegen ihrer physiologischen Bedeutung die **Fette**, die Fettsäureester des Glycerins, besprochen werden.

Das Glycerin, ein dreiatomiger Alkohol (S. 107), vermag sich mit einem, zwei oder drei Molecülen Säure zu vereinigen.

$$\begin{matrix} OH \\ C_3H_5OH \\ OH \end{matrix} + CH_3COOH = \begin{matrix} OCH_3CO \\ C_3H_5OH \\ OH \end{matrix} + H_2O$$

Glycerin. Essigsäure. Monacetin.

$$C_3H_5(OH)_3 + 2CH_3COOH = \begin{matrix} OCH_3CO \\ C_3H_5OCH_3CO \\ OH \end{matrix} + 2H_2O$$

Diacetin.

$$C_3H_5(OH)_3 + 3CH_3COOH = \begin{matrix} OCH_3CO \\ C_3H_5OCH_3CO \\ OCH_3CO \end{matrix} + 3H_2O$$

Triacetin.

Die Verbindungen des Glycerins mit den höheren Fettsäuren der Reihen $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$, welche im Thier- und Pflanzenkörper fertig gebildet vorkommen, werden als **Fette** *bezeichnet.*

$$C_3H_5(OH)_3 + 3C_{16}H_{32}O_2 = C_3H_5(O—C_{15}H_{31}CO)_3 + 3H_2O$$

Palmitinsäure. Tripalmitin.

In den Organismen finden sich — so weit bekannt — nur solche Glycerinester, welche durch Vereinigung von drei Molecülen Säure mit einem Molecül Glycerin entstanden sind (Neutralfette), während die Glycerinderivate mit einem oder zwei Säureradicalen zwar künstlich dargestellt werden können, aber für die Organismen ohne Bedeutung zu sein scheinen.

In weiteren Sinne werden zu den Fetten Stoffe gerechnet, welche ihrem äusseren Habitus und ihrer physiologischen Function nach jenen verwandt sind, aber Glycerin nicht enthalten. Hierher gehören die Cholestearinester (Lanolin), welche im Wollfett vorkommen (s. Cholestearin), ferner einige im Wallrath und im Bienenwachs enthaltene Stoffe. In den letztgenannten vertritt die Stelle des Glycerins ein anderer hochmolecularer Alkohol, z. B. der Cetylalkohol (Aethal) $C_{16}H_{33}(OH)$ (S. 102) (s. Lecithin).

Vorkommen: Die Fette finden sich im Pflanzen- und Thierkörper. Besonders fettreich sind die Früchte und Samen der Palmen (Palmöl), Oliven (Olivenöl), Amygdaleen (Mandelöl von Amygdalus communis), Linaceen (Leinöl von Linum usitatissimum). Auch manche Pflanzenwurzeln enthalten viel Fett, z. B. die von Aspidium filix mas (Farrn)

und von Cyperus esculentus. — Im Thierkörper befindet sich das Fett in den sogenannten Fettzellen, welche das Fettgewebe bilden, angehäuft. Sehr fettreich ist das Unterhautzellgewebe und die Milch, das Secret der Milchdrüsen. Das Fett ist ein unentbehrlicher Nährstoff. — Fette entstehen im Thierkörper durch einen synthetischen Process auch bei fettfreier Nahrung aus verfütterten Fettsäuren und Glycerin, aber auch, wie es scheint, aus Kohlehydraten und Eiweissstoffen. Die Entstehung des Glycerins im Thierkörper ist noch unaufgeklärt.

Im Folgenden sind einige der wichtigsten Nahrungsmittel nach ihrem Fettgehalt geordnet.

Fettgehalt einiger Nahrungsmittel.

1. Animalische Nahrungsmittel.

	pCt. Fett.
Schweineschmalz	99
Butter	83
Speck	80
Fettes Gänse-Fleisch	45
„ Hammel-Fleisch	36
„ Schweine-Fleisch	37
Fetter Käse	29
Fettes Rindfleisch	26
Eier	12
Magerer Hammelbraten	6
Mageres Rindfleisch	2–5

2. Vegetabilische Nahrungsmittel.

	pCt. Fett.
Hafergrütze	6
Bohnen, Erbsen, Linsen	2
Preussisches Commisbrod	0,5
Kartoffeln	0

Die in der Natur vorkommenden Fette bilden meist Gemenge von Tristearin $C_3H_5(OC_{17}H_{35}CO)_3$, Tripalmitin $C_3H_5(OC_{15}H_{31}CO)_3$ und Triolein $C_3H_5(OC_{17}H_{33}CO)_3$. Bei Körpertemperatur (40°) sind sie flüssig oder halbfest. Ihre Consistenz bei gewöhnlicher Temperatur ist abhängig von ihrer Zusammensetzung. Da Tripalmitin bei 62°, Tristearin bei 71,5° schmilzt und Triolein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt, wird ein an Triolein reiches Fett eine ölartige Consistenz zeigen, während das Fett um so härter ist, je mehr Tristearin es enthält. — Neben den genannten Bestandtheilen enthalten die meisten natürlichen Fette in geringen Mengen auch noch die Triglyceride der niederen Fettsäuren (Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure).

Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette werden als Talg bezeichnet. Flüssige Fette heissen auch fette Oele. Zwischen Talg und fetten Oele stehen die Schmalz- und Butterfette, welche salbenartige Consistenz besitzen. Die fetten Oele zerfallen in trocknende und nichttrocknende. Zu letzteren gehören: Mandel- und Olivenöl, zu ersteren Lein- und Ricinusöl.

Zur Bestimmung des Fettes extrahirt man die nöthigenfalls durch Trocknen von Wasser befreite Substanz mit Aether, Schwefelkohlenstoff oder dergl. und

wiegt das getrocknete Extract. Um ein völliges Austrocknen fetthaltiger Gewebe oder Flüssigkeiten (z. B Milch) zu ermöglichen, dampft man dieselben mit pulverisirtem Marmor oder mit Seesand ein. Der im Laboratorium viel benutzte Extractionsapparat nach Soxhlet wirkt automatisch.

Chemisches Verhalten: Die Fette zeigen als Glycerinester alle Reactionen der Ester (S. 177). Beim Kochen mit Alkalien, überhitzten Wasserdämpfen oder verdünnten Säuren (Schwefelsäure) zerfallen sie in Glycerin und Fettsäure. In gleicher Weise wirkt auch das fettspaltende Ferment der Bauchspeicheldrüse (Pankreas). Dieser Process heisst Verseifung. Bei der Verseifung durch Alkalien entstehen die Alkalisalze der Fettsäuren, welche man als Seifen bezeichnet. Die Bleisalze der Fettsäuren werden Pflaster genannt.

$$\begin{matrix} OC_{17}H_{35}CO \\ C_3H_5OC_{17}H_{35}CO \\ OC_{17}H_{35}CO \end{matrix} + 3H_2O = \begin{matrix} OH \\ C_3H_5OH \\ OH \end{matrix} + 3C_{17}H_{35}COOH$$

Tristearin. Glycerin. 3 Mol. Stearinsäure.

$$\begin{matrix} OC_{15}H_{31}CO \\ C_3H_5OC_{15}H_{31}CO \\ OC_{15}H_{31}CO \end{matrix} + 3KOH = \begin{matrix} OH \\ C_3H_5OH \\ OH \end{matrix} + 3C_{15}H_{31}COOK$$

Tripalmitin. 3 Mol. palmitinsaures Kali (Seife).

Da die Fette in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind, benutzt man zur Verseifung im Laboratorium meist alkoholische Kalilauge.

Die Fette sind in reinem Zustande farb- und geruchlose, nicht unzersetzt flüchtige, in Wasser unlösliche, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol u. s. w. lösliche Stoffe. Sie werden auch in nicht unbeträchtlicher Menge durch Seifen (s. u.), durch Gummilösungen u. s. w. in Lösung erhalten *(emulgirt)*.

Nach der *Pharm. Germ. Ed. III.* werden (Oel-)Emulsionen bereitet aus 2 Theilen Oel, 1 Theil fein gepulvertem arabischen Gummi und 17 Theilen Wasser. Samen-Emulsionen sind herzustellen aus 1 Theil Samen und soviel Wasser, dass die Emulsion nach dem Durchseihen 10 Theile beträgt.

In Alkohol sind sie meist schwer löslich. Auf Papier bringen sie Fettflecken hervor, welche beim Erhitzen nicht verschwinden, während die Flecke der flüchtigen Oele beim Erhitzen sich verlieren.

Die lebhafte Rotation, welche ein Stück Campher auf Wasser ausführt, erlischt, wenn das Wasser eine kleine Menge Fett enthält. (Reaction auf Fett.)

Beim stärkeren Erhitzen zersetzen sie sich unter Auftreten des charakteristischen Geruches nach Acrolein. Letzteres entsteht durch Austritt von $2\,H_2O$ aus dem Glycerin. $C_3H_8O_3 = C_3H_4O + 2\,H_2O$ (S. 109).

Beim Stehen an der Luft erleiden die Fette charakteristische Veränderungen. Sie nehmen dunklere Farbe und ranzigen Geruch an und reagiren sauer. Die Fette werden ranzig. Das Ranzigwerden

der Fette beruht auf einer theilweisen Verseifung und gleichzeitigen Oxydation.

Fette, welche noch nicht stark ranzig geworden sind, lassen sich dadurch wieder gebrauchsfähig machen, dass man sie mit Wasser oder verdünnter Sodalösung auswäscht, ausknetet und sie dann umschmilzt. In die wässrige resp. alkalische Lösung gehen das Glycerin und die Fettsäuren.

Einzelne Fette, die sogenannten trocknenden Oele, verharzen an der Luft. Solche Fette enthalten Säuren der Reihen $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_3$. Beispiele sind die Fette des Ricinusöls, des Leinöls und das Triolein. Die Verharzung beruht auf einer Sauerstoffaufnahme- Hierbei wird ein Theil des Kohlenstoffes als Kohlensäure, ein Theil des Wasserstoffes als Wasser abgespalten. Bei Luftabschluss tritt Verharzung nicht ein. Durch Kochen der betreffenden Fette mit Bleioxyd oder Braunstein, welche oxydirend wirken, wird ihr Eintritt beschleunigt.

Leicht verharzende Fette, vorzugsweise Leinöl, dienen zur Herstellung der Firnisse. In dem gekochten Leinöl — dem Leinölfirniss — werden zur Darstellung der sogen. Firnisse Stoffe wie Copal oder Bernstein aufgelöst.

Einzelne fette Oele werden bei der Verharzung fest (trocknende fette Oele), andere behalten bei diesem Process eine ölige, schmierige Consistenz (nicht trocknende fette Oele).

Die künstliche Darstellung der Fette gelingt durch längere Digestion der Componenten (Glycerin und Fettsäure) bei hoher Temperatur in verschlossenen Gefässen (unter Druck). Auf diese Weise sind Tripalmitin, Tristearin u. s. w. erhalten worden.

Gewinnung der Fette: Pflanzenfette gewinnt man aus sehr fettreichen Samen durch starkes Auspressen der nöthigenfalls erwärmten Massen (Olivenöl, Palmöl etc.) mittels hydraulischer Pressen. Weniger fettreichen Substanzen entzieht man das Fett durch Extraction mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Benzol oder dergl. Die fettarmen Rückstände dienen nach Entfernung des zur Extraction benutzten Lösungsmittels durch Erhitzen als Viehfutter.

Die Butter wird durch lebhaftes Schlagen nichtabgerahmter Milch hergestellt. Hierbei werden die Fettkügelchen mit einander vereinigt.

Kunstbutter wird aus gereinigten Fetten verschiedener Herkunft gewonnen. Das von den Gewebsbestandtheilen durch vorsichtiges Ausschmelzen und Filtriren befreite Fett wird, nachdem es erstarrt ist, durch hydraulische Pressen in Stearin (Schmp. 40—50°), welches zur Kerzenfabrication dient, und Oleomargarin (Schmp. 20—22°) zerlegt. Das isolirte Oleomargarin wird mit Milch unter Erwärmung in Fässern lebhaft agitirt Wie beim Butterungsprocess sondert sich die „*Kunstbutter*“ aus. Man bringt sie in der Kälte zum Erstarren und setzt ihr Butterfarbe (z. B. Saffran oder Cocosöl) und Butterparfüm (Buttersäureester und Cumarin [s. d.]) zu. Die Kunstbutter

ist von der Naturbutter schwer zu unterscheiden und derselben physiologisch und chemisch beinahe gleichwerthig. Durch *Reichsgesetz* die Kunstbutter als Margarine bezeichnet und eine Vermischung derselben wird mit mehr als 10 pCt. Rahm untersagt.

Verarbeitung der Fette: Ein grosser Theil der Fette kommt als solche in den Handel (Butter, Schweinefett, Gänsefett, Talg, Stearin [zur Kerzenfabrication] u. s. w.). Man gewinnt aus denselben nach der Verseifung das Glycerin, die Fettsäuren und die Seifen.

Die Verseifung wird im Grossen entweder durch verdünnte Schwefelsäure bei ca. 110—115° oder durch gleichzeitige Einwirkung von Kalkmilch und Wasser bei 170° unter Druck ausgeführt. — Glycerin wird von den bei der Verseifung durch Kalk und überhitzten Wasserdampf abgeschiedenen Fettsäuren durch Filtration getrennt, nach Ausfällung des gelösten Kalks durch Kohlensäure mit Knochenkohle entfärbt und durch Destillation gereinigt (vergl. S. 108).

Die Seifen werden aus Talg, Baumöl (Marseiller Seife), Cocosöl, Palmöl, Olivenöl u. s. w. dargestellt. Auch die an Oelsäure reichen Rückstände der (Stearin-) Kerzenfabrication werden auf Seife verarbeitet. — Je nachdem Kali oder Natron benutzt wurde, erhält man harte (Natron-) oder weiche (Kali-) Seifen. Die festen Natronseifen heissen auch Kernseifen, namentlich wenn sie nur circa 25 pCt. Wasser enthalten. Die Kaliseifen sind weich und zerfliesslich. Man nennt sie Fass- oder Schmierseifen (grüne Seife). Man kann die Kaliseifen dadurch in harte Natronseifen überführen, dass man erstere mit Kochsalz versetzt. Die Seifen sind in Wasser und Alkohol löslich. Beim Lösen in Wasser werden sie zersetzt, indem sich freies Alkali abscheidet, welches dem Wasser alkalische Reaction verleiht. Das freie Alkali löst den Schmutz. Der Seifenschaum hüllt denselben ein. Da Brunnenwasser Kalk und Magnesia zu enthalten pflegt, bilden sich beim Auflösen von Seife in demselben fettsaures Calcium und fettsaure Magnesia. Beide sind aber unlösliche Verbindungen. Dies der Grund, weshalb hartes Wasser (Brunnenwasser) zum Waschen unbrauchbar, das weiche Regenwasser aber brauchbar ist. Diejenigen Mengen einer Seifenlösung von bekanntem Gehalt, welche genügen, um allen Kalk und alle Magnesia in fettsaures Salz zu verwandeln, geben den Härtegrad eines Wassers an.

Die *Pharm. Germ. Ed. III.* hat folgende Seifen aufgenommen: 1. Sapo jalapinus, Jalapenseife (wenig benutzt), besteht aus 4 Theilen Jalapenharz (aus der Wurzel der Convolvulacee Convolvulus Scammonium) und 4 Theilen medicinischer Seife, die mit 8 Theilen verdünnten Weingeistes auf 9 Theile verdampft werden. Braungelbe Masse, die sich in 10—20 Theilen Wasser fast klar lösen muss, ohne dass sich Harz ausscheidet. — 2. Sapo Kalinus, Kaliseife. 27 Theilen Kalilauge (von 15 pCt. KOH) werden im Dampfbade 20 Theile Leinöl nach und nach zugesetzt. Man fügt zu der unter Umrühren eine halbe Stunde erwärmten Masse 2 Theile Weingeist und, sobald die Masse gleichförmig geworden ist, nach und nach 200 Theile Wasser. Man dampft

ab, bis ein durchsichtiger, in Wasser ohne Abscheidung von Oel löslicher Seifenleim gebildet ist und das Gewicht des Rückstandes 150 Theile beträgt. Die Masse darf nicht widerlich riechen, muss frei von körnigen Beimengungen sein und sich in Wasser und Weingeist lösen — Eine Lösung von 10 g Kaliseife in 30 ccm Wasser muss auf Zusatz von 0,5 ccm Normal-Salzsäure klar bleiben und darf sich mit 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung nicht roth färben. — 3. Sapo Kalinus venalis, Schmierseife (käufliche grüne oder Fassseife). Eine Lösung von 5 g Schmierseife in 10 ccm heissem Wasser darf — nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Weingeist versetzt — keinen Niederschlag (fremde mineralische Bestandtheile: Kieselsäure, Gyps, Kreide u. s. w.) geben, auch nicht nach Zusatz von wenig Salzsäure (Der Niederschlag bestände aus Kieselsäure.) — 4. Sapo medicatus, medicinische Seife. 120 Theile Natronlauge (von ca 15 pCt. NaOH) werden im Dampfbade erhitzt und nach und nach mit einem geschmolzenen Gemenge von 50 Theilen Schweineschmalz und 50 Theilen Olivenöl versetzt. Man erhitzt unter Umrühren eine halbe Stunde und fügt hinzu 12 Theile Weingeist (von 90 bis 91,2 Volumprocent). Ist die Masse gleichmässig geworden, so setzt man allmälig 200 Theile Wasser hinzu. Man erhitzt, nöthigenfalls unter Zusatz kleiner Menge Natronlauge, weiter, bis sich ein durchsichtiger, in heissem Wasser ohne Abscheidung von Fett löslicher Seifenleim gebildet hat. Endlich wird eine filtrirte Lösung von 25 Theilen Kochsalz und 3 Theilen rohen Natriumcarbonates in 80 Theilen Wasser hinzugefügt und unter Umrühren wieder erhitzt, bis sich die Seife vollständig abgeschieden hat. Die von der Mutterlauge getrennte Seife wird nochmals mit wenig Wasser abgewaschen, ausgepresst, in Stücke zerschnitten und an einem warmen Orte getrocknet. Die Seife sei weiss, nicht ranzig (d. h. übelriechend und sauer), in Wasser und Weingeist löslich. — Eine durch gelindes Erwärmen hergestellte Lösung von 1 g Seife in 5 ccm Weingeist darf, mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, nicht geröthet (freies Alkali) und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden (Metalle: Blei, Kupfer u. s. w.). Die medicinische Seife enthält hauptsächlich ölsaures Natrium, neben wenig stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium.

Hierher gehören ferner folgende Präparate der *Pharm. Germ. Ed. III*: 1. Spiritus saponatus, Seifenspiritus Olivenöl (6 Theile) wird mit Kalilauge (7 Theile) und Weingeist (7,5 Theile) verseift, bis sich die Seife in Wasser und Weingeist ohne Trübung löst. Dann setzt man Wasser (17 Theile) und Alkohol (22,5 Theile) hinzu und filtrirt. Klare, gelbliche, alkalische, beim Schütteln mit Wasser stark schäumende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0,925—0,935. — 2. Spiritus saponato-camphoratus (flüssiger Opodeldok) ist eine filtrirte Mischung von 60 Theilen Kampherspiritus, 175 Theilen Seifenspiritus, 12 Theilen Ammoniakflüssigkeit, 1 Theil Thymianöl und 2 Theilen Rosmarinöl. Klare, gelbliche Flüssigkeit. — Linimente sind Mischungen, die fette Oele oder Seife enthalten und bezüglich ihrer Consistenz in der Mitte stehen zwischen den Salben und den dickflüssigen fetten Oelen. Die *Pharm. Germ. Ed. III.* erwähnt folgende Linimente: 1. Lin. ammoniatum (flüchtiges Liniment), eine durch Schütteln vereinigte Mischung von 1 Theil Ammoniakflüssigkeit, 1 Theil Mohnöl, 3 Theilen Olivenöl. Weisse dick-

flüssige Masse, die sich beim Stehen nicht in zwei Schichten trennen darf. 2 Lin. ammoniato-camphoratum (flüchtiges Kampherliniment). Mischung von 1 Theil Ammoniakflüssigkeit, 1 Theil Mohnöl und 3 Theilen Kampheröl. Eigenschaften wie Lin. ammoniat. 3. Lin. saponato camphoratum (Opodeldok). In 420 Theilen Weingeist werden 10 Theile Kampher und 40 Theile medicinische Seife unter Erwärmen gelöst. Zur filtrirten, noch warmen Lösung fügt man 2 Theile Thymianöl, 3 Theile Rosmarinöl und 25 Theile Ammoniak. Farblose, wenig opalisirende und durch die Wärme der Hand leicht schmelzende Masse.

Mollin (überfettete Seife) ist eine Seife, die überschüssiges, d. h. nicht verseiftes Fett enthält. Findet medicinische Anwendung. — *Harzseifen* enthalten die Natron- oder Kalisalze von Säuren, welche sich wie Pimar- und Sylvinsäure im Fichtenharz und Colophonium finden. Gemische dieser Salze mit den gewöhnlichen Seifen geben zum Waschen brauchbare Präparate. — Transparente (durchscheinende) Seifen gewinnt man durch Auflösen von Seife in Alkohol. Man lässt die Masse in geeigneten Formen erstarren — Glycerinseifen werden durch Lösen von Seife in Glycerin erhalten. Die Mischung erstarrt allmälig und wird dann geformt

Toilettenseifen sind möglichst neutrale, parfümirte und gefärbte Natronseifen. — Die Seifen werden vielfach verfälscht und verunreinigt („gefüllt"). Als das unschuldigste Füllungsmittel kann das Wasser bezeichnet werden. Viele, auch gute Seifen enthalten bis 20 pCt., schlechte und billige Seifen 60 – 70 pCt Wasser. Zur „Beschwerung" der Seifen dienen ferner Gyps, Kreide, Schwerspath (Baryumsulfat), Kochsalz, Soda, Kieselsäure u. s. w. Schlechte, d. h ungenügend ausgesalzene Seife enthält freies Glycerin.

Leichenwachs (Adipocire) besteht aus den Calcium- und Ammoniumseifen von Palmitin-, Stearin- und (?) Oxymargarinsäure. Es bildet sich, wenn Leichentheile in feuchtem Boden verwesen, durch Verseifung der in den Leichentheilen enthaltenen Fette. Wahrscheinlich wird die Verseifung durch Microorganismen bewirkt.

Pflaster (Emplastra) heissen die Bleisalze der Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Sie werden dargestellt durch Verseifung der Fette mit fein vertheiltem, in Wasser suspendirtem Bleioxyd. Die Pflaster sind amorphe und bei gewöhnlicher Temperatur knetbare Massen, welche in der Kälte spröde sind. Sie schmelzen meist über 80° zu klaren Flüssigkeiten, welche beim Erkalten wieder erstarren. Man streicht die Pflaster zum Gebrauche auf Seide, Leinewand, Leder u dergl. — Als Pflaster im weiteren Sinne bezeichnet man auch bleifreie Arzneimittel, die sich nur durch ihren äusseren Habitus und durch ihre Verwendungsweise den wahren — bleihaltigen — Pflastern anschliessen. — Die *Pharm. Germ. Ed. III.* zählt folgende Pflaster auf:

A. Bleihaltige (eigentliche) Pflaster.

1. Empl. Lythargyri, Bleipflaster. 5 Theile gemeines Olivenöl, 5 Theile Schweineschmalz, 5 Theile Bleiglätte (mit 11 Theilen Wasser angerieben) werden so lange gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist. Das warme Pflaster wird durch Kneten mit Wasser von Glycerin (welches sich bei

der Verseifung des Olivenöls bildete) und durch weiteres Erwärmen von Wasser befreit. Gelblich weisses, ungelöste Bleiglätte nicht enthaltendes Pflaster. — 2. Empl. Lythargyri compositum, Gummipflaster. 24 Theile Bleipflaster (5,0) und 3 Theile gelbes Wachs werden in gelinder Wärme geschmolzen. Der halb erkalteten Masse wird eine unter Hinzufügung von etwas Wasser im Dampfbade bewirkte und colirte Mischung von 2 Theilen Ammoniakgummi, 2 Theilen Galbanum und 2 Theilen Terpenthin zugesetzt. Das Pflaster sei gelblich, zähe. Es dunkelt mit der Zeit nach. — 3. Empl. adhaesivum, Heftpflaster. 100 Theile Bleipflaster (s. o.) werden im Dampfbade mit 10 Theilen gelbem Wachs zusammengeschmolzen. Der Masse wird eine geschmolzene Mischung aus 10 Theilen Dammarharz, 10 Theilen Colophonium und 1 Theil Terpentin hinzugefügt. Bräunlich gelbes und stark klebendes Pflaster. — 4. Empl. Cerussae, Bleipflaster 7 Theile gepulvertes Bleiweiss werden mit 2 Theilen Olivenöl angerieben und 12 Theile geschmolzenes Bleipflaster (s. o.) zugemischt. Das Gemisch wird unter Umrühren bis zur Pflasterconsistenz gekocht. Weisses Pflaster. — 5. Emplastrum saponatum, Seifenpflaster. 70 Theile Bleipflaster und 10 Theile gelbes Wachs werden bei mässiger Wärme geschmolzen. Der halb erkalteten Masse werden unter Umrühren zugesetzt: 5 Theile gepulverte medicinische Seife und 1 Theil Kampher der mit 1 Theil Olivenöl zerrieben ist. Gelblich-weisses, nicht schlüpfriges Pflaster. — 6. Empl. fuscum camphoratum, Mutterpflaster. 30 Theile feingepulverte Mennige werden mit 60 Theilen gemeinen Olivenöls unter fortwährendem Rühren gekocht, bis die Masse eine schwarzbraune Farbe angenommen hat. Darauf werden 15 Theile gelbes Wachs und 1 Theil Kampher mit 1 Theil Olivenöl verrieben hinzugefügt. Das Pflaster sei schwarzbraun, zäh und rieche nach Kampher. — 7. Empl. Hydrargyri, Quecksilberpflaster. 2 Theile Quecksilber werden mit 1 Theil Terpentin unter Zusatz von soviel Terpentinöl, als nöthig ist, um eine zähe, leicht zu bewegende Masse zu erhalten verrieben und in einer durch Schmelzung erhaltenen, halb erkalteten Mischung von 6 Theilen Bleipflaster (s. o.) und 1 Theil gelbem Wachs gleichmässig vertheilt. Graues Pflaster, das Quecksilberkügelchen mit blossem Auge nicht erkennen lässt

B. Bleifreie (uneigentliche) Pflaster.

1. Empl. Cantharidum ordinarium, Spanischfliegenpflaster. 2 Theile gepulverte Canthariden werden mit 1 Theil Olivenöl im Dampfbade 2 Stunden digerirt, dann 4 Theile gelbes Wachs und 1 Theil Terpentin hinzugefügt und nach dem Schmelzen im Dampfbade gut gemischt. Weiches Pflaster. — Empl. Cantharidum perpetuum, Zugpflaster. 14 Theile Colophonium, 10 Theile gelbes Wachs, 7 Theile Terpentin, 4 Theile Talg werden bei gelinder Wärme geschmolzen und darauf mit 4 Theilen gepulverten Canthariden und 1 Theile gepulverten Euphorbiums gemischt. Grünlich-schwarzes Pflaster.

Uebersicht über die Fette.

1. Chemisch reine Fette.

Monoformin $C_3H_5\begin{matrix}OH\\O-CHO\end{matrix}$ und Diformin $C_3H_5\begin{matrix}OH\\O-CHO\\O-CHO\end{matrix}$ sind Flüssigkeiten, welche sich durch Einwirkung von Glycerin auf Oxalsäure neben Ameisensäure (S. 145) bei höherer Temperatur bilden. — Monacetin und Diacetin entstehen aus Glycerin und Eisessig bei längerer Digestion beider unter Druck bei hoher Temperatur. — Triacetin $C_3H_5\begin{matrix}OCH_3CO\\OCH_3CO\\OCH_3CO\end{matrix}$ findet sich im Oele von Evonymus europaeus. Sdp. 268°. — Tributyrin $C_3H_5(OC_4H_7O)_3$ aus Glycerin und normaler Buttersäure. Findet sich im Milchfett (Butter). Butterartige Masse Sdp. 285°. — Tri(iso-)valerin $C_3H_5(OC_5H_9O)_3$ im Delphinöl. — Trilaurin (Laurostearin) $C_3H_5(OC_{12}H_{23}O)_3$ im Cocosnussöl, im Lorbeeröl. — Trimyristin $C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$ in der Muskatbutter (Fett von Myristica fragrans und moschata). — Monopalmitin $C_3H_5\begin{matrix}(OH)_2\\(OC_{16}H_{31}O)\end{matrix}$. Tafeln. Schmp. 63°. — Dipalmitin $C_3H_5\begin{matrix}OH\\(OC_{16}H_{31}O)_2\end{matrix}$. Nadeln. Schmp. 61°.

Tripalmitin $C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_3$. Crystalle. Schmp. 62°. In den meisten Fetten. Namentlich im Palmöl.

Tristearin $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$. Undeutlich crystallinische Masse, welche zuerst bei 55° schmilzt, dann wieder erstarrt und nochmals bei 71,5° flüssig wird.

Monolein $C_3H_5\begin{matrix}(OH)_2\\(OC_{18}H_{33}O)\end{matrix}$ und Diolein $C_3H_5\begin{matrix}OH\\(OC_{18}H_{33}O)_2\end{matrix}$ sind ölige Körper.

Triolein $C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$. Findet sich in den meisten Fetten mit Stearin und Palmitin gemengt. Hauptbestandtheil der fetten Oele. Frisch dargestellt ist es farblos, oxydirt sich aber leicht an der Luft und wird gelb.

2. Natürlich vorkommende Fette (Fettgemenge).

a) Thierische Fette.

Rindertalg besteht aus 75 pCt Tristearin + Tripalmitin und 25 pCt. Triolein. Schmp. 47—48°. — Hammeltalg (Sebum ovile der *Pharm. Germ. Ed. III.*) enthält mehr Tristearin als Rindertalg. Schmp. 47°. — Sebum salicylatum der *Pharm. Germ. Ed III* enthält auf 98 Theile Hammeltalg 2 Theile Salicylsäure. — Schweineschmalz (Adeps suillus der *Pharm. Germ. Ed. III.*) besteht aus 40 pCt. Tripalmitin + Tristearin und 60 pCt. Triolein. Schmp. 36—42°. — Adeps benzoatus (Benzoëschmalz der *Pharm. Germ. Ed. III.*) enthält 1 Theil Benzoësäure auf 99 Theile Schweineschmalz. — Milchfett (= Butter) ist in der Milch zu 3–4 pCt. enthalten Schmp. 30–35°. Es besteht aus 10 pCt. Glyceriden der Butter-, Capron-, Capryl-, Caprin-,

Laurin-, Myristin- und Arachinsäure nebst 90 pCt Tristearin + Tripalmitin + Triolein. Ausserdem Wasser 8—12 pCt., Casein, Milchzucker, Salze je 0,5 pCt. Zum Färben werden benutzt Orlean, Cumarin, Saffran, Saffransurrogat (s. d.) u. s. w. — Ueber Kunstbutter, die nicht immer mit Sicherheit von Naturbutter unterscheidbar ist, s. S. 184. — Der fettreiche Leberthran ist als Oleum Jecoris Aselli officinell. Wird aus Dorschlebern gewonnen und enthält vorzugsweise Triolein, daneben Tripalmitin, aber wenig Tristearin. Sein Gehalt an Jod ist äusserst gering. Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* darf mit Alkohol befeuchtetes blaues Lackmuspapier nur schwach röthen und auf 0° abgekühlt nur wenig krystallinisches Fett abscheiden. — Lipanin (künstlicher Leberthran) ist ein Gemisch von 94 Theilen Olivenöl und 6 Theilen Oelsäure.

b) Pflanzliche Fette.

1. Feste Pflanzenfette. Cacaofett (als Ol. Cacao [Cacaobutter] *officinell*) in den Samen von Theobroma Cacao, enthält die Glyceride der Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, daneben Glyceride der Arachinsäure und Laurinsäure. Schmp. 33,5°. Wird zu Suppositorien und Pomaden benutzt. — Japantalg ist in den Früchten des japanischen Wachsbaumes (Rhus) enthalten Besteht fast ausschliesslich aus Tripalmitin. Schmp. 53—55°. Als Surrogat für Bienenwachs benutzt. — Palmfett wird aus den Samenkernen (Palmkernöl) und aus den Früchten (Palmöl) der Elaeis guinensis gewonnen. Schmp. 27—30°. Enthält neben Tripalmitin, Triolein auch freie Oelsäure Wird zur Seifenfabrication (S. 185) benutzt. — 2. Flüssige Pflanzenfette (fette Oele). Von diesen sind in die *Pharm. Germ. Ed. III.* aufgenommen: Ol Amygdalarum (Mandelöl), Ol. Olivarum (Olivenöl) und Ol. Olivarum commune. (Geringere Sorte Olivenöl, darf unangenehm riechen.) Ol. cantharidatum, 3 Theile gepulverte Canthariden werden mit 10 Theilen Olivenöl behandelt und filtrirt. Grünlich gelbe Lösung. Ol. Crotonis, das fette Oel der Samen von Croton Tiglium. Gefährliches Drasticum. Ol. Hyoscyami (Bilsenkrautöl), Ol. Lauri (Lorbeeröl), Ol. Lini (Leinöl), Oel der Samen des Hanfs (Linum usitatissimum). Enthält 90 pCt. des Glycerids der Leinölsäure. Trocknet an der Luft zu einem undurchsichtigen Lack ein. Dient zur Herstellung des Leinölfirniss. Ol. Nucistae (Muskatbutter) Schmp. 45 bis 51° Ol. Papaveris (Mohnöl). Ol. Ricini, aus den entschalten Kernen von Ricinus communis durch Pressung gewonnen, ist reich an dem Glycerid der Ricinölsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Abführmittel Das officinelle Präparat hat ein spec. Gew. von 0,95—0,97 und darf sich, in Schwefelkohlenstoff gelöst, beim Schütteln mit Schwefelsäure nicht schwarzbraun färben (Andernfalls sind fremde Oele vorhanden).

Die Salben (Unguenta) bestehen aus dem Salbenträger und dem diesem zugesetzten Medicamente. Als Salbenträger dienen Fette, fette Oele, Lanolin, Wachs, Harz, Terpentin, Paraffin u dergl. Die *Pharm. Germ. Ed. III.* zählt folgende Salben auf:

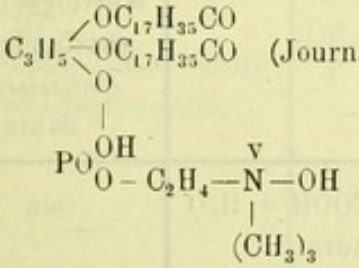
a) Salben, die Fette und fettähnliche Körper enthalten: Ungt. basilicum.

Ungt. cantharidum (Ol. cantharidatum 3 Theile, Cera flava 2 Theile). Ungt. cereum (Olivenöl 7 Theile, Cera flava 3 Theile). Ungt. diachylon (Olivenöl 1 Theil, Bleipflaster 1 Theil). Ungt. Hydrargyri cinereum (Schweineschmalz 13 Theile, Hammeltalg 7 Theile, Quecksilber 7 Theile). Ungt. Kalii jodati (Jodkalium 20 Theile, Natriumthiosulfat 0,25 Theile, Wasser 15 Theile, Schweineschmalz 165 Theile). Ungt. leniens (Cold Cream) (Cera alba 4 Theile, Wallrath 5 Theile, Mandelöl 32 Theile, Wasser 16 Theile, Rosenöl 1 Tropfen). Ungt. Plumbi tannici. Ungt. Rosmarini compositum. Ungt. Terebinthinae (Terpentin 1 Theil, Cera flava 1 Theil, Terpentinöl 1 Theil). Ungt. Zinci (Zinkoxyd 1 Theil, Schweineschmalz 9 Theile).

b) Fettfreie Salben: Ungt. acidi borici (Borsäure 1 Theil, Paraffinsalbe 9 Theile). Ungt. Cerussae (Paraffinsalbe 7 Theile, Bleiweiss 3 Theile). Ungt. Cerussae camphoratum (Ungt. Cerussae 19 Theile, Campher 1 Theil). Ungt. Glycerini. Ungt. Hydrargyri album (Paraffinsalbe 9 Theile, weisses Präcipitat 1 Theil) Ungt. Hydrargyri rubrum (rothes Quecksilberoxyd 1 Theil, Paraffinsalbe 9 Theile) Ungt. Paraffini (festes Paraffin 1 Theil, flüssiges Paraffin 4 Theile). Ungt. Plumbi (Bleiessig 2 Theile, Paraffinsalbe 19 Theile). Ungt. Tartari stibiati.

Anhang. In vielen thierischen Organen und Flüssigkeiten (Gehirn, Muskeln, Retina, Eigelb, Blut, Milch, Butter) sowie in Hefezellen und Pflanzensamen (Mais, Erbsen) finden sich in Alkohol und Aether lösliche Stoffe wie Lecithin und Protagon), die neben C, H, O auch N und P enthalten, also sehr complicirt zusammengesetzt sind. Von diesen ist nur das

Lecithin genauer untersucht. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Chloroform löslich und scheidet sich amorph aus. Es zerfällt durch Säuren und Alkalien leicht in Neurin, Distearylglycerin, Phosphorsäure, resp. Glycerinphosphorsäure, ist also eine Distearylglycerinphosphorsäure in esterartiger Verbindung mit dem Neurin und hat wahrscheinlich die Constitutionsformel



(Journ. f. prakt. Chem. **28,** 219; Hp. **12,** 582).

Verbindet sich mit Platinchlorid und Cadmiumchlorid. — Verfüttertes Lecithin zerfällt im Darme in Cholin, Glycerinphosphorsäure (welche zum Theil im Harn erscheint) und Stearinsäure. Hierbei wird auch Sumpfgas gebildet. (Hp. **1,** 157 und **12,** 148.)

O. Mehrwerthige einbasische Säuren.

Eine einbasische Säure wird mehrwerthig, sobald in das mit Carboxyl verbundene Alkoholradical (Alkyl) eine oder mehrere Hydroxylgruppen eintreten. Die Gesammtsumme der mit dem Alkyl verbundenen Gruppen bestimmt die Werthigkeit (*nicht die Basicität* S. 139) der Säure.

Einbasische Säuren

einwerthig.	mehrwerthig.			
C_2H_5COOH	$C_2H_4{OH \atop COOH}$	$C_2H_3{OH \atop OH \atop COOH}$	$C_3H_4{OH \atop OH \atop OH \atop COOH}$	$C_3H_3{OH \atop OH \atop OH \atop OH \atop COOH}$
Propionsäure.	Oxypropionsäure, Milchsäure.	Dioxypropionsäure, Glycerinsäure.	Trioxybuttersäure, Erythritsäure.	Tetroxycapronsäure, Saccharinsäure.
Einwerthig.	*Zwei-*	*Drei-*	*Vier-*	*Fünf-*
	werthig.			

Die mehrwerthigen Säuren lassen sich von den mehrwerthigen Alkoholen durch Oxydation ableiten.

Werthigkeit des Alkohols		Werthigkeit der entstandenen *einbasischen* Säure
ein	$CH_3—CH_2OH + O_2 = CH_3—COOH + H_2O$ Aethylalkohol. Essigsäure.	ein
zwei	$CH_2OH—CH_2OH + O_2$ Glykol. $= CH_2OH—COOH + H_2O$ Oxyessigsäure, Glykolsäure.	zwei
drei	$CH_2OH—CHOH—CH_2OH + O_2$ Glycerin. $= CH_2OH—CHOH—COOH + H_2O$ Glycerinsäure.	drei

Hiernach zerfallen die mehrwerthigen (mehratomigen) einbasischen Säuren in zwei-, drei- u. s. w. werthige einbasische Säuren. Die zweiwerthigen einbasischen Fettsäuren heissen Oxysäuren oder Oxyfettsäuren.

A. Einbasisch zweiwerthige Säuren (Oxysäuren).

Oxysäuren entstehen, wenn in das Alkoholradical der organischen Säuren Hydroxyl eintritt. CH_3COOH $OHCH_2COOH$

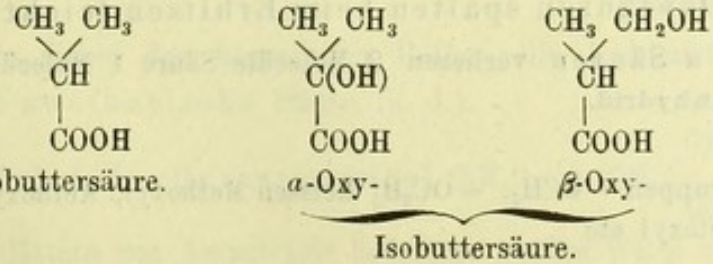
Essigsäure. Oxyessigsäure (Glycolsäure).

Die Oxysäuren sind zugleich Säuren und Alkohole, weil sie die für Alkohole charakteristische OH-Gruppe und die für Säuren charakteristische Carboxylgruppe enthalten.

Die Isomerie-Verhältnisse der Oxysäuren werden bedingt durch die Stellung, welche das Hydroxyl in der Säure einnimmt, aus welcher die Oxysäure entstanden ist. Von den normalen Säuren leiten sich so viele Oxysäuren ab, als Kohlenstoffatome im Alkyl, d. h. in dem mit Carboxyl verbundenen Alkoholradical enthalten sind.

Säure.	*Alkyl.*	*Zugehörige Oxysäuren.*
$CH_3—COOH$ Essigsäure.	CH_3	$CH_2(OH)—COOH$ Glykolsäure.
$\overset{\beta}{CH_3}—\overset{\alpha}{CH_2}—COOH$ Propionsäure.	$\overset{\beta}{CH_3}—\overset{\alpha}{CH_2}$	Milchsäuren: $CH_3—CH(OH)COOH$ α-Oxy-Propionsäure. $CH_2(OH)—CH_2—COOH$ β-Oxy-Propionsäure.
$\overset{\gamma}{CH_3}—\overset{\beta}{CH_2}—\overset{\alpha}{CH_2}—COOH$ Normal-Buttersäure.	$\overset{\gamma}{CH_3}—\overset{\beta}{CH_2}—\overset{\alpha}{CH_2}$	$CH_3—CH_2—CH(OH)COOH$ α-Oxy-Buttersäure. $CH_3CH(OH)—CH_2—COOH$ β-Oxy-Buttersäure. $CH_2(OH)CH_2—CH_2—COOH$ γ-Oxy-Buttersäure

Existiren für eine Fettsäure mehrere Isomere, so nimmt die Anzahl der möglichen isomeren Oxysäuren schnell zu. So leiten sich von der Isobuttersäure folgende Isomere (Oxybuttersäuren) ab.



Isobuttersäure. α-Oxy- β-Oxy-

Isobuttersäure.

Von den Oxyvaleriansäuren $C_5H_9(OH)O_2$ sind schon 12 Isomere möglich etc.

Bildung der Oxysäuren.

A. Durch Einführung von Carboxyl in eine bereits Hydroxyl enthaltende Verbindung.

1. Durch schonende Oxydation der Glykole.

$$CH_2OH—CH_2OH + O_2 = CH_2OH—COOH + H_2O$$

Aethylenglykol. Glykolsäure.

2. Durch Verseifung der Cyangruppe in den Cyanhydrinen.

$$CH_2OH—CH_2—CN + 2H_2O = CH_2OH—CH_2—COOH + NH_3$$

Aethylencyanhydrin. β-Oxypropionsäure (Aethylenmilchsäure).

3. Durch Verseifung der Cyan-Additionsproducte von Aldehyden und Ketonen (S. 125 und 136).

$$CH_3—CH(OH)—CN + 2H_2O = CH_3—CH(OH)—COOH + NH_3$$

Cyanwasserstoffaldehyd. α-Oxypropionsäure (Aethylidenmilchsäure).

$$(CH_3)_2—C(HO)—CN + 2H_2O = (CH_3)_2—C(HO)—COOH + NH_3$$

Aceton-Cyanwasserstoff. Oxyisobuttersäure.

B. Durch Einführung von Hydroxyl in eine bereits Carboxyl enthaltende Verbindung.

1. Beim Kochen von monohalogenisirten Fettsäuren mit Wasser, Alkalien oder Silberoxyd. $CH_2Cl—COOH + H_2O = CH_2OH—COOH + HCl$

Monochloressigsäure. Glykolsäure.

2. Durch Reduction von Ketonsäuren mit Natriumamalgam und Wasser.

$$CH_3—CO—COOH + H_2 = CH_3—CH(OH)—COOH$$

Brenztraubensäure. α-Milchsäure.

3. Aus Amidosäuren (s. d.) mit salpetriger Säure (S. 164).

Verhalten der Oxysäuren: a) Das alkoholische Hydroxyl kann in den Oxysäuren dieselben Veränderungen wie in den Alkoholen (S. 83) erleiden.

1. Austausch von Hydroxyl gegen Chlor, Brom etc. beim Kochen mit Haloidsäuren. $CH_2OH—COOH + HBr = CH_2Br—COOH + H_2O$

Oxyessigsäure. Bromessigsäure.

2. Austausch des Wasserstoffes im Hydroxyl gegen Alkyle oder Säureradicale. $CH_2OH—COOH$ giebt $CH_2OCH_3—COOH$

Glykolsäure. Methoxyl-Essigsäure.[1])

$CH_3—CHOH—COOH$ giebt $CH_3—CHO(CH_3CO)—COOH$

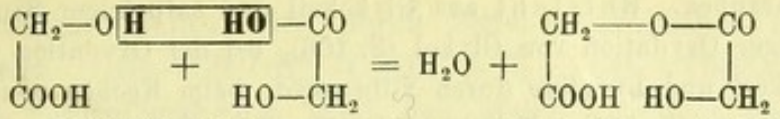
Milchsäure. Acetoxyl-Milchsäure.

b) Die Oxysäuren spalten beim Erhitzen leicht Wasser ab.

Bei den α-Säuren verlieren 2 Molecüle Säure 1 Molecül Wasser. Es entsteht ein **Anhydrid.**

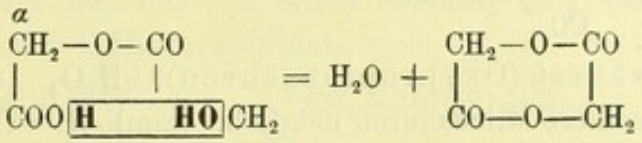
---

1) Die Gruppen $—OCH_3$, $—OC_2H_5$ heissen Methoxyl, Aethoxyl, die Gruppe $—OCH_3CO$ Acetoxyl etc.



2 Mol. Glykolsäure. Glykolsäureanhydrid.

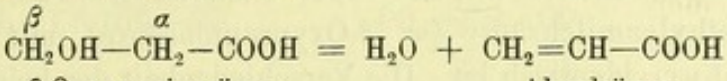
Das Anhydrid verliert dann bei weiterem Erhitzen ein zweites Molecül Wasser. Es bildet sich ein sogenanntes **Lactid.**



Glykolsäureanhydrid. Glykolid.

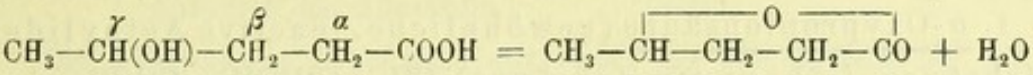
Aehnlich verhält sich die Milchsäure (s. S. 197).

Die β-Säuren spalten Wasser ab und gehen in Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ (Akrylsäurereihe) über.



β-Oxypropionsäure. Akrylsäure.

Die γ-Säuren bilden leicht, häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur, **Lactone.**



γ-Oxyvaleriansäure. Lacton der γ-Oxyvaleriansäure.

Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$.

(Kohlensäure	CH_2O_3 =	$CO(OH)_2$)
Oxyessigsäure (Glykolsäure)	$C_2H_4O_3$ =	$CH_2(OH)COOH$
Oxypropionsäuren (Milchsäuren)	$C_3H_6O_3$ =	$C_2H_4(OH)COOH$
Oxybuttersäuren	$C_4H_8O_3$ =	$C_3H_6(OH)COOH$
Oxyvaleriansäuren	$C_5H_{10}O_3$ =	$C_4H_8(OH)COOH$
Oxycapronsäuren	$C_6H_{12}O_3$ =	$C_5H_{10}(OH)COOH$ u. s. w.

Das erste Glied der homologen Reihe, die Kohlensäure, verhält sich wie eine zweibasische Säure (s. d.).

1. Glykolsäure (Oxyessigsäure) $C_2H_4O_3 = CH_2(OH)COOH$. Findet sich in den Blättern von Ampelopsis hederacea (wilder Wein) und in den un-

reifen Weintrauben. Entsteht aus Glykokoll und salpetriger Säure (S. 164), bei vorsichtiger Oxydation von Glykol (S. 106), bei der Oxydation von Glukose (Traubenzucker) und Lävulose durch Silberoxyd, beim Kochen von Chloressigsäure mit Wasser (S. 162). Nadeln und Blättchen. Schmp. 78—79°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geht bei längerem Erhitzen auf hohe Temperatur in Glykolid $\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix}\!\!>\!O$ über.

2. Milchsäuren (Oxypropionsäuren) $C_3H_6O_3$. Der Theorie nach sind nur zwei isomere Milchsäuren möglich. Nämlich: α-Oxypropionsäure $CH_3—CH(OH)—COOH$ und β-Oxypropionsäure $CH_2OH—CH_2—COOH$. Es sind aber drei isomere Säuren $C_3H_6O_3$ bekannt: 1. optisch inactive Aethylidenmilchsäure oder α-Oxypropionsäure, 2. optisch active Aethylidenmilchsäure oder Fleischmilchsäure (Paramilchsäure), 3. Aethylenmilchsäure (= β-Oxypropionsäure), mit welcher die Hydracrylsäure identisch ist. Die Verschiedenheit der beiden isomeren Aethylidenmilchsäuren wird durch stereochemische Isomerie (S. 17) erklärt.

1. α-Oxypropionsäure (gewöhnliche, inactive Aethylidenmilchsäure, Gährungsmilchsäure) $CH_3—CH(OH)—COOH$.

Vorkommen: Im Opium, bisweilen im Magen- und Darminhalt, im Leichenblute, in der grauen Gehirnsubstanz. Ferner in der „sauren Milch“, im Kumys und Kefir, hier durch Gährung des Milchzuckers entstanden.

Entstehung und Darstellung: Aus α-Alanin (α-Amidopropionsäure S. 166) und salpetriger Säure.

$$CH_3—CH(NH_2)—COOH + HNO_2 = CH_3—CH(OH)—COOH + N_2 + H_2O$$

Aus α-Brompropionsäure beim Kochen mit Wasser.

$$CH_3—CHBr—COOH + H_2O = CH_3—CH(OH)—COOH + HBr.$$

Durch Reduction der Brenztraubensäure mit Natriumamalgam und Wasser (S. 37). Beim Erhitzen von Traubenzucker, Milchzucker, Rohrzucker mit Natron oder Baryt. Bei der durch Spaltpilze veranlassten Gährung von Rohrzucker oder Milchzucker. Nach diesem Verfahren pflegt man die Gährungsmilchsäure darzustellen.

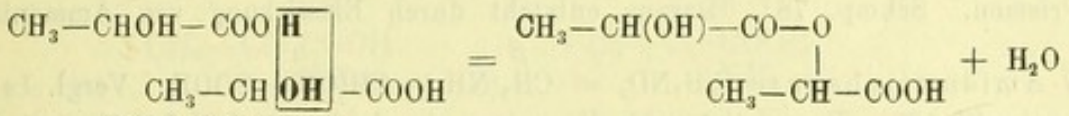
Syrupös. Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether.

Von den Lactaten (milchsauren Salzen) sind charakteristisch das Kalk- und das Zinksalz. $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$. Crystallinisch. Löslich in 9,5 Theilen kalten Wassers. In heissem Wasser leicht löslich. Unlöslich in kaltem Alkohol. Verliert bei 100° alles Crystallwasser. $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$. Rhombische Crystalle zu Krusten vereinigt. 1 Theil Salz löst sich in 53 Theilen Wasser bei 15°. Leicht löslich in kochendem Wasser. Kaum löslich in Alkohol. Giebt beim Behandeln mit Alkohol ein amorphes Salz. Dies bildet beim Liegen wieder crystallinisches Salz mit $3H_2O$. — Ferrum lacticum s. u.

Gährungsmilchsäure wird durch Jodwasserstoffsäure zu Propionsäure reducirt. $CH_3-CH(OH)-COOH + H_2 = CH_3-CH_2COOH + H_2O$

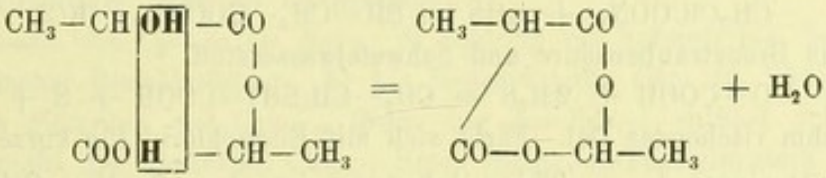
Durch Spaltpilzgährung wird das gleiche Product gebildet. Bei Berührung mit faulen Käse (Bacterienwirkung) entsteht — durch einen synthetischen Process — Buttersäure.

Beim Erhitzen auf 140°, ja schon bei längerem Stehen in der Kälte wird das Anhydrid $C_6H_{10}O_5$ gebildet.



2 Mol. Milchsäure.

Beim Destilliren der Milchsäure entsteht Lactid $(C_3H_4O_2)_2$.



Anhydrid der Milchsäure. Lactid.

Die Milchsäure (Acidum lacticum) der *Pharm. Germ. Ed. III.* ist eine klare. farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, syrupdicke, rein sauer schmeckende Flüssigkeit, welche das spec. Gew. 1,21 bis 1,22 besitzt, in jedem Verhältniss mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar ist, beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat Aldehydgeruch giebt, bei starker Hitze verkohlt und mit leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennt. Beim gelinden Erwärmen gebe sie keinen Geruch nach Fettsäuren und beim Vermischen mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure färbe sie sich nicht. (Eine Färbung würde auf unvergohrenen Zucker, aus dem die Milchsäure dargestellt ist, hindeuten.) In 10 Theilen Wasser gelöst darf sie weder durch Schwefelwasserstoff — Metalle, noch durch Silbernitrat — Salzsäure, noch durch Ammoniumoxalat — Kalk, noch durch überschüssiges Kalkwasser (auch nicht in der Wärme) — Weinsäure, Citronensäure — verändert werden.

Ferrum lacticum (milchsaures Eisenoxydul) der *Pharm. Germ. Ed. III.* $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$ besteht aus grünlich-weissen, crystallinischen Krusten von eigenthümlichem Geruch. Löslich in 49 Theilen kaltem, in 12 Theilen siedendem Wasser. In der grünlich-gelben, sauer reagirenden Lösung entsteht mit gelbem Blutlaugensalz ein hellblauer, mit rothem Blutlaugensalz ein dunkelblauer Niederschlag. Die wässrige 0,5 proc. Lösung darf mit Bleiacetat nur weisslich getrübt werden (Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure u. s. w.). Mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff entsteht nur eine geringe Trübung (Schwefel durch Reduction von etwa vorhandenem Eisenoxyd zu Oxydul). Durch Baryumnitrat oder Silbernitrat darf nach Ansäuern mit Salpetersäure nur eine geringe Trübung erscheinen (Schwefelsäure, Salzsäure). Beim Zerreiben des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure darf weder Gasentwicklung noch Braunfärbung auftreten (Gummi, Zucker). Das Salz muss nach dem Glühen mit Salpetersäure 27 pCt. Eisenoxyd enthalten.

Anwendung: In der Medicin wird die freie Milchsäure als Aetzmittel benutzt. Ferrum lacticum ist ein leicht resorbirbares Eisenpräparat, Natrium lacticum ein unsicher wirkendes Schlafmittel (Hypnoticum).

Substitutionsproducte der inactiven Aethylidenmilchsäure.

β-Chlormilchsäure $C_3H_5ClO_3 = \overset{\beta}{C}H_2Cl—\overset{\alpha}{C}H(OH)—COOH$. Rhombische Prismen. Schmp. 78°. Daraus entsteht durch Einwirkung von Ammoniak

β-Amidomilchsäure $C_3H_7NO_3 = \overset{\beta}{C}H_2(NH_2)—\overset{\alpha}{C}H(OH)—COOH$. Vergl. Isoserin (S. 168). Es existirt auch die entsprechende Brom- und Jod-Milchsäure.

α-Thiomilchsäure $C_3H_6SO_2 = CH_3—CH(SH)COOH$. Entsteht aus α-chlorpropionsaurem Natrium und Kaliumhydrosulfid.

$$CH_2ClCOONa + KHS = SH—CH_2—COONa + KCl.$$

Ferner aus Brenztraubensäure und Schwefelwasserstoff.

$$CH_3—CO—COOH + 2H_2S = CH_3—CH(SH)—COOH + S + H_2O.$$

Unangenehm riechendes Oel. Färbt sich mit Eisenchlorid für kurze Zeit blau.

Ein Derivat der α-Thiomilchsäure ist das **Cystin** (Disulfid der Amido-Thiomilchsäure) $C_6H_{12}S_2O_4 = CH_3—C\begin{smallmatrix}NH_2\\COOH\\S\end{smallmatrix}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\begin{smallmatrix}NH_2\\COOH\\S\end{smallmatrix}\!\!C—CH_3$

Der normale menschliche Harn enthält stets kleine Mengen von Cystin, selten sind Cystinsedimente oder Cystinsteine. Letztere sind häufig beim Hunde. — Aus Cystinsteinen gewinnt man es durch Lösen derselben in Ammoniak und Verdampfen der filtrirten Lösung. — Sechsseitige Blättchen. Unlöslich in Wasser oder Alkohol. Leicht löslich in Alkalien. Aus der alkalischen Lösung durch organische Säuren, nicht durch Mineralsäuren fällbar. Linksdrehend. Zerfällt bei längerem Kochen mit Barytwasser in Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Brenztraubensäure

$$C_6H_{12}N_2S_2O_4 + 2H_2O = CH_3—CO—COOH + 2NH_3 + H_2S + S$$

Brenztraubensäure.

Liefert bei der Reduction Cysteïn (α-Amido-α-Thiomilchsäure).

$$CH_3—C\begin{smallmatrix}NH_2\\COOH\\S\end{smallmatrix}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\begin{smallmatrix}NH_2\\COOH\\S\end{smallmatrix}\!\!C—CH_3 + H_2 = 2\,CH_3—C\begin{smallmatrix}NH_2\\COOH\\SH\end{smallmatrix}$$

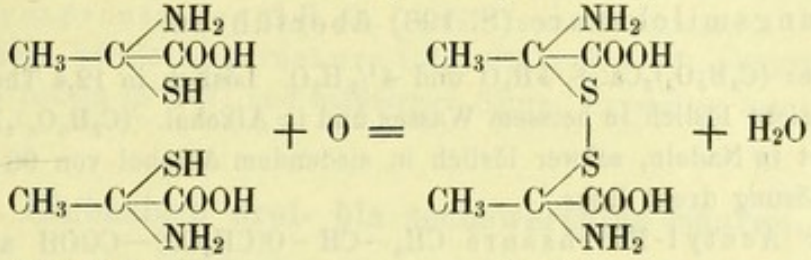
Cystein.

Giebt beim Kochen mit Natronlauge: Schwefelnatrium. — Cystin bildet mit Basen und mit Mineralsäuren Salze. — Das Benzoylcystin $C_6H_{10}N_2S_2O(C_6H_5CO)_2$ ist in Wasser fast unlöslich, leichter in Alkohol löslich.

Cystein (α-Amido-α-Thiomilchsäure)

$$C_3H_7NO_2S = CH_3—C\begin{smallmatrix}NH_2\\COOH\\SH\end{smallmatrix}$$

entsteht bei der Reduction des Cystins (s. o.). Crystalle, die sich in Wasser, Ammoniak und Essigsäure leicht lösen: Linksdrehend, aber schwächer als Cystin. Giebt bei der Oxydation mit Eisenchlorid eine schnell verschwindende Blaufärbung und geht in Cystin über.



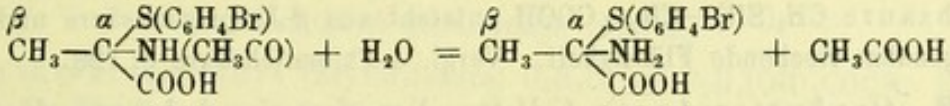
2 Mol. Cystein. Cystin.

Cystein bildet mit Salzsäure ein crystallinisches Hydrochlorid.

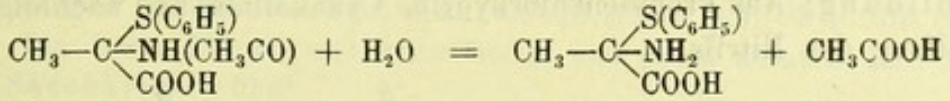
Cystinhaltiger Harn ist linksdrehend.

Nachweis des Cystins im Harn: a) Bildung von Schwefelblei beim Kochen mit alkalischer Bleisalzlösung. b) Als Benzoylcystin (Hp. 12, 254).

Nach *Fütterung mit Chlor-, Brom- und Jod-Benzol* enthält der Harn des Hundes (nicht des Menschen) Chlor-, Brom- resp. Jod-Phenylcystein als Brom- resp. Chlor-Phenyl-Mercaptursäure. Den Zusammenhang der in Betracht kommenden Körper erläutern die folgenden Formeln:



Bromphenylmercaptursäure = α-Acetamido-α-Bromphenylthiomilchsäure. Bromphenylcystein = α-Amido-α-Bromphenylthiomilchsäure. Essigsäure.



Phenylmercaptursäure = α-Acetamido-α-Phenylthiomilchsäure. Phenylcystein = α-Amido-α-Phenylthiomilchsäure. Essigsäure.

Nach Fütterung mit Cystin wurde beim Hunde im Harn kein Cystin, aber eine vermehrte Ausscheidung von Schwefelsäure beobachtet. (Hp. **5,** 309; **8,** 299; **9,** 260; **12,** 254; **13,** 562; **14,** 109. Ber. **12,** 806 u. 1092; **15,** 1731.)

2. Paramilchsäure (Fleischmilchsäure, optisch active — rechtsdrehende — Aethylidenmilchsäure).

Vorkommen: In den Muskeln (also im Fleischextracte), im Harn nach starken Muskelanstrengungen, ferner bei Phosphorvergiftung.

Bildung: Bei längerem Stehen von gährungsmilchsaurem Ammoniak mit Penicillium glaucum (Ber. **16,** 2720). — *Offenbar ist die inactive Aethylidenmilchsäure (S. 200) ein äquimoleculares Gemisch von Rechts- und Links-Milchsäure. Letztere wird aber durch Penicillium leichter zerstört als erstere (S. 46).* — Darstellung aus Fleischextract.

Eigenschaften: Syrup. Die freie Säure dreht rechts, ihr Zink-

salz links. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure CO_2 und Essigsäure. Giebt bei längerem Stehen in trockner Atmosphäre ein linksdrehendes Lactid (s. S. 197), beim Erhitzen auf 150° das gewöhnliche — inactive — Lactid. Hiernach lässt sich die Paramilchsäure in Gährungsmilchsäure (S. 196) überführen.

Salze: $(C_3H_5O_3)_2Ca + 4H_2O$ und $4^1/_2 H_2O$. Löslich in 12,4 Theilen kalten Wassers, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$ krystallisirt in Nadeln, schwer löslich in siedendem Alkohol von 98 pCt. Seine wässrige Lösung dreht links.

Ueber Acetyl-Milchsäure $CH_3{-}{-}CH-O(CH_3CO)—COOH$ aus Fleischextract s. Ber. **22**, 2711.

3. Aethylenmilchsäure (= ? Hydrakrylsäure) $(OH)CH_2—CH_2—COOH$. Bildung aus Glykolchlorhydrin und Cyankalium.

$$CH_2Cl—CH_2OH + CNK = CH_2CN—CH_2OH + KCl.$$

$$CH_2CN—CH_2OH + 2H_2O = COOH{-}{-}CH_2{-}{-}CH_2OH—CH_2OH + NH_3.$$

Syrup. Das Kalksalz löst sich leicht in starkem Alkohol.

α-Chlormilchsäure $\overset{\beta}{CH_2}OH-\overset{\alpha}{CH}Cl—COOH$. — α-Amidoäthylenmilchsäure $\overset{\beta}{CH_2}(OH)-\overset{\alpha}{CH}(NH_2)—COOH$ vergl. Serin (S. 168). — β-Thiomilchsäure $CH_2(SH)—CH_2—COOH$ entsteht aus β-Jodpropionsäure und KHS. Unangenehm riechende Flüssigkeit. Vergl. α-Thiomilchsäure S. 198.

3. Oxybuttersäuren $C_4H_8O_3$. Von den vier bekannten Isomeren sei erwähnt β-Oxybuttersäure $CH_3—\overset{\beta}{CH}(OH)—\overset{\alpha}{CH_2}—COOH$.

Bildung: Aus Propylenchlorhydrin, Cyankalium und nachfolgender Verseifung des Nitrils.

a) $CH_3—CH(OH)—CH_2Cl + KCN = \overset{\beta}{CH_3}—CH(OH)—\overset{\alpha}{CH_2}CN$

Propylenchlorhydrin. Cyanid der β-Oxybuttersäure.

b) $CH_3—CH(OH)—CH_2CN + 2H_2O = CH_3—\overset{\beta}{CH}(OH)—\overset{\alpha}{CH_2}—COOH + NH_3$.

β-Oxybuttersäure.

Ferner durch Reduction des Acetessigesters mit Natriumamalgam.

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 + H_2 + H_2O$$

$$= CH_3—\overset{\beta}{CH}(OH)—\overset{\alpha}{CH_2}—COOH + C_2H_5OH$$

β-Oxybuttersäure. Alkohol.

Syrup. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt bei der Destillation in α-Crotonsäure (S. 158) und Wasser.

$$CH_3—CH(OH)—CH_2—COOH = CH_3—CH{=}CH—COOH + H_2O$$

Die Salze crystallisiren und sind, wie die freie Säure, optisch inactiv.

Im diabetischen Harne und Blute findet sich eine Säure, welche in den meisten Eigenschaften mit der synthetisch erhaltenen β-Oxybuttersäure

übereinstimmt, aber linksdrehend ist. Auch das Natrium-, Zink- und Silbersalz drehen links. Darstellung aus diabetischem Harne: Zeitschr. f. Biologie **23**, 456.

4. Oxyvaleriansäuren $C_5H_{10}O_3$. Sechs Isomere bekannt.

5. Oxycapronsäuren $C_6H_{12}O_3$. Zwölf Isomere bekannt.

Eins davon ist die Leucinsäure $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(OH)COOH$. Entsteht aus Leucin (S 167) und salpetriger Säure. Crystalle. Schmp. 73°.

B. Einbasisch drei- bis sechswerthige Säuren.

1. Einbasisch dreiwerthige Säuren.

Diese Säuren enthalten eine Carboxylgruppe und zwei Hydroxyle

Glycerinsäure (Dioxypropionsäure) $C_3H_6O_4 = \overset{\beta}{C}H_2(OH)-\overset{\alpha}{C}H(OH)-COOH$ ($\alpha\beta$-Glycerinsäure) entsteht durch vorsichtige Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure (S. 108). — Ferner bei freiwilliger Zersetzung des Dynamits (Nitroglycerins, S. 108). Syrup. Löslich in Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether. Optisch inactiv, wird aber linksdrehend, wenn Penicillium glaucum auf die Lösung des glycerinsauren Ammoniak mehrere Wochen einwirkt (S. 46).

2. Einbasisch vierwerthige Säuren.

Erythroglucinsäure (Erythritsäure) $C_4H_8O_5 = C_3H_4(OH)_3COOH$. Entsteht bei der Oxydation von Erythrit mit Salpetersäure oder Platinmohr.

3. Einbasisch fünfwerthige Säuren.

Verschiedene isomere Saccharinsäuren $C_6H_{12}O_6 = C_5H_7(OH)_4COOH$ sind bekannt. Die freien Säuren sind unbeständig und gehen leicht in ihre Anhydride (Saccharine[1]) über

4. Einbasisch sechswerthige Säuren.

Hierher gehören die Isomeren $C_6H_{12}O_7$: Glukonsäure, Galactonsäure, Glykogensäure und Mannonsäure, welche durch Oxydation von Zuckerarten (Glukose, Milchzucker, Glykogen und Mannit) entstehen. *Sie haben die Formel* $C_5H_6\begin{matrix}(OH)_5\\COOH\end{matrix}$ *und gehen bei der Reduction ihrer Lactone (S. 195) in wahre Zucker* $C_6H_{12}O_6$ *über.* (Ber. **22**, 2204; **23**, 930).

$$C_6H_{12}O_7 + H_2 = C_6H_{12}O_6 + H_2O.$$

Es liefern: Mannonsäure: Mannose, Glukonsäure: Traubenzucker, Galactonsäure: Galactose (s. d.).

---

1) Diese Saccharine dürfen nicht mit dem süssschmeckenden, in der Medicin benutzten Saccharin verwechselt werden. Letzteres ist Benzoësäuresulfimid (s. d.).

P. Aldehydsäuren und Ketonsäuren.

Aldehydsäuren enthalten neben Carboxyl die Aldehydgruppe $R\begin{cases}COH\\COOH\end{cases}$. Sie entsprechen der nebenstehenden Formel, in welcher R ein zweiwerthiges Radical bedeutet.

Als Aldehydsäure kann die Ameisensäure (S 144) betrachtet werden, deren saure und zugleich reducirende Eigenschaften durch die beiden nachstehenden Formeln zum Ausdruck gelangen. I. H—COOH. II. HO—COH. Eine Aldehydsäure ist ferner die **Glyoxylsäure** $C_2H_2O_3 = COH—COOH$. Sie entsteht durch vorsichtige Oxydation von Glykol (S. 106) Rhombische Prismen. Leicht in Wasser löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Calciumsalz reducirt Silberlösung. Wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. $COH—COOH + O = COOH—COOH$ (Oxalsäure). Addirt primäres Natriumsulfit. $COH—COOH + NaHSO_3 = COOH—CH(OH)—NaSO_3$. Giebt mit Phenylhydrazin einen charakteristischen Niederschlag von Phenylhydrazinglyoxylsäure $C_6H_5NH—N=CH—COOH$.

Eine Oxy-Aldehydsäure *(zugleich Alkohol, Aldehyd und Säure)* ist die

Glukuronsäure $C_6H_{10}O_7 = C_4H_4\begin{matrix}(OH)_4\\COOH\\COH\end{matrix}$. Findet sich gebunden an Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{10}$, die der aromatischen Reihe angehört, im Purrée (gelber Farbstoff = Jaune indienne). Bildet sich im Thierkörper nach Fütterung mit Kampfer, Orthonitrotoluol, Phenol, Phenetol, α- und β-Naphtol, Chloral, tertiären Alkoholen (z. B. Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol Hp. **9**, 511) u. s. w. Syrupös, in Wasser leicht löslich. Geht beim Kochen ihrer Lösungen in das crystallinische Anhydrid über. Dreht rechts und reducirt Fehling'sche Lösung wie Traubenzucker (!). Geht durch Oxydation mit Brom in Zuckersäure (s. d.) über.

$$COOH(CHOH)_4COH + O = COOH(CHOH)_4COOH.$$

Auch das Kalisalz $C_6H_9O_7K$ ist rechtsdrehend. Aus der wässrigen Lösung des Barytsalzes fällt Barytwasser ein basisches Barytsalz — Die Verbindung mit Toluylendiamin und mit Anilin, mit Campher (Camphoglukuronsäure), mit Trichloräthylalkohol (S. 98) ist linksdrehend und reducirt Fehling'sche Lösung. *(Daher ist Harn, der Glukuronsäureverbindungen enthält, linksdrehend. Er wird rechtsdrehend und reducirt Fehling'sche Lösung (wie Zucker), wenn man die Glukuronsäureverbindungen durch Kochen mit Schwefelsäure spaltet.* (Hp. **3**, 422; **11**, 388; 13, 275. Pflüger's Arch. **33**, 221. Zeitschr. f. Biol. **28**, 478.)

Ketonsäuren enthalten die Carbonylgruppe CO neben der Carboxyl gruppe. Sie entstehen: 1. Durch Verseifung der Säurecyanide. Hierbei wird die CN-Gruppe in Carboxyl verwandelt.

$$CH_3—CO—CN + 2H_2O = CH_3—CO—COOH + NH_3$$

Acetylcyanid. Brenztraubensäure.

2. Durch Einwirkung von Natrium auf die Ester der gesättigten Fettsäuren.

Bei der Reduction liefern die Ketonsäuren Oxysäuren (S. 193).

1. **Brenztraubensäure** $C_3H_4O_3 = CH_3—CO—COOH$. Entsteht bei der trocknen Destillation der Weinsäure, Traubensäure und Glycerinsäure. Ferner beim Kochen von Cystein mit Barytwasser und beim Behandeln mit salpetriger Säure (s. Cystin).

Darstellung: Man destillirt Weinsäure mit primärem Kaliumsulfat, das wasserentziehend wirkt. $C_4H_6O_6$ (Weinsäure) $= C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O$. Flüssig. Sdp. 165°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Giebt mit Phenylhydrazin auch bei grosser Verdünnung einen Niederschlag von Phenylhydrazin-Brenztraubensäure.

$C_6H_5NH—NH_2 + CH_3—CO-COOH = C_6H_5NH—N=C—CH_3—COOH + H_2O$

Phenylhydrazin.

Giebt mit Natriumamalgam α-Milchsäure (S. 196), mit HJ Propionsäure (S. 152). $CH_3—CO—COOH + H_2 = CH_3CH(OH)COOH$ (α-Milchsäure).

$CH_3—CO—COOH + H_4 = CH_3CH_2COOH + H_2O$ (Propionsäure).

Giebt mit H_2S α-Thiomilchsäure (S. 198).

$$CH_3—CO—COOH + 2H_2S = CH_3—CH(HS)—COOH + S + H_2O$$

α-Thiomilchsäure.

Verbindet sich mit Alkalibisulfit ($KHSO_3$, $NaHSO_3$).

$$CH_3—CO-COOH + NaHSO_3 = CH_3—C(OH)-NaSO_3—COOH.$$

2. Acetylessigsäure (Acetessigsäure) $C_4H_6O_3 = CH_3—CO—CH_2—COOH$ und Acetessigester $CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$. Der Acetessigester ist ein sehr reactionsfähiger Körper.

Seine Natriumverbindung setzt sich mit Alkyljodiden um. Es entstehen substituirte Acetessigester. Aus diesen spaltet Kali (unter Verseifung) die freie Säure ab.

$$CH_3-CO—CHNa—COOC_2H_5 + CH_3J = CH_3—CO-CH(CH_3)—COOC_2H_5 + NaJ.$$

Dicarbonsäuren entstehen durch Einführung von Säureradicalen.

$$CH_3—CO--CHNa—CO_2C_2H_5 + CH_2ClCOOC_2H_5$$

Chloressigsäure-Aethylester.

$$= CH_3CO—CH\begin{cases}CH_2COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + NaCl$$

Acetbernsteinsäureester.

Tricarbonsäuren lassen sich durch Einwirkung von Säureradicalen auf die Natriumverbindung der Dicarbonsäureester gewinnen.

$$CH_3—CO—CNa\begin{cases}CH_2COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + CH_2ClCOOC_2H_5$$

$$= CH_3CO-C(CH_2COOC_2H_5)(COOC_2H_5)(CH_2COOC_2H_5) + NaCl$$

Acettricarballylsäureester.

Die Entstehung von Oxysäuren ist oben (S. 193) erwähnt. Mit Aldehydammoniak entstehen Pyridinderivate, mit Hydrazinen werden Chinizine und Antipyrin, mit Anilin und ähnlichen Basen Oxychinoline gebildet.

3. Lävulinsäure (β-Acetylpropionsäure) $CH_3CO-\overset{\beta}{C}H_2-\overset{\alpha}{C}H_2COOH$.

Antithermin, welches medicinische Anwendung findet, entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf Lävulinsäure.

$$CH_3COCH_2CH_2COOH + HSO_3C_6H_4NH-NH_2 = H_2O + CH_3-C(=N-NH-C_6H_4HSO_3)-CH_2-CH_2-COOH$$

Q. Mehrbasische Säuren.

Durch Eintritt mehrerer Carboxylgruppen in dasselbe Alkyl entstehen die mehrbasischen Säuren, deren Basicität von der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen abhängig ist (S. 139).

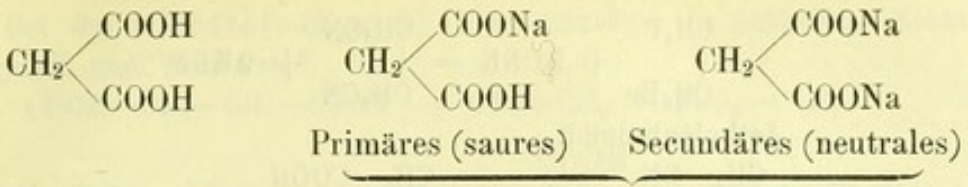
Tritt in das mit Carboxyl verbundene Alkyl gleichzeitig noch Hydroxyl ein, so entstehen die mehrwerthigen Säuren. Man unterscheidet z. B.:

Einbasisch-einwerthig.	CH_3-COOH	Essigsäure.
- *zwei* -	$CH_2(OH)(COOH)$	Oxyessigsäure (Glykolsäure).
Zweibasisch-zwei -	$CH_2(COOH)-CH_2(COOH)$	Bernsteinsäure.
- *drei* -	$CH_2(COOH)-CH(OH)(COOH)$	Oxybernsteinsäure (Aepfelsäure).

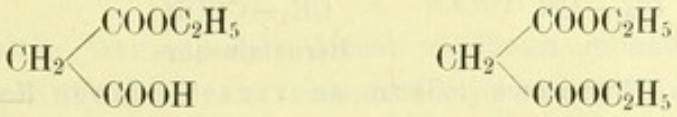
Die hydroxylhaltigen Säuren (Oxysäuren S. 193) haben gleichzeitig den Charakter von Säuren (wegen COOH) und von Alkoholen (wegen OH).

I. Zweibasische Säuren.

Zweibasische Säuren enthalten zwei Carboxylgruppen und bilden zwei Reihen von Salzen und von Estern.



Malonsäure. Primäres (saures) Secundäres (neutrales) Natrium-Malonat.



Monäthyl. Diäthyl.

Ester der Malonsäure.

Treten in das mit den Carboxylgruppen verbundene Alkyl Hydroxylgruppen ein, so entstehen mehrwerthige zweibasische Säuren.

Die zweibasischen Säuren zerfallen in folgende Gruppen:

A. Zweibasisch-zweiwerthige Säuren.

I. Gesättigte zweibasisch-zweiwerthige Säuren — **Malonsäurereihe.**

II. Ungesättigte zweibasisch-zweiwerthige Säuren.

B. Zweibasisch-mehrwerthige Säuren.

α) Gesättigte Säuren.

1. Zweibasisch-dreiwerthig: **Aepfelsäurereihe.**
2. - vier - **Weinsäurereihe.**
3. - fünf - **Aposorbinsäurereihe.**
4. - sechs - **Zuckersäurereihe.**

β) Ungesättigte Säuren (Oxymalonsäurereihe).

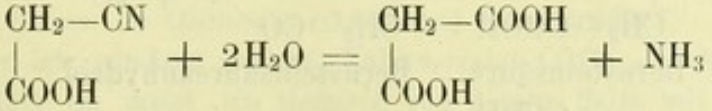
A. Zweibasisch-zweiwerthige Säuren.

I. Gesättigte zweibasische zweiwerthige Säuren (Oxalsäure- [Malonsäure-] Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	Adipinsäuren	$C_6H_{10}O_4$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	Pimelinsäuren	$C_7H_{12}O_4$
Bernsteinsäuren	$C_4H_6O_4$	Korksäuren	$C_8H_{14}O_4$
Brenzweinsäuren	$C_5H_8O_4$	Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$

Entstehung: 1. Durch Oxydation zweiatomiger Alkohole mit Salpetersäure (S. 106 e). 2. Durch Oxydation der Oxysäuren (S. 193).

3. Durch Verseifung der Cyanfettsäuren (S. 170) mit Alkali oder Säure.



Cyanessigsäure. Malonsäure-

4. Durch Ueberführung der Dibromide von Kohlenwasserstoffen in die Cyanide und Verseifung derselben.

$$\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2Br\end{matrix} + 2CNK = \begin{matrix}CH_2CN\\|\\CH_2CN\end{matrix} + 2KBr$$

Aethylenbromid.

$$\begin{matrix}CH_2-CN\\|\\CH_2-CN\end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix}CH_2-COOH\\|\\CH_2-COOH\end{matrix} + 2NH_3$$

Bernsteinsäure.

Die beiden Bromatome müssen an verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen. Aethylidenbromid CH_3-CHBr_2 giebt mit 2CNK kein $\begin{matrix}CH_3\\|\\CH\\\diagdown\\CN\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\\\\\diagup\\CN\end{matrix}$, also auch keine Isobernsteinsäure $\begin{matrix}CH_3\\|\\CH\\\diagdown\\COOH\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\\\\\diagup\\COOH\end{matrix}$.

5. Durch die „Malonsäureester-Synthesen.

Im Aethylester der Malonsäure kann wie im Acetessigester Wasserstoff durch Natrium vertreten werden. Dieser Natriummalonsäureester reagirt aber mit Jodalkylen unter Bildung alkylirter Malonsäuren (s. Acetessigester S. 203).

$$2CH_2\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\\diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + Na_2 = 2CHNa\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\\diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + H_2.$$

$$CHNa\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\\diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5J = CH(C_2H_5)\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\\diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + NaJ.$$

Dieser alkylirte Ester giebt dann bei der Verseifung das Kaliumsalz der Säure.

$$CH(C_2H_5)\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\\diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + 2KOH = CH(C_2H_5)\begin{matrix}\diagup COOK\\\diagdown COOK\end{matrix} + 2C_2H_5OH$$

Aethylmalonsaures Kali. Aethylalkohol.

6. Durch Einwirkung von Natracetessigester (S. 203) auf jodirte Fettsäureester.

$$CH_3COCHNaCOOC_2H_5 + CH_2JCOOC_2H_5 = CH_3COCH\begin{matrix}\diagup CH_2COOC_2H_5\\\diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + NaJ$$

Natracetessigester. Jodessigsäureester. Acetylbernsteinsäureester.

Die Säuren dieser Reihe sind gut crystallisirende feste Körper und meist in Wasser löslich.

Verhalten: 1. Beim Erhitzen liefern sie Anhydride oder sie gehen unter Verlust von Kohlensäure in einbasische Fettsäuren über.

$$\begin{matrix}CH_2-COOH\\|\\CH_2-COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2-CO\\|\\CH_2-CO\end{matrix}\!\!\diagup O + H_2O$$

Bernsteinsäure. Bernsteinsäureanhydrid.

$$CH_3-CH\begin{matrix}\diagup COOH\\\diagdown COOH\end{matrix} = CH_3-CH_2-COOH + CO_2$$

Isobernsteinsäure. Propionsäure.

2. Bei der Electrolyse zerfällt Bernsteinsäure in Aethylen, Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff.

$$COOH—CH_2—CH_2—COOH = CH_2=CH_2 + 2CO_2 + H_2.$$

1. Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O$. Findet sich in Pflanzen selten frei, sondern meist an Basen gebunden. Primäres (saures) Kaliumoxalat (Kleesalz) kommt bis zu 12 pCt. in den (trocknen) Blättern des Sauerklees (Oxalis acetosella), ferner reichlich im Sauerampfer (Rumex acetosa etc.) vor. Oxalsaurer Kalk ist in vielen Wurzeln (Rhabarber, Runkelrüben, Liliaceen) enthalten, ausserdem in Flechten (manchmal bis zu 50 pCt.). Oxalsaures Natrium wird in gewissen Salzpflanzen (Salsola- und Salicornia-Arten) gefunden. Der Harn von Menschen und Thieren enthält wahrscheinlich stets — wenn auch wenig — oxalsaures Salz. Grössere Mengen werden bei der sogenannten Oxalurie und bei Diabetes ausgeschieden. Gewisse Harnsteine (Maulbeersteine) bestehen vorwiegend aus oxalsaurem Kalk (Oxalatsteine).

Entstehung: Bei der Oxydation vieler kohlenstoffreicher Körper (Fette, Kohlehydrate, Benzolderivate) mit Salpetersäure (S. 36) oder mit schmelzendem Kali (s. u.), beim Ueberleiten von CO_2 über Natrium, das als Natriumamalgam auf 360° erhitzt wird. $2CO_2 + Na_2 = (COONa)_2$ (oxalsaures Natrium). Bei längerem Stehen einer wässrigen Cyanlösung wird oxalsaures Ammon gebildet. $(CN)_2 + 4H_2O = COONH_4—COONH_4$.

Darstellung: Durch Schmelzen von Holz mit Natronhydrat auf 240—250°. Das Natriumoxalat wird in das schwer lösliche Calciumsalz (s. u.) verwandelt, dieses mit Schwefelsäure zersetzt.

Eigenschaften: Crystallisirt mit $2H_2O$. Löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum löslich in Aether. Sublimirbar. Zerfällt bei höherer Temperatur nach folgender Gleichung: $COOH—COOH = CO_2 + CO + H_2O$. Dieser Zerfall tritt auch beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure ein (Darstellung von Kohlenoxyd). Beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin wird Ameisensäure (s. S. 145) gebildet.

Anwendung: Als Beize in der Färberei, zum Putzen von Metallgefässen im Haushalt („Zuckersäure"), ferner zur Beseitigung von Tintenflecken aus Wäsche und als Reagens auf Kalk (s u. Oxalate). In grösserer Dosis sind Oxalsäure und ihre Salze giftig — Ueber die Entstehung der Oxalsäure im Thierkörper ist wenig bekannt. Zum Theil wird sie mit der Nahrung (Gemüsen) aufgenommen, zum Theil aber durch den Stoffwechsel erzeugt.

Von den *Salzen der Oxalsäure* (**Oxalaten**) seien erwähnt:

Kleesalz ist primäres (saures) Kaliumoxalat COOK—COOH. Das Kleesalz des Handels ist meist ein Gemisch von diesem Salze mit Oxalsäure. — Oxalsaurer Kalk $(COO)_2Ca + H_2O$ crystallisirt in Briefcouvert-Form. In dieser Form findet er sich in Harnsedimenten. Unlöslich in Wasser, Alkalien und in Essigsäure. Löslich in Mineralsäuren. *Charakteristisches Salz.* Zum

Nachweis der Oxalsäure versetzt man die Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, fügt Calciumchlorid, dann Essigsäure hinzu. Der Niederschlag ist oxalsaurer Kalk. — Oxalsaures Eisenoxydul $(COO)_2Fe + 2H_2O$ (Humboldtit) kommt bisweilen in Braunkohlenlagern in Crystallen vor.

Ester der Oxalsäure: $COOH—COOCH_3$, $(COOCH_3)_2$ (Methyl- und Dimethyl-Oxalsäure-Ester), $(COOC_2H_5)_2$ Diäthylester (Oxaläther) etc. sind crystallinische Körper oder unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche durch Kochen entwässerter Oxalsäure mit den betreffenden Alkoholen und nachfolgende Destillation gewonnen werden.

Amide der Oxalsäure: In der Oxalsäure können eins oder beide Hydroxyle durch den einwerthigen Ammoniakrest NH_2 ersetzt werden (vergl. Acetamid S. 172). Hierbei entstehen Oxaminsäure resp. Oxamid.

$COOH—COOH$	$COOH—CONH_2$	$CONH_2—CONH_2$
Oxalsäure.	Oxaminsäure.	Oxamid.

Oxaminsäure bildet sich beim Erhitzen von saurem Ammoniumoxalat. $COONH_4—COOH = CONH_2—COOH + H_2O$. Ebenso entsteht Oxamid beim Erhitzen von neutralem Ammoniumoxalat.

$$COONH_4—COONH_4 = CONH_2—CONH_2 + 2H_2O.$$

2. Malonsäure $C_3H_4O_4 = CH_2(COOH)_2$ findet sich in den Runkelrüben und daher in den Rückständen der Zuckerfabrication. — Entsteht durch Verseifung der Cyanessigsäure (S. 205). — Crystallisirt in Blättchen. Schmp. 132°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt beim Erhitzen Essigsäure und Kohlensäure. $COOH—CH_2—COOH = CH_3COOH + CO_2$. (Vergl. Malonestersynthesen S. 206.)

3. Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$. Zwei Isomere bekannt.

a) Gewöhnliche oder Aethylenbernsteinsäure, Acidum succinicum $COOH—CH_2—CH_2—COOH$.

Vorkommen: Im Bernstein (Succinum) und in fossilen Hölzern. Im Mohn (Papaver somniferum), in unreifen Trauben, auf der Rinde des Maulbeerbaumes. Im Harne der Pflanzenfresser und des Menschen (?). in manchen pathologischen Flüssigkeiten (Echinococcus-, Hydrocele-, Hydrocephalus- und jauchigen pleuritischen Exsudaten), in Milz, Thymus und Thyreoidea.

Entstehung: 1. Durch Verseifung der β-Cyan-Propionsäure (s. S. 170). 2. Bei Oxydation von Fetten, höheren Fettsäuren und Wachsarten mit Salpetersäure. 3. Aus Gummi und Zuckerarten durch Schmelzen mit Kali. 4. Als Nebenproduct bei der Vergährung des Zuckers durch Hefe. 5. Bei der Gährung des äpfelsauren Calciums und bei der Reduction der Aepfelsäure mit HJ.

$$COOH—CH_2—CH(OH)—COOH + H_2 = COOH—CH_2—CH_2—COOH + H_2O.$$

6. Bei der Fäulniss von Fleisch oder Leber. 7. Zur Darstellung destillirt man Bernstein bei 280° oder lässt Weinsäure (s. d.) vergähren *(Reductionsgährung.)*

$$\begin{array}{l}CH(OH)—COOH\\|\\CH(OH)—COOH\end{array} \text{ (Weinsäure)} + H_4 = \begin{array}{l}CH_2—COOH\\|\\CH_2—COOH\end{array} + 2H_2O.$$

Crystallisirt in Säulen. Schmp. 180°. Siedet bei 235° und geht hierbei in Anhydrid (S. 206) über. Löslich in Wasser und in Aether, schwerer in Alkohol. Zerfällt bei Gegenwart von Uransalzen an der Sonne in CO_2 und Propionsäure. Zerfällt in gleicher Weise durch die Wirkung gewisser Mikroorganismen. — Bei Destillation von bernsteinsaurem Natrium mit P_2S_3 entsteht Thiophen C_4H_4S (s. d.).

Succinate (bernsteinsaure Salze): $Ba(C_4H_4O_4)_2$ ist in Wasser sehr schwer, in Ammoniak und Weingeist unlöslich. Dieses Salz dient zur quantitativen Bestimmung der Bernsteinsäure. Das Ammoniaksalz war *früher officinell.* — Basisch-bernsteinsaures Eisenoxyd entsteht als braunrother, in Wasser unlöslicher Niederschlag beim Zusammenbringen von bernsteinsaurem Natrium mit Eisenchlorid. Dieser Niederschlag wird bisweilen zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde von Zink, Mangan, Cobalt, Nickel benutzt.

Ueber Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure) und Amidobernsteinsäureamid (Asparagin) s. S. 168.

b) Isobernsteinsäure (Aethylidenbernsteinsäure) $CH_3—CH(COOH)_2$. Entsteht durch Verseifung der α-Cyan-Propionsäure.

$$\begin{array}{l}CH_3—CH(CN)\\|\\COOH\end{array} + 2H_2O = CH_3—CH\begin{array}{l}COOH\\COOH\end{array} + NH_3.$$

Prismen. Sublimirbar. Schmp. 130°. Ihr Natriumsalz giebt mit Eisenchlorid keinen Niederschlag.

4. Brenzweinsäuren $C_5H_8O_4$. Der Theorie nach sind 4 isomere Säuren möglich. Alle vier bekannt.

$CH_3—CH(COOH)—CH_2—COOH$ Methyl-Bernsteinsäure (Brenzweinsäure). Schmp. 112°. — $CH_2(COOH)—CH_2—CH_2—COOH$ Glutarsäure. Schmp. 97,5°. — $CH_3—CH_2—CH(COOH)_2$ Aethylmalonsäure. Schmp. 111,5. — $CH_3—C(COOH)_2—CH_3$ Dimethylmalonsäure. Schmilzt bei 185—186° unter Zersetzung.

Ueber Glutaminsäure (Amidobrenzweinsäure) und über Glutamin (Amid der Amidobrenzweinsäure) s. S. 169.

Von den höheren Homologen entsteht die Adipinsäure $(CH_2)_4(COOH)_2$ bei der Oxydation von Fetten mit Salpetersäure; die Korksäure $C_8H_{14}O_4$ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kork (Rinde von Quercus suber); die Sebacinsäure bei der trocknen Destillation von Wallrath, ferner von Fetten, welche Oelsäure enthalten; die Roccellsäure findet sich in der Flechte Roccella fuciformis.

II. Ungesättigte zweibasisch-zweiwerthige Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Die Säuren dieser Gruppe enthalten 2 H weniger als die gesättigten zweibasisch-zweiwerthigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. Sie stehen also zu den Säuren der Malonsäurereihe in demselben Verhältniss wie die Säuren der Essigsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$ (S. 142) zu denen der Acrylsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_2$ (S. 158).

CH_3-CH_2	$CH_2=CH$	CH_2COOH	$CH-COOH$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\Vert$
$COOH$	$COOH$	CH_2COOH	$CH-COOH$
Propionsäure.	Acrylsäure.	Bernsteinsäure.	Fumarsäure.

Sie werden als ungesättigte Säuren betrachtet, weil sie Additionsreactionen zeigen, d. h. durch Addition von Brom u. s. w. in gesättigte zweibasische Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ übergehen.

$CH-COOH$		$CHBr-COOH$
$\Vert$	$+ Br_2 =$	$\vert$
$CH-COOH$		$CHBr-COOH$
Fumarsäure.		Dibrom-Bernsteinsäure.

Auch diese Eigenschaft findet ihr Analogon in dem Uebergang der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ in solche der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ (S. 158).

$$CH_2=CH-COOH + Br_2 = CH_2Br-CHBrCOOH$$

Acrylsäure. $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure.

Entstehung: a) Aus den einbasischen ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ durch Einführung von CN und Verseifung zu COOH.

$$C_3H_3BrO_2 + CNK = C_3H_3(CN)O_2 + KBr$$

Bromacrylsäure.

$$C_3H_3(CN)O_2 + 2H_2O = C_3H_3(COOH)O_2 + NH_3$$

Maleïnsäure.

b) Aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus den monobromirten Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ beim Erhitzen.

CH_2-COOH		$CH-COOH$	
$\vert$	$=$	$\Vert$	$+ HBr$
$CHBr-COOH$		$CH-COOH$	
Brombernsteinsäure.		Fumarsäure.	

2. Durch Abspaltung von Brom aus den zweifach bromirten Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ beim Kochen mit Kupfer und Jodkalium.

$$C_4H_4Br_2O_4 + 2KJ + Cu = C_4H_4O_4 + 2KBr + CuJ_2$$

Dibrom-Bernsteinsäure. Fumarsäure.

Eigenschaften und Verhalten: Die Säuren dieser Gruppe sind crystallinisch und meist leicht in Wasser löslich. Ueber Additionsreactionen derselben s. o.

Umwandlungen, d. h. Atomverschiebungen im Molecül, sind in dieser Reihe häufig. So geht z. B. Maleïnsäure beim Schmelzen in die isomere Fumarsäure über.

Die Isomerie-Verhältnisse dieser Säuren lassen sich durch stereochemische Isomerie (S. 16, **3***) erklären.*

Fumarsäure und Maleïnsäure $C_4H_4O_4$.

1. **Fumarsäure** $\begin{matrix}CH-COOH\\ \Vert\\ CH-COOH\end{matrix}$. Vorkommen: In Fumaria officinalis (Erdrauch), Corydalis- und Glaucium-Arten, in den Champignons und in Lichen

islandicus (isländisch Moos). — Entstehung und Darstellung: Aus Apfelsäure beim Erhitzen derselben. $\begin{matrix}CH_2—COOH\\|\quad OH\\CH\\\quad\quad COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH—COOH\\\|\\CH—COOH\end{matrix} + H_2O$. S. ferner S. 210 (b). Aus Eiweissstoffen bei der Einwirkung von Königswasser. Crystallisirt in Blättern, Nadeln oder Prismen. Sublimirt bei 200°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Weingeist. — Giebt bei der Destillation Maleïnsäure (s. d.), beim Behandeln mit nascirendem Wasserstoff Bernsteinsäure $\begin{matrix}CH—COOH\\\|\\CH—COOH\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_2—COOH\\|\\CH_2—COOH\end{matrix}$. Addirt HBr und geht in Brombernsteinsäure über $\begin{matrix}CH—COOH\\\|\\CH—COOH\end{matrix} + HBr = \begin{matrix}CH_2—COOH\\|\\CHBr—COOH\end{matrix}$.

2. **Maleïnsäure** $\begin{matrix}HOOC—CH\\\|\\H—C—COOH\end{matrix}$. Entstehung: Durch Destillation von Aepfelsäure oder Fumarsäure. Prismen. Schmp. 130°. Leichter löslich in Wasser als Fumarsäure. Giebt bei der Reduction dieselbe Bernsteinsäure wie die Fumarsäure. *Folglich enthalten Fumar- und Maleïnsäure dasselbe Kohlenstoffskelett, müssen also stereoisomer sein.*

Anhang: Acetylendicarbonsäure COOH—C≡C—COOH. COOH—C≡C—C≡C—COOH Diacetylendicarbonsäure. Die Glieder dieser Gruppe sind explosibel. Die Explosionstendenz nimmt mit wachsendem Kohlenstoffgehalte zu.

B. Zweibasisch-mehrwerthige Säuren.

1. Zweibasisch-dreiwerthige Säuren, Aepfelsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_5$.

Diese Säuren sind die Oxysäuren der Malonsäurereihe. Sie stehen also zur Malonsäure und ihren Homologen in gleichem Verhältniss wie die Oxysäuren der Fettsäuren zu den Fettsäuren.

CH_3COOH	$CH_2\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$	$CH_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$	$CH\begin{matrix}COOH\\COOH\\OH\end{matrix}$
Essigsäure.	Oxyessigsäure.	Malonsäure.	Oxymalonsäure.

Entstehung: 1. Aus den monobromirten Säuren der Malonsäure-Reihe durch Eintritt von Hydroxyl an Stelle des Halogens.

$$2\,\begin{matrix}CH_3\\|\\CBr\\\quad COOH\end{matrix} + Ag_2O + H_2O = 2\,\begin{matrix}CH_3\\|\\C(OH)\\\quad COOH\end{matrix} + 2\,AgBr$$

Brom-Isobernsteinsäure. Iso-Aepfelsäure.

2. Durch Behandlung der Amidosäuren der Malonsäurereihe mit salpetriger Säure.

$$\begin{matrix}CH_2—COOH\\|\\CH(NH_2)—COOH\end{matrix} + HNO_2 = \begin{matrix}CH_2—COOH\\|\\CH(OH)—COOH\end{matrix} + N_2 + H_2O$$

Amidobernsteinsäure. Aepfelsäure.

Vorkommen: Einige Glieder dieser Reihe finden sich in den Pflanzen.

Eigenschaften: Meist crystallinische, nicht flüchtige, in Wasser und Alkohol lösliche Körper.

1. Tartronsäure (Oxymalonsäure) $C_3H_4O_5 = CH(OH)\begin{<}COOH\\COOH\end{>}$. Entsteht durch Oxydation von Glycerin mit übermangansaurem Kali.

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{matrix} + O_4 = \begin{matrix}COOH\\/\\CH(OH)\\\backslash\\COOH\end{matrix} + 2H_2O$$

Ferner durch Oxydation von Traubenzucker mit Kupferoxyd in alkalischer Lösung. Prismatische, leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether lösliche Crystalle. Schmp. 185—187°.

2. Aepfelsäure $C_4H_6O_5 = \begin{matrix}CH(OH)—COOH\\|\\CH_2—COOH\end{matrix}$. Die in vielen Pflanzen (unreifen Aepfeln, Vogelbeeren, Quitten, Weintrauben) vorkommende Säure ist in verdünnter Lösung linksdrehend, in concentrirter rechtsdrehend. Rechtsdrehend wird ferner eine linksdrehende Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure. Die aus Rechtsweinsäure dargestellte Säure (s. u.) ist rechtsdrehend. Inactive Aepfelsäure wird aus inactiver Weinsäure (= Traubensäure) und aus inactiver Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure) gewonnen.

Entstehung: Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Asparaginsäure (S. 169) und durch Reduction der Weinsäure.

$$COOH—CH(OH)—CH(OH)—COOH + H_2$$
$$= COOH—CH_2—CH(OH)—COOH + H_2O.$$

Eigenschaften: Zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Drehungsvermögen s. o. Schmp. 100°. Bei 120—130° liefert sie Fumarsäure, bei 175—180° destillirt Maleïnsäureanhydrid über. Bei der Oxydation entsteht Malonsäure (S. 208) und Oxalsäure (S. 207).

$$\underset{\text{Aepfelsäure.}}{COOH—CH(OH)—CH_2—COOH} + O_2$$
$$= \underset{\text{Malonsäure.}}{COOH—CH_2—COOH} + CO_2 + H_2O.$$

$$COOH—CH(OH)—CH_2—COOH + O_5 = COOH—COOH + 2H_2O + 2CO_2.$$

Bei der Reduction entsteht Bernsteinsäure (S. 208).

$$COOH–CH(OH)–CH_2–COOH + H_2 = COOH–CH_2–CH_2–COOH + H_2O.$$

Durch Mikroorganismen wird aus äpfelsaurem Kalk neben Bernsteinsäure auch Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure gebildet.

Nachweis der Aepfelsäure: Ein lösliches äpfelsaures Salz giebt mit Chlorcalcium beim Kochen einen fast unlöslichen Niederschlag von äpfelsaurem Kalk $C_4H_4O_5Ca$. Die Fällung der Metallsalze als Oxydhydrate durch Alkalien wird durch Aepfelsäure verhindert, da sich lösliche Doppelsalze bilden.

Aepfelsaure Salze oder **Malate.** Die Aepfelsäure liefert als zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen: primäre (saure) und secundäre (neutrale). $COOH—CH(OH)—CH_2—COONa$ $COONa—CH(OH)—CH_2—COONa$

Primäres (saures) Secundäres (neutrales)

äpfelsaures Natrium.

Officinell ist Extractum Ferri pomatum. Nach der *Pharm. Germ. Ed. III.* werden 50 Theile saure Aepfel ausgepresst und die erhaltene Flüssigkeit mit 1 Theil gepulverten Eisens bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung im Wasserbade erwärmt. Man verdünnt das Extract mit 50 Theilen Wasser, lässt mehrere Tage stehen, filtrirt und dampft zu einem dicken Extracte ein. Das Product sei grünschwarz (wegen vorhandenen gerbsauren Eisenoxyds) und in Wasser klar löslich. — Eine filtrirte Lösung von 1 Theil Extractum Ferri pomatum in 9 Theilen Zimmtwasser stellt die gleichfalls officinelle Tinctura Ferri pomata dar. Die schwarzbraune Flüssigkeit muss mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Trübung mischbar sein. Die genannte Tinctur und das Extract enthalten neben inconstanten Mengen von äpfelsaurem Eisen ausserdem die Eisensalze anderer Säuren, z. B. Essigsäure, Milchsäure, Gerbsäure, ferner Zucker etc.

Amide und Amin der Aepfelsäure. Die Aepfelsäure bildet als zweibasische Säure zwei Amide: Monamid (Malaminsäure) ist nur als Aethylester bekannt: $C_2H_3(OH)(COOC_2H_5)(CONH_2)$, und das Diamid oder Malamid: $C_2H_3(OH)(CONH_2)_2$. Crystallisirt in Prismen. Ausserdem kann auch die alkoholische Hydroxylgruppe der Aepfelsäure durch NH_2 ersetzt werden. Auf diese Weise entstehen $C_2H_3(NH_2)(COOH)_2$ Asparaginsäure (S. 168) und das saure (primäre) Amid der Asparaginsäure $C_2H_3(NH_2)(COOH)(CONH_2)$, gewöhnlich Asparagin (S. 169) genannt.

Von den **höheren Homologen** dieser Reihe sei die α-Oxyglutarsäure erwähnt, weil sich von ihr Glutamin (S. 169) und Glutaminsäure (S. 169) auf gleiche Weise ableiten lassen wie Asparagin und Asparaginsäure von der Aepfelsäure.

$CH_2—COOH$	$CH_2—COOH$	$CH_2—CONH_2$
CH_2	CH_2	CH_2
$CH(OH)—COOH$	$CH(NH_2)—COOH$	$CH(NH_2)—COOH$
α-Oxyglutarsäure.	Glutaminsäure.	Glutamin.

2. Zweibasisch-vierwerthige Säuren (Weinsäurereihe) $C_nH_{2n-2}O_6$.

Diese Säuren sind gleichzeitig zweibasische Säuren — wegen der beiden Carboxyle — und zweiatomige Alkohole — wegen der beiden alkoholischen Hydroxyle.

1. Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure) $C_3H_4O_6 = C(OH)_2(COOH)_2$

entsteht beim Kochen von Kaffursäure mit starkem Bleiessig, aus Alloxan (s. d.) durch Kochen mit Barytwasser, endlich synthetisch aus Dibrommalonsäure durch Barythydrat. $CBr_2(COOH)_2 + Ba(OH)_2 = C(OH)_2(COOH)_2 + BaBr_2$

Dibrommalonsäure. Mesoxalsäure.

Zerfliessende Nadeln. Schmp 115°. — Die Diacetmesoxalsäure (nur als Diäthylester bekannt) $C(OCH_3CO)_2{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$, entstanden durch Eintritt von Acetyl an Stelle von H in die alkoholischen Hydroxyle, beweist, dass in der Mesoxalsäure zwei Hydroxyle an *demselben* Kohlenstoffatome hängen (S. 103).

2. Weinsäuren $C_4H_6O_4 = \begin{matrix}CH(OH)COOH\\|\\CH(OH)COOH\end{matrix}$ (Dioxybernsteinsäure, Oxyäpfelsäure). Es sind vier verschiedene, physikalisch isomere Weinsäuren (S. 16, **3**) bekannt.

a) *Rechtsweinsäure* dreht ebenso viel nach rechts als die
b) *Linksweinsäure* nach links.
c) *Traubensäure,* optisch inactiv, entsteht durch Mischung gleicher Mengen von Rechtsweinsäure und Linksweinsäure und ist in diese Componenten zerlegbar.
d) *Inactive Weinsäure (Mesoweinsäure),* nicht in Rechts- und Linksweinsäure spaltbar, aber in Traubensäure überführbar.

Die optische Activität der Rechts- und Linksweinsäure wird auf die zwei — durch den Druck hervorgehobenen — asymmetrischen Kohlenstoffatome zurückgeführt (S. 45). Ferner bedingt nach der stereochemischen Theorie (S. 16, **3**) die verschiedene räumliche Anordnung der mit den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Gruppen oder Atomen: COOH, OH, H, C Rechtsdrehung, Linksdrehung oder optische Inactivität.

Bildung: 1. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd, welches wie AgOH wirkt, auf *αβ*-Dibrombernsteinsäure entsteht Traubensäure.

$$COOH—CHBr—CHBr—COOH + 2AgOH = COOH—CH(OH)—CH(OH)—COOH + 2AgBr.$$

2. Durch Verseifung von Glyoxal-Cyanhydrin entsteht Traubensäure. Glyoxal (S. 133) addirt als Aldehyd Blausäure (S. 125).

$$COH—COH + 2CNH = HC{<}^{OH}_{CN}—HC{<}^{OH}_{CN}.$$

$$HC{<}^{OH}_{CN}—HC{<}^{OH}_{CN} + 4H_2O = HC{<}^{OH}_{COOH}—HC{<}^{OH}_{COOH} + 2NH_3.$$

3. Durch Oxydation mancher Kohlehydrate (Milchzucker, Rohrzucker, Gummi arabicum) neben Traubensäure.

Constitution: Aus Bildung 1 folgt: a) Vorhandensein zweier Carboxyle, b) die Stellung der beiden OH-Gruppen an verschiedenen C-Atomen (da die beiden Br *α*- und *β*-Stellung hatten), c) die Carboxyle stehen an zwei ver-

schiedenen mit H verbundenen C-Atomen. — Zu den gleichen Schlüssen führt Bildung 2.

1. Rechtsweinsäure, Acidum tartaricum, findet sich sehr verbreitet in Früchten (Trauben, Kartoffeln, Gurken u. s. w.), theils frei, theils an Kalk und Kali gebunden.

Darstellung: Hauptsächlich aus Weinstein (saures weinsaures Kalium), welcher sich bei der Gährung des Mostes absetzt, da er in dem durch die Gährung gebildeten Alkohol unlöslich ist. Ferner aus Weinhefe, die sich nach der Gährung des Weins abgesetzt hat. Diese wird durch Destillation von Alkohol befreit (Franzbranntwein) und mit verdünnter Salzsäure in der Hitze ausgezogen. Das Extract lässt nach Zusatz entsprechender Mengen von Kreide schwerlösliches Calciumtartrat fallen. Aus dem Kalksalz wird die Säure durch Schwefelsäure frei gemacht.

Eigenschaften: Monokline Säulen mit *rechtshemiedrischen Flächen.* Leicht in Wasser und Alkohol löslich. Unlöslich in Aether. Schmilzt bei 135° und geht dabei in die isomere Metaweinsäure über. Rechtsdrehend. Durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 175° entstehen (inactive) Traubensäure und Mesoweinsäure. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff entsteht Aepfelsäure (S. 212), dann Bernsteinsäure (S. 208). Weinsäure reducirt alkalische Metallsalzlösungen beim Kochen. Die Fällung von Metalloxyden durch Alkalien wird durch Weinsäure verhindert. — Bei der Gährung resp. Fäulniss von weinsaurem Kalk entstehen Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, wenig Alkohol.

Erkennung der Weinsäure: 1. Reduction von Metalloxyden (s. o.). 2. Freie Weinsäure giebt: a) mit essigsaurem Kalium einen Niederschlag von schwerlöslichem Kaliumtartrat (Weinstein); b) mit Chlorcalcium Niederschlag von weinsauren Kalk; c) Gypslösung fällt freie Weinsäure nicht und weinsaure Alkalien erst nach längerer Zeit sehr unvollkommen.

Die Weinsäure der *Pharm. Germ. Ed. III.* darf in 10proc. Lösung durch Baryumnitrat- (Schwefelsäure) und Ammoniumoxalatlösung (Kalk) und, nach dem Abstumpfen mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction, auch durch Calciumsulfat (Oxalsäure und Traubensäure) und durch Schwefelwasserstoffwasser (Blei, Kupfer) nicht verändert werden. 0,5 g Säure dürfen beim Glühen unter Luftzutritt einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Officinell sind ferner: 1. Pulvis aërophorus (Brausepulver), eine Mischung von 10 Theilen Natriumbicarbonat, 9 Theilen Weinsäure, 19 Theilen Zucker. — 2. Pulvis aërophorus anglicus (englisches Brausepulver). a) In gefärbter Papierkapsel: 2 g Natriumbicarbonat. b) In weisser Papierkapsel: 1,5 g gepulverte Weinsäure. — 3. Pulvis aerophorus laxans (abführendes Brausepulver). a) In gefärbter Papierkapsel: 7,5 g Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz s. u.) und 2,5 g Natriumbicarbonat. b) In weisser Papierkapsel: 2,0 g Weinsäure.

Anwendung: In der Medicin zu Brausepulvern und Limonaden, in der Chemie als Reagens auf Kalium, als Beize in der Türkischroth-Färberei.

Salze der Rechtsweinsäure (Tartrate). Als zweibasische Säure bildet die Weinsäure zwei Reihen von Salzen.

$C_2H_2(OH)_2$ COOH COOH	$C_2H_2(OH)_2$ COOH COONa	$C_2H_2(OH)_2$ COONa COONa
Weinsäure.	Primäres (saures)	Secundäres (neutrales)
	weinsaures Natrium.	

Ausserdem giebt es noch sogenannte basische Salze, in denen der Wasserstoff des alkoholischen Hydroxyls durch Metalle ersetzt ist. Die Salze der Rechtsweinsäure sind in wässriger Lösung rechtsdrehend und haben rechtshemiedrische Flächen.

Der officinelle Weinstein, Tartarus depuratus (Cremor tartari) oder saures (primäres) weinsaures Kalium $C_4H_5KO_6$ bildet rhombische, schwer in kaltem, viel leichter in heissem Wasser lösliche Crystalle. Rechtsdrehend. (Darstellung S. 215.) — 5 g des Präparates des *Pharm. Germ. Ed. III.* mit 100 g Wasser geschüttelt geben ein Filtrat, das nach Zusatz von Salpetersäure durch Baryumnitrat nicht verändert (Schwefelsäure), durch Silbernitrat höchstens schwach opalisirend getrübt wird (Spuren von Chlor). Die Lösung in Ammoniak darf durch Schwefelammon nicht verändert werden (Eisen, Blei, Kupfer fehlen). Die Lösung des Salzes in verdünnter Essigsäure darf durch Ammoniumoxalat erst nach längerer Zeit sich trüben (Spuren von Kalk). Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Natronlauge darf sich kein Ammoniak entwickeln. — Der Weinstein dient als Medicament, ferner zur Anfertigung von Beizen in der Färberei, zum Scheuern und Blanksieden von Silbergeräthen, zum Versilbern und Verzinnen (Reduction durch Weinsäure s. o. S. 215), endlich mit Salpeter gemischt als Fluss- und Oxydationsmittel bei metallurgischen Operationen.

Neutrales weinsaures Kalium (Kaliumtartrat) $C_4H_4O_6K_2 + {}^1/_2H_2O$ giebt mit verdünnter Essigsäure einen schwer löslichen Niederschlag von Weinstein (s. o.). Prüfung des Präparates der *Pharm. Germ. Ed. III.* s. Weinstein. Das Salz löst sich in 0,7 Theilen Wasser zur neutralen Flüssigkeit.

Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz), Tartarus natronatus, $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$, wird durch Einwirkung von Soda auf saures Kaliumtartrat bereitet.

$$2C_4H_5KO_6 + Na_2CO_3 + 10H_2O = 2(C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O) + CO_2 + 3H_2O$$

Saures weins. Kalium. Seignettesalz.

Grosse, farblose rhombische Säulen, welche sich leicht in Wasser lösen. — Das officinelle Präparat muss in wässriger Lösung die unter Weinstein (s. o.) erwähnten Eigenschaften haben. — Siehe Pulvis aërophorus laxans S. 215). — Seignettesalz bildet einen Bestandtheil der Fehling'schen Lösung (S. 223).

Calciumtartrat $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ findet sich in den Weintrauben und Sennesblättern. Löst sich schwer in heissem Wasser und dient zur Darstellung reiner Weinsäure (S. 215).

Weinsaures Antimonylkalium, Tartarus stibiatus (Tartarus emeticus, Brechweinstein) $C_4H_4(SbO)O_6 + {}^1/_2H_2O$ wird durch

Digestion von arsenfreiem Antimonoxyd mit einer wässrigen Lösung von reinem Weinstein dargestellt Farblose Crystalle, welche an der Luft allmälig verwittern. In 17 Theilen Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen an der Luft verkohlt das Salz unter Funkensprühen. Zugleich entwickeln sich weisse Dämpfe von Antimonoxyd. — Die Lösung des *Präparats der Pharm. Germ. Ed. III.* giebt mit Kalkwasser einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag [Calciumbrechweinstein $(C_4H_4(SbO)O_6)_2Ca$], mit Schwefelwasserstoff, nach Ansäuern mit Salzsäure, einen rothbraunen Niederschlag von Schwefelantimon. Wird 1 g des gepulverten Salzes mit 3 ccm Zinnchloridlösung geschüttelt, so darf im Verlaufe einer Stunde eine Färbung (Arsen) nicht auftreten. — Brechmittel. In grösserer Dosis giftig. Als Antidot: Gerbsäure, die unlösliches gerbsaures Antimon bildet.

Boraxweinstein, Tartarus boraxatus, vielleicht $C_8H_7K_2Na(BO)O_{12}$. Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* wird erhalten durch Auflösen von 2 Theilen Borax in 15 Theilen Wasser unter Zusatz von 5 g Weinstein. Weisses amorphes Pulver, hygroscopisch, löslich in 1 Theil Wasser zu einer sauer schmeckenden und sauer reagirenden Flüssigkeit. — Prüfung s. S. 216 unter Weinstein.

2. Linksweinsäure.

Das Natronammoniumsalz der Traubensäure (s. d.) spaltet sich beim Umcrystallisiren in rechts- und linksweinsaures Doppelsalz. Durch mechanische Auslese trennt man die beiden Salze von einander, welche sich durch den Sitz der hemiedrischen Flächen unterscheiden lassen (s. u). Man führt die Salze gesondert in ihre Bleiverbindung über und scheidet aus dieser durch H_2S die freien Säuren ab. Drehung s. S. 214. — Die Crystalle der Linksweinsäure sind das Spiegelbild der Rechtsweinsäurecrystalle. Die hemiedrischen Flächen der Linksweinsäure sitzen links, die der Rechtsweinsäure rechts. — Wenn man concentrirte Lösungen gleicher Mengen von Rechts- und Linksweinsäure mit einander mischt, so scheidet sich unter Erwärmung die inactive Traubensäure (s. d.) ab. Die Linksweinsäure und ihre Salze haben die gleichen Eigenschaften wie die der Rechtsweinsäure, nur sind sie linksdrehend.

3. Traubensäure $C_4H_6O_6 + H_2O$ findet sich bisweilen im Traubensaft und als Nebenproduct der Weinsäurefabrication. — Entsteht durch Vermischung gleicher Mengen gelöster Rechts- und Linksweinsäure. Beim Zusammenschmelzen von Rechts- und Linksweinsäureester wird Traubensäureester gebildet. (Rechts-)Weinsäure geht durch längeres Erhitzen mit wenig Wasser auf 175° fast völlig in Traubensäure über. Ferner bei der Oxydation von Kohlehydraten (z. B. Milchzucker, Inulin, Lävulose) mit Salpetersäure meist neben Weinsäure und durch Einwirkung von Silberoxyd auf Dibrombernsteinsäure (S. 214). Hält 1 Molecül Crystallwasser (Rechts- und Linksweinsäure sind frei von Crystallwasser). Trikline Crystalle, während die Weinsäure in monoklinen Säulen anschiesst. Ist in Wasser schwerer löslich als Weinsäure. Optisch inactiv, ebenso wie ihre Salze (**Racemate** genannt). Ihre Lösung und die ihrer Natron-Ammonium-Salze spaltet sich beim Crystallisiren in Rechts- und Links-

weinsäure, resp. rechts- und linksweinsaures Salz. Die Crystalle, welche entgegengesetzte Hemiedrie zeigen, lassen sich durch Auslesen trennen. Aus einer übersättigten Lösung von traubensaurem Natron-Ammonium wird durch einen Crystall von rechts- resp. linksweinsaurem Natron-Ammonium-Salz dasjenige Salz crystallinisch abgeschieden, welches dem „impfenden" Crystall entspricht. In einer Lösung von traubensaurem Ammoniak wird durch Penicillium glaucum die Rechtsweinsäure früher als die Linksweinsäure aufgezehrt (S. 46).

Traubensaures Calcium ist in Essigsäure unlöslich, weinsaures Calcium löst sich in Essigsäure. Die Lösung des traubensauren Calciums in Salzsäure wird durch Ammoniak sofort gefällt (weinsaures Calcium erst später). Freie Traubensäure giebt mit Gypswasser einen Niederschlag (Weinsäure nicht).

4. Inactive Weinsäure, Mesoweinsäure $C_4H_6O_6 + H_2O$.

Entsteht — fast stets neben Traubensäure — beim längeren Erhitzen von Weinsäure mit Wasser auf 165°, bei Oxydation von Glycerin und Erythrit mit verdünnter Salpetersäure, bei Einwirkung von Silberoxyd auf Dibrombernsteinsäure. Schmp. 146°. Giebt mit Gypswasser keinen Niederschlag. Ihr primäres Kalium- und Ammoniumsalz sind leichter löslich als die entsprechenden Salze der Traubensäure. Die Mesoweinsäure steht der Traubensäure sehr nahe. Sie lässt sich aber durch Crystallisation ihres Natrium- und Ammoniumsalzes nicht in eine rechts- und linksdrehende Modification spalten.

3. Zweibasisch-fünfwerthige Säuren.

$R\begin{matrix}(COOH)_2\\(OH)_3\end{matrix}$. Aposorbinsäure $C_5H_8O_7$ bildet sich bei der Oxydation von Sorbin mit Salpetersäure.

4. Zweibasisch-sechswerthige Säuren.

$R\begin{matrix}(OH)_4\\(COOH)_2\end{matrix}$ Zuckersäure-Reihe.

Fast alle Glieder dieser Reihe entstehen bei der Oxydation von Zuckerarten und Kohlehydraten mit Salpetersäure.

Säuren $C_6H_{10}O_8$. 4 Isomere bekannt.

1. Zuckersäure $C_4H_4\begin{matrix}(OH)_4\\(COOH)_2\end{matrix}$ entsteht aus Traubenzucker, Rohrzucker und Milchzucker durch Salpetersäure. Spröde, sehr hygroscopische Masse. Leicht in Wasser löslich. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht Fehling'sche Lösung. — Das saure Kaliumsalz $C_6H_9KO_8$ ist schwer löslich. — Zuckersaures Ammoniak zerfällt bei 160° in Pyrrol (s. d.), NH_3 und CO_2.

$$C_6H_8(NH_4)_2O_8 = \underset{\text{Pyrrol.}}{C_4H_5N} + 2CO_2 + NH_3 + 4H_2O$$

2. Isozuckersäure COOH—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—COOH (Tetraoxyadipinsäure) entsteht durch Oxydation von Glykosamin (s. d.) mit Salpetersäure. Rhombische Crystalle. Schmp. 185°. Die wässrige Lösung dreht rechts. Giebt beim Erhitzen Brenzschleimsäure und Kohlensäure. — Das saure Kaliumsalz ist leicht löslich (siehe Zuckersäure). (Ber. **19**, 1257).

3. Parazuckersäure aus dem Glykosid der Süssholzwurzel. — Wenig untersucht.

4. Schleimsäure aus Gummiarten und Pflanzenschleim, Milchzucker etc. durch Salpetersäure. Crystalle. Schmp. 213°. Schwer löslich in Wasser (s. Zuckersäure). Giebt beim Erhitzen Brenzschleimsäure. Schleimsaures Ammoniak zerfällt bei der trocknen Destillation (s. Zuckersäure) in Pyrrol, Ammoniak und Kohlensäure. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Giebt beim Kochen mit Wasser die (isomere) Paraschleimsäure. Letztere geht beim Umcrystallisiren wieder in gewöhnliche Schleimsäure über.

Tartrazin s Phenylhydrazin.

Es sind auch **ungesättigte zweibasisch-mehrwerthige Säuren** bekannt.

II. Dreibasische Säuren.

Dieselben enthalten drei Carboxylgruppen und bilden demnach drei Reihen von Salzen: primäre, secundäre und tertiäre. Man theilt die dreibasischen Säuren ein in gesättigte und ungesättigte.

1. Dreibasische dreiwerthige gesättigte Säuren.

Von diesen sei hier nur die **Tricarballylsäure** $C_6H_8O_6$ erwähnt, welche sich in den unreifen Runkelrüben findet. Dieselbe leitet sich durch eine Reihe leicht verständlicher Reactionen vom Glycerin ab.

CH_2OH	CH_2Br	CH_2CN	$CH_2—COOH$
|	|	|	|
$CHOH$	$CHBr$	$CHCN$	$CH—COOH$
|	|	|	|
CH_2OH	CH_2Br	CH_2CN	$CH_2—COOH$
Glycerin.	Tribromhydrin.	Allylcyanid.	Tricarballylsäure.

Rhombische Crystalle. Schmp. 158°. Sublimirbar.

2. Dreibasische dreiwerthige ungesättigte Säure.

Aconitsäure $C_6H_6O_6 = \begin{matrix} CH_2—COOH \\ | \\ C—COOH. \\ \| \\ CH—COOH \end{matrix}$ Findet sich als Kalksalz im Eisenhut (Aconitum Napellus) sowie in vielen anderen Pflanzen (z. B. Achillea millefolium, Delphinium, Schachtelhalm). Auch im Zuckerrohrsaft und im Rübensaft. — Entsteht beim schnellen Erhitzen der Citronensäure (s. d.). — Crystallisirt in vierseitigen Tafeln. Zerfällt, auf den Schmp. (186—187°) erhitzt,

n CO_2 und Itakonsäure $C_5H_6O_4$. Leicht löslich in Aether. Das Kalksalz liefert bei der Gährung Bernsteinsäure. Nascirender Wasserstoff führt Aconitsäure in Tricarballylsäure (s. d.) über. $C_6H_6O_6 + H_2 = C_6H_8O_6$.

3. Dreibasisch vierwerthige Säuren.

Citronensäure, Acidum citricum

$$C_6H_8O_7 + H_2O = \begin{matrix} CH_2—COOH \\ | \\ C(OH)—COOH \\ | \\ CH_2—COOH \end{matrix} + H_2O$$

enthält drei Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe. Findet sich in vielen Pflanzen frei und als Kali oder Kalksalz z. B. Citronen, Limonen, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Heidelbeeren, Maulbeeren, im Tabak, im Krapp, in den Zuckerrüben, im Safte des Weinstocks (nur im Frühling). Sie kommt bisweilen gleichzeitig mit der Aepfelsäure vor.

Synthese: a)

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + CNH = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ C\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

Dichloraceton. Dichloraceton-Cyanhydrin.

b)

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ C\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + HCl + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ C\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + NH_4Cl$$

Dichloroxyisobuttersäure.

c)

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ C\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2CNK = \begin{matrix} CH_2—CN \\ | \\ C\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \\ | \\ CH_2—CN \end{matrix} + 2KCl$$

Dicyanid der Oxyisobuttersäure.

d)

$$\begin{matrix} CH_2—CN \\ | \\ C\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \\ | \\ CH_2—CN \end{matrix} + 2HCl + 4H_2O = \begin{matrix} CH_2—COOH \\ | \\ C\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \\ | \\ CH_2—COOH \end{matrix} + 2NH_4Cl$$

Citronensäure.

Darstellung aus Citronensaft, der 6—7 pCt. der Säure enthält. Crystallisirt in grossen rhombischen Prismen. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 100°, die wasserfreie bei 253—154°. Leicht löslich in kaltem Wasser. Giebt auf 175° erhitzt: Aconitsäure (s. d.)

$$\begin{matrix} CH_2—COOH \\ | \\ C(OH)—COOH \\ | \\ CH_2—COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH—COOH \\ \| \\ C—COOH \\ | \\ CH_2—COOH \end{matrix} + H_2O$$

Bei der Gährung resp. Fäulniss liefert citronensaurer Kalk: Buttersäure. Essigsäure, neben wenig Bernsteinsäure und Alkohol.

Nachweis der Citronensäure. Freie Citronensäure giebt mit Kalkwasser erst beim Kochen einen Niederschlag, welcher sich beim Erkalten zum grossen Theil wieder auflöst. Calciumnitrat ist in Salmiak löslich. Von Weinsäure unterscheidet sich Citronensäure durch ihre optische Inactivität. Auch ist das primäre Kaliumcitrat leichtlöslich, Weinstein schwer löslich. — Die Citronensäure der *Pharm. Germ. Ed. III.* darf mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und eine Stunde im Wasserbade erwämmt nur gelbe, nicht braune Farbe annehmen (letztere würde auf Verunreinigung durch Weinsäure deuten). Die 10proc. wässrige Lösung der Säure darf weder durch Barymnitrat (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Kalk), noch auch, mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft, durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden (Metalle). Die bei Luftzutritt erhitzte Säure darf keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. — Potio Riveri ist die Lösung von 4 Theilen Citronensäure in 190 Theilen Wasser unter Zusatz von 9 Theilen Natriumcarbonat. Identisch mit *Saturatio citrica.*

Anwendung: Die Citronensäure dient zur Herstellung von Limonaden und als Beize in der Baumwollendruckerei.

Von den Salzen der Citronensäure — **Citrate** genannt — sind die Alkalisalze leicht löslich; auch das primäre Kaliumsalz (Unterschied gegen Weinstein [s. d.]). Die Alkalicitrate, namentlich das Ammoniumcitrat, lösen unlösliche Phosphate (z B. Pyrophosphate und das zweibasische Calciumphosphat der Superphosphate *[zurückgegangene*, d h. unlöslich gewordene *Phosphorsäure]*) und dienen deshalb zur quantitativen Bestimmung derselben. — Magnesiumcitrat $[C_3H_4(OH)(COO_3]_2Mg_3 + 14H_2O$ ist in dem officinellen Magnesium citricum effervescens (weisses, in Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure leicht lösliches Pulver, bestehend aus Magnesiumcitrat, Natriumcarbonat, freier Citronensäure und Zucker) enthalten. — Ferrum citricum oxydatum (Eisencitrat) bildet dünne, rubinrothe, in siedendem Wasser leicht lösliche Blättchen. In der Lösung lässt sich durch gelbes Blutlaugensalz Eisenoxyd nachweisen. Das Präparat enthält 19—20 Theile Eisen. Die 10proc. Lösung darf durch Silbernitrat und Salpetersäure (Chlor), mit rothem Blutlaugensalz höchstens blaugrüne Färbung geben und muss nach Ausfällung des Eisens durch Kalilauge ein Filtrat liefern, das nach Ansäuern mit Essigsäure nach längerem Stehen keine crystallinische Fällung (Weinsäure) giebt. *Lichtempfindlich.* — Magnesia boro-citrica, eine Auflösung von Borsäure in Magnesia citrica findet medicinische Anwendung.

Citramid, das Triamid der Citronensäure, $C_6H_5O_4(NH_2)_3$ geht bei Behandlung mit starker Schwefelsäure in Citrazinsäure $C_6H_5NO_4$, ein Derivat des Pyridins (s. d.) über.

Die **vier-, fünf- und sechsbasischen Säuren** sind meist nur als Ester (Aether) beständig.

R. Fünf-, sechs- und siebenatomige Alkohole.

Die fünf-, sechs- und siebenatomigen Alkohole sind wegen ihrer nahen Beziehungen zu den Zuckerarten, in welche sie durch Oxydation übergehen, in einem besonderen Abschnitte vereinigt.

a) Zu den **fünfatomigen Alkoholen** gehört der

Arabit, das normale Pentoxypentan $C_5H_7(OH)_5 = CH_2OH-[CH(OH)]_3-CH_2OH$, ein Pentan, in welchem 5 H durch 5 OH ersetzt sind. Entsteht durch Reduction einer Pentose (s. d.), der Arabinose (s. d.).

b) **Sechsatomige Alkohole.** Die sechsatomigen Alkohole enthalten sechs Hydroxylgruppen. Sie stehen den Zuckerarten nahe und können in diese übergeführt werden. (Ber. **20.** 1088.)

1. Mannit $C_6H_{14}O_6 = C_6H_8(OH)_6$ ist in vielen Pflanzen (Manna-Esche [Fraxinus Ornus, ihr eingetrockneter Saft heisst *Manna*], Tammarix, Eisenhut, Flieder, Agaricus integer [Hutpilz sehr reich an Mannit]), aber auch im normalen Hundeharn, namentlich nach Brodfütterung (Hp. **7.** 297) enthalten. In warmem Wasser lösliche Crystalle. Schmp. 165°. Sublimirbar. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Gährt nicht mit Hefe. Liefert bei der Reduction normales Hexyljodid, ist also der sechswerthige Alkohol des normalen Hexans.

Synthetisch *sind drei Mannite durch Reduction der zugehörigen Zuckerarten erhalten worden.* Und zwar liefert hierbei Lävulose inactiven, Linksmannose linksdrehenden, Rechtsmannose rechtsdrehenden Mannit. Umgekehrt entstehen durch Oxydation des inactiven Mannits ein wahrer Zucker (Mannose, s. d.), welcher sich indirect in die beiden activen Mannite überführen lässt (Ber. **23.** 392). — In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: Manna (s. o) und Sirupus Mannae (1 Th. Manna + 4 Th. Wasser + 5 Th. Zucker).

2. Dulcit (Melampyrit) $C_6H_{14}O_6$, im Wachtelweizen (Melampyrum). Entsteht durch Reduction von Milchzucker (s. d.). Schmp. 188,5°. Dem Mannit physikalisch isomer. Reduction s. Mannit.

3. Ein **siebenatomiger Alkohol** ist der

Perseït $C_7H_9(OH)_7$, der sich in den Früchten und Blättern von Laurus persea findet, und durch Reduction einer Heptose (s d.), d. h. eines Zuckers $C_7H_{14}O_7$ (Mannoheptose) *synthetisch* erhalten wurde. Schmp. 188°. Bei Gegenwart von Borax rechtsdrehend (Ber. **23.** 2232).

S. Kohlehydrate.

(*Tollens*, Kurzes Handbuch der Kohlehydrate. 1888.)

Drei Gruppen mit einander nahe verwandter, im thierischen wie pflanzlichen Organismus verbreiteter Stoffe werden als Kohlehydrate bezeichnet. Es sind dies die Gruppen des Traubenzuckers $C_6H_{12}O_6$, des Rohrzuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ und der Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$. Sie enthalten alle 6 oder ein Multiplum von 6 Kohlenstoffatomen, ferner Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss 2 : 1, also in demselben Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden. In neuerer Zeit sind weiterhin Zuckerarten mit 3, 4, 5, 7, 8 und 9 Kohlenstoffatomen künstlich dargestellt worden. (Ber. **23.** 2136.)

A. Gruppe des Traubenzuckers.

(*E. Fischer*, Ber. **23.** 2111.)

In dieselbe gehören Zuckerarten mit 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 Kohlenstoffatomen, welche man als Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen, Octosen und Nonosen bezeichnet. Sie finden sich in der Natur theils fertig gebildet vor, theils sind sie *synthetisch* erhalten worden. Viele von ihnen sind optisch activ, einige existiren in drei Modificationen als rechtsdrehende, linksdrehende und inactive Körper.

1. Verhalten: Die Zuckerarten sind leicht oxydirbare Stoffe. Sie reduciren daher alkalische Metallsalzlösungen. So wird aus Fehlingscher Lösung (s. u.) beim Erwärmen Kupferoxydul abgeschieden, während die Zuckerarten sich zu Säuren (Tartronsäure, Glukonsäure u. a.) oxydiren, wie aus nachfolgendem Schema hervorgeht.

$$2\,CuO\ (\text{Kupferoxyd}) + \text{Zucker} = Cu_2O\ (\text{Kupferoxydul}) + O + \text{Zucker}$$
$$O + \text{Zucker} = \text{Säuren}.$$

Fehling'sche Lösung besteht aus einer Auflösung von 34,65 g Kupfervitriol + 173 g Seignettesalz + 600 g Natronlauge von 1,12 spec. Gew. in 1 Liter Wasser. 1 ccm derselben wird durch 5 mg Traubenzucker reducirt.

2. Die meisten Glukosen bilden bei längerer Einwirkung verdünnter Säuren Lävulinsäure (s. d.) neben Humussubstanzen. 3. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin $C_6H_5NH—NH_2$ in essigsaurer Lösung entstehen die meist schwer löslichen und crystallinischen Osazone, welche für die Erkennung und Abscheidung der verschiedenen Zuckerarten von grosser Bedeutung geworden sind (s. u. Tabelle). (Ber. **23.** 2117.)

Die Bildung der Osazone verläuft in zwei Phasen: Zuerst vereinigt sich der Zucker vermittelst seiner Aldehyd- oder Ketongruppe (s. u.) unter Wasseraustritt mit 1 Mol. Phenylhydrazin zu den leichtlöslichen Hydrazonen.

$$CH_2OH[CH(OH)]_3\overset{*}{C}H(OH)COH + H_2N \cdot NH(C_6H_5)$$
Zucker
$$= CH_2OH[CH(OH]_3CH(OH)CH$$
$$\parallel$$
$$N—NH(C_6H_5) + H_2O$$
Hydrazon

Dann wird bei überschüssigem Phenylhydrazin die mit * bezeichnete Alkoholgruppe CH(OH) vorübergehend in die Carbonylgruppe CO verwandelt, welche unter Aspaltung von H_2 und H_2O ein zweites Mol. Phenylhydrazin bindet.

$$CH_2(OH)[CH(OH)]_3\overset{*}{C}H(OH)CH + C_6H_5NH—NH_2$$
$$\parallel$$
$$N—NH(C_6H_5)$$
Hydrazon
$$= CH_2(OH)[CH(OH)]_3\overset{*}{C}—CH$$
$$\parallel \quad \parallel + H_2 + H_2O$$
$$C_6H_5NH—N \quad N—NHC_6H_5$$
Osazon (Glukosazon).

Tabelle der wichtigsten Osazone.

	entsteht aus	Schmp.	Drehung.
Arabinosazon $C_{17}H_{20}N_4O_3$	Arabinose.	160°	inactiv (in Alkohol).
Glukosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$	Traubenzucker, Fruchtzucker, Mannose, Glukosamin, Isoglukosamin.	205°	links (in Eisessig).
Galactosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$	Galactose.	193°	inactiv (in Eisessig).
Lactosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$	Milchzucker.	200°	?
Maltosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$	Maltose.	206°	?

4. Sie addiren (als Aldehyde resp. Ketone s. u.) Blausäure. Die entstandenen Cyanide lassen sich zu Säuren verseifen (S. 27, a). (Ber. **18.** 3066; **19.** 221, 767, 1128.)

$$C_4H_9O_4COH + CNH = C_4H_9O_4CH(OH)(CN)$$
Arabinose. Arabinose-Cyanhydrin.

$$C_4H_9O_4CH\overset{OH}{CN} + 2H_2O = C_4H_9O_4CH\overset{OH}{COOH} + NH_3$$
Arabinosecarbonsäure (= Mannonsäure).

Diese Säuren liefern bei geeigneter Reduction Aldehyde, welche wahre Zucker sind. (Ber. **23.** 370.)

$$C_4H_9O_4HC\overset{OH}{COOH} + H_2 = C_4H_9O_4HC\overset{OH}{COH} + H_2O$$
Mannose.

5. Viele Zucker sind gährungsfähig (s. Gährung unter Glukose).

Constitution: 1. Glukose enthält eine Aldehydgruppe, weil sie reducirend wirkt und durch geeignete Oxydationsmittel in eine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt (S. 124), die Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$ übergeführt wird. $C_5H_{11}O_5COH + O = C_5H_{11}O_5COOH$ (Glukonsäure). 2. Glukose liefert bei der Reduction einen sechswerthigen Alkohol, den Mannit (s. d.). Derselbe enthält sechs Hydroxyle, weil er sechs Acetylgruppen aufnehmen kann (S. 23) und durch weitere Reduction in normales Hexyljodid $C_6H_{13}J$ übergeht. Hieraus folgt auch, dass der Mannit normale Structur besitzt. $C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_8(OH)_6$ (Mannit). *Hieraus folgt weiter, dass die Glukose der Aldehyd des fünfatomigen Alkohols* $CH_2OH—[CH(OH)]_4—COH$ *sein muss.* 3. Auch die Addition von Blausäure (s. o.) beweist die Anwesenheit einer Aldehyd- oder Ketongruppe (S. 137 Tabelle). Der Fruchtzucker (= Lävulose = Fructose) besitzt eine Ketongruppe an Stelle der Aldehydgruppe des Traubenzuckers (Ber. **19.** 227). $CH_2(OH)[CH(OH)]_3CO \cdot CH_2(OH)$. 4. Die Glukose enthält 5 Hydroxyle, da sie eine Pentabenzoyl-Glukose $C_6H_7(C_6H_5CO)_5O_6$ bildet.

Zuckersynthesen (Ber. **23.** 392 und 2135 und Tabelle S. 227).

1. Durch Reduction der Osazone (S. 223) entstehen Glukosamine (s. d.). $CH_2(OH)[CH(OH)]_3C—CH$

$C_6H_5NH—N \quad N—NHC_6H_5$ Glukosazon giebt

$CH_2(OH)[CH(OH)]_3—CO—CH_2(NH_2)$ Isoglukosamin.

Das Isoglukosamin giebt bei Behandlung mit salpetriger Säure Fruchtzucker. (Ber. **19.** 1920; **20.** 2569.)

2. Durch rauchende Salzsäure zerfallen die Osazone (S. 223) in Phenylhydrazin und Osone. Das Oson ist um 2 H ärmer als der Zucker, aus dem das Osazon entstand, und geht durch Reduction (Aufnahme von 2 H) in Fruchtzucker über.

$$C_6H_{10}O_4[N_2H(C_6H_5)]_2 + 2H_2O = C_6H_{10}O_6 + 2C_6H_5N_2H_3$$

Glukosazon. Glukoson. Phenylhydrazin.

$$C_6H_{10}O_6 + H_2 = C_6H_{12}O_6$$

Fruchtzucker.

3. Durch Oxydation mehrwerthiger Alkohole entstehen Zucker: Glycerin bildet Glycerose, Mannit bildet Fruchtzucker.

4. Acroleïndibromid giebt mit Barytwasser Zucker (Acrose).

$$2C_3H_4OBr_2 + 2Ba(OH)_2 = C_6H_{12}O_6 + 2BaBr_2.$$

Das Osazon der Acrose wird in Oson (s. o.) verwandelt und geht bei Reduction (S. 36) in Lävulose über.

5. Durch Oxydation des Mannits entsteht Mannose, ein wahrer Zucker. Wird dessen Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe oxydirt, so entsteht Mannonsäure, welche in der Form ihres Lactons (S. 195) bei der Reduction Mannose liefert.

6. Es sind inactive Zucker synthetisch erhalten worden, welche durch Spaltung mit Hülfe von Hefe oder Penicillium (S. 46) oder durch

Herstellung ihres Morphinsalzes (resp. Strychninsalzes) sich in active Zucker überführen lassen.

7. Die in 6 erwähnte Spaltung inactiver Zucker in active wird auf diejenigen Säuren angewandt, welche durch Oxydation inactiver Zucker entstehen. So entsteht aus inactiver Mannonsäure Rechts- und Linksmannonsäure. Durch Reduction der inactiven Mannonsäure (S. 201 No. 5) entstehen Links- resp. Rechtsmannose.

8. Synthesen des Traubenzuckers s. d.

In der nebenstehenden Tabelle (S. 227) sind alle von einer inactiven (i) Substanz abstammenden Körper mit i, alle von einer rechtsdrehenden (d = dextrogyr), resp. linksdrehenden (l = lävogyr) abstammenden Körper mit r resp. l bezeichnet. Nicht in allen Fällen sind aber die d- und l-Körper auch rechts- oder linksdrehend.

9. Durch Vereinigung rechtsdrehender und linksdrehender Zucker erhält man inactive Zucker.

Nomenclatur: Die Namen der Körper aus der Traubenzuckerreihe endigen auf „Ose". Die Anzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome wird der Endung vorgesetzt: Triose, Tetrose u. s. w. Zucker mit Aldehydgruppen heissen *Aldosen*, mit Ketongruppen *Ketosen*.

1. Triosen, Tetrosen, Pentosen [Pentaglykosen].

Zu den **Triosen** gehört die Glycerose $C_3H_6O_3$, welche durch Oxydation von Glycerin entsteht und leicht in Zucker übergeht. Eine **Tetrose** ist die Erythrose $C_4H_8O_4$, die durch Oxydation von Erythrit (S. 111) gewonnen wird. **Pentosen** $C_5H_{10}O_5$ sind Arabinose und Xylose. 1. Arabinose entsteht beim Kochen von linksdrehendem Gummi arabicum mit verdünnter Schwefelsäure. Prismen. Schmp. 160°. Rechtsdrehend. Gährt nicht mit Hefe. Reducirt alkalische Kupferlösung. Osazon S. 224. — 2. Xylose entsteht durch Kochen von Buchenholz und Jute mit verdünnten Säuren. — 3. Rhamnose (Isodulcit) = Methyl-Pentose $C_5H_9(CH_3)O_5$ entsteht bei der Spaltung von Glukosiden (s d.), wie Quercitrin und Xanthorrhamin. Nahe verwandt ist die Fucose aus Seetang (Fucus-Arten). — Arabinose und Xylose färben sich beim Kochen mit Phloroglucin in Salzsäure vorübergehend kirschroth.

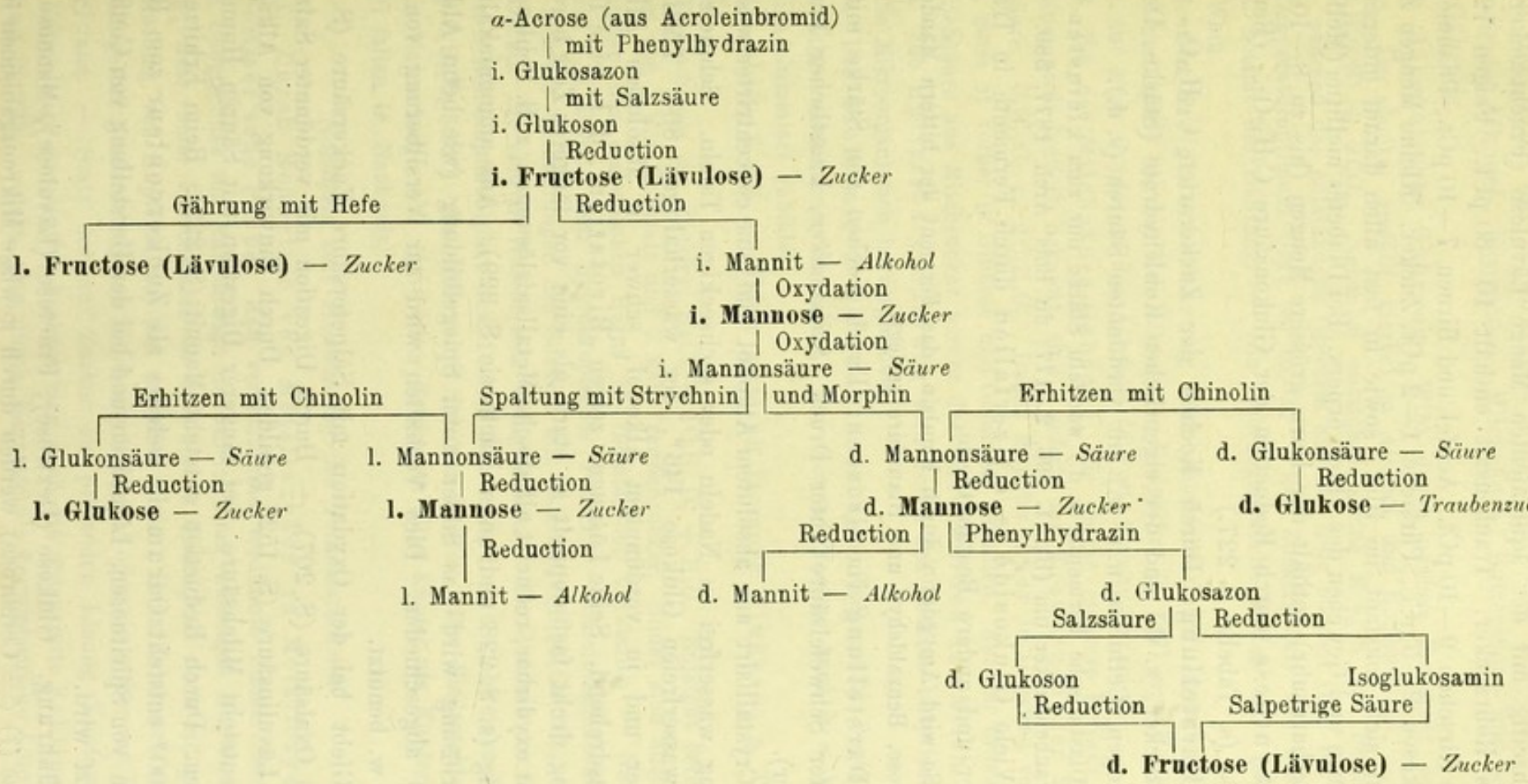
2. Hexosen.

Hierher gehören: Glukose (i, d, l[1]), Mannose (i, d, l), Fructose (Fruchtzucker i, d, l) und Galactose.

Glukose, Mannose und Fructose gehören der Mannitreihe an (s. Tabelle S. 227). Die beiden ersten sind Aldosen, die Fructose eine Ketose (s. o.).

1. Glukose, Traubenzucker, Dextrose, Harnzucker $C_6H_{12}O_6 + H_2O = CH_2(OH)[CH(OH)]_4COH + H_2O$.

1) s. o.


α-Acrose (aus Acroleinbromid)
mit Phenylhydrazin
i. Glukosazon
mit Salzsäure
i. Glukoson
Reduction
i. Fructose (Lävulose) — Zucker
Gährung mit Hefe
Reduction
l. Fructose (Lävulose) — Zucker
i. Mannit — Alkohol
Oxydation
i. Mannose — Zucker
Oxydation
i. Mannonsäure — Säure
Erhitzen mit Chinolin
Spaltung mit Strychnin
und Morphin
Erhitzen mit Chinolin
l. Glukonsäure — Säure
Reduction
l. Glukose — Zucker
l. Mannonsäure — Säure
Reduction
l. Mannose — Zucker
Reduction
l. Mannit — Alkohol
d. Mannonsäure — Säure
Reduction
d. Mannose — Zucker
d. Glukonsäure — Säure
Reduction
d. Glukose — Traubenzucker
Reduction
Phenylhydrazin
d. Mannit — Alkohol
d. Glukosazon
Salzsäure
Reduction
d. Glukoson
Reduction
Isoglukosamin
Salpetrige Säure
d. Fructose (Lävulose) — Zucker

Vorkommen: Im Pflanzenreich sehr verbreitet, und zwar meist gleichzeitig mit der äquivalenten Menge Lävulose (Fruchtzucker) und etwas Rohrzucker. Traubensaft enthält 10—30 pCt., Feigen 12 pCt., süsse Kirschen 9—10 pCt., Aepfel und Birnen 7—10 pCt., Pflaumen und Aprikosen 2—5 pCt., Pfirsiche 1—2 pCt. Zucker. Kleine Mengen Zucker finden sich constant im Blut, sowie in fast allen darauf untersuchten Organen und Geweben des Thierkörpers. Bei Diabetes mellitus (Melliturie, Zuckerharnruhr) enthält der Harn grössere Mengen (bis zu 8—10 pCt.).

Synthese durch Reduction der Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$. (Ber. **23.** 804.) (s. Tabelle S. 227.)

Darstellung: Durch Kochen der Zuckerarten $C_{12}H_{21}O_{10}$ (z. B. Rohrzucker, s. d.) und der eigentlichen Kohlehydrate (Stärke, Dextrin, Glykogen, Cellulose u. s. w.) mit verdünnten Säuren (s. d.).

Diastatische Fermente (s. d.) wandeln Stärke nur zum kleinsten Theil in Traubenzucker um (Hp. **1.** 395, **2.** 177; du Bois' Arch. 1877, 389.

Viele Glukoside (s. d.) zerfallen durch Fermente in Traubenzucker und andere Bestandtheile.

So wird Amygdalin durch Emulsin, das Ferment der bittern Mandeln, in Dextrose, Benzaldehyd und Blausäure zerlegt.

Darstellung im Grossen: Durch Kochen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck (*Stärkezucker*, künstlicher Traubenzucker).

Crystallisirt aus absolutem Alkohol und aus concentrirter wässriger Lösung wasserfrei in Nadeln oder sechseckigen Tafeln. Schmelzpunkt der wasserfreien Glukose 146°, der wasserhaltigen 86°. Löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol. Rechtsdrehend. Seine Lösungen zeigen „Birotation", d. h. eine frische Lösung dreht fast doppelt so stark als eine vor längerer Zeit bereitete. Leicht oxydirbar, reducirt alkalische Metallsalzlösungen, z. B. Fehling'sche Lösung (s. S. 223 und unter Nachweis S. 229). Aus ammoniakalischer Silberlösung wird das Silber unter Spiegelbildung (wie beim Aldehyd, s. d.) abgeschieden. Dies Verhalten wird zur Versilberung von Glas u. s. w. benutzt.

Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure (S. 218) neben Oxalsäure (S. 207). — Durch Digestion mit verdünnter Salzsäure wird Lävulinsäure (S. 152) gebildet. Durch Einwirkung von Alkali bei 96° entsteht Milchsäure, bei längerer Digestion mit Säuren Humussubstanzen. Durch Reduction entsteht Mannit (S. 222). Beim Erhitzen auf ca. 200° entsteht Caramel, welches als Zuckercouleur zum Braunfärben von Spirituosen, Liqueuren und bei der Herstellung von Confituren benutzt wird.

Gährung. Glukose (Dextrose), Fructose (Lävulose), Mannose, Galactose (?) (= Cerebrose) werden durch gewisse Mikroorganismen in ein-

fachere Bestandtheile zerlegt, d. h. vergohren. Die Art der Gährung ist von der Natur des einwirkenden Mikroorganismus abhängig. Man unterscheidet Alkohol-, Essigsäure-, Milchsäure-, Buttersäure- und schleimige Gährung.

1. Alkoholische Gährung. Wird durch gewisse Hefearten hervorgerufen. Der Zucker zerfällt hierbei in Alkohol und Kohlensäure. $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5(OH) + 2CO_2$. Nebenbei entstehen kleine Mengen von Bernsteinsäure, während das entstandene Glycerin aus der Hefe stammt (Hp. **13.** 549). Das Temperaturoptimum liegt bei ca. 25°. Ein Zuckergehalt von mehr als 35 pCt. hemmt die Gährung. — Die Gährungsgewerbe stellen her: Alkohol, Bier, Wein.

2. Die Essigsäure-Gährung wird gleichfalls durch Organismen verursacht und spielt bei der Herstellung der Essigsäure (S. 147) eine Rolle. Sie beruht auf einer Oxydation des Alkohols (Oxydationsgährung).

3. Bei der Milchsäure-Gährung, für welche mehrere Erreger (z. B. Bacterium acidi lactici) bekannt sind, liefert der Traubenzucker 2 Mol. Milchsäure. $C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$. Damit Milchzucker in Gährung versetzt werde, muss er vorher in Glukose und Galactose zerfallen. Auf der Entstehung der Milchsäure aus Milchzucker beruht das Sauerwerden der Milch.

4. Die Buttersäure-Gährung wird durch den Bacillus butyricus und ähnliche Mikroorganismen hervorgerufen.

5. Der schleimigen Gährung unterliegen Zuckersäfte durch eine grosse Zahl verschiedener Mikroben. Bei diesem Processe wird u. a. Mannit und eine Gummiart gebildet.

Constitution S. 225. — Ueber optisch isomere Glukosen s. Tabelle S. 227.

Verbindungen des Zuckers: $NaCl + 2C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Entsteht beim Verdunsten von 1 Mol. Kochsalz und 2 Mol. Traubenzucker. Bildet sich auch beim Verdunsten des diabetischen Harns in rhombischen Crystallen — Natriumglukosat $C_6H_{11}O_6Na$. Sehr hygroskopisches Pulver. — Calciumglukosate: Es giebt mehrere Verbindungen des Zuckers mit Calcium $C_6H_{12}O_6Ca(OH)_2 + H_2O$, $C_6H_{12}O_6CaO$. Sie sind in Wasser sehr wenig löslich. — Ein Gemisch von 10 Mol. Zucker, 5 Mol. Kupfersulphat und 10 Mol. Natriumhydroxyd giebt einen Niederschlag $C_6H_{12}O_6,5CuO$. Das Filtrat ist frei von Kupfer. Der Niederschlag löst sich in Natronlauge und lässt beim Erwärmen alles Kupfer als Kupferoxydul (Cu_2O) fallen (s. Nachweis).

Nachweis und Bestimmung des Traubenzuckers.

1. Durch Reduction von Metalloxyden zu Metalloxydulen. a) Trommer'sche Probe. Man versetzt eine verdünnte Zuckerlösung mit einem Ueberschuss von Natronlauge und soviel einer wässrigen Kupfersulphatlösung, dass beim Umschütteln in der blauen Flüssigkeit noch ein geringer Niederschlag von Kupferoxydhydrat ungelöst bleibt. Beim Erwärmen scheidet sich ein gelber Niederschlag von Kupferoxydulhydrat oder ein rother von Kupferoxydul aus. — Statt der auf Zucker zu prüfenden Lösung Kupfersulphat und Natronlauge zuzusetzen, benutzt man auch die sogenannte Fehling'sche Lösung (S. 223), welche eine durch Seignettesalz hervorgerufene Lösung von

Kupferoxyd in Alkali darstellt. — b) Wismuth-Probe. Man macht die Lösung mit Soda alkalisch, giebt etwas basisch-salpetersaures Wismuth (Bismuthum subnitricum) hinzu und kocht. Es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag (Gemenge von metallischem Wismuth und Wismuthoxydul) ab. — 2. Moore'sche Probe. Zuckerlösung färbt sich beim Erwärmen mit Natronlauge erst gelb dann tiefbraun. (Unbrauchbar, weil trügerisch.) — 3. Zuckerlösungen sind rechtsdrehend und zwar innerhalb weiter Grenzen proportional des Gehaltes an Zucker. Man kann also den Zuckergehalt durch Polarisation bestimmen (S. 47). — 4. Gährungs-Probe. Man bringt die Zuckerlösung mit einem Tropfen Weinsäurelösung, welche als Nahrung für die Hefezellen dient, und einem linsengrossen Stück gut ausgewaschener Hefe in ein mit der Mischung völlig gefülltes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr (Reagenzgläschen) und stülpt dasselbe über Quecksilber aus. Man lässt es bei 20 bis 25° stehen. Die entwickelte Kohlensäure sammelt sich über der Flüssigkeit an, welche nach abwärts gedrängt wird. Nach 24 Stunden ist die Gährung meist beendet. Das entwickelte Gas (CO_2) kann man an Kali binden, den Alkohol durch Destillation gewinnen und durch die Jodoformprobe identificiren (S. 93). Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers durch Gährung misst man die entwickelte Kohlensäure. 180 Th. Zucker liefern 88 Th. Kohlensäureanhydrid. — Man kann auch den Zucker durch Gährung in der Weise bestimmen, dass man das spec. Gewicht der Zuckerlösung (des Harns) vor und nach der Gährung feststellt. Jede Differenz von 0,001 im spec Gewicht (spec. Gew. des Wassers = 1000 gesetzt) entspricht 0,230 pCt. Zucker — 5. Anwendung des Phenylhydrazins (S. 223, 3) zum Nachweis kleiner Zuckermengen, z. B. im Harn s. Hp. 14. 377. — 6. Reaction mit Para-Diazobenzolsulfosäure S. 126, 4. — 7. Reaction mit Benzoylchlorid und Natronlauge zum Nachweis kleiner Zuckermengen, z. B. im Harn (s. Hp. 13. 122).

Phenylglukosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ (S. 224). — Glukoson (S. 225, 2.). — Pentabenzoyl-Glukose (S. 225).

Acetochlorhydrose $C_6H_7(CH_3CO)_4ClO_5$ entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glukose. Giebt mit Salicylaldehydkalium: Helicin (s. Glukoside).

Glukosamin $C_6H_{13}NO_5$. Das salzsaure Salz $C_6H_{13}NO_5HCl$ bildet sich beim Kochen von Chitin (z. B. Hummerschalen, Maikäferflügeln u. s. w.) mit starker Salzsäure. Crystallisirt in harten weissen Crystallen. Leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Unlöslich in Aether. Rechtsdrehend. Reducirt alkalische Kupferlösung. Durch salpetrige Säure wird die NH_2-Gruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht $C_6H_{13}NO_5 + HNO_2 = C_6H_{12}O_6 + N_2 + H_2O$. Der entstandene Zucker ist nicht gährungsfähig. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Isozuckersäure $C_6H_{10}O_8$ (s. d.). — Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem Phenylglukosazon (Schmp. 205°), welches mit der analogen Verbindung aus Traubenzucker identisch ist (S. 224).

Constitution: Glukosamin enthält vier Hydroxyle, da es ein Tetrabenzoyl-Derivat $C_6H_9(C_6H_5CO)_4NO_5$ bildet. Es enthält ferner eine Amidogruppe, da durch salpetrige Säure unter N-Entwicklung Hydroxyl eintritt (S. 25, **8**). Eine Aldehydgruppe wird durch die reducirenden Eigenschaften wahrscheinlich. *Hier-*

nach lässt sich Glukosamin als eine amidirte Glukose (Amidozucker) betrachten. (Hp. **2.** 213; **4.** 139; 14. 353; Ber. **19.** 1921.)

Isoglukosamin $C_6H_{13}NO_5$ giebt durch Reduction seines Osazons: Fructose (Lävulose) s. Tabelle S. 227.

Gallisin (Amylin) $C_{12}H_{24}O_{10}$ entsteht beim Vergähren des aus Stärke durch Digestion mit Schwefelsäure dargestellten künstlichen Traubenzuckers mit Hefe. — Amorph. Rechtsdrehend. Vergährt nicht mit Hefe. — Findet sich in Weinen, die mit künstlichem Traubenzucker (aus Stärke) versüsst sind. Nicht giftig.

Glukose aus Stärke (S. 238) wird hauptsächlich bei der *Weinverbesserung* zum Petiotisiren und Gallisiren (S. 96) benutzt.

Der Zucker entsteht im thierischen Organismus aus der mit der Nahrung zugeführten Stärke durch Fermentwirkung. Er wird, wenn er nicht im Uebermaass zugeführt wurde, vollkommen zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Unter pathologischen Bedingungen (Diabetes mellitus) tritt er im Harn auf. — Uebrigens entstehen auch Kohlehydrate im Organismus (siehe Glykogen). Die Pflanze synthetisirt den Zucker wahrscheinlich aus Aldehyden (s. Zuckersynthesen S. 225).

2. Fructose, Lävulose, Fruchtzucker

$$C_6H_{12}O_6 = CH_2(OH)—[CH(OH)]_3—CO—CH_2(OH)$$

findet sich stets neben Dextrose, häufig auch zugleich mit Rohrzucker in den reifen Früchten (Obstarten u. s. w.); auch im Honig. Durch Kochen von Rohrzucker mit verdünnten Säuren entstehen Lävulose und Dextrose im gleichen Verhältniss. Ferner wird Lävulose beim Zersetzen von Inulin (s. d.) und Sinistrin (s. d.) mit verdünnten Säuren gebildet.

Synthesen: 1. Aus Isoglukosamin und 2. aus dem Glukoson der d-Mannose (s. Tabelle S. 227). 3. Durch Oxydation von Mannit neben Mannose (s. d.).

Syrup oder Nadeln, die sich zu kugeligen Aggregaten vereinigen. Schmeckt süss. Schmp. 95°. Linksdrehend (stärker als Glukose rechts). Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Glykolsäure und inactive Weinsäure, beim längeren Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Lävulinsäure (S. 152). Wird durch Hefe wie Glukose, aber langsamer vergohren (S. 229). Durch Reduction entsteht Mannit. Charakteristisch ist die schwer lösliche Kalkverbindung $C_6H_{12}O_6CaO + 2H_2O$, welche zur Trennung von Lävulose und Dextrose benutzt werden kann.

Ueber Phenyllävulosazon s. S. 224 Tabelle.

Addirt Blausäure. Das entstandene Cyanhydrin liefert bei der Verseifung eine Säure, die durch Reduction in Methyl-Butylessigsäure

$$CH_3CH_2CH_2CH_2 \\ \qquad\qquad \rangle CH—COOH \\ CH_3$$

übergeht, nicht in Heptylsäure $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$, wie die Glukose unter gleichen Verhältnissen. (Ber. **19.** 221.)

Constitution: Die Entstehung von Mannit durch Reduction der Fructose

(Lävulose) beweist, dass dieselbe 5 OH-Gruppen enthält. Die Ketonformel wird aus der Entstehung von Methyl-Butylessigsäure (s. o.) erschlossen (s. o.). S. auch Constitution S. 225. — Lävulose tritt selten im diabetischen Harne auf.

3. d-Mannose $C_6H_{12}O_6$ ist dem Traubenzucker (Glukose) stereoisomer. Entsteht durch Kochen des Salepschleims und der Reservecellulose (aus der Schale von Steinnüssen, Palmenfrüchten, Coffea arabica u. s. w.) mit verdünnter Schwefelsäure, ferner durch Reduction der d-Mannonsäure (s. Tabelle S. 227). In Wasser leicht lösliches Pulver. Gährt mit Bierhefe. Rechtsdrehend, aber viel schwächer als Glukose. Reducirt Fehling'sche Lösung. Giebt bei der Reduction Mannit. Bildet mit 1 Mol. Phenylhydrazin ein schwerlösliches Hydrazon. Schmp. 185° (S. 223). Uebergang der Mannose in Fructose s. Tabelle S 227.

4. Galactose (Lactose, Cerebrose) $C_6H_{12}O_6$ (nicht mit Milchzucker zu verwechseln), entsteht beim Kochen von Milchzucker (s. d.) und von Cerebrin (Hp. **14.** 209) mit verdünnter Schwefelsäure. — Undeutlich crystallinisch. Schmp. 148°. Rechtsdrehend. Reducirt Fehling'sche Lösung. Gährt mit Hefe. Ueber Phenylgalactosazon s S. 224 Tabelle. Giebt mit Salpetersäure: Schleimsäure.

5. Sorbin $C_6H_{12}O_6$. Entsteht bei der Gährung des Vogelbeersaftes (von Sorbus [Pyrus] aucuparia). Schmeckt süss. Dreht links. Gährt nicht mit Hefe. Reducirt Fehling'sche Lösung. Giebt mit Salpetersäure: Wein- und Traubensäure

Ueber Inosit und Scyllit s. aromatische Substanzen.

3. Heptosen $C_7H_{14}O_7$, Octosen $C_8H_{16}O_8$, Nonosen $C_9H_{18}O_9$

sind nach folgenden Schema synthetisch erhalten worden

$$\underset{\text{Mannose (Hexose).}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Blausäure.}}{CNH} = \underset{\text{Cyanhydrin der Hexose.}}{C_6H_{13}O_6CN}$$

$$C_6H_{13}O_6CN + 2H_2O = \underset{\text{Heptonsäure.}}{C_6H_{13}O_6COOH} + NH_3$$

$$\underset{\text{Heptonsäure.}}{C_7H_{14}O_8} + H_2 = \underset{\text{Heptose.}}{C_7H_{14}O_7} + H_2O$$

Heptose $C_7H_{14}O_7$ schmeckt süss, rechtsdrehend, gährt mit Hefe, reducirt alkalische Kupferlösung. — Durch Reduction der Heptose entsteht Perseït $C_7H_9(OH)_7$ (s. d.). (Ber. **23.** 2227.)

B. Rohrzuckergruppe (Saccharosen).

In diese Gruppe gehören Zucker von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Rohrzucker, Milchzucker, Maltose) und $C_{18}H_{32}O_{16}$ (Raffinose).

Nomenclatur: Nach dem auf S. 226 erläuterten Principe bezeichnet man die Körper dieser Gruppe als Hexobiosen und Hexotriosen, je nachdem sie 2×6 oder 3×6 Kohlenstoffatome enthalten. Sie heissen auch Biosen resp. Triosen.

Verhalten: 1. Sie zerfallen beim Erhitzen mit verdünnten Säuren *(Inversion, Hydrolyse)*, auch durch gewisse Fermente (Diastase, Ptyalin, Maltin) (s. Fermente), in mehrere verschiedene Zuckermolecüle. So zerfällt Rohrzucker in Traubenzucker (Glukose) + Fructose (Lävulose), Milchzucker in Glukose + Galactose, Raffinose in Lävulose + Galactose + Dextrose.

2. Milchzucker, Rohrzucker, Raffinose gähren mit Hefe erst nach vorheriger Inversion (S. 235).

3. Milchzucker und Maltose bilden mit Phenylhydrazin Osazone (S. 223).

4. Reducirend wirken Milchzucker und Maltose (Raffinose und Rohrzucker nicht).

1. Rohrzucker (Saccharose) $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist sehr verbreitet in den Pflanzen. Namentlich im Zuckerrohr [Saccharum officinarum] 16 bis 18 pCt., in der Zucker- oder Runkelrübe 10—12 pCt., im Mais 6 bis 7 pCt., Mohrrüben 7—8 pCt. und in vielen Früchten (Ananas, echte Kastanie). Gemeinschaftlich mit Trauben- und Fruchtzucker kommt er im Honig, in vielen Obstarten (Erdbeeren, Himbeeren, Aprikosen, Pflaumen) und im Safte des Zuckerahorns (Acer saccharinum) vor.

Man stellt ihn in den Zuckerfabriken aus Zuckerrohr- oder Runkelrüben (Zuckerrüben) dar.

Darstellung aus Rüben: Der durch Auspressen oder Auslaugen der Rüben mit Wasser (Maceration) gewonnene Zuckersaft wird geläutert, d. h. zur Coagulation der Eiweissstoffe erhitzt, und mit Kalk zur Fällung von Verunreinigungen zersetzt. Er wird jetzt zur Filtration durch Filterpressen getrieben und dann mit Kohlensäure zur Ausfällung des zugesetzten Kalkes als Calciumcarbonat behandelt (Saturiren des Stoffes). Es folgt eine Filtration durch Knochenkohle. Hierbei wird der Saft entfärbt. Dann beginnt die Concentration der Filtrate in Vacuumpfannen. Der gehörig concentrirte Saft (Füllmasse) gelangt in Kästen. Hier crystallisirt der Zucker heraus (Rohrzucker), während die ablaufende Mutterlauge noch weitere Crystallisationen von unreinem Zucker liefert. Zuletzt bleibt ein uncrystallisirbarer Sirup (Zuckermelasse) übrig, welcher noch immer 1—2 pCt. Zucker enthält. Der Zucker kann der Melasse nach einem speciellen Verfahren zum grossen Theile entzogen werden (Entzuckern der Melasse, z. B. durch das Strontianit-Verfahren). Die Melasse dient als Viehfutter oder sie wird verkohlt (Schlempkohle) und auf Pottasche und Chlorkalium verarbeitet. — Der Rohrzucker wird durch Klären und Umcrystallisiren gereinigt (Raffinade), mit Ultramarin gebläut und geformt (Zuckerhut) in den Handel gebracht. — Kandiszucker (grosse Crystalle) entsteht, wenn man Rohrzucker langsam crystallisiren lässt — Moscovade ist unreiner, Cassonade gereinigter Zucker aus Zuckerrohr.

Monokline Krystalle. Schmp. 160°. Leicht in Wasser löslich. Rechtsdrehend. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Durch Hefe tritt zunächst

keine Gährung ein. Bei längerer Berührung mit Hefe wird der Rohrzucker durch das Invertin, das lösliche Ferment der Hefe invertirt, d. h. in Dextrose und Lävulose gespalten. Dann vergähren die Spaltungsproducte zu Alkohol und Kohlensäure. — Besonders leicht vollzieht sich die Spaltung des Rohrzuckers — Inversion — durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Der Rohrzucker zerfällt hierbei in gleiche Molecüle Dextrose und Lävulose.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 \text{ (Dextrose)} + C_6H_{12}O_6 \text{ (Lävulose).}$$

Das durch die Inversion des Rohrzuckers entstandene Gemisch von Dextrose und Lävulose heisst Invertzucker. Bei der Oxydation mit Brom wird Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$, durch Salpetersäure Zuckersäure gebildet. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht, wie aus den meisten Kohlehydraten, Lävulinsäure (s. d.)

Beim längeren Schmelzen des Rohrzuckers entsteht eine glasige Masse — der sogenannte Gerstenzucker.

Die Verbindungen des Rohrzuckers mit Kalk, Baryt und Strontian (Saccharate) sind zum Theil schwer löslich in Wasser und dienen zur Abscheidung des Zuckers. $C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,CaO$ schwer löslich. $C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,SrO$.

Octacetyl-Rohrzucker $C_{12}H_{14}(CH_3CO)_8O_{11}$, welcher bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht, zeigt, dass der Rohrzucker mindestens acht Hydroxylgruppen besitzt.

Die *Erkennung* des Rohrzuckers setzt seine Abscheidung voraus.

Bestimmung: 1. Durch Polarisation (S. 47). 2. Man invertirt den Rohrzucker durch Kochen mit Säuren und titrirt den entstandenen Invertzucker (s. o.) mit Fehling'scher Lösung (S. 223).

Rohrzucker (Zucker κατ' ἐξοχην) ist ein wichtiges Nahrungsmittel.

Saccharum (Zucker der *Pharm. Germ. Ed. III.*) muss mit 0,5 Th. Wasser einen farb- und geruchlosen Sirup geben, der sich mit Weingeist in allen Verhältnissen klar mischt. (Ein Niederschlag würde hauptsächlich anorganische Verunreinigung anzeigen, welche in Folge absichtlicher Verfälschung oder mangelhafter Fabrication vorhanden wären.) Die Lösung muss neutral reagiren und darf weder mit Ammoniumoxalat (Kalk), noch mit Silbernitrat (Chlor), noch mit Baryumnitrat (Schwefelsäure) mehr als opalisirend getrübt werden. — Rotulae Sacchari (Zuckerplätzchen) bestehen aus erweichtem, dann gepresstem Zucker. — Elaeosaccharum (Oelzucker) wird durch Zusatz von 1 g (25 Tropfen) ätherischem Oel (z. B. Ol. Menthae piperitae) zu 50 g gepulvertem Zucker bereitet. — Trochisci (Zeltchen) werden aus dem Arzneistoffe (z. B. Trochisci Santonini je 0,025 g Santonin enthaltend) und geschmolzener Chocoladenmasse (bestehend aus Cacao und Zucker) hergestellt. Ein Zeltchen = 1 g. — Sirupi sind Lösungen von Zucker in Wasser unter Zusatz von Arzneistoffen (z. B. Sirupus Althaeae, Amygdalarum u. s. w.). — Ferrum carbonicum saccharatum enthält Eisenoxydul, Rohrzucker und Milchzucker. Grünlichgraues Pulver. — Ferrum oxydatum saccharatum

(Eisenzucker), ein rothbraunes, süsses, in heissem Wasser lösliches Pulver, das Eisenoxyd und Zucker enthält.

Invertzucker. Beim Kochen von Rohrzucker mit verdünnten Säuren zerfällt dieser unter Wasseraufnahme in gleiche Molecüle Glukose (Dextrose) und Fructose (Lävulose). $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$

Rohzucker. Fructose. Glukose.

Da der Rohrzucker rechts dreht und das beim Kochen mit Säuren entstandene Gemenge — wegen der stärkeren Drehkraft (specifische Drehung S. 47) der Fructose — Linksdrehung, also umgekehrte Drehung zeigt, nennt man die Spaltung des Rohrzuckers Inversion und das Gemisch gleicher Molecüle Glukose und Fructose Invertzucker.

Invertzucker findet sich in süssen Früchten in Blüthen und Blättern daher auch im **Honig** (s. u.).

Der gereinigte Honig (Mel depuratum) muss nach der *Pharm. Germ. Ed. III.* mit 4 Th. Wasser eine klare Lösung geben, die durch Silbernitrat (Chlor) und Barytnitrat (Schwefelsäure) nur opalisirend getrübt werden darf. Durch 2 Th. Weingeist darf der Honig nicht getrübt werden (Dextrin). Der käufliche Honig wird bisweilen mit künstlich hergestelltem Traubenzucker (S. 228) verfälscht. Dieser aber kann Gyps (Schwefelsäure) und Dextrin enthalten (s. o.). Eine starke Chlorreaction deutet auf Verfälschung mit Rohrzuckermelasse. — Mel rosatum (Rosenhonig) ist eine Mischung von 9 Th. Mel depuratum mit 1 Th. Glycerin und dem Extracte von 1 Th Rosenblättern in 5 Th. Weingeist. — Oxymel Scillae: 1 Th. Meerzwiebelessig wird mit 2 Th. Honig auf 2 Th. eingedampft.

2. Milchzucker (Lactose, Saccharum lactis) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ findet sich in der Milch der Säugethiere. Tritt bei Wöchnerinnen unter pathologischen Verhältnissen auch im Harne auf (Lactosurie).

Zur Darstellung aus der Milch verdunstet man die nach Fällung des Caseïns durch Lab erhaltene Flüssigkeit (Molken), nimmt den Rückstand zur Trennung von Eiweiss mit Wasser auf und crystallisirt den Zucker mehrmals um.

Crystallisirt wasserfrei in kleinen Crystallen, wasserhaltig in grossen Prismen. Schmeckt schwach süss. Rechtsdrehend. Bräunt sich beim Kochen mit Natronlauge, reducirt Fehling'sche Lösung. Bei langem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Lävulinsäure (s. d.) Durch Salpetersäure wird Schleimsäure und Zuckersäure gebildet. Inversion s. o. Gährung s. S. 229.

Der Milchzucker (Saccharum lactis) der *Pharm. Germ. Ed. III.* muss sich bei 15° in 7 Theilen, bei 100° in seinem gleichen Gewicht Wasser zu einer schwach süssschmeckenden, nicht sirupartigen Flüssigkeit lösen. (Ein stark süsser Geschmack würde auf einen Gehalt an Rohrzucker oder Traubenzucker schliessen lassen.) Beim Kochen von 1 g Milchzucker in 10 ccm Weingeist darf das Lösungsmittel nicht mehr als 0,03 g Rückstand hinterlassen, da Milchzucker in warmem Weingeist kaum löslich ist. Ein grösserer Rückstand

würde auf Verunreinigung mit Rohrzucker oder Traubenzucker schliessen lassen. — Granula: Ein Mischung von 4 Th. Milchzucker und 1 Th. Gummi arabicum wird mit Glycerin und den eigentlichen Arzneimitteln zu Körnern geformt. — Milchzucker wird fast ausschliesslich in der Medicin, meist als indifferentes Verdünnungsmittel für Pulver und als Zusatz zu verdünnter Milch, ferner bei der Herstellung von Milchpräparaten benutzt. — Octacetylmilchzucker $C_{12}H_{14}(CH_3CO)_8O_{11}$ zeigt, dass der Milchzucker mindestens 8 Hydroxyle enthält. — Galactosazon S. 224.

3. Maltose (Malzzucker) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Findet sich im Bier, hier aus verzuckerter Stärke entstanden.

Entsteht durch Einwirkung der Malzdiastase (dem in gekeimter Gerste enthaltenen diastatischen Ferment) auf Stärke, ferner bei der „Verzuckerung" der Stärke und des Glykogens (s. d.) durch Speichel.

Darstellung: Durch Verzuckerung der Stärke mittels Malz.

Crystallisirt in feinen Nadeln. Rechtsdrehend, reducirt Fehling'sche Lösung, aber nicht das Barfoed'sche Reagens (eine essigsaure Lösung von Kupferacetat). Bräunt sich beim Kochen mit Natronlauge. Ist mit Hefe gährungsfähig und geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure allmälig in Traubenzucker über. Durch Salpetersäure wird Zuckersäure gebildet.

C. Eigentliche Kohlehydrate (Polysaccharide) $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Zu den eigentlichen Kohlehydraten gehören folgende Stoffe: Cellulose, Stärke, Glykogen, Gummiarten, Dextrin. Sie lassen sich ihrer Formel nach als Anhydride der Glukosen $C_6H_{12}O_6$ betrachten. Ihr Moleculargewicht ist bisher unbekannt, doch muss dasselbe ein Vielfaches von $C_6H_{10}O_5$ sein, da sie beim Kochen mit Mineralsäuren und bei Einwirkung von Fermenten gleichzeitig Körper der Traubenzuckerreihe $C_6H_{12}O_6$ und Rohrzuckerreihe $C_{12}H_{22}O_{12}$ liefern. Daher der Name Polysaccharide.

Durch Oxydation mit Salpetersäure werden die gleichen Producte erhalten, welche bei Oxydation der aus den Körpern $C_6H_{10}O_5$ entstandenen Glukosen $C_6H_{12}O_6$ gebildet werden, also: Zuckersäure, Schleimsäure und Oxalsäure. Die Körper dieser Gruppe zerfallen in drei Abtheilungen: *a) Cellulosegruppe, b) Stärkegruppe, c) Gummiarten und Dextrine.*

a) Cellulosegruppe.

1. Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$. Die Membranen der jungen Pflanzenzellen bestehen aus Cellulose. Mit dem Alter der Membran wird sie durch Incrustationen (Einlagerungen von anorganischen Stoffen), sowie durch chemische Umwandlungen (s. Lignin) verändert.

Darstellung: Schwedisches Filtrirpapier ist nahezu reine Cellulose. Beim Auskochen von Pflanzenstoffen (Flachs, Baumwolle u. s. w.) mit Alkohol, Aether, Wasser, verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren bleibt Cellulose, nur mit etwas Asche verunreinigt, zurück.

Eigenschaften: Amorph. Unlöslich in Aether, Alkohol, Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Löst sich in Schweizer's Reagens (Kupferoxydammoniak). Diese Lösung ist linksdrehend. Aus ihr wird unveränderte Cellulose durch Säuren gefällt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° giebt sie Brenzcatechin, Ameisensäure und CO_2. Die Lösung der Cellulose in concentrirter Schwefelsäure giebt beim Verdünnen und Kochen mit Wasser erst Dextrin, dann Glukose. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Bei der Fäulniss der Cellulose durch Mikroorganismen entsteht Grubengas neben Kohlensäure. Auch das Grubengas im Darme der Thiere stammt grösstentheils aus gefaulter Cellulose.

Sulfitcellulose wird durch Kochen von Holz mit Calciumbisulfit gewonnen. Dient zur Papierfabrication.

Erkennung der Cellulose: 1. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. 2. Löslichkeit in Kupferoxydammoniak (Stärke ist unlöslich in Schweizer's Reagens). 3. Uebergang in Glukose (s. o.). 4 Cellulose wird, mit Jodlösung getränkt, durch concentrirte Schwefelsäure blau gefärbt. Wie Jodlösung wirkt auch Chlorzinkjod, d. h. eine Chlorzinklösung, der Jodkalium und Jod zugesetzt wurde. 5. s. Lignin. 6. s. Hydrocellulose und vegetabilisches Pergament. 7. Cellulose wird beim Erwärmen mit Chlorzink und Schwefelsäure zerstört. Wolle bleibt intact.

Bestimmung: 1. Was nach Extraction mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien übrig bleibt, ist Rohcellulose *(Weender Rohfasermethode)*. 2. Ueberführung in Glukose. 3. Behandlung mit schmelzendem Alkali bei 140—180° und Fällung der erhaltenen Lösung mit Säuren. Der Niederschlag wird gewogen (Hp. **14.** 286).

Gossypium (gereinigte Baumwolle), aus den entfetteten Haaren von Gossypiumarten bereitet, ist officinell. Das Präparat darf höchstens 0,3 pCt. Asche enthalten.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle (Cellulose) — namentlich bei Gegenwart von Schwefelsäure, welche wasserentziehend wirkt — entsteht **Pyroxylin** (Schiessbaumwolle). Entzündlich und explosiv. Bei der Explosion entstehen N, NO_2, H, CO, CO_2 und Wasserdampf. Wirkung s. Dynamit (S. 179). — Eine weniger hoch nitrirte Schiessbaumwolle ist das **Collodium**. Die *Pharm. Germ. Ed. III.* unterscheidet: 1. Collodium: eine Lösung von 2 Th. der Collodiumwolle in 6 Th. Weingeist und 42 Th. Aether. 2. Collodium elasticum: Mischung von 94 Th. Collodium, 1 Th. Ricinusöl und 5 Th. Terpentin. 3. Collodium cantharidatum (Spanischfliegen-Collodium): eine olivengrüne Flüssigkeit, welche durch Mischung von 1 Th. Collodium und 1 Th. ätherischem Cantharidenextract entsteht.

Durch Eintauchen ungeleimten Papiers in verdünnte Schwefelsäure entsteht „künstliches *Pergament*“. Hierbei wird die Cellulose in **Hydrocellulose** verwandelt. Anwendung zu Wurstschläuchen, zum Verschliessen von Conserven.

Tunicin (thierische Cellulose) $C_6H_{10}O_5$ findet sich im Mantel der Tunicaten. Amorph, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Kupferoxydammoniak. Färbt sich mit Jod und Schwefelsäure blau. Die Lösung des Tunicins in concentrirter Schwefelsäure giebt beim Verdünnen mit Wasser eine Flüssigkeit, welche einen Zucker enthält. Sie reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung und erleidet durch Hefe alkoholische Gährung. Durch Salpetersäure wird ein explosibles Nitrat (s. Pyroxylin S. 237) gebildet.

Als **Umwandlungsproducte der Cellulose** müssen Holzsubstanz (Lignin) und Kork betrachtet werden.

1. Die **Holzsubstanz** (Lignin) steht der Cellulose, mit welcher sie meist gemeinsam vorkommt, nahe. Sie wird durch chlorsaures Kali und Salpetersäure leicht gelöst (oxydirt), während Cellulose schwer angegriffen wird (Trennung und Bestimmung von Lignin und Cellulose). — Durch schmelzendes Kali entsteht u. a. Protocatechusäure (s. d.) (Hp. **14.** 15 und 217).

Erkennung: 1. Papier, das Lignin enthält, färbt sich mit Anilinsulphat gelb. 2. Bei Befeuchtung mit Phloroglucinlösung wird ligninhaltiges Papier durch Salzsäure roth gefärbt. (Diese Proben sind nur für ungebleichte Papiere benutzbar, da Lignin durch das Bleichen mit Chlor etc. zerstört wird.)

Technische Anwendung des Holzes: 1. Als Surrogat für Cellulose in der Papierfabrication. 2. Zur Gewinnung von Methylalkohol (Holzgeist), Essigsäure, Aceton u. s. w. durch trockne Destillation (S. 147). Ueber Xylose (Holzzucker) s. S. 226.

2. Der **Kork** (Suberin), die Rinde der Korkeiche u. s. w., ist kohlenstoffreicher und gegen Reagentien widerstandsfähiger als die Cellulose. Giebt beim Kochen mit Salpetersäure Korksäure $C_8H_{14}O_4$, Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$, Oxalsäure $C_2H_2O_4$.

b) Stärkegruppe.

1. Stärke (Amylum) $(C_6H_{10}O_5)_n$ ist im Pflanzenreiche weit verbreitet. Sie stellt einen Reservestoff für die Pflanzenentwicklung dar und findet sich hauptsächlich in den ruhenden Pflanzentheilen, also in Knollen, Wurzeln, Samen, Früchten und in den Markstrahlen der Bäume während des Winters.

Als besonders stärkereich und daher zur technischen Gewinnung der Stärke geeignet sind folgende Pflanzen: Kartoffeln (21 pCt. Stärke), Mais (50 pCt.), Weizen (64 pCt.). Reicher an Stärke sind die tropischen Pflanzen: Maranta-, Canna- und Dioscorea-Arten, welche die verschiedenen Arten Arrow-Root liefern, ferner Sago- und Borassus-Arten, endlich Manihot. Aus ersteren wird die Sago-Stärke, aus letzteren die Tapioca-Stärke bereitet.

Zur technischen Darstellung der Stärke agitirt man die zerkleinerten Pflanzentheile (s. o.) mit grossen Wassermengen und schlemmt hierdurch fremde Bestandtheile fort. Die freigemachte Stärke trocknet man langsam bei mässiger Temperatur, um Verkleisterung (s. u.) zu verhindern.

Die Stärke findet sich in den Pflanzen in der Form der sogenannten **Stärkekörner.** Diese sind doppeltbrechend und zeigen bei den einzelnen Pflanzen verschiedene Formen und haben meist concentrische Schichtung. Sie bestehen aus zwei verschiedenen Substanzen: 1. **Granulose** (die eigentliche Stärke), welche durch diastatische Fermente (Malzaufguss) leicht gelöst wird. 2. **Stärke-Cellulose** (Farinose), die durch diastatische Fermente nicht angegriffen wird.

Stärke löst sich sehr wenig in Wasser. Durch längere Einwirkung von Glycerin bei 190° erhält man sogenannte lösliche Stärke. Beim Kochen mit Wasser liefert Stärke unter Aufquellung Kleister. Durch verdünnte Säuren oder Fermente werden zuerst lösliche Stärke, dann Dextrine, zuletzt Maltose (s. d.) und aus diesen Glykose gebildet. Sehr schnell tritt diese Umwandlung durch Malzaufguss ein. Bei der Gährung durch einen Spaltpilz erhält man viel Buttersäure, daneben Essigsäure, Alkohol und Bernsteinsäure. Sie ist in Schweizer's Reagens (Kupferoxydammoniak) unlöslich (Unterschied von Cellulose). Färbt sich mit Jod blau. Beim Erhitzen der blauen Jodstärke wird diese farblos *(Dissociation)*. Die Färbung kehrt in der Kälte zurück.

Die Bildung von Jodstärke $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4HJ$ findet nur bei Gegenwart von Jodwasserstoff statt. (Ber. **20.** 688.)

Erkennung: 1. Durch die Jodreaction. 2. Durch die Ueberführung in Dextrin und Zucker mit Säuren oder Fermenten. 3. Durch die Unlöslichkeit in Kupferoxydammoniak. 4. Durch die Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop.

Bestimmung: Man kocht die Stärke mit wässriger Salzsäure und bestimmt den hierbei erhaltenen Zucker durch Titration mit Fehlingscher Lösung (S. 223).

Officinell ist nach der *Pharm. Germ. Ed. III.* die Weizenstärke (Amylum Tritici). Sie darf nicht mit Kartoffelstärke untermischt sein. Dies lässt sich durch mikroskopische Untersuchung feststellen. — Die Capsulae (Kapseln) der *Pharm. Germ. Ed. III.* werden aus Stärkemehl oder Leim (Gelatine) durch Pressung dargestellt.

Anwendung: Als Nahrungsmittel (Kartoffelmehl, Weizenmehl, Reismehl werden zur Herstellung von Maccaroni und Nudeln benutzt), zu Puder (meist Reismehl oder Kartoffelmehl). Mehrere als Nahrungsmittel benutzte Geheimmittel, wie Racahout des Arabes, Revalenta, sind Mischungen verschiedener Stärkemehle mit Zucker, Chocolade u. s. w. Zur Darstellung von Dextrin (s. d.), zum Stärken der Wäsche, zu Kleister in der Färberei und Druckerei, zur Verdickung von Beizen und Farben. In der Medicin als Streupulver mit desinficirenden Stoffen (z. B. Salicylsäure) gemischt.

Lichenin aus Lichen islandicus (Isländisch Moos) wird nach der *Pharm. Germ. Ed. III.* durch Auskochen der Flechte als eine Gallerte gewonnen, die beim Lösen in Wasser und Zusatz von Alkohol in Flocken ausfällt. Der Niederschlag färbt sich mit Jod blau und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Glukose (s. d.)

Inulin $(C_6H_{10}O_5)_2$ findet sich in den Wurzeln von Inula Hellenium (Btlant), von Georginen (Dahlia), Sonnenblume (Helianthus) und Löwenzahn (Leontodon Taraxacum). Weisses Pulver, welches aus doppeltbrechenden Sphärocrystallen (mikroskopischen Kugeln) besteht. Leicht in Wasser und in Kupferoxydammoniak löslich. Linksdrehend. Gährt nicht mit Hefe. Wird durch Diastase und Speichel kaum verändert. Färbt sich mit Jod nicht blau. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung (s. d.), aber ammoniakalische Silberlösung. Findet zur Herstellung von Inulin-Brod für Diabetiker Anwendung.

2. Glykogen $(C_6H_{10}O_5)_n$ findet sich am reichlichsten in der Leber gesunder Thiere, ferner in den Muskeln, in Wirbellosen und in Pilzen. Reich an Glykogen sind die embryonalen Gewebe. Dasselbe entsteht im Thierkörper aus zugeführten Nährstoffen.

Zur Darstellung kocht man die fein zerhackten Lebern gut ernährter, gesunder Thiere mit Wasser aus, fällt die stickstoffhaltigen Körper mit Salzsäure und Jodquecksilberjodkalium und schlägt aus dem Filtrat das Glykogen mit Alkohol nieder.

Weisses amorphes Pulver. Löst sich in Wasser zu einer opalisirenden rechtsdrehenden Flüssigkeit, die sich mit Jod roth färbt. Mit Hefe gährt es nicht, wird aber durch Diastase oder Speichel in Dextrin, Maltose, zuletzt auch in Glukose übergeführt.

Das Achrooglykogen aus den Weinbergsschnecken färbt sich nicht mit Jod. Steht dem Glykogen sehr nahe. (s. Dextrin.)

Paramylum findet sich in Euglena viridis (Infusorie). Färbt sich nicht mit Jod.

c) Gummiarten und Dextrine.

1. Arabin (Arabinsäure) $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist im sogenannten arabischen Gummi enthalten, welches aus der Rinde mehrerer Acacia-Arten Nordafrikas und des Orients herausfliesst. Amorph, löslich in Wasser oder doch in Wasser stark aufquellend zu einer „uneigentlichen" Lösung. Reducirt Fehling'sche Lösung erst nach längerem Kochen. Giebt mit Kupfersulphat und einem Ueberschuss von Natronlauge einen blauen gallertartigen Niederschlag. Eine schwach essigsaure Lösung von Kupferacetat wird durch Arabin beim Kochen nicht reducirt.

Aehnliche Gummiarten sind im Pflanzenreiche verbreitet, z. B. in den Rüben, in den Seealgen und Tangen von Ost-Asien (**Agar-Agar**), in den Leguminosensamen (Galaktin), in den Kirschen (Cerasin), in den Laubhölzern (Holzgummi). Andere Gummiarten quellen in Wasser nur stark auf, ohne sich völlig zu lösen. Die Lösung wird nicht filtrirbar. Solche Körper heissen Pflanzenschleime. Hierher gehören: **Bassorin** (aus Astragalusarten des Orients), Leinsamenschleim, Quittenschleim u. a.

Das Gummi arabicum der *Pharm. Germ Ed. III.* stammt hauptsächlich von Acacia Senegal. Es darf nur wenig gefärbt sein, darf sich in seinem doppelten Gewicht Wasser gelöst, nicht mit Bleizucker, wohl aber noch in sehr

starker Verdünnung mit Bleiessig trüben. — *Officinell* sind ferner: 1. Mucilago Gummi arabicum (Gummischleim) (1 Th. Gummi in 2 Th. Wasser). 2. Mucilago Salep (Salepschleim) (1 Th. Salep in 100 Th. Wasser). 3. Pulvis gummosus (3 Th. Gummi, 2 Th. Süssholz, 1 Th. Zucker).

Anwendung: Zum Kleben, als Zusatz zu Liqueuren, in der Zeugdruckerei als Beize, in der Medicin s. o.

Thierisches Gummi $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$ findet sich in den Speicheldrüsen, im Schleimgewebe, im Harn u. s. w. Wird durch Kupfersulphat und Natronlauge gallertig gefällt. Amorph, in Wasser zerfliesslich. Unlöslich in Alkohol und Aether, durch Jod nicht gefärbt, rechtsdrehend. Reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung.

Carrageen (Isländisch Moos) der *Pharm. Germ. Ed. III.* wird durch Kochen von Fucus crispus und ähnlichen Meeresalgen mit Wasser gewonnen. Dicker Schleim, der sich mit Jod nicht blau färbt und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galactose (s. d.) liefert.

2. Dextrin $C_{12}H_{20}O_{10}$ entsteht aus Stärke durch gelindes Rösten (Röstgummi) und durch kurzdauernde Einwirkung von Malzauszug (Diastase) oder Speichel. (Bei längerer Einwirkung wird Maltose [s. d.] zuletzt Traubenzucker [s. d.] gebildet.) Technisch wird es durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf Stärke gewonnen. Findet sich im Biere und in der Brotkruste (hier durch den Röstprocess entstanden).

Weisses oder bräunliches Pulver, sehr zerfliesslich. Unlöslich in starkem Alkohol. Färbt sich mit Jod roth. Rechtsdrehend. Giebt bei Einwirkung verdünnter Säuren Glukose. Reducirt Fehling'sche Lösung nicht, auch nicht Barfoed's Reagens (schwach essigsaure Lösung von essigsaurem Kupfer).

Anwendung: An Stelle von Gummi arabicum in der Zeugdruckerei, Tapetendruckerei, zum Glasiren von Karten und Papieren. In der Medicin zum Verreiben von Extracten. Viele Kindermehle enthalten Dextrin.

Man kennt mehrere einander sehr nahe stehende Dextrine. Hierher gehören **Erythrodextrin** und **Achroodextrin**. Ersteres entsteht nach kurzer Einwirkung von Malzauszug oder Speichel auf Stärke und färbt sich mit Jod roth oder bräunlich. Letzteres färbt sich mit Jod nicht mehr und wird durch längere Einwirkung von Malzauszug auf Erythrodextrin erzeugt.

Anhang. 1. **Pectinstoffe.** Den Kohlehydraten verwandt scheinen die Pectinstoffe zu sein. Sie finden sich in fleischigen Wurzeln (Rüben, Möhren), in Früchten (Pflaumen, Aepfeln, Birnen) und in den Abkochungen der Früchte, welche in der Kälte zu Gelées erstarren.

2. **Huminkörper.** Im Torf, in der Ackererde finden sich Substanzen, welche durch langsame Verwesung organisirter Materien (hauptsächlich pflanzlicher) entstehen. Auch in den Absätzen mancher Quellen sind solche Stoffe (Quellsäure, Geinsäure) angetroffen worden. Aehnliche Körper entstehen beim längeren Kochen von Zuckerarten (Traubenzucker, Rohrzucker, Milch-

zucker) mit verdünnten Mineralsäuren und beim Kochen von Harn mit verdünnter Salzsäure. Es sind sauer reagirende Körper, welche mit Basen Salze bilden, aber nicht crystallisiren. Beim Schmelzen mit Kali entsteht u. a. Protocatechusäure (s. d.). (Hp. **13.** 66.)

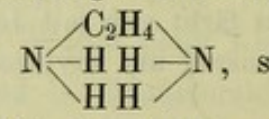
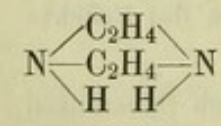
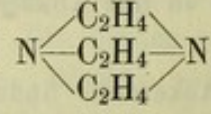
T. Amine.

Die Amine[1]) sind Basen wie das Ammoniak, von welchem sie abstammen. Man unterscheidet: primäre oder Amidbasen, secundäre oder Imidbasen, tertiäre oder Nitrilbasen, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkyle ersetzt sind.

Ueber die Amid-, Imid- und Nitrilgruppe s S. 22.

NH_2CH_3	$NH(CH_3)_2$	$N(CH_3)_3$
Methyl-	Dimethyl-	Trimethyl-
	Amin.	
Primäre oder	Secundäre oder	Tertiäre oder
Amid-	*Imid-*	*Nitril-*
	Base.	

Quaternäre Basen, die vier Alkoholradicale enthalten, bezeichnet man als *Ammoniumbasen*. Diese leiten sich von dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd $NH_4(OH)$ ab, z. B. Tetraethylammoniumhydroxyd (Tetraethyliumhydrat) $(C_2H_5)_4\overset{v}{N}(OH)$ und Tetraethylammoniumjodid (Tetraäthyliumjodid) $(C_2H_5)_4\overset{v}{N}J$. Die Ammoniumverbindungen enthalten also fünfwerthigen Stickstoff.

Die erwähnten Amine heissen Monamine, weil sie sich von einem einzigen Molecül NH_3 ableiten. Man kennt aber auch Diamine, Triamine u. s. w. Diese entstehen, wenn mehrere Ammoniakreste durch ein oder mehrere mehrwerthige Alkoholradicale verbunden werden. Im Aethylendiamin, z. B.  , sind zwei Wasserstoffatome zweier Ammoniakreste (NH_2) durch das zweiwerthige Aethylenradical verkettet. Es existiren ferner Diäthylendiamin und Triäthylendiamin,  und  , welche alle zu den Diaminen gehören,

1) Im Gegensatz zu den Aminen, den Ammoniakderivaten der Alkohole, bezeichnet man als Amide die Ammoniakderivate der Säuren (s. Amidosäuren S. 168).

aber secundäre resp. tertiäre Basen sind, weil sie zwei resp. drei Alkyle enthalten.

Die Isomerien der Amine werden veranlasst: 1. Durch die Isomerien der Alkohole, welche den substituirenden Alkoholradicalen entsprechen. So sind z. B. zwei isomere Propylamine bekannt. Das Normalpropylamin $CH_3—CH_2—CH_2(NH_2)$ entspricht dem normalen Propylalkohol $CH_3—CH_2—CH_2(OH)$, das Isopropylamin $CH_3—CH(NH_2)—CH_3$ dem Isopropylalkohol $CH_3—CH(OH)—CH_3$. 2. Durch die Anzahl der in das Ammoniakmolecül eintretenden Gruppen. Es giebt z. B. zwei isomere Körper C_3H_9N. Der eine ist Methyläthylamin $NH(CH_3)(C_2H_5)$, eine secundäre Base (s. o.), der andere Trimethylamin $N(CH_3)_3$, eine tertiäre Base.

Ueber die *Erkennung* primärer, secundärer und tertiärer Basen vergl. Tabelle S. 246.

1. Monamine.

a) Monamine gesättigter Alkoholradicale.

Die Definition der Monamine ist S. 242 gegeben.

Vorkommen: Trimethylamin findet sich in den Blättern von Chenopodium Vulvaria und der Runkelrübe, in den Blüthen des Weissdorns (Crataegus Oxyacantha), im Mutterkorn (Secale cornutum) und in der Häringslake. Es bleibt zweifelhaft, ob es in den genannten Objecten nicht vielmehr als ein Zersetzungsproduct complicirterer Stoffe (z. B. des Lecithins [s. d.]) anzusehen ist. Auch bei der Fäulniss thierischer Gewebe und des Leims, ferner bei der trocknen Destillation von Knochen u. dergl. entsteht Trimethylamin.

Entstehung: 1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Brom- oder Jodalkyle.

Aus Ammoniak und Jodmethyl entsteht jodwasserstoffsaures Methylamin.

I. $NH_3 + CH_3J = NH_2CH_3HJ$.

Destillirt man dieses mit Kali, so geht Methylamin über.

$$NH_2CH_3HJ + KOH = NH_2CH_3 + KJ + H_2O.$$

Wirkt dann auf Methylamin ein neues Molecül Jodmethyl ein, so vollzieht sich der gleiche Process (I.) noch ein Mal.

II. $NH_2CH_3 + CH_3J = NH(CH_3)_2HJ$.

Aus dem Reactionsproduct, jodwasserstoffsaurem Dimethylamin, lässt sich durch Destillation mit Kali freies Dimethylamin abscheiden.

$$NH(CH_3)_2HJ + KOH = NH(CH_3)_2 + KJ + H_2O.$$

Die freie Base vermag sich nochmals mit Jodmethyl zu jodwasserstoffsaurem Trimethylamin zu verbinden.

III. $NH(CH_3)_2 + CH_3J = N(CH_3)_3HJ$.

Durch Destillation mit Kali entsteht freies Trimethylamin, das sich nochmals mit Jodmethyl zu Tetramethylammoniumjodid vereinigen kann.

IV. $N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4J$.

Die entstandene Ammoniumbase (S. 242) zerfällt durch Destillation mit

Kali nicht mehr. Sie liefert aber bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd Tetramethylammoniumhydroxyd (Tetramethyliumhydroxyd).

$$N(CH_3)_4J + AgOH = N(CH_3)_4OH + AgJ.$$

Da die Processe, welche durch Gleichung I. bis IV. versinnbildlicht werden, nicht einzeln nach einander, sondern vielmehr gleichzeitig neben einander verlaufen, entsteht bei der Destillation mit Kali (s. o.) ein Gemenge primärer, secundärer und tertiärer Basen.

2. Beim Kochen von Isocyansäureestern (s. d.) mit Kalilauge entstehen die entsprechenden Basen.

$$CO{=}N(C_2H_5) + 2KOH = C_2H_5NH_2 + K_2CO_3$$

Isocyansäure-Aethylester. Aethylamin.

3. Die den Isocyansäureestern entsprechenden Senföle (s. d.) liefern bei Behandlung mit Schwefelsäure gleichfalls primäre Basen.

$$CS{=}NC_2H_5 + H_2O = C_2H_5NH_2 + COS$$

Aethylsenföl. Kohlenstoffoxysulfid.

4. Durch Reduction von Nitrilen entstehen primäre Basen (s. S. 242) Mendius'sche Reaction (S. 27).

5. Durch Behandlung gebromter Säureamide mit Natronlauge

$$CH_3{-}CONHBr + NaOH = CH_3NH_2 + CO_2 + NaBr.$$

Es entsteht hierbei ein Amid, welches ein Kohlenstoffatom weniger als das Säureamid enthält.

6. Durch Reduction der Nitrocarbüre (S. 81).

Zur Darstellung der Amine dient fast ausschliesslich die Einwirkung von Ammoniak auf Jod- oder Bromalkyle (s. o.) und die Reaction No. 5 (s. o.).

Verhalten der Amine. 1. Die Amine sind dem Ammoniak in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich und bisweilen sogar stärker basisch als dieser. So wird Ammoniak aus seinen Salzen durch Aethylamin ausgetrieben. Die ersten Glieder der Reihe sind brennbare Gase von stechendem Geruch, die sich leicht in Wasser lösen. Die höheren Homologen bilden Flüssigkeiten, dann folgen feste Körper von hohem Siedepunkt. — Die Amine bilden — wie das Ammoniak — mit Säuren Salze.

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \text{ Ammoniumchlorid.}$$

$$CH_3NH_2 + HCl = NH_2CH_3HCl \text{ Methylaminchlorhydrat.}$$

Ihre Chlorhydrate sind zum Unterschiede von Salmiak in Alkohol löslich. Sie werden durch viele Metallsalze, z. B. $PtCl_4$, $AuCl_3$, $HgCl_2$ u. s. w. gefällt. Die entstandenen Doppelsalze dienen zur Erkennung und Reinigung der Basen.

$$2(NH_3HCl) + PtCl_4 = 2(NH_3HCl)PtCl_4$$

Salmiak. Ammoniumplatinchlorid.

$$2(NH_2CH_3HCl) + PtCl_4 = 2(NH_2CH_3HCl)PtCl_4$$

Salzsaures Methylamin. Salzsaures Methylaminplatinchlorid.

2. Nur primäre und secundäre Basen, nicht aber tertiäre reagiren mit salpetriger Säure. Erstere liefern hierbei Alkohole und freien Stickstoff. $CH_3NH_2 + (HO)NO = CH_3(OH) + N_2 + H_2O$. Letztere bilden Nitrosamine (S. 248).

$$(CH_3)_2NH + (OH)NO = (CH_3)_2(NO)N + H_2O$$

Dimethylamin. Nitrosodimethylamin.

3. Nur primäre Basen geben mit Chloroform und alkoholischem Kali heftig riechende Carbylamine oder Isonitrile (s. d.) *(A. W. Hofmann's Carbylamin-Probe).*

$$NH_2(CH_3) + CHCl_3 + 3KOH = C{\equiv}N{-}CH_3 + 3KCl + 3H_2O$$

Methylcarbylamin.

4. Nur die primären Basen lassen sich mittels Schwefelkohlenstoff und Sublimat (oder Eisenchlorid) in Senföle überführen *(Senfölprobe von A. W. Hofmann).*

$$NH_2(C_2H_5) + CS_2 = CS{=}N{-}C_2H_5 + H_2S$$

Aethylamin. Aethylsenföl.

Vergl. das Nähere unter Senföl.

5. Zur Erkennung der primären, secundären und tertiären Basen benutzt man ihr Verhalten gegen Jodmethyl oder Jodäthyl.

Man digerirt ein Molecül der Base mit einem Molecül Jodmethyl und destillirt das erhaltene Product mit Kali. Das Destillat wird wieder mit Jodmethyl behandelt, dann mit Kali destillirt und dieser Process so lange wiederholt, bis man ein durch Kali nicht mehr zerlegbares Jodid einer Ammoniumbase erhält (S. 242).

Wurden hierbei drei Methylgruppen eingeführt, so lag eine primäre (Amid-)Base vor, bei zwei Methylgruppen eine secundäre (Imid-) bei einer Methylgruppe eine tertiäre (Nitril-)Base.

Primäre Base: $NH_2CH_3 + 3CH_3J = N(CH_3)_4J + 2HJ$

Tetramethylammoniumjodid.

Secundäre Base: $NH(CH_3)_2 + 2CH_3J = N(CH_3)_4J + HJ$

Tertiäre Base: $N(CH_3)_3 + 1CH_3J = N(CH_3)_4J$.

6. Verhalten der Ammoniumbasen gegen Silber und gegen Kali s. S. 243 IV. Bei der trocknen Destillation zerfallen sie, z. B.

$N(C_2H_5)_4OH$ in $N(C_2H_5)_3 + C_2H_4 + H_2O$

Tetraäthyliumoxydhydrat. Triäthylamin. Aethylen.

$N(CH_3)_4OH$ in $N(CH_3)_3 + CH_3OH$

Tetramethyliumoxydhydrat. Trimethylamin. Methylalkohol.

7. Die Amid-, Imid- und Nitrilbasen sind unzersetzt flüchtig.

Unterscheidung der Basen.

	Basen.			
	Primäre NH_2R.	Secundäre NHR_2.	Tertiäre NR_3.	Quaternäre (Ammonium-) $NR_4(OH)$.
Methylgruppen nehmen auf	3	2	1	0
Mit salpetriger Säure	Zerfallen unter N-Entwicklung.	Nitrosokörper.	Reagiren nicht.	Reagiren nicht.
Senfölbildung mit CS_2 etc.	Ja.	Nein.	Nein.	Nein.
Mit Chloroform und Kali geben Carbylamine	Ja.	Nein.	Nein.	Nein.
Unzersetzt flüchtig bei trockner Destillation	Ja.	Ja.	Ja	Nein.
Verbinden sich mit Säuren zu Salzen .	Ja.	Ja.	Ja.	Nein.

1. Methylamin $NH_2(CH_3)$. Findet sich im Kraute von Urticaceen (Mercurialis-Arten), in der Häringslake neben viel Trimethylamin, im Destillat der Rübenmelasse, im Knochenöl. Entsteht als Zersetzungsproduct on Alkaloiden, wie Morphin und Codein, ferner von Kreatin, Sarkosin und Glykokoll mit festem Kali oder Baryt. Durch Reduction von Blausäure (s. d.), aus Ammoniak und Jodmethyl (S. 243 I.) und aus Acetamid, Brom und Natronlauge (S. 244, 5). Gas, das wie Ammoniak riecht, sich unter 0° verflüssigt und mit gelber Flamme brennt.

2. Dimethylamin $NH(CH_3)_2$ findet sich gleichfalls in der Häringslake und entsteht bei der Fäulniss von Fischen, Wurst, Leim und Hefe. Sdp. 8—9°.

3. Trimethylamin $N(CH_3)_3$. Ueber das Vorkommen vergl. S. 243. Entsteht aus dem Lecithin (s. d.), Protagon, Neurin und Betaïn, aus Narcotin und Codeïn durch starkes Alkali, durch Fäulniss von Leim und Hefe.

Darstellung: Gewöhnlich durch Reinigung des rohen Trimethylamins aus dem Destillat der Rübenmelasse S. 233. Flüssigkeit, die nach faulen Fischen riecht. Sdp. 9°. Eine wässrige Lösung von Trimethylamin giebt mit Aethylenoxyd: Cholin (S. 107). — Mit dem Trimethylamin ist metamer (isomer) das Propylamin $NH_2(C_3H_7)$, welches sich bei der Fäulniss des Leims bildet.

Früher wurde das Trimethylamin unter der Bezeichnung Propylamin in der Medicin als Mittel gegen Rheumatismus und Pneumonie benutzt.

4. Triäthylamin $N(C_2H_5)_3$ wurde bei der Fäulniss von Fischen gefunden. Entsteht auch bei der Einwirkung eines Bacillus aus giftiger Wurst auf Fleischpepton. Oel, das widerlich riecht und bei 89° siedet. Nicht giftig.

b) Monamine ungesättigter Alkoholradicale.

1. Spermin (Schreiner'sche Base) C_2H_5N findet sich an Phosphorsäure (?) gebunden im Stierhoden, Sperma vom Menschen, Kalbsleber, Milz, Blut und Knochenmark bei Leukämie. Die Charcot'schen Crystalle bestehen gleichfalls aus dem (?) Phosphat dieser Base. Die freie Base bildet wavellitförmige Crystalle, welche aus der Luft Wasser und Kohlensäure anziehen. Leicht löslich in Wasser und Säuren, schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch. Riecht nach Sperma. — Nicht giftig. — Eine identische oder nahe verwandte Base entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Aethylendiamin. $\begin{matrix}CH_2NH_2HCl\\|\\CH_2NH_2HCl\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH\,.\,HCl + NH_4Cl.$ (Ber. **21.** 758.) — Stoffwechselproduct des Cholerabacillus (?). (Monatsh. f. Chem. **9.** 361.) Die Formel muss vielleicht verdoppelt werden.

2. Neurin $C_5H_{15}NO = CH_2{=}CH{-}\overset{V}{N}(CH_3)_3$ (Trimethylvinylium-
$\quad\quad\quad

zerfällt beim Erhitzen in Piperidin (s. d.), Ammoniak und Salzsäure: $C_4H_{14}N_2HCl = C_5H_{11}N + NH_4Cl$. Die freie Base riecht nach Sperma. Sdp. 175°. Giftig (Eiter erregend). *(Ptomaïn.)*

Das Neuridin, gleichfalls $C_5H_{14}N$, zusammengesetzt, entsteht bei der Fäulniss von Fleisch und Fischen. Widrig riechender Sirup. Leicht löslich in Wasser. Nichtgiftiges *Ptomaïn.*

Anhang I. a) **Nitrosamine** entstehen durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf secundäre Amine.

$$NH(C_2H_5)_2 + HNO_2 = N(NO)(C_2H_5)_2 + H_2O$$

Diäthylamin. Nitrosodiäthylamin.

Die Nitrosamine der Fettreihe sind meist gelblich gefärbte, destillirbare Oele. Dieselben zeigen die Liebermann'sche Nitrosoreaction (S. 25).

b) **Hydrazine** leiten sich von dem sehr beständigen Biamid oder Hydrazin $NH_2—NH_2$ ab. Sie entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf secundäre Amine (S. 242) und Reduction der entstandenen Nitrosamine (s. o.).

$$HN(C_2H_5)_2 + HNO_2 = N(C_2H_5)_2NO + H_2O$$

Diäthylamin. Nitrosodiäthylamin.

$$N(C_2H_5)_2NO + H_4 = N(C_2H_5)_2NH_2 + H_2O$$

Diäthylhydrazin.

Die Hydrazine sind leicht flüchtige Oele. Sie verbinden sich als Basen mit Säuren, sind den Aminen sehr ähnlich, reduciren aber alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung), und zwar meist schon in der Kälte.

Vergl. Phenylhydrazin.

Anhang II.

a) Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Bor- und Silicium-Verbindungen.

Wie vom Stickstoffwasserstoff (Ammoniak) leiten sich auch vom Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Bor- und Siliciumwasserstoff durch Eintritt von Alkyl an Stelle von Wasserstoff primäre, secundäre und tertiäre Basen ab. Den Ammoniumbasen entsprechen die Phosphonium- und Arsoniumverbindungen. Auch von Bor sind Verbindungen mit Alkoholradicalen bekannt.

Die Beziehungen der genannten Verbindungen zu den Aminen zeigen die folgenden Formeln:

NH_3	Ammoniak.	$N(CH_3)_3$	Trimethylamin.
NH_4Cl	Ammoniumchlorid.	$N(CH_3)_4Cl$	Tetramethylammoniumchlorid.
AsH_3	Arsenwasserstoff.	$As(CH_3)_3$	Trimethylarsin.
	—	$As(CH_3)_4OH$	Tetramethylarsoniumhydroxyd.
SbH_3	Antimonwasserstoff.	$Sb(CH_3)_3$	Trimethylstilbin.
	—	$Sb(CH_3)_4OH$	Tetramethylstilboniumhydroxyd.
BCl_3	Bortrichlorid.	$B(C_2H_5)_3$	Bortriäthyl.
SiH_4	Siliciumwasserstoff.	$Si(CH_3)_4$	Siliciumtetramethyl.

1. Verbindungen des Phosphors mit den Alkoholradicalen.

Entstehung: 1. Tertiäre Phosphine und Phosphoniumbasen entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Phosphorwasserstoff.

$$3C_2H_5J + PH_3 = P(C_2H_5)_3HJ + 2HJ$$

Jodäthyl Jodwasserstoffsaures Triäthylphosphin.

$$P(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = P(C_2H_5)_4J$$

Triäthylphosphin. Tetraäthylphosphoniumjodid.

2. Primäre und secundäre Phosphine bilden sich aus Jodphosphonium, Alkyljodid und Zinkoxyd.

$$2PH_4J + 2C_2H_5J + ZnO = 2P(C_2H_5)H_2,HJ + ZnJ_2 + H_2O$$

Phosphoniumjodid. Jodäthyl. Jodwasserstoffsaures Monäthylphosphin.

Eigenschaften: Die Phosphine sind wie der Phosphorwasserstoff nur schwache Basen. Sie entzünden sich wie der leicht entzündliche Phosphorwasserstoff an der Luft und gehen in Oxyde resp. Säuren des Phosphors über.

$$P(CH_3)_3 + O = P(CH_3)_3O$$

Trimethylphosphin. Trimethylphosphinoxyd.

Sie haben einen höchst unangenehmen, betäubenden Geruch.

Monäthylphosphin $C_2H_5PH_2$. Flüssigkeit. Sdp. 25°. Der Dampf erzeugt schrecklichen Geruch und bitteren Geschmack auf der Zunge.

Triäthylphosphin $(C_2H_5)_3P$. Flüssigkeit von betäubendem Geruch. Sdp. 127°. Vereinigt sich mit Schwefelkohlenstoff zu $P(C_2H_5)_3CS_2$, einer in rothen Blättern crystallisirenden, bei 95° schmelzenden Verbindung. Dieselbe dient zum *Nachweis von Schwefelkohlenstoff* (s. d.), indem man die zu unter suchende Flüssigkeit dampfförmig in eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin leitet. Sehr empfindliche Reaction *(A. W. Hofmann's Phosphinprobe)*.

2. Verbindungen des Arsens mit den Alkoholradicalen.

Die tertiären Arsine entsprechen dem Trimethylamin und Trimethylphosphin (s. d.). $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_3P$, $(CH_3)_3As$. Sie entstehen durch Einwirkung von Arsennatrium auf Jodalkyle. $AsNa_3 + 3C_2H_5J = As(C_2H_5)_3 + 3NaJ$. Sie zeigen keine basischen Eigenschaften mehr und verbinden sich nicht mit Säuren zu Salzen. Sie bilden durch Vereinigung mit Jodalkylen die quaternären Arsoniumbasen. $As(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = As(C_2H_5)_4J$ (Tetraäthylarsoniumjodid). Dieselben reagiren im Gegensatz zu den primären, secundären und tertiären Arsinen stark basisch und bilden mit Säuren Salze.

Bei der Destillation von essigsaurem Kalium mit Arsenigsäureanhydrid entsteht flüchtiges **Kakodyloxyd** (Alkarsin).

$$4CH_3COOK + As_2O_3 = O\begin{<}{}^{As(CH_3)_2}_{As(CH_3)_2}\end{} + 2K_2CO_3 + 2CO_2$$

Kakodyloxyd.

Das unerträglich riechende und an der Luft rauchende Destillat heisst nach seinem Entdecker Cadet'sche Flüssigkeit. Diese sehr empfindliche Reaction dient zum Nachweis der Essigsäure (s. d.).

Die organischen Arsenverbindungen sind giftig.

3. Antimon-, Bor- und Siliciumverbindungen.

Die Antimonverbindungen sind den entsprechenden Arsenverbindungen ähnlich.

Die Borverbindungen leiten sich vom Bortrichlorid BCl_3 ab. Bortriäthyl $B(C_2H_5)_3$ ist eine scharf riechende Flüssigkeit, die bei 95° siedet.

Die Siliciumverbindungen sind sehr beständig und im Gegensatz zum Siliciumwasserstoff an der Luft nicht entzündlich. Siliciumtetraäthyl $Si(C_2H_5)_4$. Sdp. 153°, in Wasser unlöslich. In einigen Verbindungen ist der Kohlenstoff durch Silicium substituirt. Silicopropionsäure $CH_3—CH_2—SiOOH$ entspricht der Propionsäure $CH_3—CH_2—COOH$. Amorphes Pulver. Rhodansilicium $Si(CNS)_4$. Lange Prismen, Schmp. 142°, Sdp. gegen 300°.

b) Metallorganische Verbindungen (Organometalle). Metallorganische Verbindungen oder Organometalle werden die Verbindungen der Alkoholradicale (Alkyle = R) mit den Metallen (Me) genannt.

$$\overset{\text{I.}}{MeR} \qquad \overset{\text{II.}}{MeR_2} \qquad \overset{\text{III.}}{MeR_3} \qquad \overset{\text{IV.}}{MeR_4}.$$

Die meisten dieser Verbindungen sind unzersetzt flüchtig. Es ist daher häufig — und zwar durch Dampfdichtebestimmungen — möglich, das Atomgewicht und die Werthigkeit der mit Alkyl verbundenen Metalle zu ermitteln.

Darstellung: 1. Durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Metall oder leichter auf die Natriumlegirung des Metalls.

$$2C_2H_5J + ZnNa_2 = Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + 2NaJ$$

Jodäthyl. Zinkäthyl.

2. Durch Einwirkung von Metallchloriden auf die Zink- oder Quecksilberalkylverbindung. $2Zn(C_2H_5)_2 + SnCl_4 = Sn(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2$

Zinntetraäthyl.

Natriummethyl $NaCH_3$, Natriumäthyl NaC_2H_5 und die entsprechenden Kaliumverbindungen sind im freien Zustande nicht bekannt.

Natriumäthyl absorbirt CO_2 und bildet propionsaures Natrium (S. 152).

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5COONa.$$

Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$, Sdp. 46°, und Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$, Sdp. 118°, entzünden sich an der Luft freiwillig. Beide zersetzen sich mit Wasser und bilden Zinkoxydhydrat und Methan (resp. Aethan).

$$Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2CH_4.$$

Quecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$. Aus Methyljodid und Quecksilber bildet sich im Sonnenlicht Quecksilbermethyljodid $HgJCH_3$. Wenn man dies mit Cyankalium destillirt, entsteht Quecksilbermethyl, eine bei 93—96° siedende, in Wasser fast unlösliche Ffüssigkeit. Giftig.

Zinntetraäthyl $Sn(C_2H_5)_4$ Sdp. 181°. Brennbare Flüssigkeit

Bleitriäthyl $Pb_2(C_2H_5)_6$ und Bleitetraäthyl $Pb(C_2H_5)_4$ Nach Einführung von Bleitriäthyl wurden Symptome der Bleivergiftung beobachtet

Die Metalle behalten auch in Verbindung mit den organischen Radicalen ihre Giftigkeit (s. o.).

U. Derivate der Kohlensäure.

Die Kohlensäure $H_2CO_3 = CO\langle^{OH}_{OH}$ ist, wie aus der Analyse ihrer Salze hervorgeht, eine zweibasische Säure, obgleich sie nur eine Carboxylgruppe enthält (S. 139). Die kohlensauren Salze (Carbonate) haben die Formeln $MeHCO_3$ (primäre oder saure Salze) und Me_2CO_3 (secundäre oder neutrale Salze). Sie werden in der anorganischen Chemie abgehandelt.

Die freie Kohlensäure ist höchst unbeständig. Da sie zwei Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthält, zerfällt sie leicht in Wasser und Kohlensäureanhydrid (S. 103). $H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$.

A. Schwefelhaltige Derivate der Kohlensäure.

a) Derivate des Kohlensäureanhydrids.

1. **Kohlenstoffoxysulfid** COS entsteht, wenn im Kohlensäureanhydrid CO_2 ein Sauerstoffatom durch Schwefel vertreten wird. Bildet sich beim Durchleiten eines Gemenges von Schwefeldampf und Kohlenoxyd durch glühende Röhren. $CO + S = COS$. Ferner beim Erhitzen von Harnstoff mit Schwefelkohlenstoff. $CO(NH_2)_2 + CS_2 = COS + NH_4CNS$
Harnstoff. Rhodanammonium.

Eigenthümlich riechendes, leicht entzündliches, mit blauer Flamme brennbares Gas. Lässt sich bei 0° unter $12^1/_2$ Atmosphären Druck verflüssigen.

2. **Schwefelkohlenstoff** CS_2 entsteht durch Austausch beider Sauerstoffatome im Kohlensäureanhydrid gegen Schwefel. Er bildet sich beim Glühen von Kohle im Schwefeldampf. Zur Reinigung wird er über Quecksilber destillirt. Der reine CS_2 riecht wenig und ist farblos. Hat er aber am Licht gestanden, so nimmt er einen unangenehmen Geruch und durch freien Schwefel gelbe Farbe an. Sdp. 47°. Erstarrt bei — 116°, schmilzt bei — 110°. Leicht löslich in Benzol, absolutem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Entzündet sich bei 149° und brennt mit blauer Flamme. Ist im Leuchtgas enthalten.

Erkennung und quantitative Bestimmung von CS_2: 1. CS_2 giebt mit Triäthylphosphin $P(C_2H_5)_3$ ein Additionsproduct $P(C_2H_5)_3CS_2$ (S. 249), das in rothen Crystallen ausfällt. Man wiegt dieselben. 2. Leitet man CS_2 in eine alkoholische Lösung von Kali, so entsteht xanthogensaures Kali (s. d.). Dies verwandelt man durch Fällung mit Kupfersulphat in xanthogensaures Kupfer, welches als gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag ausfällt. Man wiegt das beim Glühen des xanthogensauren Kupfers übrig bleibende Kupfer. 3. Man

lässt das zu prüfende Gas längere Zeit mit alkoholischem Ammoniak in Berührung und verdampft die Lösung. Es bleibt Rhodanammonium (s. d.) zurück, das man durch seine Rothfärbung mit Eisenchlorid erkennt

$$CS_2 + 2NH_3 = CNS(NH_4) + H_2S.$$

Anwendung: Zum Lösen von Kautschuk, zur Extraction von Fetten und fetten Oelen, z. B. aus Oelsamen und Knochen, zum Entfetten von Wolle, mit Stickoxyd gemischt zur Herstellung eines sehr hellen Lichtes. Siehe auch Xanthogensäure.

Schwefelkohlenstoff wirkt sehr giftig, auch in Dampfform.

b) Derivate des Kohlensäurehydrates $CO\langle^{OH}_{OH}$.

In dem Kohlensäurehydrat können eins, zwei oder drei Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt werden. Sind alle drei O durch S ersetzt, so entsteht die **Trithiokohlensäure** (Sulphokohlensäure) $CS_3H_2 = CS\langle^{SH}_{SH}$. Die freie Säure ist ein rothbraunes, giftiges Oel. Bei Eintritt von zwei Schwefelatomen in das Kohlensäurehydrat sind zwei Fälle möglich. Entweder treten die beiden S in die beiden Hydroxyle ein (Formel I.), oder nur ein Hydroxylsauerstoffatom wird ersetzt, während das zweite S-Atom an die Stelle des O der Carboxylgruppe tritt (Formel II). I. $CO\langle^{SH}_{SH}$. II. $CS\langle^{SH}_{OH}$.

Hier werden nur Abkömmlinge der Formel II., die sogenannten Xanthogensäuren, erwähnt.

Die **Xanthogensäuren** (von ξανθος = gelb, weil das Kupfersalz gelb gefärbt ist) sind die Monoalkylester der Dithiocarbonsäure.

Ihre Salze entstehen durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Metallalkoholate (S. 83, 1)

$$C_2H_5OK + CS_2 = CS\langle^{SK}_{OC_2H_5}$$

Kaliumäthylalkoholat. Xanthogensaures Kali.

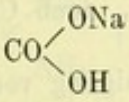
Aethylxanthogensäure (gewöhnlich Xanthogensäure genannt) $C_3H_6S_2O = CS\langle^{OH}_{SC_2H_5}$. Entstehung s. o. Die freie Säure ist ein farbloses Oel, das leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff zerfällt.

Xanthogenate: Kupferxanthogenat $Cu_2(C_3H_5S_2O)_2$ (nur das Oxydulsalz ist beständig) bildet einen gelben feinflockigen Niederschlag, der in Wasser und in Ammoniak löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. S. Nachweis des Schwefelkohlenstoffs S. 251.

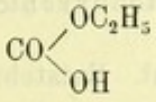
Xanthogensaures Kali ist zur Conservirung von Nahrungsmitteln und zur Vertilgung der Reblaus (Phylloxera vastatrix) empfohlen worden. Wirkt giftig. Zerfällt im lebenden Organismus in Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

B. Ester der Kohlensäure.

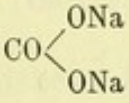
Die zweibasische Kohlensäure $CO\langle^{OH}_{OH}$ vermag zwei Reihen von Estern zu bilden, die den sauren und den neutralen Salzen derselben entsprechen.



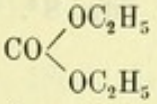
Saures kohlensaures Natrium
Primäres Salz.



Kohlensäure-Monäthylester.
Saurer Ester.



Neutrales kohlensaures Natrium (Soda).
Secundäres Salz.



Kohlensäure-Diäthylester.
Neutraler Ester.

Die Ester entstehen: 1. Bei Einwirkung von Aethyljodid auf Silbercarbonat.

$2C_2H_5J + Ag_2CO_3 = CO\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + 2AgJ.$ 2 Durch Digestion von Chlorameisensäureester (s. d.) mit Natriumalkoholat.

$$ClCO_2C_2H_5 + C_2H_5ONa = CO\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + NaCl.$$

Der Kohlensäure-Monäthylester, auch Aethylkohlensäure genannt $CO\langle^{OC_2H_5}_{OH}$ ist nur als Salz beständig. Der Kohlensäure-Diäthylester $CO\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ ist eine bei 126° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit.

C. Chloride der Kohlensäure.

Es existiren zwei Reihen von Chloriden der Kohlensäure, welche den sauren und neutralen Estern entsprechen.

1. **Chlorkohlensäure** (primäres [saures] Chlorid der Kohlensäure) $CO_2HCl = CO\langle^{Cl}_{OH}$ ist nur in Gestalt ihrer Ester, die Chlorameisensäureester[1]) heissen, beständig. Der Chlorkohlensäureäthylester (Chlorameisen-

1) Sie führen diesen Namen, weil man sie auch vom Ameisensäureäthylester ableiten kann: $HCOOC_2H_5$ Ameisensäureäthylester, $ClCOOC_2H_5$ Chlorameisensäureäthylester.

säureäthylester) $CO\langle^{Cl}_{OC_2H_5}$ entsteht durch Einwirkung von Phosgen (s. d.) auf absoluten Alkohol. $C_2H_5OH + COCl_2 = CO\langle^{OC_2H_5}_{Cl} + HCl$. Erstickend riechende Flüssigkeit, die bei 94° siedet. Leicht zersetzlich durch Wasser.

2. **Kohlenstoffoxychlorid** $CO\langle^{Cl}_{Cl} = COCl_2$, auch Carbonylchlorid oder Phosgen genannt. Entsteht durch directe Vereinigung von Chlor mit Kohlenoxyd im Sonnenlicht, auch bei der Oxydation des Chloroforms. $2CHCl_3 + O_3 = 2COCl_2 + H_2O + Cl_2$. Flüssigkeit von erstickendem, zu Thränen reizendem Geruch. Sdp. 8°. Leicht löslich in Benzol.

D. Amide der Kohlensäure.

Von der Kohlensäure leiten sich zwei Amide (S. 242, Anm.) ab:

$CO\langle^{OH}_{OH}$	$CO\langle^{NH_2}_{OH}$	$CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$
Kohlensäure.	Carbaminsäure.	Carbamid (Harnstoff).
	Monamid der Kohlensäure.	*Biamid der Kohlensäure.*

1. **Carbaminsäure** (Amidoameisensäure) $CO\langle^{NH_2}_{OH}$ ist im freien Zustande nicht existenzfähig. Die Salze dieser Säure, welche beständiger sind, finden sich im Hundeblutserum. — Carbaminsaures Ammoniak entsteht beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak in der Kälte, namentlich wenn die Reagentien trocken sind. $CO_2 + 2NH_3 = CO\langle^{ONH_4}_{NH_2}$. Dieses Salz ist auch im festen Ammoniumcarbonat enthalten. Auch bei der Oxydation von Glykokoll und Leucin mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht carbaminsaures Ammoniak. Dieses Salz geht beim Erhitzen in Harnstoff (s. d.) über.

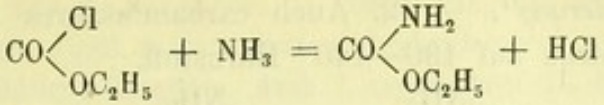
Die Carbaminsäure wird von manchen Autoren als die *Vorstufe* (Muttersubstanz) *des Harnstoffs* betrachtet.

Die Ester der Carbaminsäure heissen **Urethane**.

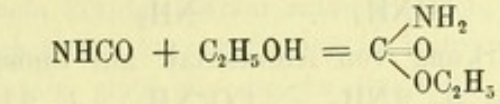
Entstehung: 1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäure und Chlorameisensäure-Ester.

$$CO\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + NH_3 = CO\langle^{OC_2H_5}_{NH_2} + C_2H_5(OH)$$

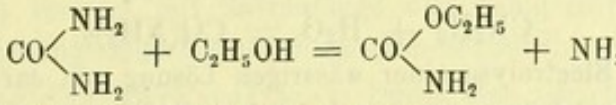
Aethylurethan.



2. Durch Einleiten von Cyansäure in Alkohol.



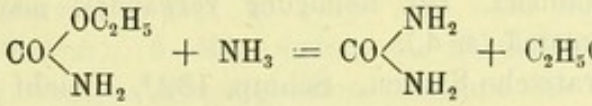
3. Durch Erhitzen von Harnstoff mit Alkoholen.



Diese Reaction wird in der Technik benutzt.

Aethylurethan (Carbaminsäureäthylester) $C_3H_7NO_2 = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$.

Crystallisirt in Blättchen. Schmp. 47—50°. Sdp. $180\frac{0}{1}$°. Leicht löslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform. — Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak Harnstoff (s. o.).

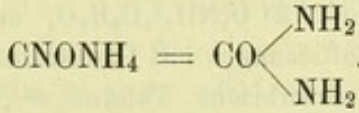


Hypnoticum. Bildet sich beim Eindampfen von Menschen- und Hundeharn. (Hp. **14.** 395.)

2. **Harnstoff** (Biamid der Kohlensäure, Urea) $CON_2H_4 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$

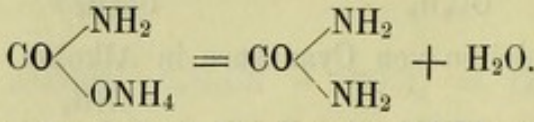
Findet sich im Harne der Fleischfresser, und zwar des Menschen, der Säugethiere, der nackten Amphibien und Fische. Der Mensch scheidet täglich ungefähr 30 g Harnstoff aus. Sehr wenig Harnstoff enthält der Harn von Pflanzenfressern und Vögeln. Er wird hier durch die Harnsäure ersetzt. Geringe Mengen von Harnstoff sind im Blute, in Transsudaten, Fruchtwasser, Humor aqueus und Milch, reichlichere in allen Organen der Plagiostomen (z. B. Raja [Rochen], Torpedo [electrischer Fisch]) enthalten. (Hp. **14.** 576.)

Entstehung und Darstellung: 1. Eine wässrige Lösung von cyansaurem Ammoniak geht beim Verdunsten in Harnstoff über.



Diese erste Darstellung einer im thierischen Organismus vorkommenden Substanz aus anorganischen Material gelang Wöhler 1828. (Cyansäure und Ammoniak galten damals als anorganische Stoffe.) Der Uebergang von cyansaurem Ammoniak $N{=}C{-}ONH_4$ in Harnstoff $C{=}O\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ beruht auf einer sogenannten *„Umlagerung“*

oder „*Atomwanderung*“. — 2. Auch carbaminsaures Ammoniak (s. d.) giebt beim Erhitzen auf 130—140° Harnstoff.



3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen (s. d.).

$$COCl_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2HCl.$$

4. Aus Cyanamid unter Wasseraufnahme.

$$CN_2H_2 + H_2O = CO(NH_2)_2.$$

5. Bei der Electrolyse einer wässrigen Lösung von carbaminsaurem Ammoniak mit Wechselströmen.

6. Aus Harnsäure (s. d.), Guanin (s. d.), Guanidin (s. d.), Kreatin (s. d.).

Darstellung: 1. Aus cyansaurem Ammoniak (s. d.), welches sich während des Abdampfens aus cyansaurem Kalium und schwefelsaurem Ammonium bildet. Man extrahirt den Rückstand mit Alkohol, der nur den Harnstoff aufnimmt. 2. Aus Harn, dessen Abdampfungsrückstand man aus Alkohol mehrfach umcrystallisirt. Zur Reinigung verwandelt man den Harnstoff in salpetersauren Harnstoff (s. d.).

Lange quadratische Säulen. Schmp. 132°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform. Liefert beim Erhitzen viel Ammoniak und Cyanursäure, wenig Biuret (s. d.). Verhalten gegen unterbromigsaures Natrium s. Bestimmung. Aus salpetriger Säure und Harnstoff entstehen Stickstoff, Kohlensäure und Wasser.

$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = N_4 + CO_2 + 3H_2O.$$

Beim Kochen mit Wasser unter Druck oder mit Säuren oder Alkalien liefert Harnstoff Kohlensäure und Ammoniak (s. Bestimmung). Durch gewisse Mikroorganismen, die sich im entleerten Harne, unter Umständen auch im Blasenharn ansiedeln, geht der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak über. $CO(NH_2)_2 + 2H_2O = (NH_4)_2CO_3$.

Verbindungen des Harnstoffs sind mit Säuren und Salzen bekannt.

a) Mit *Säuren:* Salpetersaurer Harnstoff $CH_4N_2HNO_3$ entsteht beim Versetzen concentrirter wässriger Harnstofflösungen mit Salpetersäure in der Kälte. Die Salpetersäure muss farblos und frei von salpetriger Säure sein. Rhombische Crystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aceton. — Oxalsaurer Harnstoff $2CO(NH_2)_2C_2H_2O_4$ entsteht durch Fällung concentrirter wässriger Harnstofflösungen mit Oxalsäure. Ziemlich schwer in Wasser und in Alkohol lösliche rhombische Tafeln. — b) Mit *Salzen:* Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff $2CH_4N_2O,Hg(NO_3)_2.3HgO$ entsteht als ein schwerer, weisser, crystallinischer Niederschlag beim Mischen verdünnter Harnstofflösungen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Auf der Entstehung dieses Niederschlages, der leicht in Kochsalz löslich ist, beruht Liebig's Methode der Harnstoffbestimmung (s. d.). — Palladiumchlorür-Harnstoff $2CH_4N_2O,PdCl_2$. Gelbes Crystallpulver. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Erkennung des Harnstoffs: 1. Abscheidung als salpetersaurer Harnstoff. 2. Fällbarkeit durch salpetersaures Quecksilberoxyd als weisser Niederschlag. Sehr empfindliche Reaction. Arch. f. exper. Path. 15. 367. 3. Harnstoffcrystalle werden mit einem Tropfen wässriger concentrirter Lösung von Furfurol, dann sogleich mit einem Tropfen starker Salzsäure übergossen. Es entsteht eine violette Färbung, welche nach kurzem Stehen in Purpurviolett übergeht. Sehr scharfe Probe. Allantoin giebt die gleiche Reaction. *(Schiff'sche Reaction.)* 4. Beim Schmelzen liefert Harnstoff Biuret (s. d). Man löst die Schmelze in wenig Wasser und versetzt mit Natronlauge und wenig Kupfersulphat. Eine auftretende Rothfärbung zeigt Harnstoff an (*Biuret*-Probe).

Bestimmung des Harnstoffs: 1. Durch eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (1 ccm derselben entspricht 0,01 Harnstoff). Man lässt zu einer gemessenen Menge der Harnstofflösung so lange salpetersaures Quecksilberoxyd fliessen, bis aller Harnstoff als salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff ($2\,CN_2H_4O,Hg(NO_3)_2 3HgO$) gefällt ist und sich noch ein kleiner Ueberschuss von Quecksilber in der Lösung befindet. Letztere erkennt man daran, dass die zu titrirende Lösung mit Soda einen gelben Niederschlag von basischem Quecksilbersalz liefert, während sie mit dem gleichen Reagens nur einen weissen Niederschlag gab, so lange sich noch Harnstoff in Lösung befand *(Liebig's Methode)*. 2. Man zersetzt die Harnstofflösung (z. B. Harn) durch eine Lösung von unterbromigsaurem Natrium in einem geeigneten Apparate und bestimmt den zersetzten Harnstoff aus dem aufgesammelten Stickstoff nach gasanalytischen Methoden. Harnstoff enthält 46,6 pCt. Stickstoff. *(Methode von Knop-Hüfner.)* Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $CON_2H_4 + 3\,NaOBr = N_2 + Na_2CO_3 + NaBr + 2\,HBr + H_2O$. 3. Man führt den Harnstoff durch Erhitzen mit alkalischer Chlorbaryumlösung im geschlossenen Rohre unter Druck in kohlensauren Baryt über und berechnet aus dem erhaltenen kohlensauren Baryt den vorhandenen Harnstoff. Der Baryt wird als schwefelsaurer Baryt gewogen. 197 Th. $BaCO_3$ = 233 Th. $BaSO_4$ = 60 Th. Harnstoff. Der Process verläuft in zwei Phasen. Zunächst geht der Harnstoff durch Digestion mit Alkalien in kohlensaures Ammon über (S. 256). $CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + 2\,H_2O = (NH_4)_2CO_3$. Dann setzt sich letzteres mit dem Baryumsalz in Baryumcarbonat und Salmiak um. $(NH_4)_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + (NH_4)_2Cl$. *(Methode von Bunsen.)*

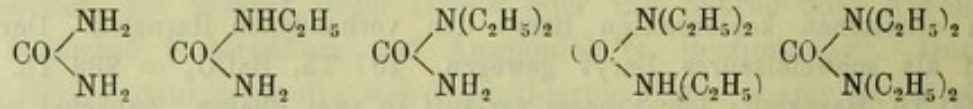
Abstammung und Entstehung des Harnstoffs im thierischen Organismus: Es ist nicht zweifelhaft, dass der Harnstoff des thierischen Organismus von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Nahrung und des Körpers (Eiweissstoffen, Leim u. s w.) abstammt, obgleich es bisher nicht gelang, künstlich aus Eiweiss u. dergl. Harnstoff zu erzeugen. (Man hat bei Oxydation von Eiweiss vielmehr Guanidin (s. d), welches dem Harnstoff nahe genug steht, erhalten.) Es sind aber Stoffe, die sogenannten *Vorstufen des Harnstoffs*, bekannt, welche vom Fleischfresser in Harnstoff übergeführt werden. Hierher gehören: Ammoniaksalze, Glykokoll, Leucin, Asparaginsäure. Verfütterter Harnstoff wird vom Vogel (Huhn) zum grössten Theile als Harnsäure ausgeschieden.

Biuret $C_2H_5N_3O_2 + H_2O = NH_2—CO—NH—CO—NH_2 + H_2O$ entsteht beim Erhitzen von Harnstoff auf 150—170° unter Ammoniakabspaltung. $2(CON_2H_4) = C_2H_5N_3O_2 + NH_3$. Lange Nadeln. Schmp. 190°. Löslich in Wasser und Alkohol. Giebt in Natronlauge gelöst, mit wenig Kupfersulphat eine zwiebelrothe bis violette Lösung *(Biuretreaction)*. Diese Reaction zeigen auch die Peptone und nach dem Kochen mit Alkalien auch die Eiweissstoffe (s. d.).

Thioharnstoff (Sulfoharnstoff oder Schwefelharnstoff) $CSN_2H_4 = CS(NH_2)_2$. Entsteht bei längerem Schmelzen von Rhodanammonium durch „Umlagerung" (s. unter Harnstoff S. 255). $CNS—NH_4 = CS(NH_2)_2$ Ferner aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff. $CN_2H_2 + H_2S = CS(NH_2)_2$. Dicke rhombische Säulen. Schmp. 172°. Nach dem Schmelzen und Erstarren ist der Schmp. 149°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Durch „Entschwefeln" mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht Harnstoff: $CS(NH_2)_2 + Ag_2O = CO(NH_2)_2 + Ag_2S$. Beim Entschwefeln mit Quecksilberoxyd wird Cyanamid gebildet: $CS(NH_2)_2 + HgO = CN_2H_2 + HgS + H_2O$. — Thioharnstoff giebt wie der Harnstoff ein unlösliches Nitrat.

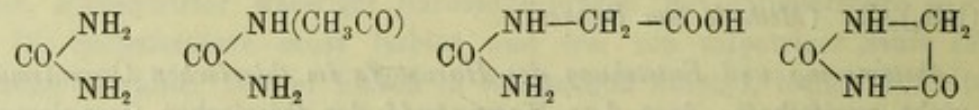
Derivate des Harnstoffs.

Die Harnstoffderivate zerfallen in zwei Klassen: in alkylirte Harnstoffe und in Ureide. Erstere entstehen durch Eintritt von ein, zwei, drei oder vier Kohlenwasserstoffresten (Alkylen) an Stelle von ein, zwei, drei oder vier Wasserstoffatomen der NH_2-Gruppe.



Harnstoff. Monäthyl- Diäthyl- Triäthyl- Tetraäthyl-Harnstoff.

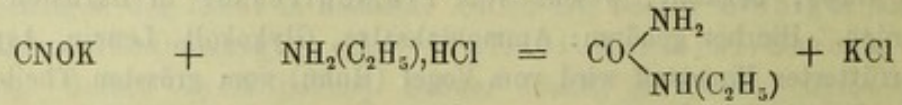
Letztere werden gebildet, wenn Wasserstoffatome des Harnstoffs durch Säureradicale substituirt werden.



Acetylharnstoff. Hydantoinsäure. Hydantoin.

1. Alkylirte Harnstoffe.

Entstehung: 1. Durch Einwirkung der Salze von primären oder secundären (nicht von tertiären) Alkoholbasen auf cyansaure Salze.



Cyansaures Kalium. Salzsaures Aethylamin. Aethylharnstoff.

$$CNOK + NH(C_2H_5)_2, HCl = CO\langle \begin{matrix} NH_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix} + KCl$$

Salzsaures Diäthylamin. Unsymmetrischer Diäthylharnstoff.

2. Bei Einwirkung secundärer Alkoholbasen (Imidbasen) auf Chlorkohlenoxyd.

$$COCl_2 + 2NH(C_2H_5)_2 = CO\langle \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix} + 2HCl$$

Diäthylamin. Tetraäthylharnstoff.

Die Reactionen 1 und 2 sind der entsprechenden Harnstoffsynthese (S. 256, 3) vollkommen analog.

Die substituirten Harnstoffe sind dem Harnstoff in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich. Von manchen derselben sind Verbindungen mit Säuren bekannt, z. B. salpetersaurer Diäthylharnstoff $CO(NHC_2H_5)_2HNO_3$. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie in Kohlensäure und Alkoholbasen.

$$CO\langle \begin{matrix} NHC_2H_5 \\ NHC_2H_5 \end{matrix} + H_2O = CO_2 + 2NH_2C_2H_5$$

Symmetrischer Diäthylharnstoff. Aethylamin.

2. Ureide oder Säurederivate des Harnstoffs.

Dieselben entstehen durch Eintritt von Säureradicalen an Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Harnstoffs. Man unterscheidet Monureide und Diureide, je nachdem sie sich von einem oder von zwei Molecülen Harnstoff ableiten. Monureide sind z. B. $CO\langle \begin{matrix} NH(CH_3—CO) \\ NH_2 \end{matrix}$

Acetylharnstoff.

und $CO\langle \begin{matrix} NH—CO \\ | \\ NH—CO \end{matrix}$. Von den Diureiden kommen mehrere im Thier- oder Pflanzenkörper fertig gebildet vor. Hierher gehören z. B. Xanthin, Hypoxanthin, Theobromin, Caffein, Allantoin und Harnsäure. Die Diureide bilden die „Harnsäuregruppe“ (S. 263).

Oxalylharnstoff (Parabansäure).

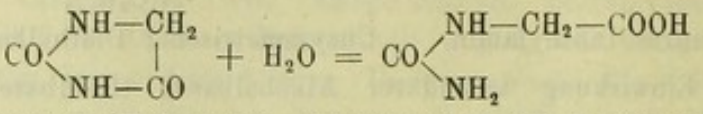
Die Ureide zerfallen beim Kochen mit Alkalien (Verseifung) in Harnstoff und diejenige Säure, welche mit dem Harnstoff verbunden war.

$$CO\langle \begin{matrix} NH—CO \\ | \\ NH—CO \end{matrix} + 2H_2O = CO\langle \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Oxalylharnstoff (Parabansäure). Harnstoff. Oxalsäure.

Statt des Harnstoffs treten hierbei häufig dessen Zersetzungsproducte, Kohlensäure und Ammoniak, auf. Bisweilen wird durch das Kochen mit Alkalien keine Verseifung (Spaltung in Harnstoff und Säure [s. o.]),

sondern nur Verwandlung einer Carbonylgruppe in eine Carboxylgruppe herbeigeführt. Es entsteht dann aus dem Ureid die Ursäure.

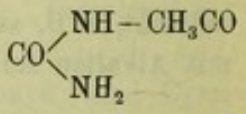


Glykolylharnstoff (Hydantoin). Glykolursäure (Hydantoinsäure).
Ureid. *Ursäure.*

A. Monureide.

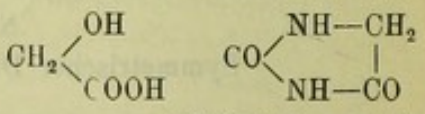
Die Monureide theilt man nach der Natur der Säureradicale, die sich mit dem Harnstoff verbinden, ein in Monureide einbasisch einatomiger, einbasisch mehratomiger und mehrbasischer Säuren.

Monureid der *einbas. einatomigen* Essigsäure CH_3COOH



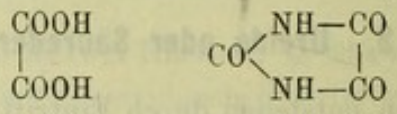
Monacetylharnstoff.

„ „ „ *zweiatomigen* Glykolsäure



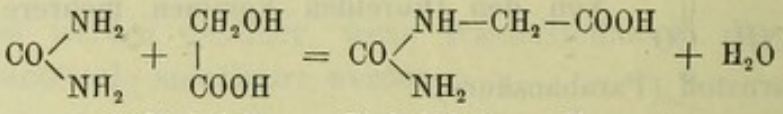
Glykolylharnstoff.

„ „ *zweibas.* Oxalsäure

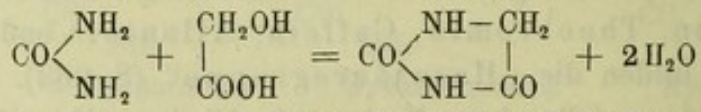


Oxalylharnstoff.

Bei der Vereinigung mehratomiger Säuren mit Harnstoff sind zwei Fälle möglich. Entweder nämlich geschieht diese Vereinigung unter Austritt von einem oder von zwei Molecülen Wasser. Im ersteren Falle ist die Carboxylgruppe noch vorhanden: es entstehen so die „Ursäuren". Im zweiten Falle fehlt das Carboxyl: diese Körper heissen „Ureide".



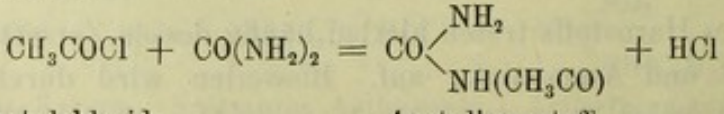
Glykolsäure. Glykolursäure *(Ursäure).*



Glykolylharnstoff (Hydantoin) *(Ureid).*

1. Monureide einbasischer einatomiger Säuren.

Sie entstehen: 1. Durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Harnstoff.



Acetylchlorid. Acetylharnstoff.

2. Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Säureamide.

$$COCl_2 + 2CH_3CONH_2 = CO\begin{<}NH(CH_3CO)\\NH(CH_3CO)\end{>} + 2HCl$$

Acetamid. Diacetylharnstoff.

Monacetylharnstoff. Lange Nadeln. Schmp. 212°. — Diacetylharnstoff. Nadeln unzersetzt flüchtig.

2. Monureide einbasisch zweiatomiger Säuren.

1. **Glykolylharnstoff** (Hydantoin) $C_3H_4N_2O_2 = CO\begin{<}NH—CH_2\\NH—CO\end{>}$ entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff.

$$CO\begin{<}NH_2\\NH(CH_2BrCO)\end{>} + NH_3 = CO\begin{<}NH—CH_2\\NH—CO\end{>} + NH_4Br.$$

Ferner aus Allantoin und concentrirter Jodwasserstoffsäure.

$$C_4H_6N_4O_3 \text{ (Allantoin)} + 2HJ = CO(NH_2)_2 + C_3H_4N_2O_2 + J_2.$$

Nadeln, die sich in heissem Wasser leicht lösen. Schmp. 215°.

2. **Hydantoinsäure** $C_3H_6N_2O_3 = CO\begin{<}NH—CH_2—COOH\\NH_2\end{>}$. Entsteht durch Kochen von Hydantoin mit Baryt. $C_3H_4N_2O_2 + H_2O = C_3H_6N_2O_3$. Ferner beim Kochen einer Lösung von Harnstoff mit Glykokoll oder beim Erhitzen der beiden Componenten auf 120—125°.

$$CO(NH_2)_2 + CH_2NH_2COOH = CO\begin{<}NH—CH_2—COOH\\NH_2\end{>} + NH_3.$$

Die Entstehung aus Glykokoll und Harnstoff unter Ammoniakabspaltung erklärt die Constitution der Hydantoinsäure. In heissem Wasser leicht lösliche Prismen.

3. **Methylhydantoin** $C_4H_6N_2O_2 = CO\begin{<}N(CH_3)—CH_2\\NH———CO\end{>}$. Entsteht durch Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Sarkosin (S. 166).

$$CO\begin{<}NH_2\\NH_2\end{>} + C_3H_7NO_2 = C_4H_6N_2O_2 + NH_3 + H_2O$$

Methylglykokoll (Sarkosin).

Beim Erhitzen von Kreatin (s. d.) mit Baryt. $C_4H_7N_3O + H_2O = C_4H_6N_2O_2 + NH_3$. Leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen. Schmp. 156°. Sublimirbar. Kleine Mengen von Methylhydantoin finden sich im Harn nach Eingabe von Sarkosin.

4. **Methylhydantoinsäure** $C_4H_8N_2O_3 = CO\begin{<}N(CH_3)—CH_2—COOH\\NH_2\end{>}$. Entsteht aus Sarkosin und cyansaurem Ammoniak beim Erwärmen auf 40°. $CON(NH_4) + CH_2—NH(CH_3)—COOH = C_4H_8N_2O_3 + NH_3$. Ferner aus Sarko-

sin, cyansaurem Kali und Schwefelsäure. $CONH + C_3H_7NO_2 = C_4H_8N_2O_3$. In heissem Wasser leicht lösliche Tafeln. Concentrirte wässrige Lösungen gehen leicht in das Anhydrid (= Methylhydantoin) über.

3. Monureide zweibasischer Säuren.

a) Harnstoffderivate der Oxalsäure COOH—COOH.

1. **Oxalylharnstoff** (Parabansäure) $C_3H_2N_2O_3 = CO\begin{<}NH—CO\\NH—CO\end{>}$. Entsteht bei Oxydation der Harnsäure.

$$C_5H_4N_4O_3 + O_2 + H_2O = C_3H_2N_2O_3 + CO(NH_2)_2 + CO_2.$$
Harnsäure. Parabansäure.

Entsteht auch direct aus Harnstoff und Oxalsäure bei Gegenwart von Phosphortrichlorid, das wasserentziehend wirkt. $CO(NH_2)_2 + C_2O_4H_2 = C_3H_2N_2O_3 + 2H_2O$. Breite Nadeln, die sich in Wasser lösen. — Verhält sich wie eine einbasische Säure. Die Salze sind unbeständig und gehen leicht in Salze der Oxalursäure über. — Die Parabansäure zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Harnstoff und Oxalsäure. $C_3H_2N_2O_3 + 2H_2O = (COOH)_2 + CO(NH_2)_2$ (s. S. 259, 2). — Die Dimethylparabansäure (Cholesterophan) gewinnt man aus parabansaurem Silber und Jodmethyl oder durch Oxydation von Caffein mit Salpetersäure oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

2. **Oxalursäure** $C_3H_4N_2O_4 = CO\begin{<}NH_2\\NH—CO—COOH\end{>}$. Findet sich in sehr kleiner Menge im menschlichen Harn. Entsteht beim Erwärmen von Parabansäure mit Alkalien. $CO\begin{<}NH—CO\\NH—CO\end{>} + H_2O = CO\begin{<}NH_2\\NH—CO—COOH\end{>}$. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff.

$$C_3H_4N_2O_4 + H_2O = CON_2H_4 + C_2O_4H_2.$$

b) Harnstoffderivate der Malonsäure $CH_2\begin{<}COOH\\COOH\end{>}$.

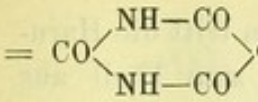
Malonylharnstoff (Barbitursäure)

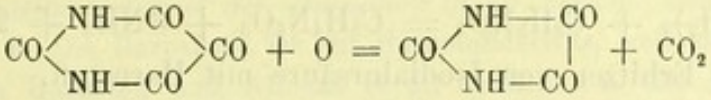
$$C_4H_4N_2O_3 + 2H_2O = CO\begin{<}NH—CO\\NH—CO\end{>}CH_2 + 2H_2O.$$

Entsteht durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid ($POCl_3$), das wasserentziehend wirkt. Ferner aus Alloxanthin (s. d.) beim Behandeln mit starker Schwefelsäure. Prismen. Leicht in heissem Wasser löslich. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Harnstoff und Malonsäure $C_4H_4N_2O_3 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + CH_2(COOH)_2$.

c) Harnstoffderivate der Mesoxalsäure $CO\begin{<}COOH\\COOH\end{>}$.

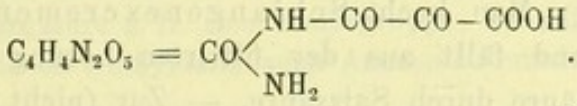
1. **Mesoxalylharnstoff** (Alloxan) $C_4H_2N_2O_4 + H_2O$ (und $+ 4H_2O$)

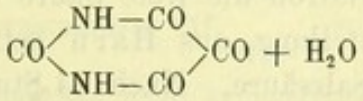

säure. Grosse, leicht in Wasser lösliche Crystalle. Giebt bei weiterer Oxydation Parabansäure (s. d.) und Kohlensäure.

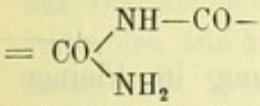

Parabansäure.

Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Mesoxalsäure und Harnstoff $C_4H_2N_2O_4 + 2H_2O = CO(COOH)_2 + CO(NH_2)_2$. — Alloxan färbt die Haut purpurroth und verleiht ihr einen unangenehmen Geruch.

2. **Mesooxalursäure** (Alloxansäure)



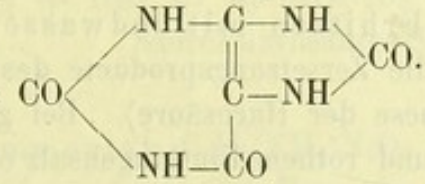
Entsteht aus Alloxan durch Baryt- oder Kalkwasser. 


. Leicht löslich in Wasser. Giebt bei der Oxydation Parabansäure. $C_4H_4N_2O_5 + O = C_3H_2N_2O_3 + CO_2 + H_2O$. Zerfällt beim Kochen ihrer Salze in Mesoxalsäure und Harnstoff. $C_4H_4N_2O_5 + H_2O = CO(NH_2)_2 + CO(COOH)_2$.

B. Diureide (Harnsäuregruppe).

(E. Fischer, Liebig's Annalen 215.)

Die Diureide sind Verbindungen zweier Molecüle Harnstoff mit Säureradicalen. Der Hauptrepräsentant dieser Gruppe ist die Harnsäure.

1. **Harnsäure**[1]) 

Vorkommen: Der Harn des gesunden Menschen enthält täglich ungefähr 0,4—0,8 g Harnsäure. Im Harne der Fleischfresser (z. B. des Hundes) und der Pflanzenfresser kann sie ganz fehlen. Dagegen bestehen die Excremente der Vögel, Schlangen und Eidechsen zum grössten Theil aus Harnsäure und harnsauren Alkalisalzen. Auch im Harne niederer Thiere (Raupen, Spinnen und Schmetterlinge) ist Harnsäure nachgewiesen worden. — Die drüsigen Organe des Thierkörpers, z. B. Lungen, Leber und Milz enthalten nur Spuren von Harnsäure. Im normalen Blute

---

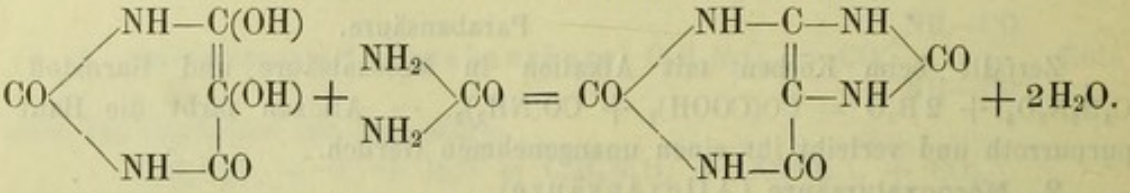
1) Harnsäure, Xanthin, Guanin, Heteroxanthin, Paraxanthin, Hypoxanthin und Adenin werden bisweilen mit dem gemeinsamen Namen der **Xanthinkörper** bezeichnet, weil sie in ihrem chemischen Verhalten einander sehr nahe stehen. Auch die Pflanzenstoffe Theobromin und Coffein gehören hierher.

scheint sie zu fehlen. Unter pathologischen Verhältnissen tritt die Harnsäure auch im Blute auf. Die Gichtknoten bestehen zum Theil aus harnsauren Salzen, ebenso manche Harnsteine (Uratsteine).

Synthese: 1. Durch Erhitzen von Harnstoff mit Glykokoll.

$$3\,CO(NH_2)_2 + C_2H_5NO_2 = C_5H_4N_4O_3 + 3\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

2. Durch Erhitzen von Isodialursäure mit Harnstoff.



Darstellung: Man kocht Schlangenexcremente oder Guano mit Natronlauge und fällt aus der filtrirten Lösung von harnsaurem Natron die freie Säure durch Salzsäure. — Zur (nicht lohnenden) Darstellung aus Harn setzt man zu ca. 100 ccm Harn 5 ccm rauchende Salzsäure. Nach 24 Stunden hat sich die Harnsäure in bräunlich gefärbten Crystallen ausgeschieden.

Verhalten: Crystallisirt bei schneller Ausfällung in kleinen Schuppen, bei langsamer Ausscheidung in wetzsteinförmigen Crystallen, welche bei der Darstellung aus Harn meist stark gefärbt sind. Kaum löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. (1 Theil Harnsäure löst sich in 14000—15000 Theilen Wasser von 20° und in 1800—1900 Theilen kochenden Wassers). Unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in heissen Lösungen von Natrium-Phosphat und -Acetat, ferner in concentrirter Schwefelsäure und in Glycerin. Auch in heisser wässriger Lösung von kohlensaurem Lithion löst sich viel Harnsäure[1]).

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 170° entstehen Glykokoll und die Zersetzungsproducte des Harnstoffs: CO_2 und NH_3 (vergl. oben Synthese der Harnsäure). Bei gemässigter Oxydation, z. B. mit Kalilauge und rothem Blutlaugensalz oder mit Chamäleonlösung giebt die Harnsäure: Allantoin (s. d.) und Kohlensäure.

$$C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_6N_4O_3 + CO_2$$

Allantoin.

Bei Oxydation durch Salpetersäure oder durch Braunstein und Schwefelsäure erhält man Alloxan (= Mesoxalylharnstoff, s. d.) und Harnstoff.

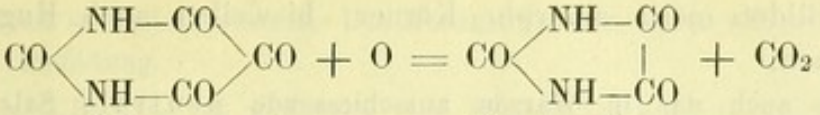
$$C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CO(NH_2)_2$$

Alloxan.

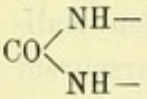
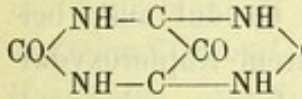
Oxydirt man noch stärker, indem man Harnsäure in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, so zerfällt das zuerst entstandene Alloxan weiter in Parabansäure und CO_2.

---

1) Benutzung der Lithionsalze in der Medicin als Getränk zur Auflösung von Gichtknoten.



Alloxan. Parabansäure.

Die *Constitutionsformel der Harnsäure* (s. o.) ergiebt sich aus folgenden Reactionen: 1. Die Harnsäure ist ein Harnstoffderivat, weil sie bei geeigneter Oxydation in Harnstoff und Alloxan (s. d.) zerfällt. 2. Sie ist ein Diureid, d. h. sie leitet sich von zwei Molecülen Harnstoff ab, weil sie bei geeigneter Oxydation in Harnstoff und Alloxan zerfällt. Alloxan ist aber Mesooxalylharnstoff. 3. Die Harnsäure enthält vier Imidgruppen (NH=), weil sich eine vierfach methylirte Harnsäure darstellen lässt, bei deren Spaltung durch Salzsäure nur Methylamin (NH_2CH_3) und kein Ammoniak entsteht. Enthielte die Tetramethylharnsäure z. B. eine Amidogruppe, so würde bei der Spaltung durch Salzsäure neben Methylamin auch Ammoniak entstehen müssen. 4. Es ist dann weiter nachgewiesen, dass die beiden Harnstoffreste  mit den zwei Kohlenstoffatomen und der dritten Carbonylgruppe nicht symmetrisch verbunden sein können, weil sich zwei isomere Monomethylharnsäuren darstellen lassen. Es kann also die Constitutionsformel der Harnsäure nicht lauten:  . 5. Am einfachsten und verständlichsten wird die Constitutionsformel der Harnsäure aus der Synthese mittelst Harnstoff und Isodialursäure (s. o.), da in letzterer das eigenthümliche Kohlenstoffskelett der Harnsäure C=C—C bereits präformirt ist.

Harnsaure Salze oder **Urate**: Die Harnsäure ist eine schwache zweibasische Säure. Die neutralen Salze werden durch CO_2 in saure Salze verwandelt. $Me_2C_5H_2N_4O_3 + CO_2 + H_2O = MeC_5H_3N_4O_3 + MeHCO_3$

Neutrales harnsaures Salz. Saures harnsaures Salz.

Die Urate sind schwer löslich.

1. Saures harnsaures Ammoniak $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$ findet sich häufig in Blasen- und Nierensteinen, ferner im Harn der Vögel und Amphibien und im menschlichen Harn als Sediment nach Eintritt der Harngährung. Hier entsteht es, indem Fermente den Harnstoff (s. d.) in kohlensaures Ammon überführen und letzteres sich mit der Harnsäure umsetzt. Es crystallisirt in der Form von Stechäpfeln, Morgensternen u. s. w. — Es entsteht, wenn man harnsaures Natron mit Salmiak versetzt.

2. Saures harnsaures Natron $C_5H_3NaN_4O_3$ ist ein Hauptbestandtheil der Schlangenexcremente. Findet sich als Sediment im Harn, namentlich wenn er sehr concentrirt ist, und führt hier wegen seiner ziegelrothen Farbe den Namen Sedimentum latericium (Ziegelmehl). Die rothe Farbe wird durch Harnfarbstoffe hervorgerufen, welche das Salz bei seiner Ausscheidung mit sich reisst. Es löst sich in heissem

Wasser. Bildet meist amorphe Körner, bisweilen auch Kugeln oder Biscuitformen.

Es ist auch das in Warzen ausschiessende neutrale Salz bekannt $C_5H_2Na_2N_4O_3 + H_2O$.

3. Saures harnsaures Kali kommt gleichfalls in Harnsedimenten vor. Dem entsprechenden Natronsalz in Crystallform und Löslichkeit sehr ähnlich. Die Salze der Harnsäure mit den Erdalkalien (Ca, Ba, Sr) und mit den schweren Metallen sind sehr schwer löslich.

Erkennung: **1. Die Murexidprobe** Man verdampft die Substanz mit wenig Salpetersäure. Es bleibt ein gelber oder rother Rückstand, der sich nach dem Erkalten auf Zusatz von wenig Ammoniak purpurroth färbt. (Es entsteht das Ammoniaksalz der Purpursäure, welches Murexid (s. d.) genannt wird.) Setzt man zur purpurrothen Masse einen Tropfen Kali- oder Natronlauge, so entsteht eine blaue Lösung von purpursaurem Kali. Eine ähnliche Reaction zeigen die sogenannten Xanthinkörper (S. 263 Anm.). 2. Setzt man zur Lösung von Harnsäure in Natronlauge Fehling'sche Lösung (s. d.) oder eine ammoniakalische Kupferlösung und erwärmt, so wird das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. Ist viel Kupferoxyd vorhanden, so scheidet sich rothes Oxydul aus; bei wenig Kupferoxyd ist der Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul weiss gefärbt. *(Nicht eindeutig, da auch viele andre Körper reducirend wirken.)*

Bestimmung der Harnsäure: 1. Man fällt die Säure aus ihren Salzen resp. aus dem Harn durch Salzsäure aus und wiegt die ausgefallene Harnsäure nach längerem Stehen. Hierbei bleibt ein Theil der Harnsäure gelöst. *(Methode von Heintz.)* 2. Man fällt die Lösung der Harnsäure (z. B. Harn) mit einer Mischung von salpetersaurem Silber und Magnesia-Mischung (Lösung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak). Der ausgewaschene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Man dampft das Filtrat von Schwefelsilber sehr stark ein und fällt aus demselben die Harnsäure durch Salzsäure. Diese wird gewogen. *(Methode von Salkowski.)* (S. auch Hp. **14.** 31.)

Entstehung der Harnsäure im Thierkörper: Ammoniaksalze, Harnstoff, Amidosäuren (z. B. Asparaginsäure, Leucin) werden vom Vogel als Harnsäure ausgeschieden. Dieselben Substanzen also, welche der Fleischfresser in Harnstoff verwandelt, sind für den Vogel Vorstufen der Harnsäure (s. Harnstoff S. 257). — Verfütterte Harnsäure geht beim Hunde in Allantoin über. — Harnsäure ist in nicht zu kleiner Dosis ein Herzgift.

Murexid ist das Ammoniaksalz der im freien Zustande nicht beständigen **Purpursäure.**

$C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$ Purpursaures Ammoniak entsteht bei der Murexidprobe (s Harnsäure S 266) Man erhält es durch Erhitzen von Alloxanthin (s. d.) mit Ammoniak auf 100°. $C_8H_4N_4O_7$ (Alloxanthin) $+ 2NH_3 = C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$. Es crystallisirt in kurzen vierseitigen Prismen, die im auffallenden Lichte metallgrün, im durchfallenden granatroth gefärbt sind.

Schwer löslich in kaltem Wasser. Das Murexid fand als Farbstoff in der Kattundruckerei Anwendung.

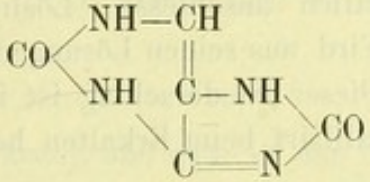
Carnin $C_7H_8N_4O_3$ ist vielleicht eine Dimethylharnsäure $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3$. Findet sich im amerikanischen Fleischextracte in kleiner Menge (1 pCt.). Undeutliche Crystalle, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Fällbar durch salpetersaures Silber. Der Niederschlag ist in Ammoniak und in Salpetersäure unlöslich. — Geht durch Behandlung mit Brom in Hypoxanthin (s. d.) über, welches als Diureid erkannt ist.

$$C_7H_8N_4O_3 + Br_2 = C_5H_4N_4O, HBr + CH_3Br \text{ (Methylbromid)} + CO_2$$

Bromwasserstoffsaures Hypoxanthin

Carnin giebt beim Abdampfen mit Chlorwasser und wenig Salpetersäure einen weissen Rückstand, der sich in einer Ammoniakatmosphäre dunkelroth färbt. (Unterschied von Hypoxanthin und Guanin.) *(Weidel's Reaction.)*

2. **Xanthin** $C_5H_4N_4O_2 =$



findet sich in kleiner Menge im Harn und in den Organen des Thierkörpers. Ist auch in Pflanzen (Thee, Malzkeimen, Ahorn- und Platanensprossen, Aethalium septicum [Gerberlohe], Schimmelpilzen) gefunden worden. Selten sind Harnsteine, die fast ausschliesslich aus Xanthin bestehen. Entsteht neben Methylxanthin beim Digeriren von wässriger Blausäure mit Essigsäure und aus Guanin (s. d.) durch salpetrige Säure.

$$\underset{\text{Guanin.}}{C_5H_5N_5O} + HNO_2 = \underset{\text{Xanthin.}}{C_5H_4N_4O_2} + N_2 + H_2O$$

Farbloses, in Wasser schwer, in Ammoniak und Natronlauge leicht lösliches Pulver, welches aus Ammoniak in Blättchen crystallisirt. Aus der Lösung in Ammoniak durch ammoniakalische Silberlösung fällbar. Dieser Silberniederschlag ist in heisser Salpetersäure leicht löslich und crystallisirt beim Erkalten der Lösung heraus. Er hat die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_2AgNO_3$. Giebt bei der Oxydation (mit chlorsaurem Kali oder Chlorwasser) Alloxan (s. d.) neben Harnstoff und kennzeichnet sich hierdurch als Diureid. Aus Xanthinblei + Jodmethyl entsteht Theobromin (s. d.).

Erkennung des Xanthins: 1. Giebt ähnlich wie Harnsäure (s. d.) beim Abdampfen mit Salpetersäure einen gelben Rückstand, der sich bei Zusatz von Natronlauge roth färbt *(Xanthinreaction)*. — 2. Giebt Weidel's Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak (s. Carnin). — 3. Ein Stückchen Xanthin im Uhrglase mit Natronlauge und Chlorkalklösung übergossen, umgiebt sich mit einem dunkelgrünen, bald braun werdenden Ringe. *(Hoppe-Seyler's Reaction.)*

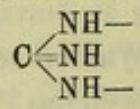
Abstammung des Xanthins und der sogenannten Xanthinkörper: Bei der Spaltung der Nucleine, d. h. der Substanzen, aus welchen die

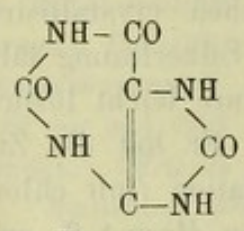
Kerne thierischer und pflanzlicher Zellen bestehen, werden durch Kochen mit Säuren Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Adenin (s. d.) gebildet.

3. **Guanin** (= Imidoxanthin) $C_5H_5N_5O = C_5H_4N_4O(NH)$. Findet sich im Guano, in den Excrementen des Fischreihers, in den Muskeln, im Pankreas, Milz, Leber, Lunge und Retina, in den Schuppen und Schwimmblasen vieler Fische (hier als Kalkverbindung), in den Excrementen von Schnecken, Spinnen, Scorpionen und Cephalopoden, ferner in Pflanzen. Hier hauptsächlich in jungen Sprossen, z. B. von Gras, Rothklee und Hafer. Entsteht bei der Zersetzung der Hefe durch verdünnte Säuren und beim Faulen derselben. — Weisses, kreideähnliches, in Wasser unlösliches Pulver, das aus Ammoniak, in welchem es zum Unterschiede von Xanthin und Sarkin schwer löslich ist, in mikroskopischen Crystallen anschiesst. Löslich in Säuren und mit diesen Salze bildend. Wird aus seinen Lösungen durch ammoniakalische Silberlösung gefällt. Dieser Niederschlag ist in heisser Salpetersäure schwer löslich und crystallisirt beim Erkalten heraus. Seine Zusammensetzung: $C_5H_5N_5O$, $AgNO_3$.

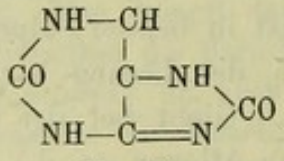
Giebt mit salpetriger Säure Xanthin (s. d.). Bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure wird Guanidin (s. d.) und Parabansäure (Oxalylharnstoff) gebildet.

$$C_5H_5N_5O + O_3 + H_2O = CH_5N_3 + CO(CONH)_2 + CO_2.$$

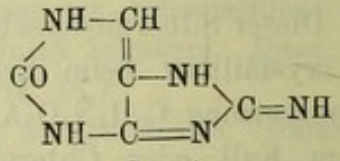
Die vorstehenden Reactionen lassen die Constitution des Guanins erschliessen. Es ist ein Xanthin, in welchem ein O durch NH (Imid) vertreten wurde und muss 2. als eine Harnsäure betrachtet werden, in welcher der eine Harnstoffrest durch einen Guanidinrest  ersetzt ist.



Harnsäure.



Xanthin.



Guanin.

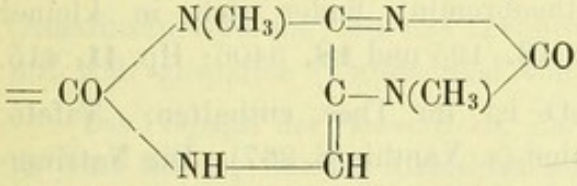
Erkennung des Guanins: 1. Giebt die Xanthinprobe mit Salpetersäure (s. Xanthin). 2. Salzsaures Guanin giebt mit Pikrinsäure, Ferridcyankalium oder Kaliumchromat unlösliche Niederschläge. *(Unterschied von Xanthin und Hypoxanthin).* 3. Zeigt die Weidel'sche Probe nicht. *(Unterschied von Carnin [s. d.] und Xanthin [s. d.]).*

Vernin $C_{16}H_{20}N_8O_8$ findet sich in jungen Pflanzen (Wicken, Rothklee) in den Cotyledonen der Kürbiskeimlinge, im Mutterkorn und im Blüthenstaube von Pinus sylvestris. Es crystallisirt (aus Wasser) in dünnen, langen Prismen. Leicht löslich in Ammoniak und Mineralsäuren. Seine Silberverbindung löst sich in Ammoniak. *(Unterschied von den andern Xanthinkörpern.)* Färbt sich beim Abdampfen mit Salpetersäure gelb. Der Rückstand wird durch Am-

moniak rothgelb. — Die Weidel'sche Probe (vergl. Carnin) versagt. — Giebt bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure Guanin. (Hp **10.** 80.)

Heteroxanthin (vielleicht Methylxanthin) $C_6H_6N_4O_2 = C_5H_3(CH_3)N_4O_2$ findet sich in sehr kleiner Menge im Harn von Mensch und Hund. — Weisses in kaltem Wasser unlösliches, in heissem Wasser sowie in Ammoniak lösliches Pulver. Wird aus seinen Lösungen durch ammoniakalische Silberlösung gefällt. Der Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen leicht löslich. Die Salze des Heteroxanthins geben mit Natronlauge eine crystallinische Fällung. (Unterschied von Xanthin, Hypoxanthin und Guanin.) Es zeigt die Weidel'sche Reaction, aber nicht die Xanthinprobe mit Salpetersäure. Auch Hoppe's Probe mit Chlorkalk und Natronlauge bleibt aus. (B. **18.** 3406 und Hp. **11.** 412.)

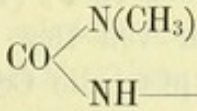
4. **Theobromin** (= Dimethylxanthin) $C_7H_8N_4O_2 = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$



findet sich in den Cacaobohnen (den Früchten von Theobroma Cacao), und zwar in den enthülsten Bohnen zu 1,5 pCt., in den Schalen der Bohnen zu 0,7 pCt. Die gebräuchlichen Cacao-Arten enthalten 1—2 pCt. Theobromin neben 25—37 pCt. Stärke, 26—30 pCt. Fett (= Cacaobutter), 18—20 pCt. Eiweiss, 4—9 pCt. Zellmembranen, 5 pCt. Asche und 5 pCt. Wasser. — Es entsteht durch Methylirung des Xanthins.

$$C_5H_2PbN_4O_2 + 2CH_3J = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2 + PbJ_2$$

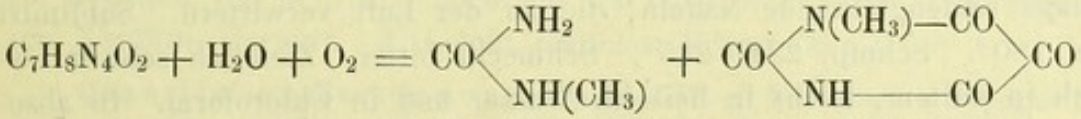
Xanthinblei.

Farblose, mikroskopische, bei 290—295° unzersetzt sublimirende Crystalle von bittrem Geschmack. Schwer löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Bildet mit Säuren Salze, die gut crystallisiren. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure: Methylparabansäure.  .

$$C_7H_8N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_4H_4N_2O_3 + 2CO_2 + NH_2CH_3 + NH_3$$

Methylparabansäure. Methylamin.

Durch wässriges Chlor wird es in Monomethylharnstoff und Monomethylalloxan gespalten.



Methylharnstoff. Methylalloxan = Methyl-Mesoxalylharnstoff.

Durch chlorsaures Kali und Salzsäure wird es in Dimethylalloxanthin verwandelt. Durch Erhitzen seines Silbersalzes mit Jodmethyl wird es in Trimethyl-Xanthin (= Coffein = Thein = Methyltheobromin) übergeführt. $C_7H_7AgN_4O_4 + CH_3J = C_7H_7(CH_3)N_4O_4 + AgJ$

Coffein.

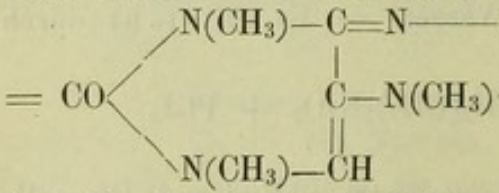
Die Constitution des Theobromins lässt sich aus vorstehenden Reactionen folgendermassen ableiten: 1. Theobromin enthält zwei Methylgruppen, wie aus der Bildung von Dimethylalloxanthin hervorgeht. 2. Es ist ein Diureid: Zerfall in Methylharnstoff und Methylalloxan. 3. Es ist ein Derivat des Xanthins, weil es aus ihm durch Methylirung gewonnen wird.

Beim schnellen Abdampfen von Theobromin mit Chlorwasser verbleibt ein gelbrother Rückstand, der sich mit wenig Ammoniak purpurroth färbt. Dieselbe Reaction zeigt auch Coffein. Sie beruht auf der Bildung von Amalinsäure, welche sich in Ammoniak mit purpurrother Farbe löst. — Isomer mit Theobromin sind: Paraxanthin und Theophyllin.

Paraxanthin $C_7H_8N_4O_2$ (Urotheobromin) findet sich in kleiner Menge im menschlichen Harn. Ber. **16.** 195 und **18.** 3406; Hp. **11.** 415.

Theophyllin $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$ ist im Thee enthalten. Tafeln. Schmp. 264°. Giebt Weidel's Reaction (s. Xanthin S. 267). Die Natriumverbindung ist löslich. Giebt durch Methylirung Coffein (s. d.). (Hp. **13.** 298).

5. **Coffein** (Caffein oder Thein) = Trimethylxanthin = Methyltheobromin $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_5H(CH_3)_3N_4O_2 + H_2O$



$= CO + H_2O$. Coffein findet sich in fast allen Theilen des Kaffeebaumes (Coffea arabica): Die Samen (Bohnen) enthalten 2 pCt., die Blätter $1^1/_4$ pCt. Ferner in den Blättern des chinesischen Thee's (Thea chinensis) zu 1,5—4 pCt. Die Blätter und Zweigspitzen von Ilex paraguayensis (Paraguaythee = Maté) enthalten 0,5 bis 1 pCt., die Cola- oder Guru-Nüsse 2 pCt. Besonders reich (bis zu 5 pCt.) an Coffein ist die Guaranapaste, welche aus den zerquetschten Samen der Paullinia sorbilis (Südamerika) bereitet wird.

Entsteht durch Erhitzen von Theobrominsilber oder Theophyllinsilber (s. d.) mit Jodmethyl. $C_7H_7AgN_4O_2 + CH_3J = C_7H_7(CH_3)N_4O_2 + AgJ$. Lange seidenglänzende Nadeln, die an der Luft verwittern. Sublimirt bei 180°. Schmp. 234—235°. Schmeckt bitter. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Chloroform. In absolutem Alkohol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer löslich. Giebt bei der Oxydation: Cholesterophan (= Dimethylparabansäure) und Methylamin.

$C_8H_{10}N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_3(CH_3)_2N_2O_3 + 2CO_2 + NH_3 + NH_2CH_3$

Cholesterophan. Methylamin.

Bei längerer Einwirkung von Chlor wird es in Dimethylalloxan (= Dimethyl-Mesoxalylharnstoff) und Monomethylharnstoff gespalten.

$C_8H_{10}N_4O_2 + O_3 + H_2O = C_3(CH_3)_2N_2O_3 + CO(NH[CH_3])NH_2 + CO_2$
Dimethylalloxan. Methylharnstoff.

Die Constitution des Coffeins ergiebt sich 1. aus seinem Verhältniss zum Theobromin, dessen Methylderivat es ist, und zugleich aus seiner Verwandtschaft zum Xanthin; 2. aus seinen Zersetzungsproducten bei Einwirkung von oxydirenden Agentien. Dieselben sind: a) Dimethylparabansäure = Dimethyl-Oxalylharnstoff $CO\langle^{N(CH_3)-CO}_{N(CH_3)-CO}$ neben Methylamin; b) Dimethylalloxan = Dimethyl-Mesoxalylharnstoff $CO\langle^{N(CH_3)-CO}_{N(CH_3)-CO}\rangle CO$ neben Methylharnstoff.

Erkennung: Coffein giebt mit Chlorwasser die gleiche Reaction (Amalinsäurebildung) wie das Theobromin (s. d.), wird aber durch Kochen mit Kali gespalten (Unterschied von Theobromin).

Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* darf bereits bei 230,5° schmelzen. Es muss frei von fremden Alkaloiden sein. Es wirkt in grösseren Dosen giftig.

6. **Hypoxanthin** (Sarkin) $C_5H_4N_4O$. Findet sich in kleiner Menge im normalen und leukämischen Harne, ferner im Knochenmark, Muskeln, Milz, Leber, Eiterzellen und kernhaltigen Blutkörperchen der Vögel. Auch aus Hefezellen, Sporen von Lycopodium, Weizenkleie, keimenden Samen, jungen Pflanzentrieben und Ameiseneiern, ist es erhalten worden, namentlich beim längeren Kochen der genannten Substanzen mit verdünnter Schwefelsäure. — Es entsteht aus Adenin (s. d.) bei Einwirkung salpetriger Säure. Farblose, mikroskopische Nadeln, die sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Löslich in Ammoniak, Natronlauge und Mineralsäuren, sehr schwer in Alkohol. Die Lösung in Ammoniak wird durch salpetersaures Silber gefällt. Der Niederschlag ist in heisser Salpetersäure löslich und scheidet sich beim Erkalten crystallinisch aus. Das Pikrat ist leicht löslich. (Unterschied gegen Adenin.)

Erkennung: 1. Beim Abdampfen mit Salpetersäure entsteht ein fast farbloser Rückstand, der durch Natronlauge oder Ammoniak nicht verändert wird. (Unterschied von Xanthin und Guanin). 2. Es zeigt weder die Reaction von Weidel, noch die von Hoppe-Seyler. (Unterschied von Xanthin, Carnin). 3. Leicht lösliches Pikrat (s. o.).

Quantitative Bestimmung: Hp. **14.** 557. — Verfüttertes Hypoxanthin wird vom Huhn als Harnsäure ausgeschieden.

7. **Adenin** $C_5H_5N_5 + 3H_2O = C_5H_4(NH)N_4 + 3H_2O$ = Imidohypoxanthin. Es wurde gefunden: beim Kochen von Hefe mit verdünnter Schwefelsäure, im Pankreas, Milz, in Theeblättern u. s. w. — Crystallisirt in Säulen. Löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser. Unlöslich in Aether, Chloroform, löslich in Eisessig, wenig löslich in heissem Alkohol. Leicht löslich in Mineralsäuren, in Kali

und Ammoniak. Zersetzt sich bei 278°. Verbindet sich mit Säuren (das oxalsaure und pikrinsaure Salz sind schwer löslich) und Metallen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Hypoxanthin.

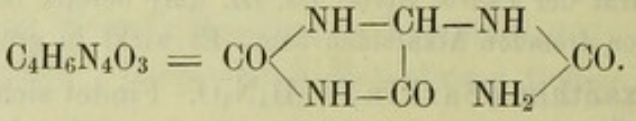
$$C_5H_5N_5 + HNO_2 = C_5H_4N_4O + N_2 + H_2O.$$

Hiernach ist Adenin ein Imidohypoxanthin, d. h. ein Hypoxanthin, in dem ein O durch die Imidgruppe NH ersetzt ist. Es steht also zum Hypoxanthin in gleichem Verhältniss wie das Guanin zum Xanthin. (Hp. **10.** 250 und **12.** 241.)

Erkennung: 1. Es giebt beim Abdampfen mit Salpetersäure einen weissen Rückstaud, der — wie beim Hypoxanthin — durch Kali nicht verändert wird. 2. Auch die Reaction von Weidel (s. Xanthin) bleibt aus. 3. Das Pikrat ist schwer löslich.

Quantitative Bestimmung: Hp. **14.** 536.

8. **Allantoin** (Glyoxyldiureid)



$$C_4H_6N_4O_3 = CO\langle NH-CH(NH_2)-NH \rangle CO.$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad NH-CO$$

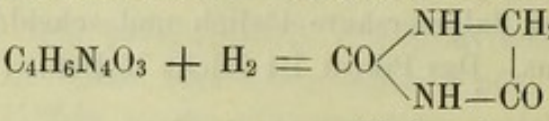
Findet sich in der Allantoisflüssigkeit der Kühe, im Harne saugender Kälber, bisweilen im Hundeharn. Es ist auch in den jungen Trieben von Platanen, Ahorn und Rosskastanie gefunden worden. — Entsteht durch Oxydation von Harnsäure.

$$C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_6N_4O_3 + CO_2.$$

Ferner durch Erhitzen von 2 Theilen Harnstoff mit 1 Theil Glyoxylsäure.

$$2CO(NH_2)_2 + C_2H_4O_4 = C_4H_6N_4O_3 + 3H_2O.$$

Monokline Säulen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Natronlauge. Unlöslich in Alkohol. Zerfällt durch Reduction mit Jodwasserstoff in Hydantoin und Harnstoff.



$$C_4H_6N_4O_3 + H_2 = CO\langle NH-CH_2 \rangle + CO(NH_2)_2.$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad NH-CO$$

Hydantoin.

Beim Kochen mit Salpetersäure tritt Spaltung in Harnstoff und Allantursäure $C_3H_4N_2O_3$ ein.

Durch die mitgetheilten Reactionen ist Allantoin als Diureid, durch die Synthese aus Harnstoff und Glyoxylsäure als Glyoxyldiureid charakterisirt.

Erkennung: Allantoin zeigt mit Furfurol und Salzsäure die gleiche Reaction wie Harnstoff (S. 257).

Entstehung im Organismus: Nach Fütterung von Harnsäure trat beim Hunde Allantoin im Harne auf. Ber. **9.** 719; **10.** 500.

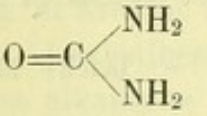
Alloxanthin $C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O$ entsteht durch Reduction von Alloxan (Mesoxalylharnstoff) mit H_2S. $2C_4H_2N_2O_4 + H_2 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$.
Ferner durch Vereinigung von Alloxan und Dialursäure.

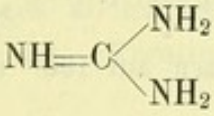
$C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) + $C_4H_4N_2O_4$ (Dialursäure) = $C_8H_4N_4O_7 + H_2O$.

Schiefe Säulen. Sehr schwer in kaltem Wasser löslich. Geht durch Reduction in Dialursäure, durch Oxydation in Alloxan über. Es zieht aus der Luft Ammoniak an, röthet sich und geht in Murexid über. Alloxanthin verwandelt Hämoglobin in Methämoglobin.

E. Guanidin und seine Derivate.

Wenn man in Harnstoff das zweiwerthige Sauerstoffatom durch die äquivalente Imidgruppe ersetzt, entsteht Guanidin.

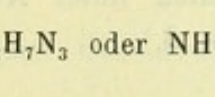

Harnstoff.


Guanidin.

Guanidin (Carbodiamidimid) $CH_5N_3 = C{=}NH{-}NH_2$. Entsteht aus Guanin (S. 268) bei Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, ferner durch Erhitzen von Cyanamid mit Salmiak. $C(NH)_2 + NH_4Cl = C(NH)(NH_2)_2HCl$ (salzsaures Guanidin). Am leichtesten gewinnt man es durch Erhitzen von Rhodanammonium auf 170—200°. Hierbei geht Rhodanammonium zunächst in Thioharnstoff (s. d.) über. $CNS(NH_4) = CS(NH_2)_2$. Aus letzterem entsteht dann das rhodanwasserstoffsaure Salz des Guanidins. $2CS(NH_2)_2 = C(NH)(NH_2)_2, CNSH + H_2S$. Auch bei der Oxydation von Eiweiss durch übermangansaures Kali werden kleine Mengen von Guanidin gebildet.

Leicht zerfliessliche crystallinische Masse, die aus der Luft Kohlensäure anzieht (kohlensaures Guanidin). Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Harnstoff und Ammoniak. $CN_3H_5 + H_2O = CO(NH_2)_2 + NH_3$. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen: CH_3N_3,HCl ist leicht löslich, $CH_5N_3HCl,AuCl_3$, gelbe lange Nadeln, schwer löslich in Wasser. — CH_5N_3,HNO_3 Guanidinnitrat ist in kaltem Wasser schwer löslich und dem Harnstoffnitrat ähnlich.

Guanidinsalze sind giftig (Pflüger's Arch. **12** u. **13**.).

Methylguanidin (Methyluramin) $C_2H_7N_3$ oder  entsteht beim Kochen von Kreatin (s. d.) mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd und aus Cyanamid und Methylamin. $C(NH)_2 + NH_2(CH_3) = C_2H_7N_3$. Wird durch Fäulnissbacterien, ferner durch den Cholerabacillus und den Bacillus von Finkler-Prior gebildet. Zerfliessliche Crystalle. Giftig *(Ptomaïn [Toxin])*.

Durch Eintritt von Säureradicalen an Stelle von Wasserstoff in das Guanidin entstehen **Guanidinderivate.** Dieselben entsprechen den Säurederivaten des Harnstoffs (Ureïden) (S. 259).

Glykocyamin (Guanidinessigsäure)

$C_3H_7N_3O_2$ oder $NH{=}C\begin{cases}NH_2\\NH{-}CH_2COOH\end{cases}$

entsteht durch Addition von Cyanamid an Glykokoll

$$C(NH)_2 + CH_2(NH_2)COOH = C_3H_7N_3O_2$$

und aus kohlensaurem Guanidin und Glykokoll. — Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Crystalle, welche mit Säuren Salze bilden.

Glykocyamidin (Glykolylguanidin = Anhydrid des Glykocyamins) $C_3H_5N_3O_2$ oder $NH{=}C\begin{cases}NH-CO\\NH-CH_2\end{cases}$ entsteht aus dem salzsauren Glykocyamin beim Erhitzen auf 160° unter Wasserabspaltung. — Leicht lösliche Blättchen.

Methylderivate des Glykocyamins und des Glykocyamidins sind Kreatin und Kreatinin.

Kreatin (Methylglykocyamin)

$C_4H_9N_3O_2 + H_2O$ oder $NH{=}C\begin{cases}NH_2\\N(CH_3){-}CH_2COOH\end{cases}$ findet sich im Muskelsaft vieler Thiere auch der Wirbellosen, ausserdem im Blut, in Transsudaten (Fruchtwasser). (Im Harne ist hauptsächlich Kreatinin (s. d.) enthalten.) Es entsteht durch Addition von Cyanamid an Sarkosin (Methylglykokoll).

$$C(NH)_2 + CH_2NH(CH_3)COOH = NH{=}C\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)CH_2COOH\end{cases}$$

Durch diese Reaction ist seine Constitution erklärt. Man stellt es meist aus Fleischextract dar. Crystallisirt in glänzenden Prismen, welche bei 100° das Crystallwasser verlieren. Nicht ganz leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Geht beim Kochen mit Säuren unter Wasserabspaltung in Kreatinin (s. d.) über. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Sarkosin und Harnstoff. $C_4H_9N_3O_2 = CO(NH_2)_2 + CH_2NH(CH_3){-}COOH$. Gleichzeitig entstehen unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser: Methylhydantoin (s. d.).

$$CO(NH_2)_2 + CH_2NH(CH_3)COOH = CO\begin{cases}NH(CH_3){-}CH_2\\NH\text{———}CO\end{cases} + NH_3 + H_2O.$$

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd und Wasser wird Methylguanidin und Oxalsäure gebildet. Es verbindet sich mit Säuren und Salzen.

Nachweis: Man verwandelt es durch Kochen mit Säuren in Kreatinin und weist es als solches nach. Siehe Kreatinin.

Verfüttertes Kreatin findet sich zum grössten Theil im Harne als Kreatinin wieder.

Kreatinin (Methylglykocyamidin = Anhydrid des Kreatins)

$$C_4H_7N_3O = C\begin{cases} NH\text{———}CO \\ NH \quad\quad | \\ N(CH_3)\text{—}CH_2 \end{cases}.$$

Findet sich im Harn. — Entsteht beim Kochen von Kreatin (s. d.) mit Säuren. $C\begin{cases} NH_2 \\ NH \\ N(CH_3)\text{—}CH_2COOH \end{cases} = C\begin{cases} NH\text{———}CO \\ NH \quad\quad | \\ N(CH_3)\text{—}CH_2 \end{cases} + H_2O.$

Monokline Säulen, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen. Geht bei längerem Stehen mit Kalkmilch oder Ammoniak unter Wasseraufnahme in Kreatin über. Verhält sich gegen kochendes Barytwasser und gegen Quecksilberoxyd wie Kreatin (s. d.). Kreatinin reducirt beim Kochen alkalische Kupferoxydlösung.

Verbindet sich mit Säuren und Salzen. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht, schwer in Alkohol löslich. — Charakteristisch ist die in Wasser schwer, in Alkohol fast unlösliche Verbindung von Kreatinin mit Chlorzink. $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$. Dieselbe crystallisirt in rosettenförmig gruppirten Nadeln.

Constitution s. Kreatin.

Erkennung: 1. Eine wässrige Kreatininlösung giebt mit wenig Nitroprussidnatriumlösung, dann mit Natronlauge versetzt eine rubinrothe Färbung, welche allmälig gelb wird. (Eine Anzahl anderer — aber meist flüchtiger Stoffe — zeigt eine ähnliche Farbenreaction.) *(Weyl'sche Reaction.)* 2. Kreatinin giebt in wässriger Lösung mit einer wässrigen Pikrinlösung nach Zusatz weniger Tropfen verdünnter Natronlauge eine Rothfärbung, die durch Säuren in Gelb übergeht. Aceton giebt eine ähnliche Farbenreaction. Kreatin erst nach längerem Stehen. *(Jaffé's Reaction.)*

V. Cyanverbindungen.

Die Cyanverbindungen enthalten die einwerthige Cyangruppe $-\overset{IV}{C}\equiv\overset{III}{N}$, welche bisweilen Cy abgekürzt wird. Sie leiten sich vom Cyan, einem gasförmigen, giftigen Körper ab, der C_2N_2 zusammengesetzt ist, also aus zwei Cyangruppen besteht: $(CN)_2$.

Die Wasserstoffverbindung des Cyans ist die Blausäure CNH. Ihr Wasserstoff kann durch Halogene, Metalle und einwerthige Atomgruppen (Hydroxyl, Amid, Alkyl [Alkoholradicale]) vertreten werden. Auf diese Weise entstehen Chlorcyan CNCl, Cyankalium CNK, Cyanwasserstoffsäure CNOH, Cyanamid $CNNH_2$, Cyanmethyl $CNCH_3$.

Entstehung von Cyanverbindungen: Kohlenstoff vereinigt sich nur unter gewissen Bedingungen mit Stickstoff. 1. Kleine Mengen von Cyankalium bilden sich, wenn man Stickstoff über ein stark glühendes Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat leitet. 2. Leichter erfolgt die Bildung von Cyanmetall, wenn kohlenstoff- und stickstoffhaltige Materialien (Blut, Leder, Horn, Fleischabfälle) bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (Pottasche) stark erhitzt werden. Diese Reaction findet technische Anwendung. 3. Findet die Erhitzung der unter 2. genannten Stoffe bei Gegenwart von Eisen statt, so entsteht Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz), welches den Ausgangspunkt für die Herstellung vieler Cyanverbindungen bildet. 4. Kleine Mengen von Cyanwasserstoff bildet der electrische Funke aus Acetylen und Stickstoff.

$$CH{\equiv}CH + N_2 = 2CNH.$$

1. Cyan.

Dicyan (freies Cyan) $C_2H_2 = \begin{matrix} C{\equiv}N \\ | \\ C{\equiv}N \end{matrix}$ ist in geringer Menge in den Hochofengasen enthalten. Es bildet sich, wenn der electrische Funke zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre überspringt. Ferner beim Erhitzen von oxalsaurem Ammonium.

$$\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} = \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 4H_2O.$$

Oxalsaures Ammon.

Man stellt es durch Glühen von Cyanquecksilber $Hg\begin{matrix} CN \\ \diagup \\ \diagdown \\ CN \end{matrix}$ dar. Hierbei bleibt in der Retorte ein Polymeres, das feste Paracyan $(CN)_x$ zurück, welches sich bei 800° in Cyan verwandelt. *(Dissociation.)* Auch durch Einwirkung einer Lösung von Kupfervitriol auf gelöstes Cyankalium lässt sich Cyan darstellen.

$$4CNK + 2CuSO_4 = Cu_2(CN)_2 \text{ (Kupfercyanür)} + 2K_2SO_4 + (CN)_2.$$

Farbloses Gas, welches stechend riecht, giftig wirkt und mit pfirsichrother Flamme brennt. Durch Druck und starke Abkühlung wird es verflüssigt. Es lässt sich auch bei sehr tiefer Temperatur in Crystallen gewinnen, die bei −34,4° schmelzen. Löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen färben sich nach längerem Stehen dunkel und enthalten dann neben ameisensaurem und oxalsaurem Ammoniak Blausäure und Harnstoff. Zugleich scheidet sich ein brauner Körper $C_4H_5N_5O$, die sogen. Azulminsäure aus. Bei der Electrolyse zerfällt Cyan unter Abscheidung von Kohle. Geht bei Gegenwart von Mineralsäuren unter Wasseraufnahme in Oxalsäure über. $CN{-}CN + 4H_2O = COOH{-}COOH + 2NH_3$. Mit

Kalilauge entstehen Cyankalium und cyansaures Kalium. $2CN + 2KOH = CNK + CNOK + H_2O$. Cyan und Schwefelwasserstoff geben gelbe resp. rothe Crystalle von Flavean-Wasserstoff $C_2SN_2H_2$ und Rubean-Wasserstoff $C_2S_2N_2H_4$.

2. Cyanwasserstoff (Blausäure).

Cyanwasserstoff (Blausäure) CNH, auch Formonitril (Nitril der Ameisensäure (s. u.) genannt, findet sich in einer Verbindung mit Zucker und Benzaldehyd (siehe Amygdalin) in Pflanzen (z. B. bitteren Mandeln, Aepfeln, Birnen, Pfirsichen), ferner als Zersetzungsproduct einer Substanz, die in einem Myriapoden (Fontaria) vorkommt. Der Milchsaft der süssen und bittern Cassava (Manihot) soll freie Blausäure (0,02 pCt.) enthalten. Auch im Tabaksrauch kommen geringe Mengen von Blausäure vor.

Entstehung: 1. Aus Stickstoff und Acetylen s. S. 276. 4. 2. Aus ameisensaurem Ammoniak beim Erhitzen. $H—COONH_4 = HCN + 2H_2O$. *Aus dieser Reaction folgt die Berechtigung zur Bezeichnung der Blausäure als Formonitril.* 3. Durch Zersetzung von Cyanmetallen mit Salzsäure. CNAg (Cyansilber) + HCl = CNH + AgCl. 4. Aus Ferrocyankalium bei der Destillatien mit verdünnter Schwefelsäure. Diese Methode benutzt man gewöhnlich zur Darstellung der Blausäure.

Siehe über den Verlauf der Reaction unter Ferrocyankalium.

5. Aus Amygdalin (s. d.) durch Einwirkung von Emulsin (s. Fermente) neben Zucker und Benzaldehyd (Bittermandelöl).

$$C_{20}H_{27}O_{11}N + 2H_2O = CNH + 2C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O$$

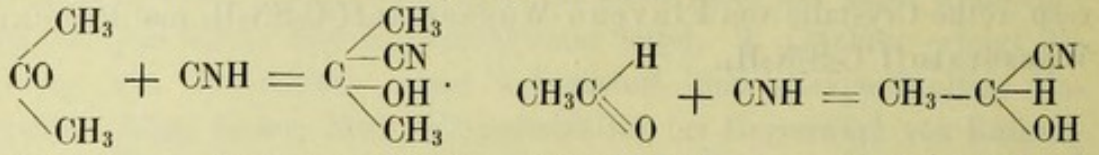
Zucker. Benzaldehyd.

Das aus bitteren Mandeln gewonnene officinelle Bittermandelwasser (s. u.) (Aqua Amygdalarum amararum [Aqua Laurocerasi]) enthält daher Blausäure.

Flüssigkeit, welche nach bitteren Mandeln riecht, bei 26,5° siedet, bei —15° erstarrt. Die Flamme der wasserfreien Säure ist violett. Nur die reine Säure ist beständig. Enthält sie auch nur wenig Wasser oder Ammoniak, so scheidet sie nach längerem Stehen braune Flocken von Azulminsäure aus. Die Lösung enthält dann oxalsaures und ameisensaures Ammoniak. Durch Zusatz von wenig Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Blausäure haltbarer. Die Blausäure röthet blaues Lackmuspapier nur schwach. Beim Erhitzen von Blausäure mit Wasser und wenig Essigsäure (um das gebildete Alkali zu neutralisiren) entstehen u. a. Xanthin (S. 267) und Methylxanthin. Giebt mit nascirendem Wasserstoff Methylamin (*Mendius' Reaction* S. 27). $CNH + 2H_2 = CH_3NH_2$.

Die Blausäure verbindet sich: 1. mit Metallen zu blausauren

Salzen (s. u.); 2. mit Cyanmetallen zu Doppelcyaniden (s. d.); 3. mit Aldehyden und Ketonen zu Cyanhydrinen.



Aceton. Acetoncyanhydrin. Acetaldehyd. Cyanwasserstoff-Acetaldehyd.

Erkennung und Nachweis der Blausäure: a) als Berlinerblau. Die Flüssigkeit wird mit Eisenoxydul-, dann mit Eisenoxydlösung und zuletzt mit soviel Natronlauge versetzt, dass sich Eisenoxydhydrat ausscheidet. Man erwärmt und übersättigt mit Salzsäure. Der Eisenoxydniederschlag löst sich auf, es entsteht aber ein dunkelblauer Niederschlag von Berlinerblau bei Anwesenheit von Blausäure. Bei Anwesenheit von wenig Blausäure entsteht der Niederschlag nur langsam. Empfindlichkeit ca. 1 : 50000. — Ueber den Mechanismus der Reaction s. S. 4. — b) als Rhodaneisen. Man dampft die zu prüfende Lösung mit Rhodanammonium und wenig Natronlauge zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf, säuert mit Salzsäure an und setzt Eisenchlorid zu. Bei Anwesenheit von Blausäure in der ursprünglichen Lösung entsteht eine blutrothe Färbung von Rhodaneisen (s. u.). Empfindlichkeit 1 : 400000 (s. Rhodan S. 288).

$$CNNa + (NH_4)_2S_2 = CNSNa + (NH_4)_2S$$

Rhodannatrium

$$6\,CNSNa + Fe_2Cl_6 = Fe_2(CNS)_6 + 6\,NaCl$$

Rhodannatrium. Rhodaneisen.

Zum *Nachweis der Blausäure in gerichtlichen Fällen* destillirt man die verdächtigen Massen mit Weinsäure und prüft das Destillat, eventuell nach nochmaliger Destillation (s. o.), mit Eisensalzen oder Schwefelammonium (s. o.). — Cyanquecksilber würde erst bei Destillation mit Schwefelsäure zerlegt werden. Ferro- und Ferricyankalium sind beide nicht giftig. Ihre Anwesenheit darf also nicht als Beweis einer Blausäurevergiftung angesehen werden Ausserdem geben diese Salze bei Destillation mit Weinsäure wenig oder keine Blausäure ab. Sie zerfallen erst (unvollständig s. S. 279) bei Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure.

Aqua Amygdalarum amararum (Bittermandelwasser) der *Pharm. Germ. Ed. III.* wird auf folgende Weise bereitet. 12 Th. gepulverte, durch Auspressen von fettem Oel befreite bittre Mandeln werden mit 20 Th. Wasser destillirt. Das Destillat (9 Th.) wird in einer Vorlage aufgefangen, welche 3 Th. Weingeist enthält. Im Destillat wird die Blausäure durch Titration mit Silbernitratlösung (s. Cyansilber S. 279) bestimmt. Dann fügt man zu demselben soviel einer Mischung von 1 Th. Weingeist in 3 Th. Wasser, dass die Lösung 1 Th. Blausäure in 1000 Th. Flüssigkeit enthält. Spec. Gew. 0,953 bis 0,957. Es sei klar oder fast klar. Darf blaues Lackmuspapier nicht röthen und muss nach Wegnahme der Blausäure durch Silbernitrat charakteristisch (nach Benzaldehyd [s. d.]) riechen. — 5 ccm des Präparats dürfen keinen Rückstand hinterlassen. *Lichtempfindlich. Giftig.* Aqua Laurocerasi durch Destillation der frischen Blätter von Pinus Laurocerasus bereitet, enthält die

gleichen Bestandtheile wie Aq. Amygd. amar. und darf statt dieses abgegeben werden. — Officinell ist auch der Sirupus Amygdalarum. — Blausäure wirkt auch in Dampfform schon in sehr kleiner Dosis äusserst giftig.

Von den **Salzen der Blausäure** sind nur die Alkalicyanide und Cyanquecksilber in Wasser löslich.

Cyankalium KCN. Darstellung durch Einleiten von Blausäure in alkoholisches Kali. $CNH + KOH = CNK + H_2O$. Ferner durch Glühen von gelbem Blutlaugensalz (s. d.) Crystallisirt in farblosen Octaedern oder Würfeln. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser. Sehr schwer in starkem Alkohol löslich. Wirkt stark reducirend auf Metalloxyde, Metallsulfide, bisweilen auch auf Nitroderivate und geht hierbei in cyansaures Kalium (s. d.) über. $CNK + O = CNOK$. Liebig'sches Cyankalium wird durch Schmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche gewonnen. Es enthält cyansaures Kalium. Cyankalium ist sehr giftig. Es dient in der Technik zur Reduction von Metalloxyden, in der Photographie zum Lösen von Chlor-, Brom- und Jodsilber, in der Galvanoplastik zum Vergolden und Versilbern, in der Chemie als Reagens. Es kommt gewöhnlich in Stangen gegossen in den Handel. — Cyanammonium $CNNH_4$. Kommt im Gaswasser (S. 66) vor. — Cyansilber CNAg entsteht durch Fällung eines löslichen Cyansalzes (z. B. Cyankalium) mit Silbernitrat. Gleicht im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen dem Chlorsilber. Ist lichtbeständig, unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak und Cyankalium. — Die Blausäure wird häufig als Cyansilber bestimmt (s. Aqua Amygdalarum amararum S. 278).

Das Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ der *Pharm. Germ. Ed. III.* bildet quadratische Säulen. Löslich in 12,8 Th. kaltem, in 3 Th. siedendem Wasser, in 14,5 Th. Weingeist. Schwer löslich in Aether. 1 Th. Quecksilbercyanid mit 1 Th. Jod im Proberohr schwach erhitzt, giebt zuerst ein gelbes, später ein roth werdendes Sublimat von Quecksilberjodid HgJ_2. Darüber entsteht ein aus nadelförmigen Crystallen bestehendes Sublimat von Jodcyan CNJ. Es sei ohne Rückstand flüchtig. Die 5proc. wässrige Lösung darf mit Silbernitrat keinen Niederschlag geben. Sonst enthielte es Quecksilberchlorid.

Doppelsalze der Blausäure (Doppelcyanide). Die löslichen Cyanmetalle, z. B. Cyankalium vermögen unlösliche Cyanide aufzulösen. Beim Abdampfen crystallisirt dann die Verbindung des löslichen mit dem unlöslichen Cyanid — ein Doppelcyanid — heraus. Solche Doppelcyanide sind: $KCN + AgCN$, ferner $NaCN + Zn(CN)_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$. Die wichtigsten Doppelcyanide sind das gelbe Blutlaugensalz $K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + Fe(CN)_2$ und das rothe Blutlaugensalz $K_3Fe(CN)_6 = 3KCN + Fe(CN)_3$. — Die Cyanide bilden auch Doppelsalze mit Nicht-Cyaniden, z. B. $NaCl + Hg(CN)_2$ u. s. w. Die Doppelcyanide lassen sich nach ihrem Verhalten zu Mineralsäuren in zwei Klassen anordnen. Die einen zerfallen hierbei mit Leichtigkeit in das Salz der betreffenden Säure und in freie Blausäure. $KCN + AgCN + 2HCl = 2CNH + KCl + AgCl$. Die andern werden nur schwierig zerlegt. Das Molecül der letztgenannten Gruppe liefert vielmehr bei

der Einwirkung von Säuren eine neue Säure, die Ferro- resp. Ferricyanwasserstoffsäure (s. u.). Hierher gehören das gelbe und das rothe Blutlaugensalz.

$$K_3Fe(CN)_6 + 3HCl = H_3Fe(CN)_6 + 3KCl$$

Rothes Blutlaugensalz. Ferricyanwasserstoffsäure.

1. **Ferrocyankalium** (gelbes Blutlaugensalz) $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O = 4KCN + Fe(CN)_2 + 3H_2O$.

Darstellung: Durch Schmelzen von thierischen Abfällen (Blut, Leder, Horn) mit Pottasche unter Zusatz von Eisen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die beim Abdampfen erhaltenen Crystalle umcrystallisirt.

Der Process verläuft in zwei Phasen Zuerst entsteht aus den C- und N-haltigen Materialien bei Gegenwart von Pottasche CNK.

$$4C + 2N + K_2CO_3 = 2KCN + 3CO.$$

Dann setzt sich die gelöste Schmelze mit dem Schwefeleisen, welches sich aus dem Schwefel der organischen Substanzen und dem zugesetzten Eisen gebildet hat, um zu Ferrocyankalium. $6KCN + FeS = K_4Fe(CN)_6 + K_2S$.

Entsteht auch aus Berlinerblau beim Kochen mit Kalilauge (s. u.). Gelbe, tetragonale Crystalle. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Ferrosalzen: Berlinerblau (s. u.). Geht durch Oxydationsmittel in rothes Blutlaugensalz über. $2K_4\overset{II.}{Fe}(CN)_6 + Cl_2 = 2K_3\overset{III.}{Fe}(CN)_6 + 2KCl$. Durch Salzsäure zerfällt das Salz in freie Ferrocyanwasserstoffsäure (weisse zersetzliche Nadeln) und Chlorkalium. Nicht giftig. Es dient als Reagens (s. u.), ferner zur technischen Herstellung vieler Cyanverbindungen (Cyankalium, Berlinerblau [s. u.]). Man pflegt Blausäure aus gelbem Blutlaugensalz durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure darzustellen. Es wird dabei aber nur die Hälfte des Cyans als Blausäure abgespalten.

$$2K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = 6CNH + 3K_2SO_4 + K_2Fe_2(CN)_6.$$

Das Destillat wird zur Gewinnung wasserfreier Blausäure mit Chlorcalcium entwässert.

2. **Ferricyankalium** (rothes Blutlaugensalz)

$$K_3\overset{III.}{Fe}(CN)_6 = 3KCN + \overset{III.}{Fe}(CN)_3$$

entsteht durch Oxydation des Ferrocyankaliums (s. o.). Rothe, rhombische Crystalle. Leicht in Wasser löslich. Die Lösung zersetzt sich allmälig am Licht unter Bildung von gelbem Blutlaugensalz. — Wirkt bei Gegenwart von freiem Alkali oxydirend und geht in gelbes Salz über. Durch Salzsäure wird **Ferricyanwasserstoffsäure** $H_3Fe(CN)_6$ (braune zersetzliche Nadeln) abgeschieden.

3. **Unlösliches Berlinerblau** $Fe_7(CN)_{18} = 4\overset{III.}{Fe}(CN)_3 3\overset{II.}{Fe}(CN)_2$. Entsteht durch Fällung von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenoxyd (Ta-

belle s. u.). Dunkelblaues, amorphes Pulver mit Kupferglanz. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Nicht giftig. Löst sich frisch gefällt in Oxalsäure und in weinsaurem Ammoniak. Solche Lösungen dienen bisweilen als Dinte. Zerfällt mit Kalilauge in Eisenoxydhydrat und gelbes Blutlaugensalz.

$$4Fe(CN)_3 3Fe(CN)_2 + 12KHO = 4Fe(OH)_3 + 3(K_4Fe[CN]_6).$$

Stickstoff in organischen Stoffen (S. 4), ferner Eisenoxyd (Tabelle s. u.) weist man als Berliner Blau nach.

Lösliches Berlinerblau entsteht aus Eisenoxydlösung und überschüssigem Berliner Blau. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Dient bisweilen zur Herstellung blauer Dinte.

Nitroprussidverbindungen entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes Blutlaugensalz.

Nitroprussidnatrium $Na_2Fe(CN)_5(NO) + 2H_2O$ crystallisirt in rothen, leicht löslichen Prismen. Seine Lösung färbt sich mit Alkalisulfiden vorübergehend purpurroth, dient also zur Erkennung von gebundenem Schwefelwasserstoff. *(Empfindliche Probe.)* Auch auf Kreatin und Kreatinin (S. 275) ist Nitroprussid ein brauchbares Reagens. Vergl. auch Aceton (S. 138).

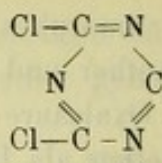
In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Reactionen der Ferro- und Ferrisalze des Eisens, welche zu ihrer Unterscheidung dienen, zusammengestellt.

	Ferrocyankalium.	Ferricyankalium.	Rhodankalium (S. 288).
Ferrosulphat (Eisenvitriol) *Oxydulsalz*	Weisser Nd., an der Luft schnell blau werdend.	Turnbull's Blau.	Keine Veränderung.
Ferrichlorid (Eisenchlorid) *Oxydsalz*	(Unlösliches) Berliner Blau.	Keine Fällung, nur braune Färbung.	Rothe Lösung von Rhodaneisen.

In dem gelben und rothen Blutlaugensalz lässt sich das Eisen durch die bekannten Reactionen nicht nachweisen, da es fest gebunden ist. Die genannten Salze können daher — obgleich selbst eisenhaltig — zum Nachweise des Eisens dienen (siehe Tabelle).

3. Halogenverbindungen des Cyans.

Chlorcyan CNCl entsteht durch Einwirkung von Chlor auf wässrige Blausäure oder auf eine gesättigte Lösung von Cyanquecksilber. Stechend riechendes Gas, welches bei $-5°$ erstarrt und bei 15,5° siedet. Giftig. Giebt mit Kalilauge Kaliumcyanat (s. d.). $CNCl + 2KOH = CNOK + KCl + H_2O$. — Giebt mit Ammoniak Cyanamid. $CNCl + NH_3 = CNNH_2 + HCl$. Geht bei längerem Aufbewahren in Cyanurchlorid $(CNCl)_3$ über.

Cyanurchlorid $(CNCl)_3$ =  Entsteht bei Einwirkung von trocknem Chlor auf wasserfreie Blausäure an der Sonne und beim Stehen von gewöhnlichem Chlorcyan. Crystalle. Schmp. 145°. Sdp. 190°. Riecht nach Mäuseexcrementen. Löslich in Aether. Zerfällt durch Wasser in Salzsäure und Cyanursäure $(CNOH)_3$ (s. d.). Giftig. Es sind ferner bekannt, CNBr, $(CNBr)_3$, CNJ und $(CNJ)_3$.

4. Amidoderivate des Cyans.

Cyanamid $CNNH_2 = CN—NH_2$ oder $C\begin{<}{NH}{NH}$. Entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcyan in ätherischer Lösung (S. 281). Durch Entschweflung von Thioharnstoff mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd (S. 258). Farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche zerfliessliche Crystalle. Schmp. 40°. Geht beim Kochen mit Säuren (Schwefelsäure oder Phosphorsäure) unter Wasseraufnahme in Harnstoff über $CNNH_2 + H_2O = CO\begin{<}{NH_2}{NH_2}$. Giebt mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium Thioharnstoff $CNNH_2 + H_2S = CS\begin{<}{NH_2}{NH_2}$.

Geht beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, schon beim Aufbewahren und Abdampfen seiner wässrigen Lösung, auch bei Einwirkung von verdünnten Alkalien in das polymere Dicyandiamid $C_2H_4N_4$ oder $NH{=}C\begin{<}{NH}{NH}C{=}NH$ über. Cyanamid ist giftig.

Folgende **wichtige Synthesen** sind mit Hülfe von **Cyanamid** ausgeführt worden: 1. Cyanamid giebt mit Salmiak salzsaures Guanidin (S. 273) $CNNH_2 + NH_4Cl = C\begin{<}{NH_2}{NH}.HCl$. 2. Cyanamid giebt mit Sarkosin (s. d.) Kreatin (S. 274) $CNNH_2 + CH_2NH(CH_3)COOH = C\begin{<}{NH}{NH_2}{N(CH_3)—CH_2—COOH}$. 3. Cyanamid giebt mit Wasser Harnstoff (S. 256) $CNNH_2 + H_2O = CO\begin{<}{NH_2}{NH_2}$.

Sarkosin. Kreatin.

5. Alkylderivate der Blausäure (Nitrile und Isonitrile).

Bei Austausch des Wasserstoffs der Blausäure CNH gegen Alkyle (Alkoholradicale) entstehen zwei Reihen von Derivaten: Nitrile und Isonitrile. Es sind dies isomere Körper, deren Isomerie man sich dadurch zu erklären versucht, dass den Nitrilen eine Blausäure von der Formel $\overset{III}{N}\equiv C-H$, den Isonitrilen ein Körper von der Formel $C\equiv\overset{V}{N}-H$ zu Grunde liegt. In den Nitrilen functionirt dreiwerthiger Stickstoff. Das Alkyl haftet am Kohlenstoff. In den Isonitrilen dagegen ist der Stickstoff fünfwerthig. Das Alkyl sitzt am Stickstoff.

$\overset{III}{N}\equiv\overset{IV}{C}-CH_3$	$\overset{IV}{C}\equiv\overset{V}{N}-CH_3$
Methylcyanid.	Methylisocyanid.

Vergl. über die Beweise dieser Annahmen S. 284.

A. Nitrile $\overset{III}{N}\equiv\overset{IV}{C}-\overset{I}{R}$ [1]) (Cyanide).

Flüssigkeiten von lauchartigem Geruch. Giftig.

Entstehung: 1. Durch Erhitzen von Cyankalium mit Jodalkylen.

$$CNK + C_2H_5J = C_2H_5-CN + KJ$$

Aethyljodid. Aethylcyanid.

2. Durch Erhitzen von Ammonsalzen organischer Säuren oder von Säureamiden auf hohe Temperaturen oder mit wasserentziehenden Agentien.

$$CH_3-COONH_4 = CH_3CN + 2H_2O$$

Essigsaures Ammonium. Acetonitril (Methylcyanid).

$$CH_3CONH_2 = CH_3CN + H_2O$$

Acetamid.

3. Durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Säureamide oder primäre Amine. *(A. W. Hofmann's Reaction.)*

Der Process verläuft in 3 Phasen. Zuerst geht das Säureamid in das um ein Kohlenstoffatom ärmere Amid über:

$$C_8H_{17}CONH_2 + Br_2 + 4\,NaOH = C_8H_{17}NH_2 + Na_2CO_3 + 2\,NaBr + 2H_2O$$

Nonoxylamid. Octylamin.

Dann geht das Amid bei weiterer Einwirkung von Brom in einen substituirten Bromstickstoff (bromirtes Amid) über.

$$C_8H_{17}NH_2 + 2Br_2 + 2NaOH = C_8H_{17}NBr_2 + 2NaBr + 2H_2O$$

Dibromoctylamin.

Zuletzt zersetzt sich der Bromstickstoff. Es entsteht das Nitril.

$$C_8H_{17}NBr_2 + 2NaOH = C_7H_{15}CN + 2NaBr + 2H_2O$$

Octonitril.

---

1) $\overset{I}{R}$ = einwerthiges Alkoholradical (Alkyl).

Verhalten: 1. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien wird der Stickstoff als Ammoniak abgespalten und diejenige Säure gebildet, aus deren Ammonsalz das Nitril durch Wasserabspaltung entstand (S. 283. 2.).

$$CH_3—CN + 2H_2O = CH_3COOH + NH_3$$

Methylcyanid (Acetonitril). Essigsäure.

2. Durch nascirenden Wasserstoff entstehen Amine *(Mendius'sche Reaction* S. 27). $CH_3—CN + H_4 = CH_3CH_2NH_2$

Methylcyanid. Aethylamin.

Vergl. über die Constitution der Nitrile bei den Isonitrilen s. u.

1. Ameisensäurenitril = Blausäure H—CN s. d.

2. Methylcyanid (Acetonitril) $CH_3—CN$. Findet sich im rohen Steinkohlenbenzol. Entstehung S. 283. Flüssig. Sdp. 81,6°. Ebenso wie Cyanäthyl (Propionitril) C_2H_5CN giftig. Man kennt auch Cyanide der hochmolecularen Fettsäuren: Palmitonitril $C_{15}H_{31}CN$. Tafelförmige Crystalle. Schmp. 31°. Cetylcyanid $C_{16}H_{33}CN$. Schmp 53° Acetonitril und Propionitril werden im Körper wenigstens zum Theil verseift und als Essigsäure resp. Propionsäure ausgeschieden. — Ein Nitroproduct des Methylcyanids ist die explosible und sehr unbeständige Knallsäure $CH_2(NO_2)CN$. Ihr Quecksilbersalz $C_2Hg(NO_2)CN$ (Knallquecksilber) wird durch Einwirkung einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd auf Alkohol bereitet. Gleichfalls explosibel. Dient zur Füllung von Zündhütchen und Dynamitpatronen.

B. Isonitrile (Isocyanide) oder Carbylamine $\overset{I}{R}- \overset{V}{N}\equiv\overset{IV}{C}$.

Flüssigkeiten von unerträglichem Geruch. Nicht giftig, während die Nitrile giftig sind.

Entstehung: 1. Durch Erhitzen von Cyansilber (nicht von Cyankalium) mit Jodalkylen. $CNAg + C_2H_5J = \overset{V}{C}N—C_2H_5 + AgJ$

Isocyanäthyl (Aethylcarbylamin).

2. Aus primären Aminen bei Einwirkung von Chloroform und Kalilauge in alkoholischer Lösung. *(A. W. Hofmann's Carbylaminreaction).*

$$CH_3NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = CH_3NC + 3KCl + 3H_2O$$

Methylamin. Methylcarbylamin.

Diese Reaction wird zur Erkennung primärer Amine benutzt.

Verhalten: 1. Beim Kochen mit Wasser unter Druck oder mit Säuren entstehen neben Ameisensäure Aminbasen, die um ein Kohlenstoffatom ärmer sind, als die Carbylamine.

$CH_3—NC + 2H_2O = CH_3NH_2$ (Methylamin) + HCOOH (Ameisensäure).

2. Beim Kochen mit Alkalien werden sie schwierig verändert (s. Nitrile oben 1.).

1. Methylisocyanid $CH_3—NC$. Sdp. 60°. — 2. Aethylisocyanid $C_2H_5—NC$. Sdp. 78°. — Beide nicht giftig.

Die Constitution der Nitrile und Isonitrile ergiebt sich aus ihrem Verhalten beim Kochen mit Säuren (resp. Wasser). Erstere spalten dabei

ihren Stickstoff als Ammoniak ab. Das mit dem Stickstoff verbundene C-Atom wird in die COOH-Gruppe verwandelt und bildet mit dem Alkoholradical eine organische Säure. In den Nitrilen ist also der Kohlenstoff der Cyangruppe mit dem Alkyl verbunden. $CH_3—C\equiv N$. Dagegen geben die Isonitrile beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren unter Abspaltung des mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenstoffatoms Basen. Der Stickstoff bleibt mit dem Alkyl verbunden, er muss also direct an das Alkoholradical (Alkyl) gebunden sein. $CH_3—N\equiv C$

6. Cyansäure und Cyanursäure.

Cyansäure entsteht durch Eintritt von Hydroxyl an die Stelle des Wasserstoffs der Blausäure.

CNH Blausäure. CNOH Cyansäure.

Der Theorie nach existiren zwei isomere Cyansäuren: die normale $N\equiv C—OH$ und die Isocyansäure $CO=N—H$. Es ist aber nur die Isocyansäure im freien Zustande bekannt, während von der normalen Cyansäure nur Ester (S. 287) existenzfähig zu sein scheinen.

Die gewöhnliche Cyansäure (Isocyansäure) $CO=N—H$ entsteht aus Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$, einer polymeren Cyansäure (s. d.) beim Erhitzen. Auch beim Erhitzen von Harnstoff (s. d.) CON_2H_4 wird unter Ammoniakabspaltung Cyansäure gebildet. Hierbei entsteht zunächst Cyanursäure, welche bei weiterem Erhitzen in Cyansäure zerfällt.

$$3CON_2H_4 = (CONH)_3 + 3NH_3$$

Harnstoff. Cyanursäure.

$$(CONH)_3 = 3CONH$$

3 Mol. Cyansäure.

Die Cyansäure ist eine nach Essigsäure riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit. Sie geht langsam bei 0°, schneller und explosionsartig bei gewöhnlicher Temperatur in das polymere Cyamelid (CONH)x über. Cyansäure löst sich in Wasser. Die Lösung zerfällt aber leicht in CO_2 und NH_3. $CONH + H_2O = CO_2 + NH_3$.

Von den Salzen — **Cyanate** genannt — geht das Ammoniumsalz $CON—NH_4$ langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen in Harnstoff über $CON—NH_4 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$. Ebenso liefern die Cyanate der primären, secundären, nicht der tertiären Basen die isomeren substituirten Harnstoffe.

$$CONHC_2H_5(NH_2) = CO\begin{matrix}NH_2\\NHC_2H_5\end{matrix}$$

Cyansaures Aethylamin. Aethylharnstoff.

$CONH(C_2H_5)_2NH = CO\begin{cases}NH(C_2H_5)_2\\NH_3\end{cases}$

Cyansaures Diathylamin. (Unsymmetrischer) Diäthylharnstoff.

Cyansaures Kalium (Kaliumisocyanat) CONK stellt man aus gelbem Blutlaugensalz durch Schmelzen mit Pottasche und Oxydation mit Bleioxyd (Mennige) dar. Hierbei bildet sich zuerst Cyankalium (S. 279), welches durch Mennige zu cyansaurem Kalium oxydirt wird. $CNH + O = CONH$. Es crystallirt in weissen, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Blättern. Nicht giftig.

Die Cyanate gehen durch Kochen mit Wasser in Ammoniak und Carbonate über. $CONK + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3$.

Der thierische Organismus scheidet gewisse Körper als **Uramido-Verbindungen**, d. h. als Verbindungen mit Cyansäure aus. So entsteht

aus Taurin $\begin{matrix}CH_2—NH_2\\|\\CH_2—SO_3H\end{matrix}$ Uramidoisäthionsäure $CO\begin{cases}NH—CH_2\\|\\NH_2\ CH_2—SO_3H\end{cases}$

Sarkosin (Methylhydantoin) $CH_2\begin{cases}NH(CH_3)\\COOH\end{cases}$ Methylhydantoinsäure $CO\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)—CH_2—COOH\end{cases}$

m-Amidobenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}$ Meturamidobenzoësäure $CO\begin{cases}NH_2\\NH—C_6H_4—COOH\end{cases}$.

Diese Synthesen lassen sich meist auch durch Zusammenschmelzen von Cyansäure mit den betreffenden Componenten ausführen.

Cyamelid $(CNOH)x$. Entstehung s. Cyansäure. Amorphes Pulver, das bei Destillation Cyansäure liefert.

Cyanursäure $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O = N\begin{cases}C(OH)=N\\C(OH)—N\end{cases}>C(OH)$

Entsteht aus Chlorcyan und Wasser. $3CNCl + 3H_2O = (CNOH)_3 + 3HCl$. Ferner durch Erhitzen von Harnstoff. Crystallisirt aus Wasser in monoklinen Säulen. Giebt bei der Destillation Cyansäure. Von der Cyanursäure $C_3N_3(OH)_3$ leiten sich drei Reihen von Amidokörpern durch Eintritt von ein, zwei oder drei NH_2-Gruppen an Stelle von ein, zwei oder drei OH-Gruppen ab.

C_3N_3 OH OH OH	C_3N_3 NH_2 OH OH	C_3N_3 NH_2 NH_2 OH	C_3N_3 NH_2 NH_2 NH_2
Cyanursäure.	**Ammelid.**	**Ammelin.**	**Melamin.**

Es existiren wahrscheinlich auch isomere Cyanursäuren. Vergl. unter Aether der Cyanursäuren.

7. Ester der Cyansäure und der Cyanursäure.

Den beiden isomeren Cyansäuren entsprechen je eine Reihe von Estern. Die Ester der normalen Cyansäure heissen Cyanätholine, die der Isocyansäure Isocyansäureester.

$N\equiv C-OH$	$N\equiv C-OR$
Normal-Cyansäure.	Cyanätholin.
$CO=N-H$	$CO=NR$
Isocyansäure.	Isocyansäureester.

A. Die **Cyanätholine** entstehen durch Einwirkung von Chlorcyan auf die betreffenden Alkoholate (S. 89).

$$CNCl + C_2H_5ONa = C\equiv N-OC_2H_5 + NaCl$$

Natriumalkoholat. Cyansäure-Aethylester.

Die Cyanätholine sind unter Zersetzung siedende Flüssigkeiten, welche durch Säuren oder Alkalien in Alkohol und Cyansäure (resp. Cyanursäure) zerfallen.

$$CN-OC_2H_5 + H_2O = CNOH + C_2H_5OH$$

Cyansäure. Aethylalkohol.

Aus dieser Reaction folgt, dass in den Cyanätholinen der Stickstoff des Esters mit dem Kohlenstoff, welcher als Cyansäure austritt, verbunden sein muss (vergl. Isocyansäureester).

B. Die **Isocyansäureester** entstehen: 1. Durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Alkyljodide.

$$CONAg + C_2H_5J = CO=NC_2H_5 + AgJ$$

Aethyljodid. Isocyansäureäthylester.

2. Durch Destillation von ätherschwefelsauren Alkalien mit cyansaurem Kalium neben Estern der Cyansäure.

$$SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix} + CO=NK = CO=NC_2H_5 + SO_2\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}$$

Aethylschwefelsaures Kali. Isocyansäure-Ester. Schwefels. Kalium.

Die Isocyansäureester sieden unzersetzt. Sie zerfallen beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren in primäre Aminbasen und in Kohlensäure resp. Carbonate.

$$CO=NC_2H_5 + HCl + H_2O = CO_2 + NH_2C_2H_5 . HCl$$

Salzsaures Aethylamin.

$$CO=NC_2H_5 + 2KOH = K_2CO_3 + NH_2C_2H_5$$

Aethylamin

Nach diesen Reactionen haftet in den Isocyansäureestern der Stickstoff, welcher als Aminbase austritt, am Alkyl nicht an dem Kohlenstoffatom, das als CO_2 (resp. Carbonat) abgespalten wird.

C. Es sind auch zwei isomere Reihen von **Cyanursäureestern** bekannt.

$C_3N_3(OH)_3$	$C_3N_3(OC_2H_5)_3$
Cyanursäure.	Cyanursäureester.
$C_3O_3(NH)_3$	$C_3O_3(NC_2H_5)_3$
Isocyanursäure.	Isocyanursäureester.

Die Ester der Cyanursäure geben bei der Verseifung Alkohole, die der Isocyanursäure Basen.

8. Thiocyansäure (Sulfocyansäure) und deren Derivate.

Den beiden isomeren Cyansäuren (S. 285) entsprechen zwei isomere Thiocyansäuren.

N≡C—OH	N≡C—SH
Normal-Cyansäure.	Thiocyansäure (Rhodanwasserstoff).
CO=NH	CS=NH
Isocyansäure.	Isothiocyansäure (unbekannt).

Nur die Thiocyansäure (Rhodanwasserstoff) ist bekannt. Die einwerthige Gruppe CNS— heisst **Rhodangruppe.**

Thiocyansäure (Rhodanwasserstoff, Rhodanwasserstoffsäure) CNSH. Die freie Säure stellt man aus ihren Salzen (**Rhodanate** genannt s. d.) her. Farblose Flüssigkeit, welche in der Kälte crystallinisch erstarrt und sich leicht in Blausäure und Persulfocyanwasserstoff $C_2N_2H_2S_3$ zersetzt. Die Salze der Rhodanwasserstoffsäure (**Rhodanate**) sind mit Ausnahme von Rhodan-Quecksilber, -Kupfer und -Silber in Wasser und Alkohol meist leicht löslich. Die löslichen Salze geben mit Eisenoxydsalzen eine blutrothe Färbung von Eisenrhodanid $(CNS)_3Fe$ auch noch in sehr grosser Verdünnung (s. S. 278).

Rhodankalium CNSK gewinnt man durch Schmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche und Schwefel. Aus dem Ferrocyankalium entsteht zunächst Cyankalium, dann verbindet sich dieses mit Schwefel zu Rhodankalium. $CNK + S = CNSK$. Leicht löslich. Dient zur Bereitung von Kältemischungen. Die Temperatur sinkt auf —24°, beim Lösen von 150 Th. CNSK in 100 Th. Wasser von 11°.

Rhodanammonium $CNS(NH_4)$ stellt man dar durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf concentrirtes Ammoniak in alkoholischer Lösung. $CS_2 + 4NH_3 = CNS.NH_4 + (NH_4)_2S$. Crystallisirt in Tafeln oder Blättern. Leicht löslich. Geht bei längerem Schmelzen in den isomeren Thioharnstoff (s. d.) über. $CNS(NH_4) = CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$. Findet sich in den Gewässern.

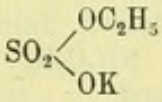
Rhodanquecksilber $Hg(CNS)_2$, in den giftigen „Pharaoschlangen" enthalten, bläht sich beim Erhitzen stark auf. Hierbei entweicht Quecksilber.

Rhodaneisen $(CNS)_3Fe + 3H_2O$ dient zum Nachweis von Eisenoxyd (S. 281 Tabelle).

Rhodanverbindungen finden sich meist im Speichel und wahrscheinlich auch im Harn — aber nur in kleiner Menge. Rhodansalze sind giftig. Sie werden in der Kattundruckerei benutzt.

I. Die **Ester der Rhodanwasserstoffsäure (Rhodanester)** entstehen:

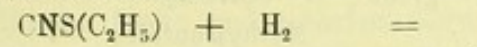
1. Durch Einwirkung von Rhodankalium auf ätherschwefelsaures Kali.



$$SO_2\langle{}^{OC_2H_5}_{OK} + CNSK = CNS(C_2H_5) + SO_4K_2$$

2. Durch Einwirkung von Jodalkylen auf Rhodankalium. $C_2H_5J + CNSK = CNS(C_2H_5) + KJ$. Es sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

Verhalten: Durch nascirenden Wasserstoff zerfallen sie in Mercaptan (s. d.) und in Blausäure.



$$CNS(C_2H_5) + H_2 = CNH + C_2H_5(SH)$$

Blausäure. Aethylmercaptan.

Salpetersäure oxydirt sie unter Abspaltung von Blausäure zu Sulfonsäuren.

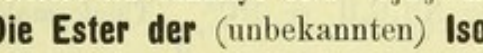
$$CNS(C_2H_5) + O_2 + H_2O = CNH + C_2H_5HSO_3$$

Aethylsulfonsäure.

Aus diesen beiden Reactionen folgt, dass in den Rhodanestern der Schwefel mit dem Alkyl verbunden sein muss $N{\equiv}C{-}S{-}R$.

Die Rhodanalkyle gehen durch Erhitzen bisweilen in die isomeren Senföle über. So liefert Rhodanallyl $CNS{-}C_3H_5$: Allylsenföl $CSN{-}C_3H_5$.

II. Die Ester der (unbekannten) **Isothiocyansäure** $CS{=}NH$ heissen **Senföle,** weil sich ihr Allylester $CSNC_3H_5$ im Senf findet. Sie entsprechen den Estern der Isocyansäure.

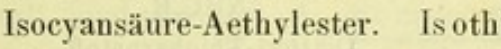


$CONC_2H_5$ $CSNC_2H_5$

Isocyansäure-Aethylester. Isothiocyansäure-Aethylester.

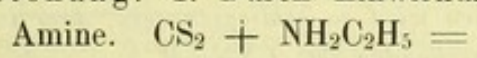
Entstehung: 1. Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf primäre Amine. $CS_2 + NH_2C_2H_5 = CSNC_2H_5$ (Allylsenföl) $+ H_2S$.

Diese Reaction *(A. W. Hofmann's Senfölprobe)* verläuft nach einem complicirteren Schema. Zunächst entsteht aus Schwefelkohlenstoff und Aethylamin das Aethylaminsalz der Aethyl-Dithiocarbaminsäure.



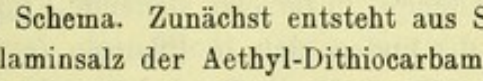
I. $2C_2H_5NH_2 + CS_2 = NH(C_2H_5)CS{-}S{-}NH_3(C_2H_5)$.

Dieses wird durch Fällen mit Sublimat in das Quecksilbersalz verwandelt.



II. $2NH(C_2H_5)CS_2N(C_2H_5)H_3 + HgCl_2 = 2N(C_2H_5)H_3Cl + [NH(C_2H_5){-}CS_2]_2Hg$.

Bei der Destillation zerfällt dieses in Senföl, Schwefelquecksilber und Schwefelwasserstoff.

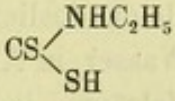


III. $[NH(C_2H_5)CS_2]_2Hg = 2C_2H_5NCS + H_2S + Hg$.

Zur Ausführung der Senfölprobe digerirt man das primäre Amin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol, verdampft zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Sublimat. Ein Ueberschuss des letzteren ist zu vermeiden.

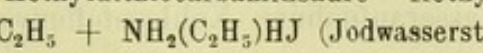
Diese Reaction dient zur Erkennung primärer Amine S. 246, Tab.

2. Durch Einwirkung von Jod auf Aminsalze alkylirter Dithiocarbaminsäuren.



$$CS\langle{}^{NHC_2H_5}_{SH} \quad C_2H_5NH_2 + J_2$$

Aethyldithiocarbaminsäure Aethylamin.



$= CS{=}NC_2H_5 + NH_2(C_2H_5)HJ$ (Jodwasserstoffsaures Aethylamin) $+ HJ +$ Aethylsenföl.

3. Durch Einwirkung von Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf dialkylirte Thioharnstoffe.

$$CS\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix} + HCl = CS{=}NC_2H_5 + NH_2C_2H_5 . HCl$$

Diäthylharnstoff. Aethylsenföl. Aethylaminchlorhydrat

4. Manche Rhodanalkyle (Rhodanester S. 289) z. B. Methylrhodanid und Allylrhodanid gehen beim Erhitzen in die entsprechenden Senföle über.

$CNSCH_3$ giebt $CSNCH_3$

Methylrhodanid. Methylsenföl.

Folgende Reactionen gestatten *Schlüsse auf die Constitution der Senföle:*

1. Bei Oxydation mit Salpetersäure wird aller Schwefel als Schwefelsäure abgespalten, während der Stickstoff mit dem Alkyl als Amin austritt.

$$CSNC_2H_5 + O_4 + 2H_2O = C_2H_5NH_2 + H_2SO_4 + CO_2$$

Aethylamin.

2. Bei der Reduction durch nascirenden Wasserstoff entsteht Amin und Thioformaldehyd. $CSNC_2H_5 + H_4 = NH_2C_2H_5 + HC\begin{matrix}S\\H\end{matrix}$ Thioformaldehyd.

3. Sie geben mit Ammoniak (resp. Aminen) substituirte Thioharnstoffe

$$CSNC_2H_5 + C_2H_5NH_2 = CS\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix}$$

Diäthyl-Thioharnstoff.

Aus den angeführten Reactionen wird zu schliessen sein, dass in den Senfölen der Stickstoff mit dem Alkyl verbunden ist: CSN—R.

Die Senföle sind scharf riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten. Ein Butyl- und Allylsenföl (s. d.) finden sich in Pflanzen (s. u.).

Allylsenföl C_4H_5NS oder $CS = N-C_3H_5$ findet sich als myronsaures Kalium in den Samen des schwarzen Senfs (Sinapis nigra) und anderer Cruciferen, ferner in der Wurzel der Reseda odorata. Das myronsaure Kalium zerfällt, wenn man Senfsamen mit Wasser behandelt, unter der Einwirkung eines in dem Samen gleichzeitig vorhandenen Fermentes, des Myrosins, in Allylsenföl, primäres Kaliumsulphat und Traubenzucker $C_{10}H_{18}NS_2O_{10}K = C_3H_5NCS + KHSO_4 + C_6H_{12}O_6$

myronsaures Kali. Senföl. Zucker.

Ferner entsteht Allylsenföl beim Erhitzen des isomeren Rhodanallyls, indem sich dieses in Allylsenföl umlagert.

$N{=}C{-}S{-}C_3H_5$ giebt $C{=}S{=}N-C_2H_5$.

Flüssigkeit von stechendem, zu Thränen reizendem Geruche, die bei 148° siedet, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol ist. Zersetzt sich in Berührung mit Wasser in Allylcyanid, C_3H_5CN und Schwefel. Mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte zusammengebracht, giebt es unter Wasseraufnahme Kohlenstoffoxysulfid und (schwefelsaures) Allylamin.

$$CSNC_3H_5 + H_2O = \underset{\text{Kohlenstoffoxysulfid.}}{COS} + \underset{\text{Allylamin.}}{NH_2C_3H_5}$$

Mit Ammoniak liefert es Thiosinamin (Allylschwefelharnstoff)

$$CSNC_3H_5 + NH_3 = CS\begin{matrix}NH-C_3H_5\\NH_2\end{matrix}$$ Thiosinamin.

Das Senföl (Oleum Sinapis) der *Pharm. Germ. Ed. III.* wird durch Destillation von in kaltem Wasser eingeweichten Senfsamen hergestellt. Es ist von gelblicher Farbe und scharfem Geruch. Spec. Gew. 1016—1022. Bei der Destillation müssen alle einzelnen Fractionen (S. 43) dasselbe specifische Gewicht haben. Sdp. 148–150°. — Giesst man zu 3 g Senföl nach und nach unter guter Kühlung 6 g Schwefelsäure, so entwickelt sich beim Umschütteln schweflige Säure (am stechenden Geruch erkennbar). Die Mischung bleibt hellgelb (fremde ätherische Oele würden eine Färbung veranlassen oder sich als Oeltropfen abscheiden), völlig klar, wird zähflüssig, bisweilen crystallinisch und verliert den Geruch des Senföles. (Die ausgeschiedenen Crystalle können aus schwefelsaurem Allylamin bestehen s. o. S. 290). Eine Lösung von Oleum Sinapis in 5 Th. Weingeist darf sich mit Eisenchlorid-Lösung nicht färben (Phenole). Zur Bestimmung des Senföls verwandelt man es nach der Pharmacopoe in Thiosinamin (s. o.). — Schwefelkohlenstoff im Senföl weist man nach a) mit Triäthylphosphin (S. 251); b) als Xanthogensäure (S. 252).

Officinell sind ferner: 1. Semen Sinapis von Brassica nigra. 2. Spiritus Sinapis (Senfspiritus): eine Lösung von 1 Th. Senföl in 49 Th. Weingeist. Klare Flüssigkeit. Spec. Gew. 0,833—0,837. 3. Charta sinapisata (Senfpapier). Mit entöltem Senfpulver überzogenes Papier. Der Ueberzug darf nicht ranzig riechen und muss der Unterlage fest anhaften. Mit Wasser befeuchtet, muss es bald stark nach Senföl riechen.

4 Herba Cochleariae von Cochlearia officinalis (Löffelkraut) und 5. Spiritus Cochleariae enthalten Secundär-Butylsenföl $CSN-C_4H_9 = (CH_3-C_2H_5)CH-NCS$. No. 5 färbt sich beim Kochen mit einer Lösung von Bleiacetat in Kalilauge dunkelbraun unter Abscheidung von Bleisulfid.

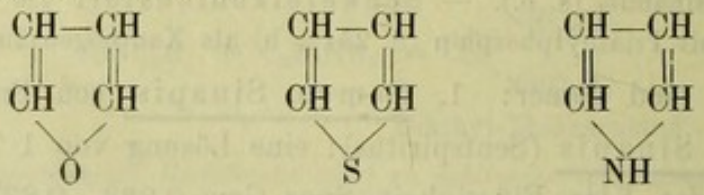
Senföl wirkt in grösseren Dosen äusserlich oder innerlich gegeben giftig. Der *Nachweis des Senföls in Vergiftungsfällen* wird geführt: 1. durch den Geruch; 2. durch Destillation in Verbindung mit 3. durch die Thiosinaminreaction (s. o.); 4 eventuell durch die Wirkung auf die Haut

W. Furan C_4H_4O, Thiophen C_4H_4S, Pyrrol C_4H_4NH.

Die in diesem Capitel abgehandelten Körper: Furan (Furfuran), Thiophen, Pyrrol und ihre Derivate besitzen **ringförmige** Structur. Sie stehen daher (S. 48) den Körpern der Benzolreihe näher als den Methanderivaten, welche durch eine **offene Kohlenstoffkette** charakterisirt sind.

Sie werden nicht bei den aromatischen Substanzen abgehandelt, weil man zu diesen nur Körper zu rechnen pflegt, welche einen Kern von mindestens 6 Kohlenstoffatomen enthalten oder von derartigen Körpern abgeleitet werden können.

Man giebt dem Furan (Furfuran), Thiophen und Pyrrol die folgenden Constitutionsformeln:



Furan. Thiophen. Pyrrol.

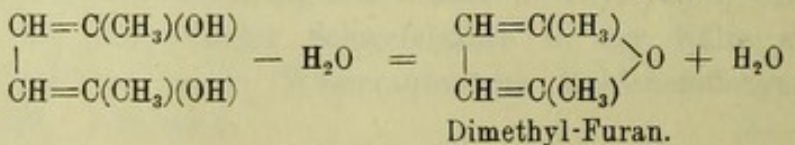
Diese Formeln sind der Ausdruck mannigfacher Beziehungen und Aehnlichkeiten, welche die genannten Stoffe und ihre Derivate zeigen.

1. So geben alle drei mit Isatin und Schwefelsäure blaue oder violette Farbstoffe.

2. Auch der Umstand, dass sie alle drei aus denselben Körpern durch Wasserabspaltung, durch Ammoniak- oder Schwefelwasserstoff-Einwirkung dargestellt werden können, spricht für eine ähnliche Constitution derselben.

a) Aus Acetonylaceton $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CO—CH_3$ bildet sich: 1. durch Wasserabspaltung Dimethyl-Furan $C_4H_2(CH_3)_2O$; 2. durch Ammoniak Dimethyl-Pyrrol $C_4H_2(CH_3)_2NH$; 3. durch Phosphorpentasulfid Dimethyl-Thiophen $C_4H_2(CH_3)_2S$.

Zum Verständniss dieser Reactionen geht man von einem isomeren Acetonylaceton $CH_3—C(OH)=CH—CH=C(OH)—CH_3$ oder $\begin{matrix}CH=C(CH_3)OH\\|\\CH=C(CH_3)OH\end{matrix}$ aus.



Dimethyl-Furan.

$$\begin{array}{l} CH{=}C(CH_3)OH \\ | \\ CH{=}C(CH_3)OH \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH{=}C(CH_3) \\ | \quad\quad\quad \diagdown \\ CH{=}C(CH_3) \quad\quad NH \end{array} + 2H_2O$$

Dimethylpyrrol.

$$\begin{array}{l} CH{=}C(CH_3)OH \\ | \\ CH{=}C(CH_3)OH \end{array} + H_2S = \begin{array}{l} CH{=}C(CH_3) \\ | \quad\quad\quad \diagdown \\ CH{=}C(CH_3) \quad\quad S \end{array} + 2H_2O$$

Dimethylthiophan.

b) Schleimsäure giebt bei der trockenen Destillation Furancarbonsäure (Brenzschleimsäure). Furancarbonsäure geht bei weiterem Erhitzen durch CO_2-Abspaltung in Furan über.

Durch trockene Destillation von brenzschleimsaurem Ammoniak entsteht Pyrrol. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (Schwefelbaryum) auf Brenzschleimsäure wird Thiophen gewonnen.

$$C_4H_3OCOOH = C_4H_4O + CO_2$$

Brenzschleimsäure = Furancarbonsäure. Furan.

$$C_4H_3OCOONH_4 = C_4H_4NH + CO_2 + H_2O$$

Pyrrol.

$$C_4H_3OCOOH + H_2S = C_4H_4S + CO_2 + H_2O$$

Thiophen.

1. Furan (Furfuran) C_4H_4O.

Furan C_4H_4O oder $\begin{array}{l} CH{=}CH \\ \quad\diagdown\diagup \\ \quad\ O \end{array}$ entsteht bei der Destillation von Fichtenholz und wird synthetisch durch Destillation von Brenzschleimsäure erhalten (S. 294).

Flüssigkeit. Sdp. 31,5°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Färbt einen Fichtenspahn nach dem Befeuchten mit Salzsäure smaragdgrün.

Furol (Furfurol), ein Aldehyd des Furans, C_4H_3OCOH. Entsteht bei Oxydation von Zucker mit Braunstein und Schwefelsäure, ferner bei der Destillation von Pentosen (Pentaglykosen S. 226), Kleie, Sägespähnen, Stärke und arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure. Zur Darstellung destillirt man Kleie mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3).

Furfurol ist auch ein Zersetzungsproduct der Eiweissstoffe (Hp. **12.** 389). Findet sich ferner im Bier und im Fuselöl, daher im Branntwein.

Die *Pettenkofer'sche Gallensäurereaction* (s. d.) beruht auf Einwirkung des Furfurols, welches aus Zucker + Schwefelsäure entsteht, auf die Gallensäuren (Hp. **11.** 492).

Nach Bittermandelöl riechende, bei 161° siedende Flüssigkeit. Löslich in 11 Th. Wasser bei 13°. Reducirt (als Aldehyd) ammoniakalische Silberlösung und oxydirt sich hierbei zu Brenzschleimsäure (s. d.).

Furfurol giebt mit Harnstoff (s. d.) bei Gegenwart starker Salzsäure eine violette, dann purpurne Färbung *(Schiff'sche Reaction)*.

Erkennung: 1. mit Phenylhydrazin crystallinischer Niederschlag, auch noch bei grosser Verdünnung; 2. mit Xylidinacetat: Rothfärbung; 3. mit 1 Tropfen alkoholischer α Naphtollösung und sehr wenig conc. Schwefelsäure: rubinrothe Färbung; 4 mit Ammoniak entsteht schwer lösliches Furfuramid $(C_5H_4O)_3N_2$, das sich zur Abscheidung und Bestimmung des Furfurols eignet (Hp **14.** 242), da es in Wasser unlöslich ist; 5. giebt mit einer grossen Reihe organischer Stoffe Farbenreactionen (Hp. **12.** 358 und 377.

Verfüttertes Furfurol wird vom Hund und Kaninchen zu Brenzschleimsäure (s. d.) oxydirt und in einer Verbindung mit Glykokoll als Pyromykursäure $C_4H_3O—CO—NH—CH_2—COOH$ durch den Harn ausgeschieden. Diese Säure erscheint beim Kaninchen als Salz, beim Hunde als Harnstoffverbindung [pyromykursaurer Harnstoff $C_7H_7NO_4CO(NH_2)_2$]. Ausserdem tritt in kleiner Menge Furfurakrylursäure (Furfurakrylglykokoll) $C_4H_3O—CH=CH—CO—NH—CH_2—COOH$ im Harn auf. (Ber. **20.** 2311.) Ueber das Verhalten von Furfurol im Organismus der Hühner siehe Ber. **21.** 3461.

Brenzschleimsäure (Pyroschleimsäure) $C_4H_3O—COOH$ ist eine Carbonsäure des Furans (s. d.) und entsteht durch Oxydation des zugehörigen Aldehyds des Furans (s. d.). Blätter. Schmp. 133°.

2. Pyrrol C_4H_4NH.

(Ciamician: Il pirrolo ed i suoi derivati. Roma 1888.)

Pyrrol C_4H_4NH entsteht bei der trockenen Destillation von Knochen und Steinkohlen. Findet sich daher im Steinkohlentheer und im Knochenöl (*Oleum animale Dippelii*).

Synthetisch wird es durch trockene Destillation von schleimsaurem Ammoniak oder von Glutaminsäure erhalten.

$$C_4H_4\begin{matrix}(OH)_4\\(COONH_4)_2\end{matrix} = C_4H_4NH + 'NH_3 + 2CO_2 + 4H_2O$$

schleimsaures Ammon.

$$C_3H_5\begin{matrix}NH_2\\(COOH)_2\end{matrix} = C_4H_4NH + CO_2 + 2H_2O$$

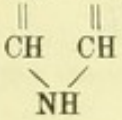
Glutaminsäure.

Entsteht auch beim Leiten von Diaethylamin durch ein glühendes Rohr $NH(C_2H_5)_2 = C_4H_4NH + H_6$.

Flüssigkeit. Sdp. 130—131°. Riecht nach Chloroform. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Beim Erwärmen mit letzteren wird unter NH_3-Abspaltung sog. Pyrrolroth gebildet. — Giebt mit Isatin und verdünnter Schwefelsäure

einen blauen Farbstoff, der sich in Eisessig mit blauer Farbe löst (s. S. 292 und Thiophen).

Ist eine secundäre Base, da am N nur ein durch Alkyle u. s. w. ersetzbares H-Atom sich findet, z B. Allylpyrrol $C_4H_4N(C_3H_5)$, Phenylpyrrol $C_4H_4N(C_6H_5)$, Acetylpyrrol $C_4H_4N(CH_3CO)$. — Nach der Constitutionsformel



besitzt das Pyrrol ebenso wie Furan und Thiophen (S. 296) einen fünfgliedrigen Ring. Die Ueberführung von Pyrrol in Pyridin (s. d.) ist geglückt. — Ein Fichtenspan wird durch Pyrroldampf erst blassroth, dann carminroth gefärbt. Eine ähnliche Reaction zeigen auch viele Derivate des Pyrrols.

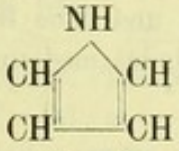
Tetrajodpyrrol (Jodol) C_4J_4NH entsteht bei Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart von Alkali. Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Wird wie Jodoform als Antisepticum benutzt.

Pyrokoll $C_4H_3—N\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle N—C_4H_3$ entsteht bei der Destillation des Leims. Sublimirbare Crystalle. Schmp. 268–269°. Geht beim Kochen mit Alkali in Pyrrolcarbonsäure (Carbopyrrolsäure) über, ist deshalb das Anhydrid dieser Säure.

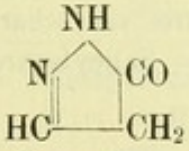
$$C_4H_3—N\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle N—C_4H_3 + 2H_2O = 2C_4H_3(COOH)NH$$

Carbopyrrolsäure.

Dem Pyrrol steht das (hypothetische) **Pyrazolon** nahe, dessen Derivat das Antipyrin ist.



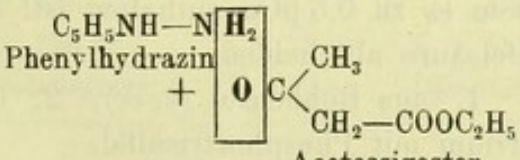
Pyrrol.



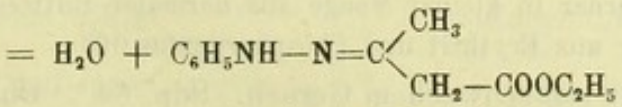
Pyrazolon.

Antipyrin $C_{11}H_{12}N_2O$ entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin (s. d.) auf Acetessigester (s. d.) unter Abspaltung von Alkohol und Wasser und nachfolgende Methylirung des Produktes. Der Process verläuft in vier Phasen:

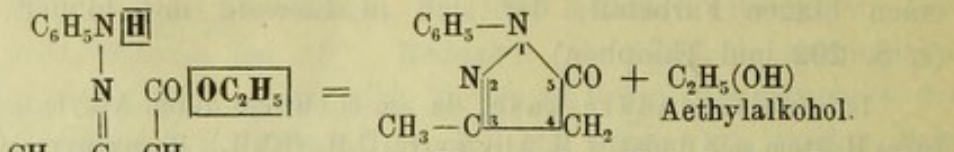
I.



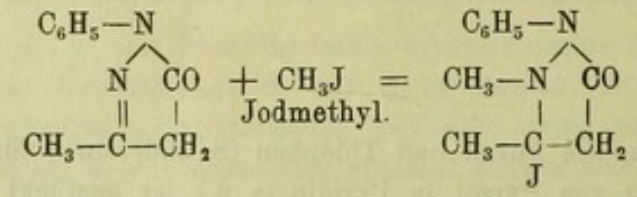
Phenylhydrazin + Acetessigester.



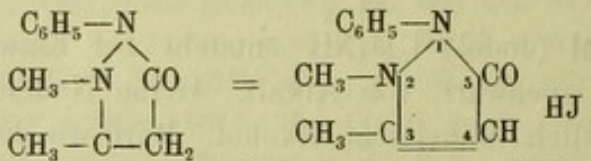
Acetessigester-Phenylhydrazin.

II. 

1 — Phenyl. 3 — Methyl. 5 — Pyrazolon.

III. 

Phenylmethylpyrazolon-Jodmethyl (Additionsproduct).

IV. 

Jodwasserstoffsaures Antipyrin.

(1 — Phenyl, 2 —, 3 — Dimethyl, 5 — Pyrazolon.)

In den Handel kommt die freie, in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht, in Aether schwer lösliche Base. Krystallinische Blättchen. Schmp. 111—112°.

Erkennung: Die wässrige Lösung giebt: a) mit Eisenchlorid tiefrothe Färbung, die durch Schwefelsäure in hellgelb übergeht; b) mit salpetrigsaurem Natrium und Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction: grüne Färbung. Sehr empfindliche Probe — Beide Reactionen sind zum Nachweis des Antipyrins, z. B im Harn, geeignet; c) mit Gerbsäure: weissen Niederschlag. Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* zeigt die oben erwähnten Eigenschaften. Es sei neutral, farblos, frei von scharfem Geschmack und ohne Rückstand flüchtig.

Salipyrin (= Salicylsaures Antipyrin) findet medicinische Anwendung

3. Thiophen C_4H_4S.

(Victor Meyer: Die Thiophengruppe.)

Im Steinkohlentheer und in den aus diesem dargestellten Kohlenwasserstoffen: Benzol, Toluol und Xylol findet sich ein schwefelhaltiger Körper, das Thiophen C_4H_4S. Dasselbe lässt sich aus dem Rohbenzol, in welchem es zu 0,5 pCt. enthalten ist, durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure abscheiden.

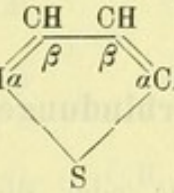
Darstellung: 1. aus Rohbenzol (s. o.); 2. durch Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Phosphortrisulfid.

Entsteht ferner in kleiner Menge aus normaler Buttersäure und Schwefelphosphor, ferner aus Erythrit und Phosphorpentasulfid.

Flüssigkeit von schwachem Geruch. Sdp. 84°. Unlöslich in Wasser. Färbt sich beim Schütteln mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure blau durch Bildung von Indophenin (empfindliche Probe).

Beim Schütteln von thiophenhaltigem Benzol mit salpetriger Säure und concentrirter Schwefelsäure färbt sich letztere zunächst grün, dann kornblumenblau (empfindliche Reaction). Mit Phenanthrenchinon (s. d.) und Eisessig entsteht ein tiefblauer Brei, der sich in Chloroform mit grüner Farbe löst.

Thiophen wird bei subcutaner Einführung schnell in der Exspirationsluft nachweisbar. Bei stomachaler Darreichung erscheint ein Theil desselben in einer leicht Thiophen abspaltenden Verbindung im Harne.

Die Constitutionsformel:  trägt dem Gesammtverhalten

des Thiophens und seiner Homologen, welches dem des Benzols im wesentlichen entspricht, Rechnung. Hiernach sind die Wasserstoffatome des Thiophens nicht gleichartig. Es gelingt vielmehr der Nachweis, dass im Thiophen zweimal je zwei gleichartige Wasserstoffatome (2 gleichartige α- und 2 gleichartige β-Atome) sich finden. Diese α- und β-Verbindung crystallisiren häufig zusammen und täuschen dann ein drittes Isomeres vor.

Die Derivate des Thiophens sind den entsprechenden Körpern der Benzolreihe auch in ihren wesentlichen Eigenschaften bis zum Verwechseln ähnlich, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Thiophenreihe.	*Benzolreihe.*
Thiophen C_4H_4S Sdp. 84°.	Benzol C_6H_6 Sdp. 80°.
α-Methyl-Thiophen (Thiotolen) $C_4H_3S—CH_3(\alpha)$ Sdp. 112—113°.	Methylbenzol (Toluol) $C_6H_5CH_3$ Sdp. 111°.
Nitrothiophon $C_4H_3S—NO_2$ giftig.	Nitrobenzol $C_6H_5CH_3$ giftig.
α-Thiophensäure(Thiophencarbonsäure) $C_4H_3SCOOH(\alpha)$ Schmp. 126,5°. Dämpfe: hustenerregend.	Benzoësäure (Benzolcarbonsäure) $C_6H_5—COOH$ Schmp. 121°. Dämpfe: hustenerregend.
Oxythiotolen $C_4H_3S\langle^{OH}_{CH_3}$ Sdp. 200—202°.	m-Kresol $C_6H_4\langle^{OH(1)}_{CH_3(3)}$ Sdp. 201°.
Thionylalkohol $C_4H_3S—CH_2OH$ Sdp. 297°.	Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$ Sdp. 206,5°.

α-Thiophensäure $C_4H_3S—COOH(\alpha)$ ist ungiftig und wird durch den Harn als Thiophenursäure $C_7H_7NSO_3$, d. h. als Glykokollverbindung der α-Thiophensäure ausgeschieden, s. Hippursäure.

$C_4H_3S—COOH + (NH_2)CH_2—COOH$ (Glykokoll) $= C_7H_7NSO_2 + H_2O$.

Das Thiophen zeigt die charakteristischen Reactionen einer „aromatischen Substanz".

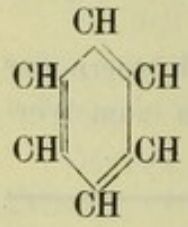
Es ist nitrirbar, sulfurirbar, bromirbar und bildet mit Säurechloriden bei Gegenwart von Chloralaminium Ketone.

II. Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Die Körper der Fettreihe oder die Methanderivate besitzen nach früheren Definitionen (S. 48) eine offene Kohlenstoffkette

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ (Hexan).

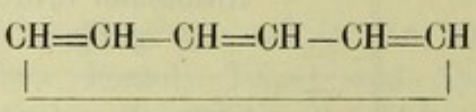
Dagegen sind die Kohlenstoffatome der Benzolderivate oder der aromatischen Verbindungen in einer geschlossenen Kette



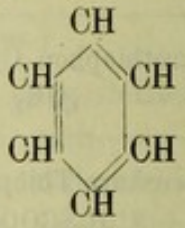
(Benzol) angeordnet. Sie leiten sich alle von Benzol oder von Stoffen ab, welche, wie Naphthalin und Anthracen, als Benzolabkömmlinge betrachtet werden können.

Der Name „*aromatische Verbindungen*" stammt daher, dass die zuerst entdeckten Benzolderivate, z. B. Cymol, Bittermandelöl und Benzoësäure aus aromatisch riechenden Substanzen (Oelen und Harzen) gewonnen werden.

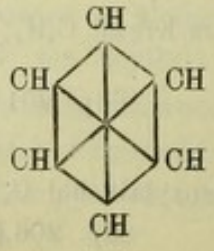
Die geschlossene Kohlenstoffkette der Benzolderivate kommt — nach **Kekulé's Theorie** — dadurch zu Stande, dass die einzelnen Kohlenstoffatome sich untereinander abwechselnd mit je einer oder je zwei Valenzen binden.

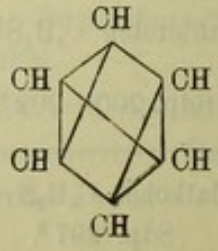


oder



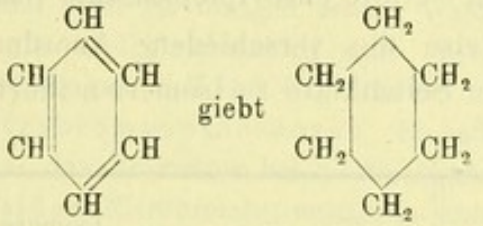
Andere Theorien des „Benzolringes", in welchen nur einfache, keine doppelten Bindungen angenommen werden, erläutern die nachfolgenden beiden Diagramme. In diesen ist jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden.





Die Theorie Kekulé's ist jetzt fast allgemein angenommen, da sie die meisten Erscheinungen auf das Befriedigendste erklärt.

Allerdings scheinen Untersuchungen über die *Verbrennungswärme* und über das *specifische Volum* des Benzols und seiner Derivate gegen die Annahme doppelter Bindungen zu sprechen. Für letztere sprechen aber die Entstehung von Hexahydrobenzol durch Addition von 6 Wasserstoffatomen an Benzol. Hierbei wird dreimal die doppelte Bindung gelöst.



C_6H_6 (Benzol) + H_6 = C_6H_{12} (Hexahydrobenzol).

Die Bildung dieses Körpers entspricht vollkommen der Bildung von Dibromäthan durch Addition von 2 Br an Aethylen.

$CH_2{=}CH_2 + Br_2 = CH_2Br{-}CH_2Br.$

Die Wasserstoffatome des Benzols sind leicht vertretbar. Werden dieselben gegen andere Atome oder Atomgruppen ausgetauscht, so entstehen die zahlreichen Benzolderivate.

C_6H_6, C_6H_5Br, C_6H_5OH, $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5CH_3$,
Benzol. Brom- Oxy- Nitro- Amido- Methyl-
Benzol.

Die vorstehenden Benzolderivate sind Monosubstitutionsprodukte des Benzols, weil sie alle durch Vertretung eines Wasserstoffatoms im Benzol entstanden.

Di- (Bi-), Tri- und Tetra-Substitutionsproducte werden durch Vertretung von zwei, drei oder vier Wasserstoffatomen erhalten.

Di- (Bi-) Tri- Tetra-
Substitutionsprodukte des Benzols.

$C_6H_4Br_2$	$C_6H_3Br_3$	$C_6H_2Cl_4$
Dibrombenzol.	Tribrombenzol.	Tetrachlorbenzol.
$C_6H_4(NO_2)_2$	$C_6H_3(OH)_3$	$C_6H_2(OH)_4$
Dinitrobenzol.	Trioxybenzol.	Tetraoxybenzol.
$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_3(CH_3)_3$	
Dimethylbenzol.	Trimethylbenzol.	

Isomerien der Benzolderivate. Die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate werden hervorgerufen:

a) Durch die verschiedene Anordnung der Substituenten in der „Seitenkette" (**Seitenkettenisomerie**).

Die in das Benzol eingetretenen Gruppen heissen, namentlich wenn sie Kohlenstoff enthalten, **Seitenketten**.

b) Durch die verschiedene Anordnung der Substituenten im „Kern" (**Kernisomerie**).

a) Isomerien durch verschiedene Anordnung der Substituenten in der Seitenkette (Seitenkettenisomerie).

Im Methylbenzol $C_6H_5CH_3$ wird C_6H_5 der „Kern“ (Benzolkern), die Methylgruppe CH_3 als „Seitenkette“ (s. o.) bezeichnet. Ein Benzolderivat kann eine „kurze“ und eine „lange“ Seitenkette haben.

$C_6H_5CH_3$ Methylbenzol (kurze Seitenkette).

$C_6H_5CH_2-CH_2-COOH$ Phenylpropionsäure (lange Seitenkette).

In welcher Weise die verschiedene Anordnung von Atomen und Atomgruppen in der Seitenkette zu Isomerien führt, lehren die folgenden Beispiele:

Formel.	Isomere.
C_8H_{10}	$C_6H_4(CH_3)_2$ und $C_6H_5-C_2H_5$ Dimethylbenzol. Aethylbenzol.
C_9H_{12}	$C_6H_5CH_2-CH_2-CH_3$ und $C_6H_5CH(CH_3)_2$ Propylbenzol. Isopropylbenzol.
C_8H_9Cl	$C_6H_5-CH_2-CH_2Cl$ und $C_6H_5-CHCl-CH_3$ Isomere Chloräthyl-Benzole.
$C_8H_8O_3$	$C_6H_4(OCH_3)(COOH)$ und $C_6H_4(OH)(COOCH_3)$ Methyl-Salicylsäure. Salicylsäuremethylester.

b) Isomerie durch verschiedene Anordnung der Substituenten im Kern („Kernisomerie“).

1. So lange nur **ein** Wasserstoffatom des Benzols durch irgend ein anderes Atom oder irgend eine andere Atomgruppe vertreten wird, treten Isomerien nicht auf.

Es giebt also nur ein Brombenzol C_6H_5Br, ein Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$, ein Methylbenzol $C_6H_5CH_3$, eine Benzolmonocarbonsäure (Benzoësäure) C_6H_5COOH.

Diese Thatsache findet in dem **Gesetz von der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols ihren Ausdruck.**

Dasselbe lässt sich auf folgende Weise experimentell beweisen: a, b, c, d, e seien die sechs Wasserstoffatome des Benzols. Im Phenol C_6H_5OH stehe die Hydroxylgruppe an Stelle des Wasserstoffatoms a. Dieses geht durch PBr_5 in Brombenzol C_6H_5Br über, welches durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und von Kohlensäure in Benzoësäure C_6H_5COOH verwandelt wird ($C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5COONa + NaBr$). Das Brom im Brombenzol und die Carboxylgruppe der Benzoësäure befinden sich hiernach an

der Stelle des Wasserstoffatoms a. Nun leiten sich von der Benzoësäure drei isomere Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH)(COOH)$ ab, deren Carboxyl die Stelle a einnimmt, während die Hydroxylgruppe in b, c oder d sitzt. Da diese drei Säuren durch Abspaltung von CO_2 dasselbe Phenol C_6H_5OH liefern, dessen Hydroxyl die Stelle in b, c oder d einnimmt, müssen die vier Wasserstoffatome b, c, d und a gleichwerthig sein. Hiermit ist die Gleichwerthigkeit von **vier** Wasserstoffatomen bewiesen. Auf folgendem Wege wird dann ferner bewiesen, dass auch die übrigen beiden Wasserstoffatome e und f den Wasserstoffatomen a, b, c, d gleichwerthig sind. Von den **drei** möglichen (S. 301, 2) Brombenzoësäuren $C_6H_4Br(COOH)$ liefert die eine (nämlich die Metasäure s. u.) **zwei** Nitrobrombenzoësäuren. Es befinde sich in denselben die Carboxylgruppe bei a, das Bromatom bei c, die Nitrogruppe bei e oder f. Durch Reduction der beiden Nitrobrombenzoësäuren entsteht nun dieselbe (Ortho- [s. u.]) Amidobenzoësäure. Folglich müssen die beiden durch die Nitrogruppe in den beiden verschiedenen Nitrobrombenzoësäuren eingenommenen H-Atome e und f der Carboxylgruppe gegenüber, welche bei a steht, gleichwerthig sein. Folglich ist a = e = f = b = c = d. — Es sind noch weitere Thatsachen bekannt, die zu denselben Schlüssen führen.

2. Werden **zwei** Wasserstoffatome des Benzols durch **zwei** gleiche oder verschiedene Atome oder Atomgruppen ersetzt, so sind stets **drei** isomere Disubstitutionsprodukte möglich und meist auch bekannt.

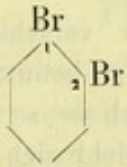
Es sind bekannt drei isomere Brombenzole $C_6H_4Br_2$, drei isomere Dinitrobenzole $C_6H_4(NO_2)_2$, drei isomere Diamidobenzole $C_6H_4(NH_2)_2$, drei isomere Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH)(COOH)$ u. s. w.

Bezeichnet man in beistehendem Schema mit den Ziffern 1—6 die



sechs Wasserstoffatome, und ersetzt man zwei derselben durch je ein Bromatom, so können dieselben folgende drei Stellungen im Benzolring einnehmen:

Stellung 1 : 2 oder **Orthostellung.**

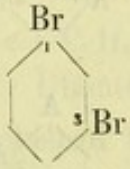


Ortho- (abgekürzt o-) Dibrombrombenzol.

In dieser Stellung stehen die beiden Substituenten einander benachbart. Alle anderen benachbarten Stellungen (2 : 3, 3 : 4, 4 : 5, 5 : 6, 6 : 1) sind mit der Orthostellung 1 : 2 identisch.

Stellung 1 : 3 oder **Metastellung.**

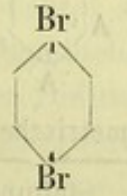
Mit der Stellung 1 : 3 sind identisch 2 : 4, 3 : 5, 5 : 1.



Meta- (abgekürzt m-) Dibrombenzol.

Stellung 1 : 4 oder **Parastellung.**

Mit der Stellung 1 : 4 sind identisch 2 : 5, 3 : 6, 6 : 3.



Para (abgekürzt p-) Dibrombenzol.

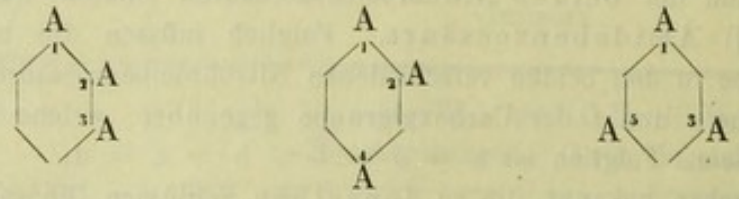
Auch die folgenden Abkürzungen zur Bezeichnung der Stellung der Substituenten im Benzolkerne werden benutzt:

$C_6H_4\langle^{NO_{2,1}}_{NO_{2,4}}$ = p-Dinitrobenzol,

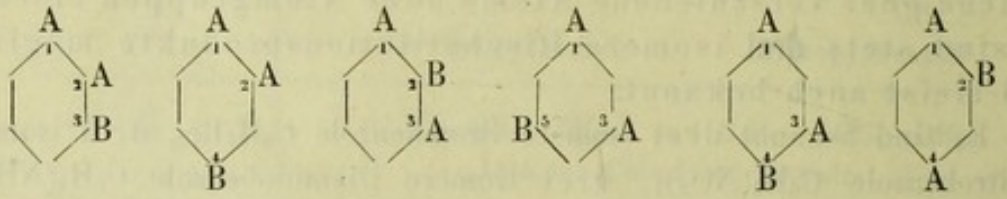
$C_6H_4\langle^{OH_{,1}}_{COOH_{,2}}$ = o-Oxy-Benzoësäure (Salicylsäure).

3. Bei Eintritt von **drei** Substituenten in den Benzolkern sind drei Fälle möglich.

a) Alle drei Substituenten sind gleich. Dann entstehen nur drei Isomere:



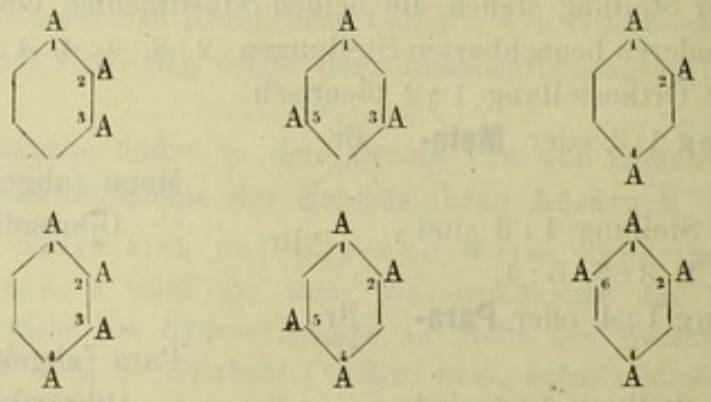
b) Von den drei Substituenten sind zwei gleich (A), der dritte (B) ist verschieden. Es entstehen sechs Isomere:



c) Sind alle drei Substituenten ungleich, so entstehen zehn verschiedene Isomere.

4. Bei Eintritt von **mehr als drei** Substituenten entstehen zahlreiche Isomere. So sind z. B. für ein Benzol mit fünf verschiedenen Substituenten der Theorie nach 60 Isomere möglich.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Isomeren von Tri- und Tetrasubstitutionsprodukten benutzt man die Bezeichnungen benachbart = vicinus = v, symmetrisch = s und asymmetrisch = a. Die Anwendung dieser Bezeichnungen ergiebt sich aus den nachfolgenden Diagrammen:



benachbarte = v, symmetrische = s, asymmetrische = a

Stellung.

Nomenclatur substituirter Benzolderivate.

Substitution im Kern wird mit endo (eso, innerhalb), Substitution in der Seitenkette (S. 300) mit exo (ausserhalb) bezeichnet. ω bedeutet das letzte Kohlenstoffatom der Seitenkette. ω-Chlortoluol $= C_6H_5CH_2Cl$ = Benzylchlorid. ω-Trichlormesitylen $C_6H_3\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$. ω_3-Trichlormesitylen $C_6H_3\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}$.

Endobromäthylbenzol $C_6H_4Br—C_2H_3$. Exobromäthylbenzol $C_6H_5—C_2H_4Br$.

Erkennung der Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen. Ortsbestimmung.

Untersuchungen über die Zugehörigkeit der Benzolderivate zur Ortho-, Meta- oder Para-Reihe (S. 301) bezeichnet man als „*Ortsbestimmung*", weil durch dieselben die relative Stellung — der Ort —, welchen die Substituenten im Benzolkern einnehmen, festgestellt wird.

1. Benzolderivate können durch chemische Reactionen ineinander übergeführt werden. So geht Benzol durch Behandlung mit Salpetersäure in Nitrobenzol über: $C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$

Nitrobenzol.

Nitrobenzol liefert bei Reduction Amidobenzol (Anilin):

$$C_6H_5NO_2 + H_6 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

(Amidobenzol).

Anilin geht durch Diazotirung (S. 25. **8.**) in Diazobenzol, letzteres durch Kochen mit Wasser in Oxybenzol (Phenol oder Carbolsäure) über:

$$C_6H_5NH_2HCl + HNO_2 = C_6H_5N{=}N—Cl + 2H_2O$$

Anilinchlorhydrat. Diazobenzolchlorid.

$$C_6H_5—N{=}N—Cl + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

Phenol.

In gleicher Weise gelingt es, Biderivate durch sogenannte „*Uebergangsreactionen*" ineinander zu verwandeln.

So liefern die drei isomeren Dinitrobenzole bei der Reduction drei isomere Diamidobenzole:

$$C_6H_6 + 2HNO_3^{\rightarrow} = C_6H_4(NO_2)_2 + 2H_2O$$

Dinitrobenzole.

$$C_6H_4(NO_2)_2 + H_{12} = C_6H_4(NH_2)_2 + 4H_2O$$

Diamidobenzole.

Wenn nun aus Ortho-Dinitrobenzol bei der Reduction stets Ortho-Diamidobenzol, aus Meta-Dinitrobenzol stets Meta-Diamidobenzol, aus Para-Dinitrobenzol stets Para-Diamidobenzol entsteht, so ist die Zugehörigkeit eines der drei isomeren Dinitrobenzole zur Ortho-, Meta- oder Para-Reihe erwiesen, wenn die Zugehörigkeit der betreffenden Amidoverbindung zur Ortho-, Meta- oder Para-Reihe feststeht.

Allgemeiner ausgedrückt *lässt sich die Zugehörigkeit eines Benzolderivates zur Ortho-, Meta- oder Para-Reihe durch Ueberführung desselben in ein bekanntes Ortho-, Meta- oder Para-Derivat erkennen.*

Dies mag noch an einem weiteren Beispiel erläutert werden.

Der Theorie nach sind drei und nur drei Dimethylbenzole (Xylole) $C_6H_4(CH_3)_2$ möglich. Diese sind dargestellt und werden als o-, m- und p-Xylol unterschieden. Durch Oxydation lassen sich die beiden Methylgruppen in Carboxylgruppen überführen.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + O_6 = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2H_2O$$

Xylole. Phthalsäuren.

Man erhält so die drei isomeren o-, m- und p-Phthalsäure.

Wenn das eine Xylol bei der Oxydation **o**-Phthalsäure, das zweite **m**-Phthalsäure, das dritte Xylol die **p**-Phthalsäure giebt, wenn ferner die Zugehörigkeit der drei Phthalsäuren zur Ortho-, resp. Meta-, resp. Parareihe bekannt ist, so ist auch ermittelt, welches Xylol der Ortho-, welches der Meta- und welches der Para-Reihe zugehört.

Moleculare Umlagerungen. Es sind Ausnahmen von der Regel bekannt, dass bei chemischen Umsetzungen ein Orthokörper stets einen anderen Orthokörper, ein Metakörper stets einen anderen Metakörper, ein Parakörper stets wieder einen Parakörper liefert. Derartige „moleculare Umlagerungen" treten besonders bei hohen Temperaturen ein. So liefert das Kalisalz der Salicylsäure, welche als Ortho-Oxy-Benzoësäure bezeichnet werden muss, beim Erhitzen auf 220° das Kalisalz der Para-Oxy-Benzoësäure. Ferner gehen die drei isomeren (o-, m-, p-) Brombenzolsulfonsäuren beim Schmelzen mit Kali in Resorcin über, welches Meta-Dioxy-Benzol $C_6H_4(OH)_2$ ist.

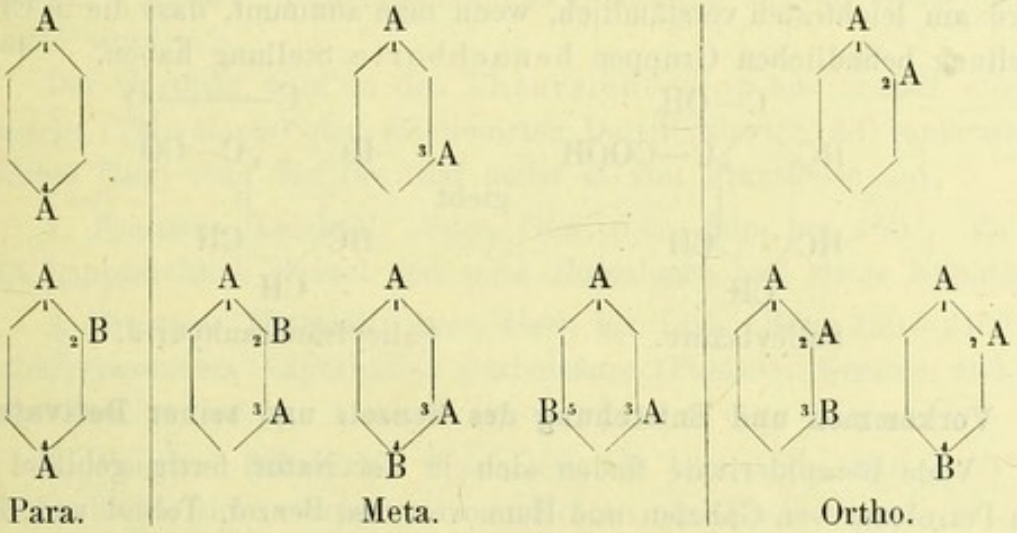
2. Eine zweite Methode der Ortsbestimmung ist die folgende:

a) Wenn in das p-Xylol  ein Chloratom eintritt, so entsteht nur ein einziges Chlor-p-Xylol  $C_6H_4\overset{1}{-}CH_3\overset{2}{-}Cl\overset{4}{-}CH_3$.

Alle anderen Stellen, an denen das Chloratom eintreten könnte (3, 5, 6), liefern nur identische, nicht isomere Körper, weil das Chloratom, mag es in 2, 3, 5 oder 6 stehen, zu den beiden Methylgruppen stets dieselbe relative Lage (Orthostellung) einnimmt.

Folglich liegt ein Körper der Para-Reihe vor, wenn durch Eintritt eines dritten ungleichen Substituenten in ein Bisubstitutionsprodukt mit zwei gleichen Substituenten nur ein einziges Triderivat entsteht.

b) Dagegen liefern Orthoderivate mit zwei gleichen Substituenten bei Eintritt eines dritten — ungleichen Substituens zwei verschiedene Triderivate, während sich von Metakörpern unter gleichen Bedingungen drei verschiedene Triderivate ableiten. Dies geht aus den nachfolgenden Diagrammen hervor. In diesen bedeuten A und A die beiden gleichen, B das ungleiche Substituens.



Bezeichnet man Benzolderivate mit zwei gleichen und einem ungleichen Substituens als $C_6H_3A_2B$, so liefern beim Eintritt von B in $C_6H_4A_2$:

1. Ortho-Derivate: zwei isomere
2. Meta- „ drei isomere
3. Para- „ ein isomeres

} Triderivate $C_6H_3A_2B$.

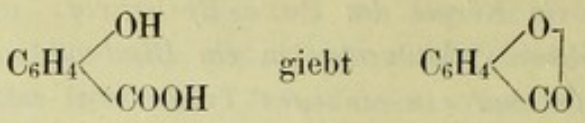
3. Von weiteren Unterschieden der Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen seien die folgenden erwähnt:

a) Ortho-Verbindungen sind mit Wasserdämpfen meist leichter flüchtig als die isomeren Meta- und Para-Körper. So geht Salicylsäure (Ortho-oxy-Benzoësäure) leicht mit den Wasserdämpfen über, während m- und p-Oxybenzoësäure hierbei in der Retorte zurückbleiben.

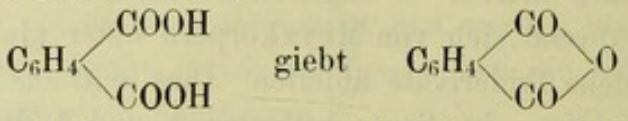
b) Para-Verbindungen schmelzen meist höher als die entsprechenden Meta- und Ortho Verbindungen.

Hydrochinon (p-Dioxybenzol) schmilzt bei 169°, Resorcin (m-Dioxybenzol) bei 110°, Brenzcatechin (o-Dioxybenzol) bei 104°.

c) Orthoverbindungen liefern leicht Anhydride unter Wasseraustritt:

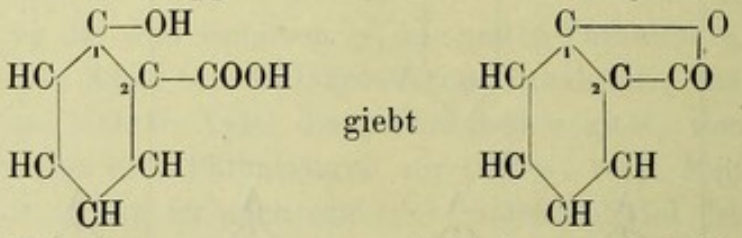


Salicylsäure (o-Oxybenzoësäure). Salicylsäureanhydrid.



o-Phthalsäure. Phthalsäureanhydrid.

Diese Reaction, welche bei Meta- und Para-Körpern nicht auftritt, wird am leichtesten verständlich, wenn man annimmt, dass die in Ortho-Stellung befindlichen Gruppen benachbarte Stellung haben.



Salicylsäure. Salicylsäureanhydrid.

Vorkommen und Entstehung des Benzols und seiner Derivate.

Viele Benzolderivate finden sich in der Natur fertig gebildet vor. Im Petroleum von Galizien und Hannover sind Benzol, Toluol und deren Wasserstoffadditionsprodukte enthalten. Benzoësäure findet sich im Perubalsam, Benzoëharz und in einigen Pflanzen (Preisselbeeren), Salicylsäure als Methylester im Wintergrünöl (von Gaultheria procumbens), Indigo in der Indigopflanze, Alizarin (als Ruberythrinsäure) im Krapp. Ferner gehört die lange Reihe der Pflanzenalkaloide und Glykoside hierher. Auch der Thierkörper bildet Benzolderivate, wie Hippursäure und Kynurensäure.

Wasserstoffadditionsprodukte von Benzol C_6H_6, Toluol $C_6H_5CH_3$, Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$, und zwar *Hexahydroverbindungen* wie *Hexahydrobenzol* C_6H_{12}, Hexahydrotoluol $C_6H_{11}CH_3$ u. s. w. finden sich namentlich im kaukasischen Petroleum. Constitutionsformel S. 299.

Am reichlichsten entstehen Benzol und seine Derivate bei der trocknen Destillation der Steinkohlen. Sie sind daher im Steinkohlentheer (Gastheer) enthalten.

Zur Gasbereitung wird in Deutschland hauptsächlich englische, westphälische, rheinische, sächsische, schlesische, pfälzische (Saar-) und böhmische Kohle verwandt. Die Destillation geschieht aus Thonretorten. In denselben bleibt der Koks zurück, welcher 90 – 95 pCt. Kohlenstoff und nur 10 – 5 pCt. an Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Asche enthält. Das Destillat besteht aus drei Theilen: 1. Leuchtgas, 2. Ammoniakwasser und 3. Theer.

Ueber Leuchtgas und Ammoniakwasser s. S. 65

Der Steinkohlentheer.

(Lunge, Industrie der Steinkohlentheerdestillation. — G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlentheers. 2. Aufl. 2 Bde. 1886/90.

Im Steinkohlentheer (Gastheer) sind mehr als vierzig zur Benzolreihe gehörige Stoffe nachgewiesen. Von denselben seien erwähnt: Benzol, Toluol, Xylole, Styrol, Cymole, Naphthalin, Diphenyl, Anthracen, Pyren, Chrysen, Carbazol, Thiophen, Carbolsäure, Kresole, Pyridin, Pyrrol, Collidin, Anilin, Chinolin, Acridin. Auch Derivate des Methans wie Hexylen, Paraffine, Aethylalkohol und Essigsäure sind in demselben gefunden worden.

Der Gastheer wird in den Theersiedereien aus grossen eisernen Kesseln *(Theerblasen)* der fractionirten Destillation (S. 43) unterworfen. Hierbei fängt man das Destillat meist in vier Fractionen auf.

1. Fraction: **Leichtöl.** Spec. Gew. 0,9. Sdp. bis 150°. Es enthält hauptsächlich Benzol und seine Homologen und etwas Naphthalin.

2. Fraction: **Mittelöl.** Spec. Gew. bis 1,01. Sdp. 150—210°. Es enthält besonders Naphthalin, Carbolsäure (Phenol), Kresole und Chinolinbasen.

3. Fraction: **Schweröl.** Spec. Gew. bis 1,04. Sdp. 210—300°. In diesem finden sich vorzugsweise Anthracen und Phenanthren.

Aus diesen drei Fractionen werden dann mit Hülfe von Colonnenapparaten (S. 44) durch nochmaliges Fractioniren und durch specielle Reinigungsmethoden die einzelnen Rohprodukte: Benzol, Carbolsäure, Naphthalin, Anthracen u. s. w. dargestellt.

Diese Körper dienen dann in besonderen Fabriken zur Herstellung von Theerfarben (Anilinfarben), Desinfectionsmitteln und Medicamenten (Antipyrin, Antifebrin, Phenacetin) u. s. w.

Als Rückstand der Theerdestillation verbleibt in den Retorten das **Pech.**

Asphalt heisst das Pech, welches zurückbleibt, wenn nur die Mittelöle (s. o.) abgetrieben wurden. Es wird zur Herstellung von Dachpappe benutzt. **Weiches Pech** bleibt zurück, wenn nur die Hälfte der schweren Oele abdestillirt wurde. Es schmilzt bei 55—65°, dient als Schusterpech und zur Herstellung von Briquettes (s. u.). **Hartes Pech** ist der letzte Rückstand, nachdem die Schweröle völlig übergegangen sind. Schmp. 200°. Es wird auf Asphaltpflaster, Firniss, Eisenlack und Briquettes verarbeitet. Beim Vermischen von hartem Pech mit den verschiedenen Theerölen entsteht wiederbelebter Asphalt oder präparirter Theer.

Die Benutzung des Theers und seiner Derivate ist höchst verschiedengestaltig. Ueber die Anwendung der Zwischenproducte s. o. Die Theeröle dienen als Lösungsmittel für Fette, also zur Fleckenreinigung, ferner zur

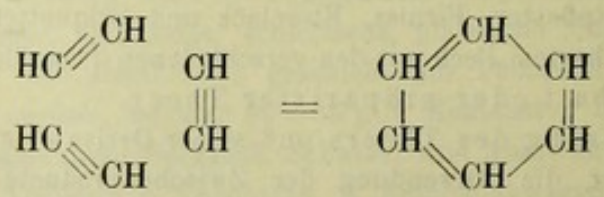
Herstellung von Lacken und Firnissen, zur Auflösung von Kautschuk bei der Fabrikation wasserdichter Zeuge, zur Imprägnation von Holz (Eisenbahnschwellen), zur Herstellung von Fackeln und Signalflammen, endlich zum Carburiren von Leuchtgas. Letzteres giebt bei Beladung mit Theerölen eine hellere Flamme. Das Pech wird mit Kohlenklein und Theer in Pressen zu Briquettes geformt. — Durch unvollkommene Verbrennung der kohlenstoffreichsten Theeröle erhält man den Russ, der zur Herstellung von Wichse, Tusche, Druckerschwärze u. s. w. benutzt wird.

Pix liquida (Holztheer) der *Pharm. Germ. Ed. III.* wird durch Destillation von Pinus sylvestris und Larix sibirica gewonnen. Braunschwarze, dickflüssige Masse Das Präparat ist ein Gemisch der verschiedensten Stoffe. Darunter Methylalkohol, Essigsäure, Paraffine, Benzol und seine Homologen, Naphtalin, Phenol, Kreosot u. s. w. — Aqua Picis (Theerwasser) wird auf folgende Weise hergestellt: 1 Th. Theer wird mit 3 Th. gepulvertem Bimstein gemischt. Von dieser Mischung werden 2 Th. mit 5 Th. Wasser 5 Minuten geschüttelt und filtrirt. Bräunlichgelbe, nach Theer riechende und schmeckende Flüssigkeit — Kreosotum wird aus Buchenholztheer erhalten. Schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit Spec. Gew. nicht unter 1,07. Sdp. 205—220°. Leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, aber erst in 120 Th. heissem Wasser klar löslich. Es enthält hauptsächlich höhere Phenole, wie Guajacol, Kreosol und Xylenol und muss sich daher klar in Natronlauge lösen. Theerdestillationsproducte sind auch Creolin und Lyssol, welche als Desinfectionsmittel dienen. Ichthyol wird durch Destillation bituminöser Schiefer gewonnen. Es ist ein schwefelhaltiges Oel, welches durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure löslich gemacht wird. Hierdurch entsteht eine Disulfosäure, deren Natron- oder Ammonsalz $C_{28}H_{36}S(SO_3NH_4)_2$ medicinische Anwendung findet. — Thiol wird durch Destillation von Gasöl (aus Petroleumrückständen) mit Schwefel und Behandlung des Oeles mit concentrirter Schwefelsäure erhaltem. Es kommt gleichfalls als Na- oder NH_4-Salz in den Handel und wird wie das vorhergehende Präparat benutzt.

Theoretisch wichtig ist die **Entstehung von Benzolderivaten aus Körpern der Methanreihe.**

1. Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch glühende Röhren entsteht Benzol.

2. Acetylen CH≡CH polymerisirt sich bei einer Temperatur, die der Schmelztemperatur des hartflüssigen Glases entspricht, zu Benzol = $(CH)_6$.



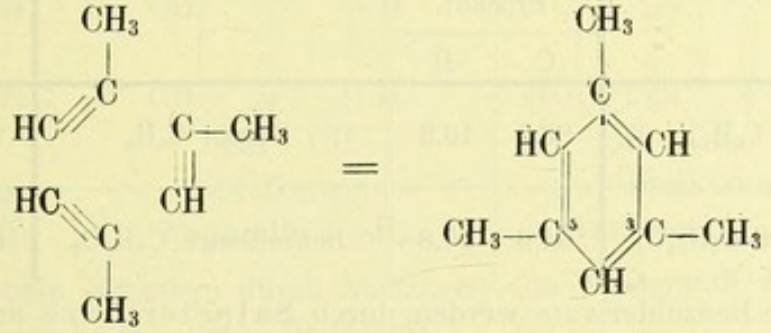
3 Mol. Acetylen. 1 Mol. Benzol.

Ebenso liefert Bromacetylen durch Polymerisation am Lichte symmetrisches[1]) Tribrombenzol:

$$3\,C_2HBr \quad = \quad C_6H_3Br_3$$

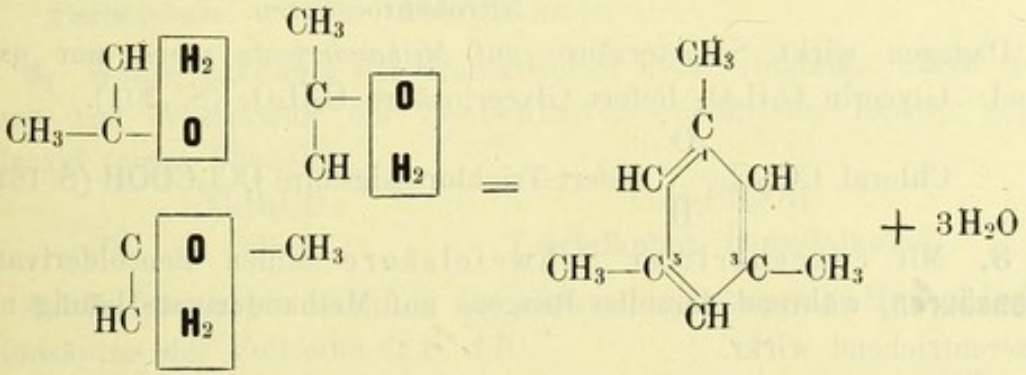
Bromacetylen. Tribrombenzol.

Dementsprechend entsteht aus drei Molekülen Methyl-Acetylen (= Allylen) bei der Destillation dieser Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser 1 Molekül Mesitylen (= 1 : 3 : 5 Trimethylbenzol = s-Trimethylbenzol).



3 Mol. Allylen = 1 Mol. Mesitylen.

3. Mesitylen (s. o.) entsteht bei der Destillation von Aceton mit Schwefelsäure unter Wasseraustritt:



3 Mol. Aceton = 1 Mol. Mesitylen.

4. Es gelingt ferner den Bernsteinsäurediäthylester in Hydrochinon (s. d.) und den Natriummalonsäureester in Phloroglucin (s. d.) überzuführen.

5. Aus Kohlenoxydkalium entsteht das Kaliumsalz des Hexaoxybenzols $6(COK) = C_6(OK)_6$.

Es ist auch gelungen **Benzolderivate in Methanderivate** zu verwandeln: 1. Benzol spaltet sich beim Durchleiten durch glühende Röhren in Acetylen C_6H_6 oder $3CH{\equiv}CH$. 2. Benzol liefert bei Oxydation Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. 3. Brenzcatechin giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure Dioxyweinsäure $C_2(OH)_4\langle^{COOH}_{COOH}$. 4. Fumarsäure entsteht beim Behandeln des Additionsproductes von unterchloriger Säure an Benzol mit Baryt.

---

1) Ueber diese Terminologie vergl. S. 302.

Charakteristik der Benzolderivate.

1. Die Benzolderivate sind reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff als die entsprechenden Methanderivate.

So enthalten:

Methanderivate.			Benzolderivate.		
	Procent.			Procent.	
	C	H		C	H
Hexan C_6H_{14}	83,7	16,3	Benzol C_6H_6	92,3	7,7
Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$	64,6	10,8	Benzoësäure $C_7H_6O_2$	68,8	4,9

2. Die Benzolderivate werden durch Salpetersäure meist **nitrirt:**

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Benzol. Nitrobenzol.

$$C_6H_5COOH + HNO_3 = C_6H_4(NO_2)COOH + H_2O$$

Nitrobenzoësäuren.

Dagegen wirkt Salpetersäure auf *Methanderivate* meist nur oxydirend: Glycerin $C_3H_8O_3$ liefert Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ (S. 201).

Chloral $CCl_3C\langle{}^{O}_{H}$ liefert Trichloressigsäure CCl_3COOH (S. 162).

3. Mit concentrirter Schwefelsäure bilden Benzolderivate: **Sulfonsäuren,** während dasselbe Reagens auf Methanderivate häufig nur wasserentziehend wirkt.

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5HSO_3 + H_2O$$

Benzolsulfonsäure.

$$C_6H_4OH + H_2SO_4 = C_6H_4(OH)(HSO_3) + H_2O$$

Phenol. o- und p-Phenolsulfonsäure.

$$C_2H_5OH - H_2O = C_2H_4 + H_2O$$

Aethylalkohol. Aethylen.

4. Das Verhalten aromatischer Verbindungen im Thierkörper ist vielfach untersucht worden (Hp. **10.** 123 u. 265). Vergl. ferner unter Benzol, Brombenzol, Phenol, Benzoësäure, Hippursäure u. s. w. Bisweilen scheint der Benzolkern im Thierkörper zerstört zu werden (s. Hp. **13.** 26).

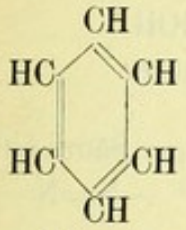
Uebersicht über die Benzolderivate.

Die Benzolderivate zerfallen in eine Anzahl von Körperklassen, welche ihrem chemischen Bau nach mit dem der Methankörper zum

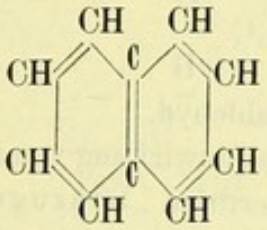
Theil sich decken, zum Theil aber für die Benzolabkömmlinge charakteristisch sind.

Man unterscheidet:

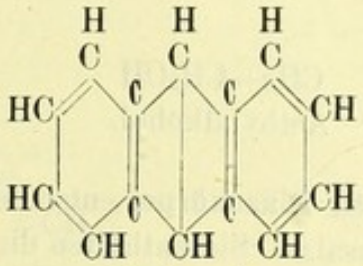
1. Kohlenwasserstoffe. Dieselben zerfallen in einkernige und mehrkernige. Letztere entstehen, wenn zwei oder mehrere „Benzolkerne“ mit einander zu einem verschmelzen.



einkernig
Benzol C_6H_6.



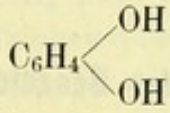
zweikernig
Naphtalin $C_{10}H_8$.



dreikernig
Anthracen $C_{14}H_{10}$.

2. Phenole entstehen durch Austausch von Wasserstoff des Kerns (nicht der Seitenkette) gegen Hydroxyl:

C_6H_5OH
„Phenol“
Carbolsäure.



Dioxylbenzole.

$C_{10}H_7OH$
Naphtole.

3. Wahre **Alkohole** der aromatischen Reihe entstehen durch Austausch von Wasserstoff der Seitenkette (nicht des Kerns) gegen Hydroxyl (siehe Phenole).

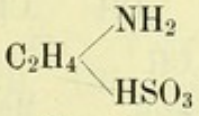
$C_6H_5CH_3$
Toluol.

$C_6H_5CH_2OH$
Tolylalkohol, Benzylalkohol.

4. Sulfonsäuren enthalten die einwerthige Gruppe $—HSO_3$. Ueber Sulfonsäuren der Fettreihe s. S. 170.

$C_6H_5HSO_3$
Benzolsulfonsäuren.

$C_{10}H_7HSO_3$
Naphtalinsulfonsäuren.



Taurin.

5. Nitrokörper enthalten die einwerthige Nitrogruppe $—NO_2$. Ueber Nitrokörper der Methanreihe s. S. 80.

$C_6H_5NO_2$
Nitrobenzol.

$C_6H_4(NO_2)_2$
Dinitrobenzol.

$C_2H_5NO_2$
Nitroaethan.

6. Amidokörper, welche die einwerthige Amidogruppe $—NH_2$ enthalten, entstehen durch Reduction aromatischer Nitrokörper. Sie entsprechen den Aminen der Fettreihe (S. 242).

$C_6H_5NH_2$
Amidobenzol, Anilin,

$C_6H_4(NH_2)_2$
Diamidobenzole, Phenylendiamine.

CH_3NH_2
Methylamin. S. 246.

$C_5H_{10}(NH_2)_2$
Pentamethylendiamin. S. 247.

7. Aromatische Aldehyde und Säuren entstehen durch Oxydation der wahren Alkohole (S. 311).

$C_6H_5CH_2OH$ Benzylalkohol. — $C_6H_5C(=O)H$ Benzaldehyd. — C_6H_5COOH Benzoësäure.

$CH_3—CH_2OH$ Aethylalkohol. — $CH_3C(=O)H$ Acetaldehyd. — CH_3COOH Essigsäure.

8. Diazokörper entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminsalze. Sie enthalten die zweiwerthige „Diazogruppe“ —N=N—.

$C_6H_5—N=N—Cl$ Diazobenzolchlorid.

Ist diese Gruppe mit zwei Benzolkernen verbunden, so entstehen die Azokörper. $C_6H_5—N=N—C_6H_4OH$ Azooxybenzol.

In der Fettreihe sind nur sehr wenige Diazokörper, Azokörper überhaupt nicht bekannt.

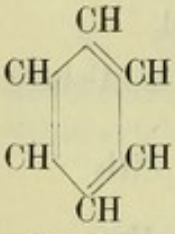
Eintheilung der Benzolderivate.

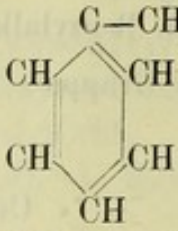
Die aromatischen Verbindungen zerfallen in Körper:

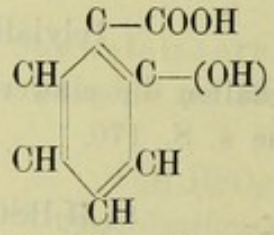
1. mit *nicht condensirten Benzolkernen;*
2. mit *condensirten Benzolkernen.*

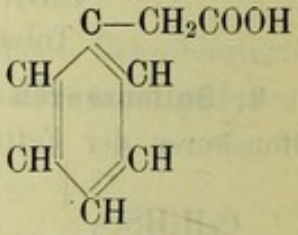
I. **Körper mit nicht condensirten Benzolkernen** enthalten:

a) nur einen einzigen Benzolkern.

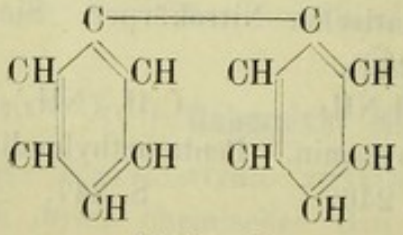

Benzol.

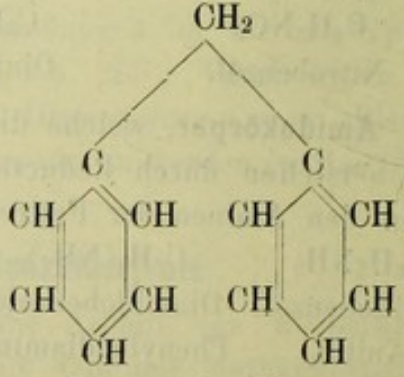

Methylbenzol (Toluol).

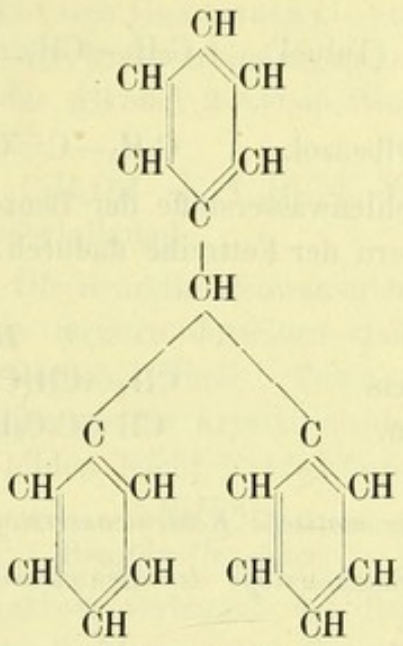

Oxy-Benzoësäure.


Phenylessigsäure.

b) Mehrere Benzolkerne, welche aber kein Kohlenstoffatom gemeinsam haben, das einem der vorhandenen Benzolkerne angehört.


Diphenyl.

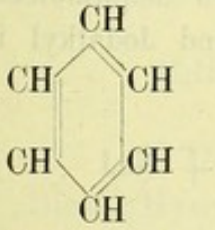

Diphenylmethan.



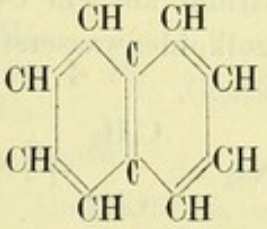
Triphenylmethan.

Das Diphenyl $C_6H_5—C_6H_5$ lässt sich als ein phenylirtes Benzol betrachten. Diphenyl- und Triphenyl-Methan entstehen durch Eintritt von zwei, resp. drei Phenylgruppen in das Methan an Stelle von zwei, resp. drei Wasserstoffatomen.

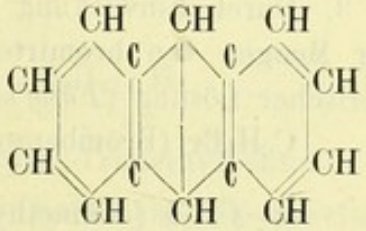
II. Dagegen haben die **Körper mit condensirten Benzolkernen** Kohlenstoffatome, welche den Benzolkernen angehören, mit einander gemein („Condensation"). Nach der Anzahl der condensirten Benzolkerne spricht man von zwei- und dreikernigen u. s. w. Benzolderivaten.



Benzol C_6H_6



Naphtalin $C_{10}H_8$



Anthracen $C_{14}H_{10}$

nicht condensirt. condensirt.

I. Verbindungen mit nicht condensirten Benzolkernen.

a) Einkernige aromatische Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Man unterscheidet gesättigte und ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe, je nachdem die Seitenkette derselben nur einfache oder auch doppelte Bindungen enthalten.

Gesättigt.	*Ungesättigt.*
$C_6H_5—CH_3$ Methylbenzol (Toluol).	$C_6H_5—CH{=}CH_2$ Phenyläthylen, Styrol.
$C_6H_5—CH_2—CH_3$ Aethylbenzol.	$C_6H_5—C{\equiv}CH$ Phenylacetylen.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe entstehen aus den entsprechenden Körpern der Fettreihe dadurch, dass in letztere ein Benzolrest eintritt.

Methanreihe.	*Benzolreihe.*
$CH_2{=}CH_2$ Aethylen.	$CH_2{=}CH(C_6H_5)$ Phenyläthylen.
$CH{\equiv}CH$ Acetylen.	$CH{\equiv}C(C_6H_5)$ Phenylacetylen.

A. Gesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe enthalten **gesättigte Seitenketten** (S. 300).

Vorkommen: Im Steinkohlentheer (S. 307) und in einigen Petroleumsorten.

Bildung: 1. Aus Acetylen S. 308. 2. Aus den Carbonsäuren durch Glühen mit Kalk.

$$C_6H_5COOH = C_6H_6 + CO_2$$

Benzoësäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} = C_6H_5CH_3 + CO_2$$

Toluylsäuren. Toluol.

Entsprechende Reaction der Methanreihe:

$$CH_3COOH \text{ (Essigsäure)} = CH_4 \text{ (Methan)} + CO_2.$$

3. Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch aequimolecularer Mengen von bromirtem Benzolkohlenwasserstoff und Jodalkyl in ätherischer Lösung *(Fittig'sche Reaction)*.

$$\begin{matrix}C_6H_5Br \text{ (Brombenzol)}\\ + CH_3J \text{ (Jodmethyl)}\end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\|\\CH_3\end{matrix} + NaBr + NaJ$$

Toluol.

Entsprechende Reaction der Methanreihe:

$$\begin{matrix}CH_3J \text{ 2 Mol. Jodmethyl}\\ +\\CH_3J\end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix}CH_3 \text{ (Aethan)}\\|\\CH_3\end{matrix} + 2\,NaJ.$$

4. Durch Einwirkung von Chloralkyl auf Benzol oder seine Homologen bei Gegenwart von Chloraluminium *(Reaction von Gustavson oder Friedel und Crafts)*.

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5—CH_3 + HCl$$

Toluol.

$$C_6H_5(CH_3) + CH_3Cl = C_6H_4(CH_3)_2 + HCl$$

Toluol. Dimethylbenzol.

Auf diese Weise lässt sich Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ darstellen.

5. Durch Kochen der Diazoverbindungen (s. d.) mit absolutem Alkohol. Hierbei giebt der Alkohol 2 Atome Wasserstoff ab und geht in Aldehyd über.

$$C_6H_5—N{=}N—Cl + C_2H_5OH = C_6H_6 + N_2 + HCl + C_2H_4O$$

Diazobenzolchlorid. Aethylalkohol. Acetaldehyd.

Eigenschaften: Die Benzolkohlenwasserstoffe lassen sich alle unzersetzt destilliren. Die meisten derselben sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch. Durol-, Penta- und Hexamethylbenzol sind bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch.

Verhalten: Sie bilden leicht Nitrokörper und Sulfonsäuren (s. d.). $C_6H_5NO_2$ $C_6H_5HSO_3$

Nitrobenzol. Benzolsulfonsäure.

2. Bei der Oxydation verbrennt das Benzol zu Oxalsäure und Ameisensäure. Die Benzolkohlenwasserstoffe mit Seitenketten gehen in Säuren über.

$$C_6H_5CH_3 + O_3 = C_6H_5COOH + H_2O$$

Toluol. Benzoësäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + O_6 = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2H_2O$$

Xylole. Phthalsäuren.

3. Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur im geschlossenen Gefäss nehmen die Benzolkohlenwasserstoffe bis zu 6 Wasserstoffatome auf (S. 299).

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_6 = C_9H_{12}\cdot H_6$$

Trimethylbenzol. Hexahydro-Trimethylbenzol.

Diese „Hydrüre“ sind farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, welche bei der Oxydation leicht in die Stammsubstanz zurückverwandelt werden.

$$C_9H_{12}\cdot H_6 + O_3 = C_9H_{12} + 3H_2O$$

Hexahydro-Trimethylbenzol. Trimethylbenzol.

Im kaukasischen Petroleum sind derartige Hydrüre enthalten. Constitution S. 299.

4. Die Halogene bilden mit Benzol im Sonnenlicht Additionsprodukte, z. B. Hexachlorbenzol $C_6H_6Cl_6$. Dagegen entstehen Substitutionsprodukte, wenn dieselben Stoffe im zerstreuten Licht, namentlich bei Gegenwart von Chlorüberträgern (wie $SbCl_3$, $MoCl_5$, Fe_2Cl_6, Jod etc.), einwirken. C_6H_5Cl Chlorbenzol, $C_6H_4ClCH_3$ Chlortoluol u. s. w.

Uebersicht über die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-6}.

C_6H_6	C_6H_6 **Benzol.**
C_7H_8	$C_6H_5(CH_3)$ Methylbenzol = **Toluol.**
C_8H_{10}	$C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzole = **Xylole** (o. m. p.). $C_6H_5(CH_2-CH_3)$ Aethylbenzol
C_9H_{12}	$C_6H_3(CH_3)_3$ **Trimethylbenzole** (s. v. a.) $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ Methyläthylbenzole (o. m p.). $C_6H_5(C_3H_7)$ Normal-Propyl und Iso-Propylbenzol.
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_2(CH_3)_4$ **Tetramethylbenzole** (s. v. a.). $C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$ Dimethyläthylbenzole (6 Isomere) und andere Isomere.
$C_{11}H_{16}$	$C_6H(CH_3)_5$ **Pentamethylbenzol.**
$C_{12}H_{18}$	$C_6(CH_3)_6$ **Hexamethylbenzol.**

1. Benzol C_6H_6 wird aus dem Steinkohlentheer (S. 307) durch Destillation gewonnen. Das leichte Theeröl (S. 307) kühlt man stark ab und reinigt das in krystallinischem Zustande ausgeschiedene Benzol durch Abpressen und nochmalige Destillation. Findet sich im Leuchtgas. Reines Benzol entsteht aus Benzoësäure (S. 314), aus Acetylen (S. 308).

Erstarrt unter 0° zu rhombischen Prismen. Schmp. + 6°. Sdp. 80,36°. Löst leicht Fette (Fleckwasser), Harze, ferner Jod, Schwefel und Phosphor. Giebt bei der Oxydation mit Ozon etwas Phenol C_6H_5OH, aber nur im Sonnenlichte. Daneben entstehen Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Mit Wasserstoffsuperoxyd wird Phenol und Oxalsäure gebildet. Durch nascirenden Wasserstoff (Palladiumwasserstoff) geht Benzol bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff in Phenol über.

Erkennung: Man führt es durch Salpetersäure (Nitrirung) in Nitrobenzol (s. d.), dieses durch Reduction in Anilin (s. d.) über. Letzteres färbt sich mit Chlorkalklösung purpurviolett.

Käufliches Benzol ist häufig thiophenhaltig (S. 296). Dann färbt es sich mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure blau.

Giftig. Wird im Thierkörper zu Phenol oxydirt und als phenolätherschwefelsaures Salz $C_6H_5-O-SO_3K$ durch den Harn ausgeschieden.

Anwendung: Zur Herstellung von Anilin u. s. w. Ist also eines der wichtigsten Ausgangsprodukte der Farbenindustrie.

2. Toluol (Methylbenzol) C_7H_8 oder $C_6H_5CH_3$ entsteht bei der trockenen Destillation gewisser Harze (Tolubalsam, Harz von Pinus mari-

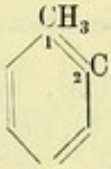
tima, Drachenblut). Wird meist durch Destillation des Steinkohlentheers dargestellt. Synthesen: 1. aus Brombenzol, Jodmethyl und Natrium (S. 314); 2. aus Benzol und Chlormethyl bei Gegenwart von Chloralumium (S. 314).

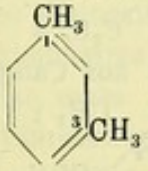
Dem Benzol sehr ähnlich. Sdp. 110°. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure. $C_6H_5CH_3 + O_3 = C_6H_5COOH + H_2O$.

Geht auch im Thierkörper zuerst in Benzoësäure über. Diese paart sich aber mit Glykokoll zu Hippursäure (s. d.), so dass Toluol als Hippursäure durch den Harn ausgeschieden wird. — Weniger giftig als Benzol.

3. Xylole oder Dimethylbenzole C_8H_{10} oder $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$.

Die drei Isomeren (S. 301, 2) finden sich im Steinkohlentheer. m- und p-Xylol entstehen aus Toluol (S. 316) und Chlormethyl bei Gegenwart von Chloraluminium (S. 314, 4).

o-Xylol  oder $C_6H_4(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)$ entsteht aus o-Bromtoluol, Methyljodid und Natrium (S. 314, 3). Ferner aus Cantharidin, dem wirksamen Bestandtheil der spanischen Fliegen, mit Schwefelphosphor. Sdp. 142—143°. Schmp. — 28°. Giebt bei der Oxydation erst o-Toluylsäure $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\ 1\\COOH,\ 2\end{matrix}$, dann o-Phthalsäure $C_6H_4\begin{matrix}COOH\ 1\\COOH\ 2\end{matrix}$.

m-Xylol  oder $C_6H_4(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)$ entsteht aus m-Jodtoluol, Methyljodid und Natrium. Giebt bei der Oxydation m-Phthalsäure $C_6H_4\begin{matrix}COOH\ 1\\COOH\ 3\end{matrix}$. Sdp. 139°.

p-Xylol  $C_6H_4(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{C}H_3)$ entsteht aus p-Bromtoluol, Methyljodid und Natrium. Bei gewöhnlicher Temperatur crystallinisch. Schmp. + 15°. Sdp. 136—137°. Giebt bei der Oxydation erst p-Toluylsäure $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\ 1\\COOH\ 4\end{matrix}$, dann p-Phthalsäure $C_6H_4\begin{matrix}COOH\ 1\\COOH\ 4\end{matrix}$.

Das Aethylbenzol $C_6H_5(C_2H_5)$, welches mit den Xylolen gleiche Zusammensetzung hat, entsteht aus Brombenzol und Aethyljodid bei Gegenwart von Chloralumium. Sdp. 134°. Wird durch Oxydation in Benzoësäure C_6H_5COOH verwandelt und geht im Organismus gleichfalls in Benzoësäure, dann durch Paarung mit Glykokol in Hippursäure über (siehe Toluol).

Von den **Kohlenwasserstoffen C_9H_{12}** seien erwähnt:

1. Normalpropylbenzol $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure. $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3 + O_9 = 2CO_2 + 3H_2O + C_6H_5COOH$. Geht im Organismus erst in Benzoësäure, dann in Hippursäure über (s. Toluol).

2 Isopropylbenzol $C_6H_5-CH\begin{<}CH_3\\CH_3\end{>}$. 3. v-, s-, a-Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$. — Das unsymmetrische Trimethylbenzol (Pseudocumol) $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{C}H_3)$ findet sich im Steinkohlentheer. Sdp. 169°. Giebt bei Oxydation Xylylsäure $C_7H_3\overset{1}{C}OOH\overset{2}{C}H_3\overset{4}{C}H_3$ und p-Xylylsäure $C_6H_3\begin{<}COOH\ 1\\CH_3\ 3\\CH_3\ 4\end{>}$. Im Thierkörper geht es gleichfalls in Paraxylylsäure über. — Das symmetrische Trimethylbenzol $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{5}{C}H_3$ (Mesitylen), welches durch Destillation von Aceton mit Schwefelsäure entsteht (S. 309, **3**), siedet bei 164°, giebt bei der Oxydation Mesitylensäure $C_6H_3\begin{<}COOH\ 1\\CH_3\ 3\\CH_3\ 5\end{>}$, dann Uvitinsäure $C_6H_3\begin{<}COOH\ 1\\COOH\ 3\\CH_3\ 5\end{>}$, zuletzt Trimesinsäure $C_6H_3\begin{<}COOH\ 1\\COOH\ 3\\COOH\ 5\end{>}$. Im Thierkörper entsteht aus Mesitylen Mesitylensäure (s. o.) — Zu den **Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{14}$** gehört das **Cymol** (Camphercymol) $C_6H_4\begin{<}CH_3\ 1\\C_3H_7\ 4\end{>}$. Es entsteht durch Einwirkung wasserentziehender Stoffe (P_2O_5, P_2S_5) aus Campher (s. d.). Sdp. 175°. Giebt bei der Oxydation p-Toluylsäure $C_6H_4\begin{<}CH_3\ 1\\COOH\ 4\end{>}$, während es im Thierkörper in Cuminsäure $C_6H_4\begin{<}COOH\ 1\\C_3H_7\ 4\end{>}$ verwandelt wird. (Die Cuminsäure paart sich dann weiterhin mit Glykokoll zu Cuminursäure.

$$C_6H_4\begin{<}CH_3\\CO-NH-CH_2-COOH\end{>}$$ (s. Hippursäure).

B. Ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe entstehen durch Eintritt von Benzolresten in die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. **Sie enthalten also ungesättigte Seitenketten** (S. 300).

Entsprechend den beiden Reihen des Aethylens C_2H_4 und des Acety-

lens C_2H_2 unterscheidet man zwei Reihen aromatischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe:

$CH_2{=}CH_2$	$CH{\equiv}CH$
Aethylen.	Acetylen.
$C_6H_5{-}CH{=}CH_2$	$C_6H_5{-}C{\equiv}CH$
Phenyläthylen, Styrol.	Phenylacetylen.

Sie addiren als ungesättigte Körper 2, resp. 4 Atome Brom und gehen in gesättigte Verbindungen über (S. 32).

$$C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + Br_2 = C_6H_5{-}CHBr{-}CH_2Br$$

Styrol. Styrolbromid.

$$C_6H_5{-}C{\equiv}CH + Br_4 = C_6H_5{-}CBr_2{-}CHBr_2$$

Bromstyrolbromid.

1. Styrol (Phenyläthylen) C_8H_8 oder $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$ findet sich im flüssigen Storax, der aus der Rinde von Liquidambar orientale (Kleinasien) mit heissem Wasser ausgepresst wird. Ferner im Steinkohlentheeröl. Entsteht beim Durchleiten eines Gemisches von Benzol und Aethylen durch rothglühende Röhren, bei der Destillation von Storax (s. u.) und durch Zersetzung von Brom- (resp. Jod-) Hydrozimmtsäure mit Soda. $C_6H_5{-}CHJ{-}CH_2{-}COOH = C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + HJ + CO_2$.

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 144°. Optisch inactiv. Addirt 2 Atome Brom, auch Bromwasserstoffsäure. Geht durch starkes Erhitzen oder durch concentrirte Schwefelsäure in das polymere Metastyrol $(C_8H_8)_n$ über.

Officinell ist nach der *Pharmak. Germ. III.* nur Styrax liquidus aus Liquidambar orientalis. Zur Reinigung wird der rohe Storax in der Hälfte seines Gewichtes Weingeist gelöst. Die filtrirte und eingedampfte Lösung ist eine braune, dünnflüssige Masse, welche sich bis auf einige Flecken in Aether u. s. w. klar lösen muss.

Dient zu Einreibungen.

2. Phenylacetylen C_8H_6 oder $C_6H_5{-}C{\equiv}CH$ entsteht aus Styrolbromid $C_8H_8Br_2$ durch Erhitzen mit Kali $C_8H_8Br_2 + 2KOH = C_8H_6 + 2KBr + 2H_2O$. Ferner durch Erhitzen von Phenylpropiolsäure mit Wasser: $C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}COOH = C_6H_5{-}C{\equiv}CH + CO_2$.

Flüssigkeit Sdp. 142°. Addirt 4 Atome Brom (s. o.) Bildet mit Metallen Salze, welche beim Erhitzen verpuffen, sich also wie die Metallverbindungen des Acetylens (S. 64) verhalten C_8H_5Na $-(C_6H_5)_2Cu$.

2. Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

Die Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe entstehen durch Eintritt der Halogene Cl, Br, J und an Stelle von Wasserstoff in die Kohlenwasserstoffe. Sie entsprechen den Halogenderivaten des Methans und seiner Homologen (S. 67).

C_6H_5Br	$C_6H_4Br_2$	C_6Cl_6
Brombenzol.	o-m-p-Dibrombenzol.	Hexachlorbenzol.
CH_3Br	$C_2H_4Br_2$	CCl_4
Brommethyl.	Dibromäthan.	Tetrachlorkohlenstoff.

Bei den Homologen des Benzols kann das Halogen in den Kern oder in die Seitenkette (S. 300) oder zugleich in Kern und Seitenkette eintreten.

$C_6H_5CH_3$	$C_6H_4ClCH_3$	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_3Cl_2CH_2Cl$
Methylbenzol, Toluol.	Chlortoluol, Endo-Chlortoluol.	Benzylchlorid, Exo- (ω-) Chlortoluol.	Dichlorbenzylchlorid, Endodichlor-Exomonchlortoluol.

Ueber die Nomenclatur s. S. 303.

Die kernständigen Halogenatome sind sehr fest gebunden Es wird daher Chlorbenzol durch Ammoniak nicht in Amidobenzol, durch Silberoxydhydrat nicht in Oxybenzol (Phenol) verwandelt. Die Eliminirung der kernständigen Halogene lässt sich dagegen durch Natrium ermöglichen — eine Reaction, welche zur Synthese von Homologen des Benzols dient (S. 314, 3).

Dagegen sind die Halogene der Seitenketten, ganz wie in den halogenisirten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, leicht beweglich.

$$C_6H_5CH_2Cl + NH_3 = C_6H_5CH_2NH_2 + HCl$$

Benzylchlorid. Benzylamin.

$$CH_3Cl + NH_3 = CH_3NH_2 + HCl$$

Methylchlorid. Methylamin.

Auch bei der Oxydation verhalten sich die Halogene des Kerns und der Seitenkette verschieden. Erstere bleiben dabei an ihrem Orte stehen, während letztere eliminirt werden. So entsteht bei der Oxydation von $C_6H_4ClCH_3$ (Endo-Chlortoluol): Chlorbenzoësäure, während $C_6H_5CH_2Cl$ (Exo-Chlortoluol = Benzylchlorid) in Benzoësäure übergeht.

Dies Verhalten bei der Oxydation wird benutzt um festzustellen, ob das Halogen im Kern oder in der Seitenkette sich befindet.

Entstehung: 1. Durch Einwirkung der Halogene auf Kohlenwasserstoffe.

a) Chlor und Brom erzeugen mit Benzol: Chlorbenzol und Brombenzol

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl$$

Eine weitere Substitution durch Chlor und Brom gelingt besonders leicht bei Gegenwart von Jod und Chlorantimon ($SbCl_3$, resp. $SbCl_5$). Diese Stoffe wirken als sogen. Chlor- (Brom-) Ueberträger.

So entstehen successive: $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_3Cl_3$, $C_6H_2Cl_4$, C_6HCl_5, C_6Cl_6.

b) Bei der Halogenisirung der Homologen des Benzols tritt das Chlor, wenn in der Kälte operirt wird, hauptsächlich in den Kern ein Arbeitet man bei Siedehitze, so erfolgt Substitution in der Seitenkette.

2. Durch Addition von Halogenatomen an ungesättigte Benzolkohlenwasserstoffe (S. 319).

$C_6H_5—CH=CH_2 + Cl_2 = C_6H_5—CHCl—CH_2Cl$

Styrol. Phenyl-Exodichlor-(α-β-)Aethylen.

In der *Methanreihe*:

$CH_2=CH_2$ (Aethylen) + Cl_2 = $CH_2Cl—CH_2Cl$ (Dichloräthan).

3. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (-bromid) auf Phenole und Alkohole.

$C_6H_5OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3$ (Phosphoroxychlorid) + HCl

Phenol.

$C_6H_5CH_2OH + PCl_5 = C_6H_5CH_2Cl + POCl_3 + HCl$

Benzylalkohol. Benzylchlorid.

In der *Methanreihe*:

$C_2H_5OH + PCl_5 = C_2H_5Cl + POCl_3 + HCl$.

4. Durch Kochen der Salze von Diazokörpern mit Kupferchlorür oder Kupferbromür.

$C_6H_5—N=N—Cl = C_6H_5Cl + N_2$.

Fluorbenzol C_6H_5Fl. Sdp. 85—86°. — **Chlorbenzol** C_6H_5Cl Sdp. 132°. — **Brombenzol** C_6H_5Br. Sdp. 155°. — **Jodbenzol** C_6H_5J. Sdp. 187°. — **Dichlorbenzole** $C_6H_4Cl_2$. o- Sdp. 179°. m- Sdp. 172°. p- Krystallinisch. Schmp. 53°. Sdp. 172°. — **Dibrombenzole** $C_6H_4Br_2$. o- Erstarrt bei — 6°. Schmp. —1° Sdp. 224°. m- Flüssig. Sdp 219°. p- Krystalle. Schmp. 87°. Sdp. 219°.

Benzylchlorid (Exo-Chlortoluol) $C_6H_5CH_2Cl$ entsteht durch Einwirkung von Chlor auf kochendes Toluol und aus Benzylalkohol mit PCl_5. Sdp. 176°. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure. Folglich (S. 320) steht das Halogen in der Seitenkette. Durch langes Kochen mit Wasser entsteht Benzylalkohol $C_6H_5CH_2Cl + H_2O = C_6H_5CH_2OH + HCl$. Durch gemässigte Oxydation mit Bleinitrat entsteht Bittermandelöl C_6H_5COH (Benzaldehyd s. d.).

Benzalchlorid (Exo-Dichlortoluol) $C_6H_5CHCl_2$ entsteht durch Chlorirung von Benzaldehyd C_6H_5COH. Sdp. 206°. Giebt beim Kochen mit Wasser Benzaldehyd.

Benzotrichlorid, Phenylchloroform (Exo-Trichlortoluol) $C_6H_5CCl_3$. Sdp. 213—214°. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure (siehe Benzylchlorid) und mit Dimethylanilin: Malachitgrün (s. d.) (Bittermandelölgrün).

Man kennt auch Derivate mit verschiedenen Halogenen: o-, m- und p-Chlorbrombenzol C_6H_4ClBr, o-, m-, p-Bromjodbenzol C_6H_4BrJ.

Wie die gesättigten, bilden auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Halogenderivate: ω-Chlorstyrol $C_6H_5—CH=CHCl$, ω-Bromstyrol $C_6H_5CH=CHBr$.

3. Sulfosäuren[1]).

Die Sulfosäuren (Sulfonsäuren) der aromatischen Reihe enthalten wie die der Fettreihe (S. 170), die einwerthige Sulfogruppe —HSO_3. Sie entstehen durch Einwirkung concentrirter oder rauchender Schwefelsäure (Sulfurirung) auf die verschiedensten Körper der aromatischen Reihe.

Die Möglichkeit der Sulfurirung eines Körpers macht seine Zugehörigkeit zur aromatischen Reihe wahrscheinlich, weil die Körper der Fettreihe nur selten Sulfosäuren bilden und bei dem Versuche ihrer Herstellung häufig vollkommen zerstört werden.

Zur Sulfurirung dient die gewöhnliche (concentrirte oder englische) und die rauchende Schwefelsäure. Letztere enthält Schwefelsäureanhydrid (SO_3). Die Temperatur, bei der die Substituirung gelingt, ist bei den verschiedenen Körpern verschieden.

Nach der **Anzahl** der eingetretenen Sulfogruppen unterscheidet man Mono-, Di- und Trisulfosäuren, nach der **Natur** des Körpers, in den die Sulfogruppen eingetreten sind, Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine, Diazokörper, Azokörper, Hydrazine u. s. w.

1. **Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe.**

$C_6H_5HSO_3$ Benzolmonosulfosäure.

$C_6H_4(HSO_3)_2$ „ di „

$C_6H_3(HSO_3)_3$ „ tri „

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\HSO_3\end{cases}$ Toluol-mono-sulfosäuren (3 Isomere o, m, p).

$C_{10}H_7HSO_3$ Naphtalinsulfosäuren.

2. **Sulfosäuren der Phenole** (s. Phenole).

$C_6H_4\begin{cases}OH\\HSO_3\end{cases}$ Phenolmonosulfosäuren (3 Isomere o, m, p).

$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\HSO_3\end{cases}$ Kresolmonosulfosäuren.

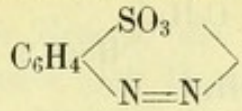
3. **Sulfosäuren der Amine.**

$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\HSO_3\end{cases}$ Sulfosäuren des Anilins (Amidobenzolsulfosäure), 3 Isomere (o, m, p).

---

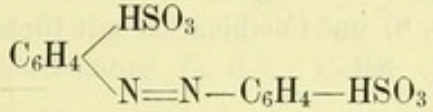
[1]) Um Wiederholungen zu vermeiden, sind in diesem Abschnitte auch die Sulfosäuren solcher Körperklassen besprochen, welche erst später ausführlicher behandelt werden können.

4. **Sulfosäuren von Diazokörpern.**


Diazobenzolsulfosäuren (m, p).

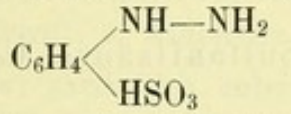
5. **Sulfosäuren von Azokörpern.**

$C_6H_5—N=N—C_6H_4HSO_3$ p-Azobenzolmonosulfosäure.


Azobenzol-Disulfosäure.

6. **Sulfosäure von Hydrazinen.**

$C_6H_5NH—NH—HSO_3$ Phenylhydrazinmonosulfosäure.


m-p-Hydrazinbenzolsulfosäure.

Verhalten: Die Sulfosäuren und ihre Salze sind sehr resistente, in Wasser meist leicht, schwerer in Alkohol lösliche Körper.

1. Beim Schmelzen mit Kali oder Natron liefern sie Phenole und schwefligsaure Salze.

$$C_6H_5NaSO_3 + NaOH = C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

benzolsulfosaures Natrium. — Phenol (Carbolsäure). — schwefligsaures Natrium.

2. Bei der Destillation mit Cyankalium liefern sie Cyanide (Nitrile).

$$C_6H_5NaSO_3 + CNNa = C_6H_5CN + Na_2SO_3$$

benzolsulfosaures Natrium. — Benzonitril.

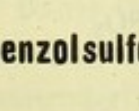
3. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder mit Wasserdampf unter Druck liefern sie diejenigen Kohlenwasserstoffe, aus denen sie (durch Sulfurirung) entstanden.

$$C_6H_5HSO_3 + H_2O = C_6H_6 + H_2SO_4$$

Benzol.

Benzolmonosulfosäure $C_6H_5HSO_3 + 1$ (oder $1\frac{1}{2}$) H_2O entsteht durch Behandeln von Benzol mit rauchender Schwefelsäure bei gelinder Wärme. Leicht in Wasser und Alkohol löslich. Tafeln.

Benzoldisulfosäuren $C_6H_4(HSO_3)_2$ (3 Isomere). Die Orthosäure entsteht nur auf einem Umwege, nicht durch direkte Sulfurirung. Die Meta- und Parasäure entstehen gleichzeitig bei Sulfurirung von Benzolmonosulfosäure, und zwar bei niederer Temperatur und kürzerer Einwirkung hauptsächlich Meta-Benzoldisulfosäure, bei höherer Temperatur und längerer Einwirkung hauptsächlich Parasäure. Das Kalisalz der Metasäure ist schwerer löslich als das der Parasäure.

Amidobenzolsulfosäuren  , drei Isomere (o, m, p) bekannt. Sie entstehen durch Reduction der entsprechenden Nitrobenzol-

sulfosäuren. Die Ortho-Nitrobenzolsulfosäure $C_6H_4\begin{cases}NO_2\,1\\HSO_3\,2\end{cases}$ giebt die Ortho-Amidobenzolsulfosäure $C_6H_4\begin{cases}NH_2\,1\\HSO_3\,2\end{cases}$ u. s. w.

Die Meta-Amidobenzolsulfosäure giebt nach der Behandlung mit salpetriger Säure (Diazotirung S. 25, 8) und Combination mit Diphenylamin das **Metanilgelb** $C_6H_4\begin{cases}HSO_3\\N\end{cases}=N-C_6H_4-NH-C_6H_5$, einem gelben, zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle benutzten Azofarbstoff (s. d.).

Para-Amidobenzolsulfosäure oder Sulfanilsäure $C_6H_4\begin{cases}NH_2\,1\\HSO_3\,4\end{cases}$ entsteht durch Behandeln von Anilin mit rauchender Schwefelsäure bei 180—190°. Rhombische Tafeln mit 1 Mol. Crystallwasser, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Technisch wichtiger Körper, der durch Diazotirung und Combination mit Aminen und Phenolen prächtige Azofarbstoffe (s. d.) liefert. Reagens auf salpetrige Säure.

So entsteht aus diazotirter Sulfanilsäure (s. Diazobenzolsulfosäure) und Combination mit Resorcin: **Resorcingelb** $C_6H_4\begin{cases}NaSO_3\\N\end{cases}=N-C_6H_3\begin{cases}OH(1)\\OH(3)\end{cases}$,

mit α-Naphtol: **Tropaeolin 000 No. I.** $C_6H_4\begin{cases}NaSO_3\\N=N-C_{10}H_6OH(\alpha)\end{cases}$.

Die Salze der Sulfanilsäure sind leicht löslich.

Zum Nachweis der salpetrigen Säure durch Sulfanilsäure, z. B. im Wasser, verfährt man folgendermassen: Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit einer wässrigen Lösung der Sulfanilsäure und Salzsäure versetzt. Nach einigen Minuten fügt man eine Lösung von salzsaurem β-Naphtylamin hinzu. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure färbt sich die Flüssigkeit orangeroth durch Bildung von Sulfanilsäure-Azo-Naphtylamin. (Die salpetrige Säure bildet mit Sulfanilsäure: Diazobenzolsulfosäure. Letztere combinirt sich mit Naphtylamin zu dem oben genannten Azofarbstoff.)

p-Diazobenzolsulfosäure $C_6H_4\begin{cases}N=N\\SO_3\end{cases}$ ist das Anhydrid der Säure $C_6H_4\begin{cases}N=N-OH\\HSO_3\end{cases}$ und entsteht durch Einwirkung der salpetrigen Säure (Diazotirung) auf Sulfanilsäure (s. d.) $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\HSO_3\end{cases} + HNO_2 =$

$C_6H_4\begin{cases}N=N\\SO_3\end{cases} + 3H_2O.$

Farblose Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich sind, in lauwarmem Wasser sich lösen und in trockenem Zustande durch Wärme, Schlag oder Stoss explodiren. Giebt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure p-Phenolsulfosäure (s. d.) $C_6H_4\begin{cases}OH\,1\\HSO_3\,4\end{cases}$, beim Kochen mit Alkohol Benzolsulfosäure (s. d.). Ueber die letzte Reaction siehe Diazokörper.

Die Diazobenzolsulfosäure giebt bei der Combination mit Aminen und Phenolen Azofarbstoffe, welche als **Tropaeoline** bezeichnet werden (s. Sulfanilsäure); s. Aldehyde S. 126, 4.

Im Harne, namentlich unter pathologischen Bedingungen (Typhus abdominalis), sind Stoffe vorhanden, die sich mit Diazobenzolsulfosäure roth färben *(Ehrlich'sche Reaction)*.

Ueber Azobenzolmono- und di-sulfosäuren siehe diese.

Ueber Phenolsulfosäuren siehe diese.

4. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

Bei Einwirkung starker Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe bilden sich die Nitro-Kohlenwasserstoffe.

$$\underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6} + HNO_3 = \underset{\text{Nitrobenzol.}}{C_6H_5NO_2} + H_2O$$

$$C_6H_5CH_3 + HNO_3 = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NO_2\end{cases} + H_2O.$$

Toluol. o-Nitrotoluol.

Diese Körper enthalten ein oder mehrere einwerthige Nitrogruppen $(-NO_2)$.

$C_6H_5NO_2$ $C_6H_4(NO_2)_2$ $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NO_2\\NO_2\\NO_2\end{cases}$

Nitrobenzol. Dinitrobenzol. Trinitrotoluol.

Man unterscheidet darnach Mono-, Bi- (Di-), Tri- u. s. w. Nitrokörper.

Ob eine oder mehrere Nitrogruppen in das Molecul des Kohlenwasserstoffs eintreten, richtet sich nach der Stärke der Salpetersäure und nach der Dauer ihrer Einwirkung. Die Nitrogruppe tritt meist in den Kern ein, nicht in die Seitenkette.

Die Mononitroderivate sind meist unzersetzt siedende und mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe. Di- und Tri-Nitrokohlenwasserstoffe sind nicht flüchtig.

Darstellung: In starker Salpetersäure (spec. Gew. 1,50—1,52) lösen sich alle Kohlenwasserstoffe auf. Durch Eingiessen in Wasser werden die entstandenen Nitrokörper gefällt.

Charakteristische Reaction aller Nitrokohlenwasserstoffe. Sie werden durch Reduction in saurer Lösung (z. B. durch Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Eisen und Essigsäure [oder Salzsäure]) in die entsprechenden Amidokörper (s. d.) verwandelt.

$$C_6H_5NO_2 + H_6 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Anilin.

$$C_6H_4\langle^{NO_2}_{NO_2} + H_{12} = C_6H_4\langle^{NH_2}_{NH_2} + 4H_2O.$$

o-, m-, p-Dinitrobenzol. o-, m-, p-Phenylendiamin.

Die Nitrokörper sind von grosser technischer Bedeutung, weil durch Reduction derselben (s. o.) die in der chemischen Grossindustrie viel benutzten Amidokörper gewonnen werden. Siehe Nitrobenzol und Dinitrobenzole.

1. Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ entsteht bei Einwirkung starker Salpetersäure auf Benzol. Gelbe Flüssigkeit von Bittermandelöl-Geruch. Erstarrt bei + 3° zu Nadeln. Sdp. 205°. Unlöslich in Wasser. Giebt bei der Reduction Anilin $C_6H_5NO_2 + H_6 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$.

Anwendung: In grossem Massstabe zur Darstellung von Anilin. Wird auch seines Geruches wegen in der Parfümerie (als Mirbanessenz) benutzt.

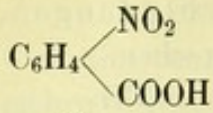
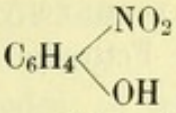
Zur Erkennung führt man das Nitrobenzol durch Reduction in Anilin über und weist dieses, wie S. 335 angegeben ist, nach.

Sehr giftig.

2. Dinitrobenzole $C_6H_4(NO_2)_2$. Die o-Verbindung entsteht aus Salpetersäure und Benzol in der Wärme und bei Gegenwart von Schwefelsäure (welche das abgeschiedene Wasser bindet). $C_6H_6 + 2HNO_3 = C_6H_4(NO_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schmp. 118°. Giebt bei der Reduction o-Phenylendiamin (s. d.). — Die Meta-Verbindung wird durch Kochen von Nitrobenzol mit rauchender Salpetersäure gewonnen. Tafeln. Schmp. 90°. Liefert bei der Reduction m-Phenylendiamin (s. d.). — Die Para-Verbindung entsteht neben o-Dinitrobenzol beim Nitriren von Benzol. Nadeln. Schmp. 171—172°. Leicht sublimirbar. Geht bei der Reduction in p-Phenylendiamin über.

Man kennt auch Nitroderivate der Homologen des Benzols, z. B die drei Nitrotoluole (o-, m-, p-) $C_6H_4\langle^{CH_3}_{NO_2}$. Ferner sind Chlor-, Brom- und Jod-Nitrokohlenwasserstoffe bekannt: $C_6H_4Br(NO_2)$ Bromnitrobenzol u. s. w.

Viele andere Körper der aromatischen Reihe lassen sich „nitriren“, z. B.:

$C_{10}H_{15}O(NO_2)$

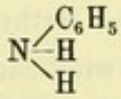
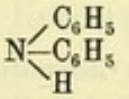
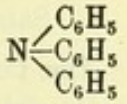
o-, m-, p-Nitrobenzoësäure. o-, m-, p-Nitrophenol. Nitrocampher.

5. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Durch Austausch von Wasserstoffatomen des Kerns in den Benzolkohlenwasserstoffen gegen die einwerthige Amidogruppe entstehen die Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe.

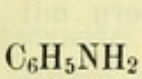
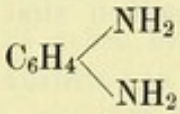
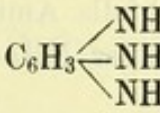
C_6H_6 Benzol. $C_6H_5NH_2$ Amidobenzol (Anilin).

Die Amine lassen sich auch vom Ammoniak dadurch ableiten, dass man in diesem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt denkt.

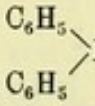
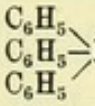
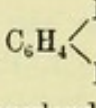
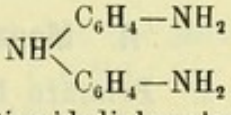
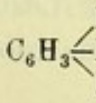
Ammoniak. Phenylamin (Anilin). Diphenylamin. Triphenylamin.

Monamine enthalten eine, Diamine zwei, Triamine drei NH_2-Gruppen.

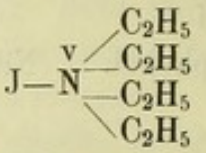




Amidobenzol. Diamidobenzole (Phenylendiamine). Triamidobenzol.

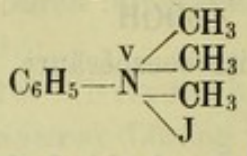
Man theilt die Amine der aromatischen Reihe wie die der Fettreihe (S. 242) weiter ein in primäre, secundäre und tertiäre (Mono-, Di- und Tri-) Amine, je nach dem 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind.

	Primär.	*Secundär.*	*Tertiär.*
Monamine.	 Anilin	 Diphenylamin.	 Triphenylamin.
Diamine.	 Phenylendiamine.	 p-Diamidodiphenylamin.	
Triamine.	 Triamidobenzol.		

Man kennt auch quaternäre Ammoniumverbindungen, welche den Ammoniumbasen der Fettreihe (S. 242) entsprechen.



Tetraäthylammoniumjodid.



Trimethylphenylammoniumjodid = Trimethylphenyliumjodid.

Die Amine der Benzolreihe sind wie die der Methanreihe (S. 242) Basen, welche mit Säuren (ausgenommen Kohlensäure) Salze und mit Salzen Doppelsalze bilden.

$C_6H_5NH_2,HCl$ — salzsaures Anilin.

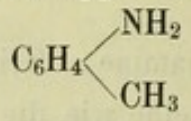
$2(C_6H_5NH_2HCl)PtCl_4$ — salzsaures Anilin-Platinchlorid.

CH_3NH_2, HCl — Salzsaures Methylamin.

$2(CH_3NH_2HCl)PtCl_4$ — Salzsaures Methylamin-Platinchlorid.

Die *Constitution* der aromatischen Amine wird nach denselben Regeln wie die der fetten Amine (S. 246 Tabelle) ermittelt. Ueber die Anwendung von Phenylsulfochlorid $C_6H_5SO_2Cl$ s. Ber. **23.** 2963.

Tritt die Amidogruppe in die Seitenkette ein, so entstehen gleichfalls Amidokörper. Dieselben sind den Amidokörpern mit kernständiger NH_2-Gruppe isomer.

 isomer mit $C_6H_5—CH_2—NH_2$

Toluidin. Benzylamin.

Sie gleichen in ihrem chemischen Verhalten den Aminen der Fettreihe, entstehen wie diese durch Einwirkung von Ammoniak auf die in der Seitenkette halogenisirten Benzolkohlenwasserstoffe, und sind durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure (s. u.) von den Aminen mit kernständiger NH_2-Gruppe leicht zu unterscheiden.

$C_2H_5Br + NH_3 = C_2H_5NH_2HBr$

Aethylbromid. — bromwasserstoffsaures Aethylamin.

$C_6H_5CH_2Cl + NH_3 = C_6H_5CH_2NH_2HCl$

Benzylchlorid. — salzsaures Benzylamin.

A. Monamine.

1. Primäre Monamine.

a) Entstehung der Amine mit kernständiger NH_2-Gruppe.

1. Durch Reduction der Nitrokörper in saurer Lösung (also mit Essigsäure und Eisenfeile, Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Jodwasserstoffsäure) („Amidirung“).

Reaction von hervorragendster technischer Bedeutung s. Anilin.

$$C_6H_5NO_2 + H_6 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Nitrobenzol. Anilin.

Sind mehrere Nitrogruppen vorhanden, so entstehen bei vollständiger Reduction Körper, welche ebenso viele NH_2-Gruppen enthalten, als NO_2-Gruppen vorhanden gewesen waren.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix} + H_{12} = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 4H_2O$$

Dinitrobenzole. Phenylendiamine.

Man kann aber auch durch partielle Reduction — mit Schwefelammonium — nur eine der vorhandenen Nitrogruppen reduciren.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix} + H_6 = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix} + 2H_2O$$

o-, m-, p-Dinitrobenzol. o-, m-, p-Nitroanilin.

2. Durch Erhitzen von Phenolen mit Ammoniak auf hohe Temperatur unter Druck in schlechter Ausbeute. Bei Gegenwart von wasserentziehenden Agentien verläuft die Reaction leichter. Man wendet daher statt Ammoniak Chlorzinkammoniak an. $C_6H_5OH + NH_3 = C_6H_5NH_2 + H_2O$.

Phenol (Carbolsäure).

3. Secundäre und tertiäre Amine gehen beim Erhitzen mit starker Salzsäure in primäre Basen über unter Austritt von Chloralkyl.

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + 2HCl = C_6H_5NH_2 + 2CH_3Cl$$

Dimethylanilin. Anilin. Chlormethyl.

4. Amidocarbonsäuren zerfallen beim Erhitzen für sich oder mit Kalk in Amin und Kohlensäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix} = C_6H_5NH_2 + CO_2$$

p-Amidobenzoësäure.

b) Entstehung von Aminen, deren NH_2-Gruppe in der Seitenkette steht.

Dieselben werden durch Einwirkung von Ammoniak auf hologenisirte Kohlenwasserstoffe gebildet, deren Halogen in der Seitenkette steht.

$$C_6H_5CH_2Cl + NH_3 = C_6H_5CH_2NH_2 + HCl$$

Benzylchlorid. Benzylamin.

In gleicher Weise verläuft die Reaction in der *Methanreihe*.

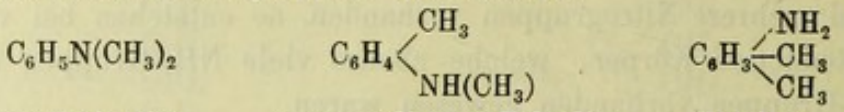
$$C_2H_5Cl + NH_3 = C_2H_5NH_2 + HCl$$

Chloräthyl. Aethylamin.

Dagegen gelingt es nicht, die halogenisirten Benzolkohlenwasserstoffe durch Erhitzen mit Ammoniak in Amidokohlenwasserstoffe zu verwandeln. Es wird also aus Chlorbenzol und Ammoniak kein Anilin gebildet (S. 320).

Isomerien der Amine werden ausser durch die Stellung der NH_2-G-

Kern oder Seitenkette (S. 300) bedingt durch die Anzahl und die Stellung der im Amin befindlichen Atomgruppen. Isomer sind:



$C_6H_5N(CH_3)_2$ $C_6H_4(CH_3)(NH(CH_3))$ $C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2$

Dimethylanilin. o-, m-, p-Methyl-Toluidin. Xylidine.

Ausserdem kommen die Kernisomerien der Benzolderivate (S. 300) in Betracht. So sind z. B. drei Toluidine $C_6H_4(NH_2)(CH_3)$ (o-, m-, p-) bekannt.

Constitution. 1. Die Entscheidung darüber, ob die Amidogruppe im Kern oder in der Seitenkette steht, wird durch folgende Reactionen gegeben.

a) Nur Amine mit nicht kernständiger NH_2-Gruppe entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf die halogenisirten Kohlenwasserstoffe (S. 320).

b) Nur die primären Aminbasen mit kernständiger NH_2-Gruppe sind durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen überführbar (S. 331, 6).

$$C_6H_5NH_2,HCl + HNO_2 = C_6H_5{-}N{\equiv}N{-}Cl + 2H_2O$$

salzsaures Anilin. Diazobenzolchlorid.

2. Ob ein primäres, secundäres oder tertiäres Amin vorliegt, erkennt man nach Methoden, welche für denselben Zweck auf die Amine der fetten Reihe (S. 245) Anwendung finden.

Verhalten der Amine mit kernständiger NH_2-Gruppe.

1. Sie bilden mit Säuren (ausgenommen Kohlensäure) Salze (S. 328).

2. Mit Salpetersäure entstehen Nitrokörper.

$$C_6H_5NH_2 + HNO_3 = C_6H_4(NH_2)NO_2 + H_2O$$

Anilin. Nitroaniline.

3. Mit concentrirter Schwefelsäure werden die Sulfonsäuren der Amine gebildet (S. 322).

$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 = C_6H_4(\overset{1}{N}H_2)(\overset{4}{H}SO_3) + H_2O$$

p-Anilinsulfonsäure
(Sulfanilsäure).

4. Durch Jodmethyl (u. s. w.) entstehen secundäre Amine.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3J = C_6H_5NH(CH_3) + HJ$$

Methylanilin.

Die secundären Amine gehen durch weitere Addition von Jodmethyl in tertiäre und quaternäre Amine über.

$$C_6H_5NH(CH_3) + CH_3J = C_6H_5N(CH_3)_2 + HJ$$

Dimethylanilin.

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3J = C_6H_5N(CH_3)_2CH_3J$$

Tetramethylphenyliumjodid.

Diese Reactionen sind denen der entsprechenden Fettbasen (S. 246) vollkommen analog.

5. Durch Einwirkung von Säuren oder von Säureanhydriden oder von Säurechloriden auf die primären Amine wird der Wasserstoff der NH_2-Gruppe durch Säureradicale ersetzt. Diese Verbindungen heissen „Anilide“ (s. d.).

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH = C_6H_5NH(CH_3CO) + H_2O$$

Acetanilid = Antifebrin.

6. Mit salpetriger Säure entstehen aus den Salzen der primären Amine in saurer Lösung Diazoverbindungen (s. d.), bei Abwesenheit von Säure dagegen Diazoamidoverbindungen (s. d.).

$$C_6H_5NH_2HCl + HNO_2 = C_6H_5{-}N{=}N{-}Cl + 2H_2O$$

salzsaures Anilin. Diazobenzolchlorid.

$$C_6H_5N{=}N{-}Cl + C_6H_5NH_2 = C_6H_5{-}N{=}N{-}NH{-}C_6H_5 + HCl$$

Diazoamidobenzol.

7. Mit Chloroform und Kali in alkoholischer Lösung geben die primären Amine der Benzolreihe wie die der fetten Reihe (S. 245) schrecklich riechende Carbylamine (Isonitrile). *(A. W. Hofmann's Carbylaminprobe.)*

$$C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = C_6H_5{-}NC + 3KCl + 3H_2O$$

Phenylcarbylamin.

$$CH_3NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = CH_3{-}NC + 3KCl + 3H_2O$$

Methylcarbylamin.

8. Mit Schwefelkohlenstoff entstehen — wie aus den Aminen der Fettreihe (S. 245) — Thioharnstoffe. Diese liefern beim Erhitzen mit Säuren Senföle. *(A. W. Hofmann's Senfölprobe.)*

$$2C_6H_5NH_2 + CS_2 = SC\begin{matrix}NH{-}C_6H_5\\NH{-}C_6H_5\end{matrix} + H_2S$$

Diphenylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NH{-}C_6H_5\\NH{-}C_6H_5\end{matrix} = C_6H_5{-}N{=}CS + NH_2C_6H_5$$

Diphenylthioharnstoff. Phenylsenföl. Anilin.

9. Durch Oxydation der primären Amine entstehen je nach der Wahl des Oxydationsmittels: Phenole, Chinone, Azoverbindungen (s. d.).

Wichtig ist die Entstehung von Rosanilin (s. d.) bei gleichzeitiger Oxydation von Anilin und Toluidin (s. Fuchsin).

2. Secundäre Monamine.

Entstehung: 1. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf primäre Amine wie in der Methanreihe (S. 243, II.).

$$C_6H_5NH_2 + CH_3J = C_6H_5NH(CH_3) + HJ$$
Methylanilin.

$$CH_3NH_2 + CH_3J = (CH_3)_2NH + HJ.$$

2. Durch Erhitzen der primären Basen mit ihren salzsauren Salzen (Chlorhydraten).

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2,HCl = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH,HCl + NH_3$$
Anilin. Anilinchlorhydrat. Salzsaures Diphenylamin.

Verhalten: 1. Mit salpetriger Säure bilden die secundären Amine Nitrosamine, deren NO-Gruppe in der Seitenkette steht (s. tertiäre Monamine).

$$C_6H_5NH(CH_3) + HNO_2 = C_6H_5N(NO)(CH_3) + H_2O$$
Nitrosomethylanilin.

Die Nitrosamine dienen zur Abscheidung und Reindarstellung der secundären Basen. Sie liefern bei der Reduction Hydrazine wie die der entsprechenden Methanreihe (S. 248).

$$C_6H_5N(NO)(CH_3) + H_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N{-}NH_2 + H_2O$$
Methylphenylhydrazin.

$$(CH_3)_2N(NO) + H_4 = (CH_3)_2N{-}NH_2 + H_2O.$$

3. Mit Alkyljodiden liefern die secundären Basen tertiäre Amine (s. u.), wie die Amine der Methanreihe (S. 243, III.).

$$C_6H_5N(CH_3)H + CH_3J = C_6H_5N(CH_3)_2 + HJ$$
Methylanilin. Dimethylanilin.

$$(CH_3)_2NH + CH_3J = (CH_3)_3N + HJ.$$

4. Die secundären Basen geben weder Senföl-, noch Isonitril-Reaction (S. 331, 7 u. 8).

3. Tertiäre Monamine.

Entstehung: Durch Alkylirung der primären und secundären Amine wie in der Methanreihe (S. 243, III.).

$$C_6H_5NH_2 + 2CH_3J = C_6H_5N(CH_3)_2 + 2HJ$$
Dimethylanilin.

$$C_6H_5NH(CH_3) + CH_3J = C_6H_5N(CH_3)_2 + 2HJ$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3J = (CH_3)_3N + HJ.$$

Verhalten: 1. Sie zeigen — wie die secundären Amine — weder Isonitril-, noch Senföl-Reaction.

2. Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosokörper, deren NO-Gruppe kernständig ist. (Siehe primäre und secundäre Amine S. 331, 6 u. 332, 1).

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + HNO_2 = C_6H_4\begin{cases}NO\\N(CH_3)_2\end{cases} + H_2O$$

Dimethylanilin. Nitrosodimethylanilin.

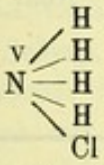
Durch Reduction dieser Nitrosokörper entstehen Amidokörper (s. secundäre Amine) mit kernständiger NH_2-Gruppe.

$$C_6H_4\begin{cases}NO\\N(CH_3)_2\end{cases} + H_4 = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)_2\end{cases} + H_2O$$

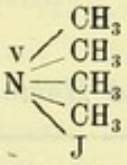
Amidodimethylanilin
= Dimethylphenylendiamin.

4. Quaternäre Monamine oder Ammoniumbasen.

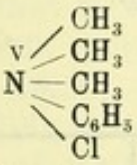
Dieselben entsprechen dem Salmiak NH_4Cl resp. den Ammoniumbasen der Fettreihe (S. 242).



Ammoniumchlorid (Salmiak).



Tetramethylammoniumjodid.



Trimethylphenylammoniumchlorid (Trimethylphenyliumchlorid).

Sie entstehen durch Behandlung tertiärer Amine mit Halogenverbindungen von Alkoholradicalen, z. B.:

$$\overset{III}{C_6H_5N(CH_3)_2} + CH_3Cl = \overset{V}{N(CH_3)_3(C_6H_5)Cl}.$$

Es sind in Wasser meist leicht lösliche Körper, welche durch Kalilauge nicht zersetzt werden, aber durch feuchtes Silberoxyd in Ammoniumhydroxydverbindungen übergehen.

$$C_6H_5N(CH_3)_3Cl + Ag(OH) = AgCl + C_6H_5N(CH_3)_3OH$$

Trimethylphenylammoniumhydroxyd

Bei der trocknen Destillation zerfallen die Ammoniumbasen in tertiäre Basen und in Alkohole resp Halogenverbindungen der Alkohole, wie die entsprechenden Basen der Methanreihe (S. 245).

$$C_6H_5N(CH_3)_3Cl = CH_3Cl + C_6H_5N(CH_3)_2$$

Chlormethyl. Dimethylanilin.

$$C_6H_5N(CH_3)_3OH = CH_3(OH) + C_6H_5N(CH_3)_2$$

Methylalkohol.

$$N(CH_3)_4OH = N(CH_3)_3 + CH_3OH.$$

Trimethylamin.

Erkennung der Monamine (siehe S. 328).

	Primäre	*Secundäre*	*Tertiäre*
Durch Alkylirung entstehen	secundäre Amine.	tertiäre Amine.	quaternäre Amine.
Salpetrige Säure	In saurer Lösung: Diazoverbindungen. Bei Abwesenheit von Säure: Diazoamidoverbindungen.	Nitrosamine. Durch Reduction derselben: Hydrazine.	Nitrosoverbindungen. Durch Reduction derselben: Amidoverbindungen.
Senfölprobe	Ja.	Nein.	Nein.
Carbylaminpr.	Ja.	Nein.	Nein.

Anilin und seine Homologen.

		Isomere z. B.
C_6H_7N	$C_6H_5NH_2$ Anilin.	
C_7H_9N	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}$ Toluidine.	Benzylamin $C_6H_5CH_2—NH_2$.
$C_8H_{11}N$	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\NH_2\end{cases}$ Xylidine.	Amidoäthylbenzole $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\NH_2\end{cases}$
$C_9H_{13}N$	$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\NH_2\end{cases}$ Cumidine.	Amidopropylbenzole $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\NH_2\end{cases}$

1. **Anilin** $C_6H_5NH_2$ (Amidobenzol).

Entsteht durch Reduction von Nitrobenzol (S. 326). Zur Darstellung im Grossen, wird die Reduction mit Eisenspähnen und Salzsäure oder Essigsäure ausgeführt. Ferner durch trockne Destillation des Indigo oder bei der Destillation desselben mit Kali (Indigo ist spanisch = Anil, daher der Name Anilin). Es ist ferner im Steinkohlentheer und im thierischen Oel, das bei der trocknen Destillation von stickstoffhaltigen thierischen Substanzen (z. B. Knochen) entsteht, enthalten (S. 294).

Farbloses, an der Luft sich gelb färbendes, bei niederer Temperatur erstarrendes, dann bei —8° schmelzendes Oel von aromatischem Geruche. Sdp. 182,5°.

Etwas löslich in Wasser (100 Theile einer wässrigen Anilinlösung halten bei 16° 3,1 Thl. Anilin), leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. Reagirt auf Lakmus nicht alkalisch, ist aber ein schwaches Alkali, da es Eisen aus seinen Salzen fällt.

Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird Hydrochinon und Chinon (s. d.) gebildet, durch andere Oxydationsmittel, z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Chlorkalk, alkalische Lösung von Kaliumpermanganat, entsteht Azobenzol.

Durch eine saure Lösung von Kaliumpermanganat und durch Electrolyse von Anilinsalzlösungen entsteht Anilinschwarz (s. u.), ein Farbstoff von unbekannter Constitution.

Anilinsalze. $C_6H_5NH_2HCl$ salzsaures Anilin crystallisirt in weissen Blättchen. Schmp. 192°. Giebt mit $PtCl_4$: $(C_6H_5NH_2HCl)_2PtCl_4$ (gelbe Nadeln) — Anilinnitrat: $C_6H_5NH_2HNO_3$ — Anilinsulphat: $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$. — Verbindet sich auch mit organischen Säuren: z. B. $(C_6H_5NH_2)_2(COOH)_2$ oxalsaures Anilin und mit Salzen, z. B. $2C_6H_5NH_2ZnSO_4$, $2C_6H_5NH_2HgCl_2$, $2C_6H_5NH_2CuSO_4$.

Erkennung des Anilins: 1. Ein Fichtenspahn wird durch Anilinsalze intensiv gelb gefärbt. Diese Reaction dient auch zur Erkennung von Holzmasse im Papier (s. S. 238 Lignin). 2. Eine sehr verdünnte wässrige Anilinlösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalk, dann von sehr wenig Schwefelammon rosenroth. (Sehr empfindliche Probe.)

Anwendung des Anilins: In der Technik zur Herstellung künstlicher Farbstoffe und vieler anderer organischer Präparate. Giftig. Verhalten im Thierkörper: Arch. f. exper. Patholog. 8, 12.

Die **Anilinfarben** im engeren Sinne entstehen durch gleichzeitige Oxydation von Anilin und Toluidin. Hierher gehören z. B. die Rosaniline, das Fuchsin, Violanilin, Mauveïn (der erste technisch benutzte Anilinfarbstoff), Rubin, Hofmann's Violett u. s. w. Im weiteren Sinne rechnet man auch die zahlreichen Azofarbstoffe (s. d.) u. u. zu den Anilinfarben.

Anilinschwarz. Anilinsalze werden durch Oxydation in saurer Lösung, namentlich durch Chromsäure, Chlorsäure allein oder bei Gegenwart von Metallsalzen, z. B. Kupfer- oder Vanadin-Verbindungen in Anilinschwarz übergeführt. Die Constitution dieser Körper, welche zum Schwarzfärben und Bedrucken der Baumwolle (Kattun) in grossem Umfange benutzt werden, ist unbekannt. Man wendet nicht die fertigen Farbstoffe an, sondern lässt diese sich erst auf der Faser bilden, indem man diese mit einem Gemisch von Anilinchlorhydrat, chlorsaurem Kali und Kupfersulfid bedruckt. Bei 30° entsteht dann wasch- und lichtechtes Anilinschwarz.

2. **Toluidine** $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}$ entstehen durch Reduction der drei Nitrotoluole.

o-Toluidin $C_6H_4{}^{1}CH_3{}^{2}NH_2$ entsteht durch Reduction von o-Nitrotoluol $C_6H_4{}^{1}CH_3{}^{2}NO_2$ Flüssigkeit. Sdp. 197°. — m-Toluidin $C_6H_4{}^{1}CH_3{}^{3}NH_2$ aus m-Nitrotoluol. Flüssigkeit. Sdp 197°. — p-Toluidin $C_6H_4{}^{1}CH_3{}^{4}NH_2$ aus p-Nitrotoluol. Blättchen. Schmp. 45°. — Isomer mit den Toluidinen ist das Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$ (S. 328). Entsteht aus Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ und Ammoniak. Flüssig. Sdp. 183°. Reagirt alkalisch, raucht an der Luft. — Es sind der Theorie nach sechs isomere Xylidine $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ möglich und auch alle bekannt. Das technische Xylidin enthält mehrere Isomere und wird zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt

Substituirte Aniline.

Die Substitution des Anilins kann in zweierlei Weise erfolgen:

1. *Durch Eintritt der Substituenten in den Kern*, z. B.:

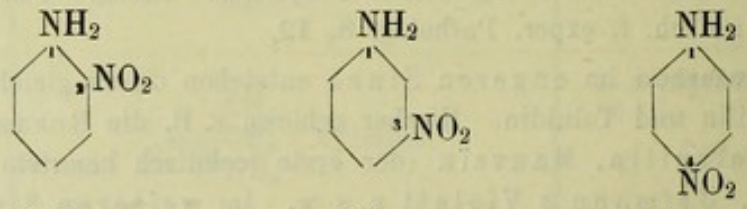
C_6H_4(Br, NH_2) o-, m-, p-Bromanilin, C_6H_4(NO_2, NH_2) o-, m-, p-Nitroanilin.

2. *Durch Eintritt der Substituenten in die NH_2-Gruppe.*
$C_6H_5NH(CH_3)$ Methylanilin, $C_6H_5NH(CH_3CO)$ Acetanilid.

1. Im Kern substituirte Aniline.

Es sind der Theorie Kekulé's zufolge (S. 301, 2) je drei Chlor-, Brom-, Nitro-Aniline möglich und auch bekannt.

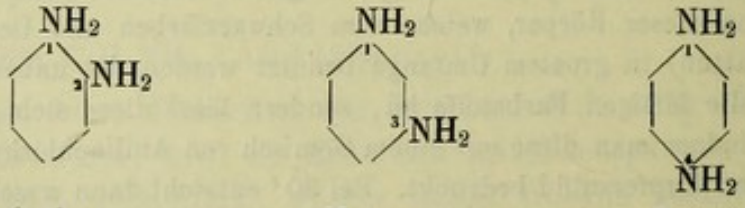
Die drei Nitraniline:



Ortho- Meta- Para-

Nitranilin

gehen bei der Reduction in die entsprechenden Phenylendiamine (s. d.) über:



Ortho- Meta- Para-

Phenylendiamine.

Man kennt auch drei- und vierfach substituirte Aniline, z. B. Tribromanilin $C_6H_2Br_3NH_2$, Tetrabromanilin $C_6HBr_4NH_2$.

2. In der NH_2-Gruppe substituirte Aniline.

Durch Eintritt von Alkyl in die NH_2-Gruppe entstehen die *alkylirten Aniline*, durch Eintritt von Säureresten die *Anilide*.

a) Alkylirte Aniline.

Sie entstehen:

1. Durch Alkylirung des Anilins mittelst Jodalkyl (S. 330, 4).

2. Durch Erhitzen des Anilinchlorhydrats oder Bromhydrats mit Alkohol auf 280°.

$$C_6H_5NH_2HBr + CH_3OH = C_6H_5NH(CH_3)HBr + H_2O$$

Methylanilinbromhydrat.

Hierbei tritt aber gleichzeitig eine zweite Reaction ein. Es wandert nämlich das Alkyl aus der NH_2-Gruppe in den Kern (*Umlagerung*).

$C_6H_5NH(CH_3)HCl$ giebt $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}HCl$

Methylanilin-Chlorhydrat. Toluidin-Chlorhydrat.

1. **Methylanilin** $C_6H_5NH(CH_3)$. Entstehung S. 330, 4. Flüssigkeit. Sdp. 190—191°.

Nitrosomethylanilin $C_6H_5N(CH_3)NO$ entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylanilin. Gelbes Oel. Giebt Liebermann's Nitroso-Reaction. (S. 25, 7.).

2. **Dimethylanilin** $C_6H_5N(CH_3)_2$ wird in ähnlicher Weise wie Methylanilin gewonnen. Flüssigkeit, die bei 0,5° erstarrt und bei 192,6° siedet. Giebt bei der Oxydation Methylviolett, einen zu den Rosanilinen gehörigen Farbstoff. Aus Benzotrichlorid $C_6H_5—CCl_3$ und Dimethylanilin entsteht Malachitgrün (s. d.).

p-Nitrosodimethylanilin $C_6H_4\begin{cases}NO\ 1\\N(CH_3)_2\ 4\end{cases}$ entsteht durch Einwirkung salpetriger Säure auf Dimethylanilin (s. o.). Wird bei Reduction mit Schwefelwasserstoff und nachfolgender Oxydation durch Eisenchlorid in Methylenblau (S. 344) verwandelt. Ueber seine Anwendung zum Nachweis von Schwefelwasserstoff siehe Methylenblau.

Durch Eintritt von Phenyl C_6H_5 in die NH_2-Gruppe des Anilins entsteht:

Diphenylamin $(C_6H_5)NH(C_6H_5)$ (Phenylanilin). Wird technisch durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat mit Anilin unter Druck gewonnen.

$$C_6H_5NH_2HCl + C_6H_5NH_2 = C_6H_5—NH—C_6H_5 + NH_4Cl.$$

Blättchen. Schmp. 54°. Sdp. 310°.

Eine Lösung der Base in starker Salzsäure oder Schwefelsäure giebt noch mit höchst verdünnter Salpetersäure oder salpetriger Säure eine tiefe Indigofärbung. *(Sehr charakteristische Probe auf Salpetersäure und salpetrige Säure.)*

Giebt beim Kochen mit Schwefel das Thiodiphenylamin $S\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle NH$, welches die Muttersubstanz des Methylenblaus (s. d.) ist.

Durch Nitrirung des Diphenylamins entsteht das **Hexanitrodiphenylamin** $\begin{matrix}C_6H_2(NO_3)_3\\C_6H_2(NO_3)_3\end{matrix}\rangle NH$, dessen Kali- und Ammoniaksalz $(C_6H_2[NO_2]_3)_2NH \cdot NH_3$ als **Aurantiagelb** zum Färben von Baumwolle benutzt wurde. Das technische Präparat hat bisweilen giftige Eigenschaften und bewirkt dann Hautausschläge.

b) Anilide.

Anilide entstehen durch Eintritt von Säureresten in die NH_2-Gruppe des Anilins.

a) Anilide der Fettsäuren.

1. **Formanilid** $(C_6H_5)NH(CHO)$ entsteht durch Erhitzen von Anilin mit Ameisensäureester. Prismen. Schmp. 46°.

2. **Acetanilid** (Antifebrin) $(C_6H_5)NH(CH_3CO)$ entsteht durch Kochen von Anilin mit Acetylchlorid oder Eisessig.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COCl = C_6H_5NH(CH_3CO) + HCl.$$
$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH = C_6H_5NH(CH_3CO) + H_2O.$$

Farblose, rhombische Tafeln. Geruchlos. Schmp. 112°. Sdp. 295°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt neutral. Wird durch Kochen mit starker Kalilösung oder mit Salzsäure in Anilin und Essigsäure gespalten („verseift"). Giebt beim Erhitzen mit trocknem Chlorzink auf 250—270° Flavanilin, einen in Salzsäure mit moosgrüner Fluorescenz löslichen Farbstoff.

Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* muss die oben angegebenen Eigenschaften zeigen.

Nachweis: a) Als Flavanilin s. o. b) Durch die Indophenolprobe. Nach dem Kochen mit Salzsäure, Zusatz von Carbolsäure und Chromsäure (oder Chlorkalklösung) entsteht eine zwiebelrothe Färbung, welche nach Uebersättigung mit Ammoniak indigblaufarben wird. (Auch zum Nachweis im Harn [s. u.] geeignet.) — Acetanilid wird durch den Harn als Acetylamido-p-phenoläther-schwefelsaures Kali $C_6H_4\langle{}^{NH(CH_3CO)\ 1}_{O—SO_2OK\ 4}$ ausgeschieden. Hp. **12.** 295; **13.** 12.

Methyl-Acetanilid (Exalgin) $C_6H_5N\langle{}^{CH_3}_{CH_3CO}$. Entsteht durch Methylirung von Acetanilid oder durch Acetylirung von Methylanilin.

$$C_6H_5N(CH_3CO)Na + CH_3J = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3CO\end{matrix} + NaJ$$

Natriumacetanilid. Jodmethyl.

$$C_6H_5N(CH_3)H + CH_3COCl = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3CO\end{matrix} + HCl$$

Monomethylanilin. Acetylchlorid.

Lange, in heissem Wasser und in Alkohol lösliche Nadeln. Schmp. 101 bis 102°. Sdp. 245°. — Wird therapeutisch benutzt.

β) Anilide der Kohlensäure.

Die Carbanilsäure, welche bei Einwirkung von Anilin auf Meta kohlensäure unter Wasseraustritt entstehen könnte, ist nicht im freien Zustande, wohl aber als Ester bekannt.

$$CO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H_2N—C_6H_5 = CO\begin{matrix}OH\\HN—C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

Hypothet. Carbanilsäure.

Sie würde der Carbaminsäure (S. 254) entsprechen. Ihre Ester werden wie die Carbaminsäureester als Urethane (S. 254) bezeichnet.

$$CO\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} \qquad CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} \qquad CO\begin{matrix}OH\\HN—C_6H_5\end{matrix} \qquad CO\begin{matrix}OC_2H_5\\HN—C_6H_5\end{matrix}$$

Carbaminsäure. Aethylurethan. Carbanilsäure. Phenylurethan.

Die *Ester der Phenylcarbaminsäure* (Carbanilsäure-Ester) entstehen durch Einwirkung von Anilin auf Chlorameisensäure-Ester.

$$ClCOOC_2H_5 + C_6H_5NH_2 = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + HCl$$

Chlorameisensäure-Aethylester. Phenylurethan.

Das Phenylurethan zerfällt bei der Destillation mit P_2O_5 in Phenylisocyanat (Carbanil, Phenylcarbimid) und Aethylalkohol.

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} = C_6H_5N=CO + C_2H_5OH.$$

Carbanil.

Derselbe Körper wird dargestellt durch Ueberleiten von $COCl_2$ (Phosgen) über geschmolzenes Anilinchlorhydrat. $2C_6H_5NH_2 + 2COCl_2 = 2C_6H_5—N=CO + 2HCl$. Carbanil ist eine stechend riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit. Sdp. 166°. Bildet mit Alkoholen Carbanilsäure-Ester, z. B.:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3C_6H_5NCO = C_3H_5(O—NHC_6H_5CO)_3$$

Glycerin. Carbanil. Glycerincarbanilsäure-Ester.

Daher kann das Phenylisocyanat zur Erkennung von Hydroxyl benutzt werden.

Mit Ammoniak, Aminen und Amiden entstehen substituirte Harnstoffe.

$$C_6H_5—N=CO + NH_3 = CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$$ (Monophenylharnstoff).

$$C_6H_5{-}N{=}CO + NH_2C_6H_5 = CO\begin{<}{NHC_6H_5}{NHC_6H_5}\end{>}$$ (Diphenylharnstoff).

Diphenylharnstoff $CO(NHC_6H_5)_2$ entsteht aus Carbanil und Anilin (s. o.), ferner aus $COCl_2$ und Anilin. $COCl_2 + 2C_6H_5NH_2 = CO(NHC_6H_5)_2 + 2HCl$. Prismen. Schmp. 235°. Sdp. 260°.

Monophenylharnstoff $CO\begin{<}{NH_2}{NHC_6H_5}\end{>}$ entsteht aus Carbanil und Ammoniak (s. o.), ferner durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in Anilin: $CO{=}NH + C_6H_5NH_2 = CO\begin{<}{NH_2}{NHC_6H_5}\end{>}$ und durch Eindampfen äquimolecularer Mengen von Anilinchlorhydrat mit Kaliumcyanat $C_6H_5NH_2HCl + CONK = CO\begin{<}{NHC_6H_5}{NH_2}\end{>} + KCl$.

Nadeln. Schmp. 147°. Verbindet sich nicht mit Salpetersäure oder Oxalsäure. — Auch die entsprechenden Thioharnstoffe sind bekannt.

Phenylcarbylamin (Phenylisocyanid) $C_6H_5{-}N{\equiv}C$ entsteht durch Destillation von Anilin mit Chloroform und alkoholischem Kali.

$$C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = C_6H_5NC + 3KCl + 3H_2O.$$

(Hofmann's Carbylaminprobe). Schrecklich riechende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 167°. Ist isomer mit Benzonitril C_6H_5CN und von diesem durch sein Verhalten gegen Kali unterscheidbar. Phenylisocyanid wird hierbei nicht angegriffen, während das isomere Benzonitril durch Verseifung (S. 143, 3) in Benzoësäure übergeht. $C_6H_5CN + 2H_2O = C_6H_5COOH + NH_3$.

Das dem Phenylisocyanat C_6H_5NCO (S. 339) entsprechende **Phenylsenföl** (Thiocarbanil) C_6H_5NCS entsteht beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit P_2O_5. Nach Senföl riechende Flüssigkeit. Sdp. 222°. Giebt mit Ammoniak oder Aminen substituirte Thioharnstoffe.

B. Diamine.

Entstehung: 1. Durch völlige Reduction von Dinitrokohlenwasserstoffen:

$$C_6H_4\begin{<}{NO_2}{NO_2}\end{>} + H_{12} = C_6H_4\begin{<}{NH_2}{NH_2}\end{>} + 4H_2O$$

o-, m-, p-Dinitrobenzol. o-, m-, p-Phenylendiamin.

oder durch Reduction von Nitroamidokohlenwasserstoffen:

$$C_6H_4\begin{<}{NO_2}{NH_2}\end{>} + H_6 = C_6H_4\begin{<}{NH_2}{NH_2}\end{>} + 2H_2O$$

o-, m-, p-Nitranilin.

2. Aus Nitrosoverbindungen tertiärer Amine durch Reduction.

$$C_6H_4(^{1}NO)N(^{4}CH_3)_2 + H_4 = C_6H_4\begin{cases}NH_2\ ^{1}\\ N(CH_3)_2\ ^{4}\end{cases} + H_2O$$

p-Nitrosodimethylanilin. p-Amidodimethylanilin.

3. Durch Ueberführung eines Monamins in einen Azofarbstoff, z. B. mit Diazobenzolchlorid und Reduction des Farbstoffs mit nascirendem Wasserstoff (s. Azoverbindungen).

Verhalten: Meist farblose crystallinische Körper, welche sich an der Luft bräunen. Bilden Salze, und zwar mit zwei Molekülen einer einbasischen Säure und mit einem Molekül einer zweibasischen Säure. $C_6H_4(NH_2)_2\,2HCl$ und $C_6H_4(NH_2)_2H_2SO_4$.

Unterscheidung der isomeren Diamine.

1. *Orthodiamine.* 1. Mit Eisenchlorid giebt o-Phenylendiaminchlorhydrat einen Niederschlag, der in rubinrothen Nadeln crystallisirt.

2. Beim Behandeln mit Säuren entstehen unter Wasseraustritt die „Anhydrobasen".

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ NH_2\end{cases} + CH_3COOH = C_6H_4\begin{cases}NHCH_3CO\\ NH_2\end{cases} + H_2O$$

$$= C_6H_4\begin{cases}NH\\ NH\end{cases}C{-}CH_3 + H_2O$$

Anhydrobase.

3. Mit salpetriger Säure entstehen sogenannte Azimidoverbindungen (1 N ersetzt 3 H). $C_6H_4N_2H_4 + HNO_2 = C_6H_4N_2NH + 2H_2O$.

4. Mit Aldehyden entstehen Aldehydinbasen, z. B. mit Glyoxal das Chinoxalin.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CHO\\ |\\ CHO\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}N{=}CH\\ |\\ N{=}CH\end{cases} + 2H_2O$$

Glyoxal (S. 133). Chinoxalin:

2. *Metadiamine.* 1. Mit salpetriger Säure entstehen gelbbraune Azofarbstoffe (s. d.).

$$2C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = C_{12}H_{13}N_5 + 2H_2O$$

Metaphenylendiamin. Bismarkbraun.

2. Durch „Paarung" mit Diazobenzolchlorid entsteht Chrysoidin (siehe Azofarbstoffe).

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_4(NH_2)_2 = C_{12}H_{12}N_4\,.\,HCl$$

Diazobenzolchlorid. m-Phenylendiamin. Chrysoidin.

3. *Paradiamine.* 1. Mit Eisenchlorid entstehen Chinone (s. d.). 2. Bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff und nachfolgender

Oxydation entstehen violette oder blaue schwefelhaltige Farbstoffe aus der Reihe des Methylenblaus (s. d.).

Die drei Phenylendiamine entstehen durch Reduction der drei Dinitrobenzole (S. 303).

o-Phenylendiamin $C_6H_4\overset{1}{N}H_2\overset{2}{N}H_2$. Crystalle. Schmp. 102—103°. Sdp. 252°.

Metaphenylendiamin $C_6H_4\begin{cases}NH_2\,1\\ \\ NH_2\,3\end{cases}$. Crystalle. Schmp. 63°. Sdp. 276—277°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Spuren von salpetriger Säure eine Gelbfärbung durch Bildung von Triamidoazobenzol (Bismarkbraun s. d.). Sehr empfindliche *Probe auf salpetrige Säure.* — Dient zur Herstellung von Azofarbstoffen. Wirkt giftig. (Maly's Jahresb. **18**, 42.)

Paraphenylendiamin $C_6H_4\begin{cases}NH_2\,1\\ \\ NH_2\,4\end{cases}$. Tafeln. Schmp. 140°. Sdp. 267°. Giebt bei der Oxydation durch Eisenchlorid oder mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon (s. d.), mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid einen violetten, schwefelhaltigen Farbstoff (Thionin), welcher dem Methylenblau verwandt ist (s. d.). Die Paraverbindung ist giftiger als die Metaverbindung (s. d.).

Das Tetramethylparaphenylendiamin $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\ \\ N(CH_3)_2\end{cases}$ wird durch oxydirende Substanzen, z. B. Ozon blauviolett gefärbt. Es dient zur Herstellung von *Wurster's Tetrapapier* (Reagens auf Ozon).

Auch die Toluylendiamine $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ haben technische Bedeutung, z. B. zur Herstellung von Toluylenblau (s. d.) und Toluylenroth (s. d.).

Anhang.

a) Indamine und Indophenole.

Die Indamine *sind Farbstoffe, welche durch gleichzeitige Oxydation eines Amins und eines Para-Diamins entstehen.*

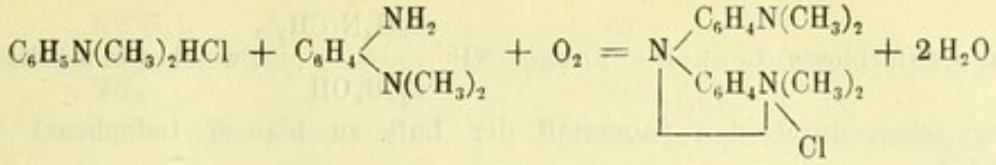
So wird aus Anilin und p-Phenylendiamin das einfachste Indamin (Phenylenblau) erhalten.

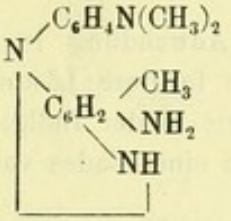
$$C_6H_5NH_2 + \begin{matrix}H_2N\\ \\ H_2N\end{matrix}\!\!>C_6H_4 + O_2 = N\!<\!\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\ \\ C_6H_4NH\end{matrix} + 2H_2O$$

Indamin.

Seine Salze sind in Wasser mit grünlich blauer Farbe löslich.

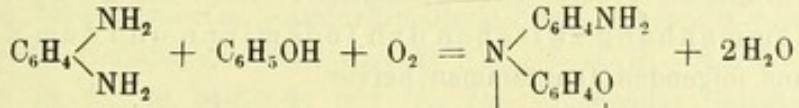
Bindschedler's Grün bildet sich durch gleichzeitige Oxydation von Dimethylanilin mit p-Amidodimethylanilin. *Giftig.*



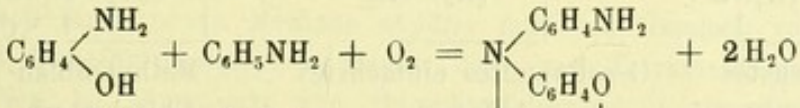
Toluylenblau  wird aus Toluylendiamin und p-Nitroso-Dimethylanilin (welches leicht in p-Diamido-Dimethylanilin übergeht) erhalten.

Die Indamine werden wegen ihrer Unbeständigkeit gegen Säuren als Farbstoffe wenig benutzt.

Die **Indophenole** sind gleichfalls Farbstoffe. *Sie bilden sich durch gleichzeitige Oxydation von Paradiaminen und Phenolen oder von Monaminen und Paramidophenolen in alkalischer Lösung.*



p-Phenylendiamin. Phenol. Einfachstes Indophenol.



Paramidophenol. Anilin.

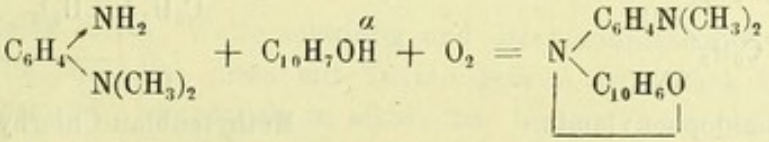
Dieses Indophenol kommt nicht in den Handel.

Die Indophenolprobe lässt sich zum Nachweise von Phenol (s. d.) resp. von Anilin (S. 334) benutzen.

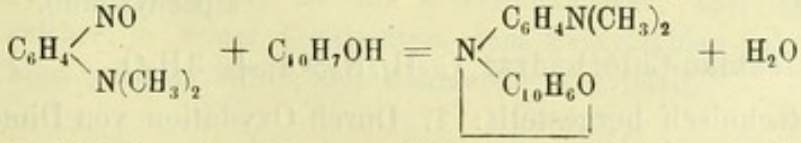
Um Anilin nachzuweisen, fügt man der Lösung Paramidophenol zu, oxydirt mit unterchlorigsaurem Natron und macht mit NH_3 alkalisch. Eine auftretende Blaufärbung (Indophenol s. u) beweist die Anwesenheit von Anilin, resp. eines Amins.

Um auf Carbolsäure (resp. auf irgend ein Phenol) zu prüfen, fügt man Paraphenylendiaminchlorhydrat zu und verfährt wie oben angegeben.

Das Indophenol des Handels wird durch Oxydation einer Mischung von Amidodimethylanilin und α-Naphtol hergestellt.



Es entsteht auch aus Nitrosodimethylanilin und α-Naphtol.



Auch die Indophenole sind gegen Säuren empfindlich. Durch Reduction

bilden sie (farbloses) **Leukoindophenol** $NH\langle^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_{10}H_6OH}$, welches in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft zu blauem Indophenol oxydirt wird.

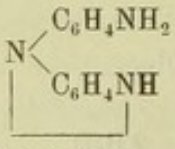
Auf dieser Eigenschaft beruht ihre Anwendung in der Färberei und Druckerei. Man bringt auf die Faser eine farblose Lösung von Indophenolweiss und lässt den blauen Farbstoff — wie in der Indigofärberei — durch Verhängen an der Luft oder durch Passiren eines Bades von Kaliumbichromat, welches oxydirend wirkt, sich entwickeln.

Die freien Indophenole sind blau oder violett gefärbt, ihre Salze farblos. *Giftig.*

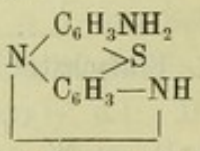
b) Schwefelhaltige Indamine und Indophenole. Methylenblau.

Durch Einführung von Schwefel in das Molekül der Indamine und Indophenole werden Farbstoffe gewonnen, deren wichtigster Vertreter das Methylenblau ist.

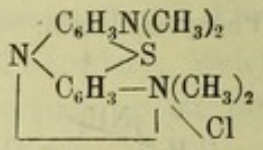
Der Zusammenhang zwischen den Indaminen und dem Methylenblau geht aus folgenden Diagrammen hervor.



Einfachstes Indamin.

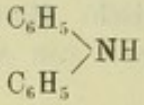


Geschwefeltes einfachstes Indamin (= Lauth's Violett).

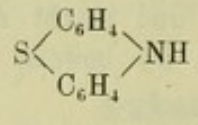


Methylenblau-Chlorhydrat.

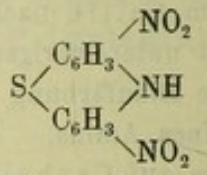
Methylenblau lässt sich auch durch die in den folgenden Formeln angedeuteten Operationen vom Diphenylamin ableiten und ist auch auf diese Weise dargestellt worden.



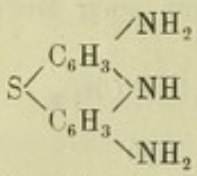
Diphenylamin.



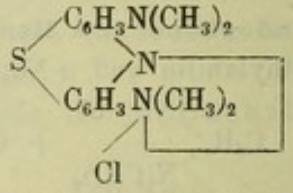
Thiodiphenylamin.



Thio-Dinitrodiphenylamin.



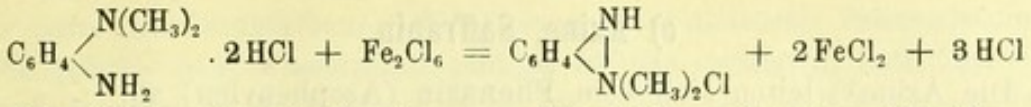
Thio-Diamidophenylamin.



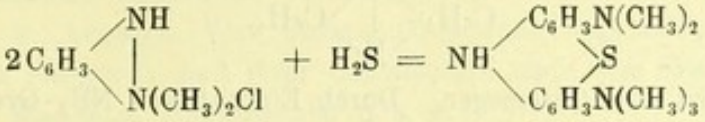
Methylenblau-Chlorhydrat (= Tetramethyl-Diparaamido-Thiodiphenylamin).

Methylenblau-Chlorhydrat $C_{16}H_{18}N_3SCl + 3H_2O$.

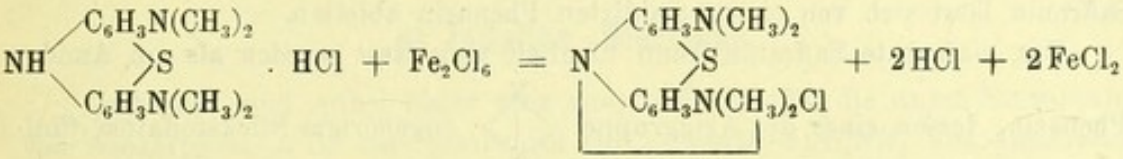
Wird technisch hergestellt: 1. Durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff.



Dimethylparaphenylendiamin. Dimethylparaphenylenamidimid.

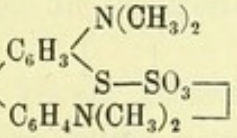


Leukomethylenblau.



Methylenblau.

Die Entstehung von Methylenblau aus p-Amidodimethylanilin durch Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff (s. o.) kann in folgender Weise als höchst empfindliche *Reaction auf Schwefelwasserstoff* benutzt werden. — Kleine Mengen von schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin (hergestellt durch Reduction des käuflichen Helianthins [Azofarbstoff] $(CH_3)_2N—C_6H_4—N=N—C_6H_4(SO_3Na)$ bringt man in die zu prüfende mit $^1/_{50}$ Vol. rauchender Salzsäure versetzte Lösung und fügt einige Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung hinzu. Bei Gegenwart von H_2S erfolgt Blaufärbung.

2. Nach einer neuen Methode oxydirt man ein Gemisch von Dimethylanilin und Dimethylparaphenylendiamin oder von Tetramethylparaphenylendiamin allein bei Gegenwart von thioschwefelsaurem (unterschwefligsaurem) Natron. Hierbei entsteht eine Sulfosäure  die beim Kochen in Leukomethylenblau und schweflige Säure zerfällt. Durch Oxydation wird die Leukobase in Methylenblau übergeführt.

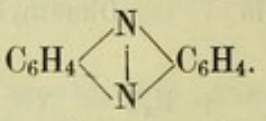
Die freie Base des Methylenblaus lässt sich aus ihren Salzen nur schwierig abscheiden. In den Handel kommen das Chlorhydrat (s. o.) und das Chlorzinkdoppelsalz. Beide lösen sich in Wasser leicht mit blauer Farbe. Die blauen Lösungen werden durch Reductionsmittel entfärbt, oxydiren sich aber leicht wieder unter Blaufärbung. Durch Ammoniak tritt keine Entfärbung ein (Charakteristisch!).

Färbt Seide direct, Wolle schwierig und dient hauptsächlich zum Färben von Baumwolle, nachdem diese mit Tannin gebeizt ist. Auch in der Mikroskopie viel benutzt, namentlich in alkalischer Lösung (*Löffler's Methylenblau*). Das Chlorhydrat ist nicht giftig.

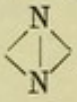
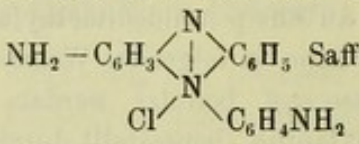
Gallocyamin $C_{15}H_{12}N_2O_5$ ist ein sauerstoffhaltiger, aber schwefelfreier Farbstoff, welcher in seiner Constitution dem Methylenblau nahe steht. Er färbt mit Chrom gebeizte Wolle oder Baumwolle blauviolett.

c) Azine, Saffranin.

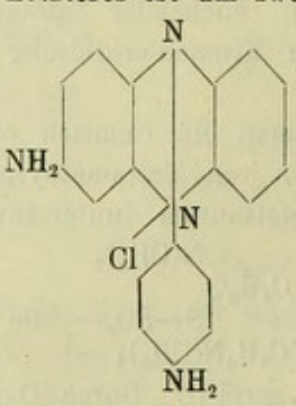
Die Azine[1]) leiten sich vom **Phenazin** (Azophenylen) ab.



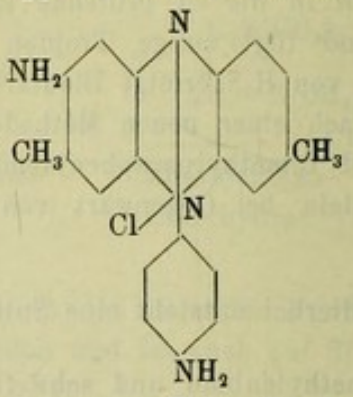
Phenazin ist ein Chromogen. Durch Eintritt von NH_2-Gruppen in die Azine entstehen **Enrhodine**, welche Farbstoffcharacter besitzen. Auch das Saffranin lässt sich von einem amidirten Phenazin ableiten.

Das einfachste Saffranin kann nämlich aufgefasst werden als ein Amido-Phenazin, dessen eines der Azingruppe  zugehöriges Stickstoffatom fünfwerthig wurde und sich mit dem Reste des Anilins und einem Atom Chlor vereinigte.  Saffraninchlorhydrat.

In den Handel kommt meist ein Gemisch von Pheno- und Tolusaffranin. Letzteres ist um zwei Methylgruppen reicher als ersteres.



Salzsaures Phenosaffranin.



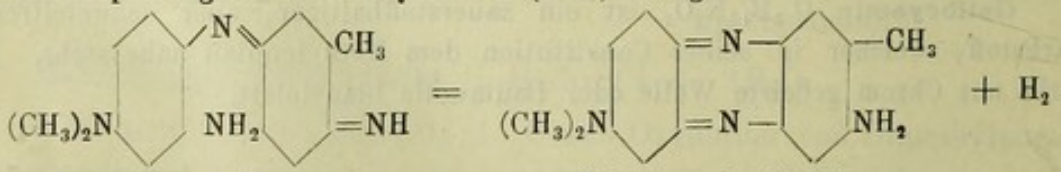
Salzsaures Tolusaffranin.

Saffranin $C_{21}H_{20}H_4$ wird dargestellt u. A. durch Oxydation eines Gemisches von Paradiaminen (z. B. p-Diamidodiphenylamin) und Monoaminen (z. B. Anilin).

Das reine Saffraninchlorhydrat bildet röthliche, in Wasser mit rother Farbe leicht lösliche Crystalle. Die alkoholische oder wässrige Lösung zeigt eine charakteristische Fluorescenz. Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure wird sie unter Entfärbung reducirt, oxydirt sich aber schnell wieder an

---

1) Die Azine stehen auch zu den Indaminen (s. d.) in genetischem Zu-Zusammenhang, da das Toluylenblau (Indamin) beim Kochen mit Wasser durch Wasserabspaltung in das Toluylenroth (Azin) übergeht.



Toluylenblau (Indamin). Toluylenroth (Azin).

der Luft unter Rothfärbung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün gefärbt. Auf Wasserzusatz geht sie in Blau, zuletzt in Roth über. Das Handelsproduct ist ein rothbraunes Pulver. Dient zum Rothfärben von Seide, Wolle und tannirter Baumwolle. Wird auch zum Färben von Nahrungsmitteln (Likören u. s. w.) benutzt Vom Unterhautzellgewebe aus *giftig*.

Folgende Farbstoffe sind ihrer Constitution nach dem Saffranin verwandt: **Neutralroth**, **Mauveïn**, **Magdalaroth** u. s. w.

d) Induline, Nigrosine.

Induline sind rothe, blaue oder violette Farbstoffe, die durch Einwirkung von Azokörpern, z. B. Amidoazobenzol $C_6H_5—N=N—C_6H_4NH_2$ auf Anilinsalze entstehen.

Nigrosine sind gleichfalls rothe oder blaue Farbstoffe, haben aber eine mehr graustichige Nuance. Sie werden durch Erhitzen von Nitrobenzol oder Nitrophenol mit Anilinsalzen gewonnen. Spritlöslich sind die Chlorhydrate der Nigrosine und Induline, wasserlöslich die aus den spritlöslichen Körpern gewonnenen Sulfosäuren resp. deren Salze. Die wasserlöslichen Farbstoffe werden zum Färben von Seide und Wolle, die spritlöslichen zur Herstellung von Firnissen und Lacken benutzt. Die chemische Constitution der Induline und Nigrosine ist wenig bekannt. — **Anilinschwarz** s. S. 335.

6. Diazokörper und Azokörper.

Diazokörper und Azokörper enthalten die zweiwerthige Azogruppe —N=N—.

In den Diazokörpern ist dieselbe mit einem Kohlenwasserstoffrest und dem Rest einer Säure verbunden, während sie in den eigentlichen Azokörpern mit zwei Kohlenwasserstoffresten verknüpft ist.

Diazokörper: $C_6H_5—N=N—Cl$ Diazobenzolchlorid.

Azokörper: $C_6H_5—N=N—C_6H_5$ Azobenzol.

Den Diazokörpern entsprechen die Diazoamidoverbindungen, den Azokörpern die Azoamidokörper.

In den Diazoamidokörpern haftet die zweite Valenz der Azogruppe an einer Amidogruppe, in den Azoamidokörpern an einem Kohlenwasserstoffreste, der mit einer NH_2-Gruppe verbunden ist.

Diazoamidokörper: $C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5$ Diazoamidobenzol.

Azoamidokörper: $C_6H_5—N=N—C_6H_4NH_2$ Azoamidobenzol.

a) Diazoverbindungen.

Die Diazoverbindungen sind von hervorragender wissenschaftlicher und technischer Bedeutung. Ersteres, weil ihr Studium wesentlich zur Aufklärung der Constitution einer grossen Reihe aromatischer Verbindungen beigetragen hat, letzteres, weil die zahlreichen Verbindungen der

Diazokörper mit Phenolen und Aminen unter dem Namen der **Azofarbstoffe** ausgedehnte technische Verwendung finden.

Entstehung: Durch Einwirkung der salpetrigen Säure (*Diazotirung*) auf die Salze primärer Amine *(Reaction von Griess).*

$$C_6H_5—NH_2HCl + HNO_2 = C_6H_5—N{=}N—Cl + 2H_2O$$

Salzsaures Anilin. Diazobenzolchlorid.

Primäre Diamine bilden mit salpetriger Säure sogen. Tetrazoverbindungen. Dieselben sind gleichfalls Diazoverbindungen, enthalten aber die Gruppe —N=N— zweimal, also vier Atome Stickstoff.

$$\begin{matrix} C_6H_4NH_2HCl \\ | \\ C_6H_4NH_2HCl \end{matrix} + 2HNO_2 = \begin{matrix} C_6H_4—N{=}N—Cl \\ | \\ C_6H_4—N{=}N—Cl \end{matrix} + 4H_2O$$

Salzsaures Diamidodiphenyl (salzsaures Benzidin). Salzsaures Tetrazodiphenyl.

Von den Tetrazoverbindungen leitet sich die wichtige Gruppe der **Congo-Farbstoffe** ab. Dieselben sind vortreffliche Baumwollenfarbstoffe.

Zur Darstellung von Lösungen der Diazokörper lässt man auf die durch Eis gekühlten Lösungen der salzsauren Salze von primären Aminen die berechnete Menge Natriumnitrit einwirken.

Diazokörper in festem — meist crystallinischem — Zustande gewinnt man durch Einleiten salpetriger Säure (aus Salpetersäure + arseniger Säure oder Stärke) auf einen durch Eis gekühlten Brei, welcher aus den mit etwas Wasser angerührten Salzen der primären Amine besteht. Allmälig löst sich die entstandene Diazoverbindung. Man leitet salpetrige Säure ein bis diese entweicht, vertreibt den Ueberschuss derselben durch einen kräftigen Luftstrom und fällt dann die Lösung durch ein Gemisch von Aether und Alkohol. Das explosible Salz der Diazoverbindung scheidet sich crystallinisch aus.

Verhalten: 1. Beim Kochen eines Diazosalzes mit Wasser (resp. verdünnter Schwefelsäure) entsteht unter Entbindung von Stickstoff das zugehörige Phenol (s. d.).

$$C_6H_5—N{=}N—Cl + H_2O = C_6H_5(OH) + N_2 + HCl$$

Diazobenzolchlorid. Phenol.

Durch diese Reaction führt man die aus der NH_2-Gruppe entstandene Diazogruppe —N=N— in die Hydroxylgruppe über.

2. Beim Kochen eines Diazosalzes mit Alkohol entstehen unter Stickstoffentwicklung die zugehörigen Kohlenwasserstoffe. Der Alkohol geht hierbei unter Abgabe von zwei Atomen Wasserstoff in Aldehyd über.

$$C_6H_5—N{=}N—Cl + C_2H_5(OH) = C_6H_6 + N_2 + HCl + C_2H_4O$$

Benzol. Acetaldehyd.

Durch diese Reaction ist man im Stande die aus einem primären Amin durch salpetrige Säure entstandene Diazoverbindung in einen Kohlenwasserstoff überzuführen. Es wird also hierbei die NH_2-Gruppe völlig eliminirt.

Reactionen 1 und 2 heissen **Griess'sche Reactionen.**

3. Durch Einwirkung von Kupferchlorür, resp. Kupferbromür auf eine saure Lösung eines Diazosalzes entsteht ein chlorirter, resp. bromirter Kohlenwasserstoff unter Entwicklung von Stickstoff. Jodwasserstoffsäure erzeugt einen jodirten Kohlenwasserstoff, Cyankalium bei Gegenwart von Kupfervitriol das Cyanid (Nitril) des Kohlenwasserstoffs *(Reactionen von Sandmeyer)*.

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid.}}{C_6H_5—N=N—Cl} = \underset{\text{Chlorbenzol.}}{C_6H_5Cl} + N_2$$

$$C_6H_5—N=N—Cl + HJ = \underset{\text{Jodbenzol.}}{C_6H_5J} + N_2 + HCl$$

$$2C_6H_5—N=N—Cl + (CN)_2Cu = \underset{\substack{\text{Cyanbenzol}\\\text{(Benzonitril).}}}{2C_6H_5CN} + N_2 + CuCl_2$$

4. Bei der Reduction der Diazoverbindungen entstehen Hydrazine (s. d.).

$$C_6H_5—N=N—Cl + H_4 = \underset{\text{Salzsaures Phenylhydrazin.}}{C_6H_5—NH—NH_2,HCl}$$

5. Durch Einwirkung von primären Aminen auf die Lösungen der Diazosalze bilden sich bei Abwesenheit freier Säure Diazoamidoverbindungen (s. d.). Letztere werden durch einen Ueberschuss der freien Basen unter *Umlagerung* leicht in Amidoazokörper (s. d.) übergeführt.

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid.}}{C_6H_5—N=N—Cl} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5NH_2} = \underset{\text{Diazoamidobenzol.}}{C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5} + HCl$$

$$C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5—N=N—C_6H_4NH_2 + C_6H_5NH_2$$

Amidoazobenzol.

Secundäre und tertiäre Amine bilden mit Diazokörpern bei Abwesenheit freier Säure meist sofort Amidoazokörper.

$$C_6H_5—N=N—Cl + \underset{\substack{\text{Diphenylamin}\\\text{(secundäres Amin).}}}{C_6H_5—NH—C_6H_5} = \underset{\text{Phenylamidoazobenzol.}}{C_6H_5—N=N—C_6H_4—NH—C_6H_5} + HCl$$

$$C_6H_5—N=N—Cl + \underset{\text{Dimethylanilin.}}{C_6H_5N(CH_3)_2} = \underset{\text{Dimethylamido-Azobenzol.}}{C_6H_4—N=N—C_6H_4N(CH_3)_2} + HCl$$

Die Salze der Diazokörper sind meist crystallinische, in trocknem Zustande explodirbare Stoffe, die sich in Wasser leicht lösen, in einem Gemisch von Alkohol und Aether unlöslich zu sein pflegen.

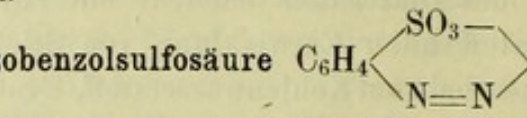
$C_6H_5—N=N—Cl$ **Diazobenzolchlorid**, nur in Lösung beständig.

$C_6H_5—N=N—NO_3$ **Diazobenzolnitrat**, Nadeln, höchst explosibel.

$C_6H_5—N=N—HSO_4$ **Diazobenzolsulphat**, Prismen, die bei 100° verpuffen.

Das freie Diazobenzol $C_6H_5—N=N—(OH)$ wird aus der Kaliumverbindung $C_6H_5—N=N—OK$ durch Essigsäure als ein dickes Oel von gelber Farbe und

aromatischem Geruche abgeschieden. Es ist sehr leicht unter Entwicklung von Stickstoff zersetzlich.

Ueber **p-Diazobenzolsulfosäure**  siehe S. 324.

Die Diazoverbindungen zersetzen sich in das (alkalisch reagirende) Blut gebracht unter Stickstoffentwicklung. Die Thiere gehen schnell an Erstickung (Gasembolie) zu Grunde. Arch. f. exper. Pathol. **2. 4.**

b) Diazoamidoverbindungen.

Entstehung: S. 349, 5.

Verhalten: 1. Bei der Reduction wird die Diazoamidoverbindung an der Stelle der doppelten Bindung in 1 Mol. Monamin und 1 Mol. Hydrazin gespalten.

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol.}}{C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5} + H_4 = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Phenylhydrazin.}}{NH_2—NH(C_6H_5)}$$

2. Beim Kochen mit Wasser (resp. verdünnten Säuren) zerfallen sie unter Stickstoffentwicklung in das zugehörige Phenol und in Monamin.

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol.}}{C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5} + H_2O = \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5(OH)} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5NH_2} + N_2$$

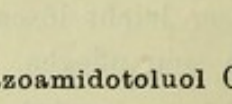
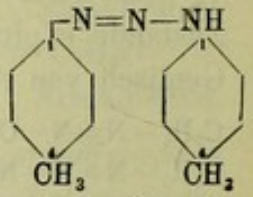
3. Ueber ihre Umlagerung in Amidoazoverbindungen siehe S. 349, 5.

4. Mit Phenolen setzen sich die Diazoamidokörper zu Oxy-Azokörpern (s. d.) um.

$$C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5 + \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5OH}$$
$$= \underset{\text{Oxyazobenzol.}}{C_6H_5—N=N—C_6H_4(OH)} + \underset{\text{Anilin.}}{NH_2C_6H_5}$$

Die Diazoamidokörper sind meist gelbgefärbte crystallinische Verbindungen. Sie haben keine Verwandtschaft zur thierischen oder pflanzlichen Faser und sind daher keine Farbstoffe. Die aus ihnen entstehenden Azokörper haben dagegen Farbstoffcharakter.

Diazoamidobenzol $C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5$ ist eine in Blättern oder platten Prismen crystallisirende, in heissem Alkohol leicht lösliche, in Wasser unlösliche Substanz. Schmp. 98°. Zersetzt sich, über den Schmelzpunkt erhitzt, unter Verpuffung.

p-Diazoamidotoluol  oder 

entsteht aus p-Diazotoluolchlorid (aus p-Toluidin) und Combination mit p-Toluidin. Citronengelbe bei 116,5° schmelzende Nadeln. Giebt beim Kochen mit angesäuertem Wasser p-Kresol und p-Toluidin.

c) Azokörper.

Durch stufenweise Reduction der aromatischen Nitrokörper (S. 326) werden nacheinander Azoxykörper, Azokörper, Hydrazokörper und endlich Amine gebildet. So entstehen aus dem Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ nach einander durch Reduction:

Azooxybenzol $C_6H_5-N(\rightarrow O)-N-C_6H_5$

Azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_5$

Hydrazobenzol $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$

Anilin[1]) $C_6H_5-NH_2$

Auf dem entgegengesetzten Wege — also durch Oxydation — gelangt man auch vom Anilin zum Azobenzol, von diesem zum Azo-Oxybenzol.

Azoxykörper, Azokörper und Hydrazokörper fasst man unter dem gemeinsamen Namen der Azokörper zusammen.

Die	Azo-Oxy-Körper enthalten die Gruppe	$-N(\rightarrow O)-N-$
- eigentlichen	Azokörper - - -	$-N=N-$
-	Hydrazokörper - - -	$-NH-NH-$

1. Azooxyverbindungen.

Azoxybenzol $C_6H_5-N(\rightarrow O)-N-C_6H_5$ entsteht durch Reduction des Nitrobenzols mit alkalischen Reductionsmitteln (Natriumamalgam, Aetzalkalien, Zinkstaub + Natronlauge).

$$\underbrace{C_6H_5-NO_2}_{C_6H_5-NO_2} + H_6 = C_6H_5-N(\rightarrow O)-N-C_6H_5 + 3H_2O$$

2 Mol. Nitrobenzol.

Gelbe rhombische Nadeln. Schmp. 36°. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol. Giebt bei weiterer Reduction erst Hydrazobenzol, dann Anilin.

Als Sonnengelb, Curcumin oder Maïs kommt ein gelber Farbstoff, das Natriumsalz der Azoxystilbendisulfosäure

$$CH-C_6H_3(SO_3Na)-N(\rightarrow O)-N-C_6H_3(SO_3Na)-CH$$

in den Handel.

1) Von diesem werden natürlich aus 1 Mol. Hydrazobenzol der Theorie nach 2 Mol. Anilin gebildet.

2. Eigentliche Azoverbindungen.

Entstehung: 1. Durch Reduction von Azoxyverbindungen (S. 351). So wird aus Azoxybenzol durch Destillation mit Eisenfeile Azobenzol gebildet.

$$\begin{matrix} C_6H_5-N \\ \quad\quad | \\ C_6N_5-N \end{matrix}\!\!>O + Fe = C_6H_5-N=N-C_6H_5 + FeO$$

Azoxybenzol. Azobenzol.

2. Aus Hydrazobenzol (s. d.) durch Oxydation.

$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 + O = C_6H_5-N=N-C_6H_5 + H_2O$$

Hydrazobenzol.

3. Aus primären Aminen durch Oxydation, z. B. mit Kaliumpermanganat, Chlorkalk, Kaliumferricyanid (rothem Blutlaugensalz).

$$2C_6H_5NH_2 + 2O = C_6H_5-N=N-C_6H_5 + 2H_2O$$

Anilin.

Azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ wird gewöhnlich durch Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge auf Nitrobenzol dargestellt. Rothe Tafeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmp. 68°. Sdp. 293°. Giebt bei der Reduction zuerst Hydrazobenzol (s. d.), dann Benzidin $\begin{matrix} C_6H_4NH_2\ (1). \\ | \\ C_6H_4NH_2\ (4) \end{matrix}$

Auch die Homologen des Azobenzols, z. B. die drei Azotoluole $(CH_3)C_6H_4-N=N-C_6H_4(CH_3)$ sind bekannt.

Durch Eintritt von OH und NH_2 in das Azobenzol und seine Homologen entstehen die Oxy-Azo- und Amido-Azo-Verbindungen. Diese Körper sind gefärbt und meistens Farbstoffe (Azofarbstoffe).

Ein Körper kann gefärbt sein ohne ein Farbstoff zu sein. Schwefelsaures Kupfer (blau), Eisenchlorid (orange), die Nitraniline (gelb), Amidoazobenzol (gelb) sind gefärbt, aber keine Farbstoffe. Farbstoffe sind Körper, welche Verwandtschaft zur thierischen oder pflanzlichen Faser haben und diese dauerhaft färben.

Amidoazoverbindungen und Oxyazoverbindungen. Azofarbstoffe.

Entstehung: 1. Durch Umlagerung der Diazoamidokörper mit Aminen oder Phenolen (S. 350).

2. Durch Combination der Salze von Diazoverbindungen mit (primären, secundären und tertiären) Aminen und Phenolen.

$$C_6H_5-N=N-Cl + C_6H_5(NH_2) = C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2 + HCl$$

Amidoazobenzol.

$$C_6H_5-N=N-Cl + C_6H_5OH = C_6H_5-N=N-C_6H_4OH + HCl$$

Phenol. Oxyazobenzol.

Die Combination von Diazoverbindungen mit Aminen oder Phenolen dient in der Technik fast allein zur **Herstellung von Azofarbstoffen.**

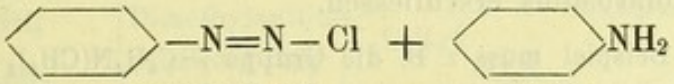
Die entstehenden Azofarbstoffe sind häufig unlöslich und dann zum Färben schwer oder auch gar nicht verwendbar. *Um lösliche Azofarbstoffe herzustellen, kennt man zwei Methoden.*

1. Behandlung der fertigen Azofarbstoffe mit concentrirter Schwefelsäure (**Sulfurirung**) zur Herstellung von Sulfosäuren (s. d.). So entsteht aus Amidoazobenzol $C_6H_5—N=N—C_6H_4NH_2$, die Amidoazobenzodisulfosäure $C_6H_4(HSO_3)—N=N—C_6H_3(NH_2)(HSO_3)$, deren Natriumsalz als **Säuregelb** oder **Echtgelb** in den Handel kommt.

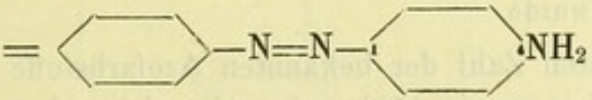
2. Die Sulfogruppe ist bereits bei der Combination der Diazoverbindung mit dem Amin oder Phenol in einem der Componenten oder in beiden enthalten. Naphthionsäure $C_{10}H_6(NH_2)(HSO_3)$ giebt beim Diazotiren (S. 348) Diazonaphtalinsulfosäure $C_{10}H_6(N=N—Cl)(HSO_3)$. Letztere tritt dann z. B. mit β-Naphtol zu dem löslichen **Echtroth** zusammen, dessen Natriumsalz als Wollfarbstoff benutzt wird.

$$C_{10}H_6(N=N—Cl)(SO_3H) + C_{10}H_7(\beta OH) = C_{10}H_6(N=N—C_{10}H_6(\beta OH))(SO_3H)$$

Bei der Farbstoffbildung nach Reaction 2 (s. o.) tritt die Azogruppe zur NH_2- oder OH-Gruppe stets in die Parastellung, wenn diese unbesetzt ist. Ist die Parastellung besetzt, so wird die Orthostellung von der NH_2- oder OH-Gruppe occupirt. — Bei besetzten Ortho- und Para-Stellen wird kein Azofarbstoff gebildet.



Diazobenzolchlorid. Anilin.



p-Amidoazobenzol.

Nomenklatur der Azofarbstoffe. Um aus dem Namen des Azofarbstoffes seine Darstellungsweise leicht erschliessen zu können, wird zuerst das diazotirte Amin genannt, dann folgt, durch das Wort „Azo“ getrennt, dasjenige Amin oder Phenol, welches sich mit der Diazoverbindung zum Farbstoff combinirt hat. So bedeutet Anilin-Azo-Metaphenylendiamin einen auch als Chrysoidin bezeichneten Farbstoff, der durch Diazotirung von Anilin und nachfolgende Combination mit m-Phenylendiamin entstanden ist. — Es giebt auch andere Bezeichnungsweisen für die Azofarbstoffe.

Eintheilung der Azofarbstoffe. Sie zerfallen je nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Azogruppen in Monazo- und Disazoverbindungen. In diesen beiden Gruppen unterscheidet man weiter Amidoazo- und Oxyazo-Körper resp. deren Sulfosäuren. Zu den Disazofarbstoffen gehören

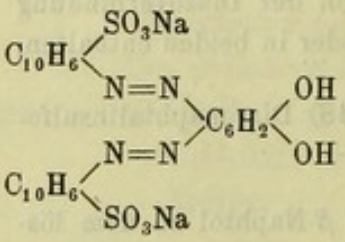
namentlich die „Congofarbstoffe", welche sich von der Tetrazoverbindung des Benzidins (s. d.) $C_6H_4—N=N-Cl$ ableiten. Dieses sind Körper, welche die
$C_6H_4—N=N—Cl$
Baumwolle ohne Beize färben.

Monazokörper.

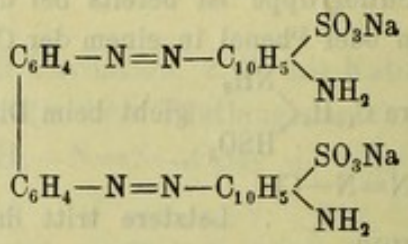
$C_6H_5N=N-C_6H_4NH_2$ Amidoazobenzol.

$C_6H_4(HSO_3)-N=N-C_6H_3(HSO_3)-NH_2$ Amidoazobenzoldisulfosäure.

Disazokörper.



Echtbraun.



Congoroth.

Verhalten: Durch Reductionsmittel (Schwefelammonium, Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Natronlauge u. s. w.) werden die Azofarbstoffe an der Stelle der doppelten Bindung gespalten. Hierbei entstehen zwei Amine.

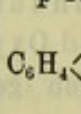
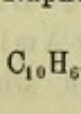
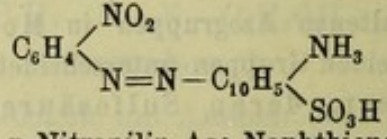
$C_6H_5—N=N—C_6H_4N(CH_3)_2 + H_4 = C_6H_5NH_2 + (NH_2)C_6H_4N(CH_3)_2$

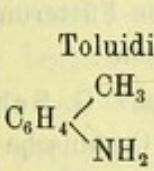
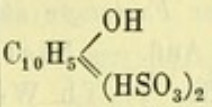
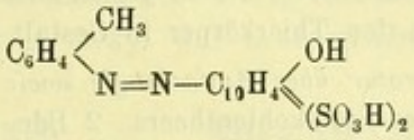
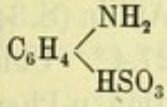
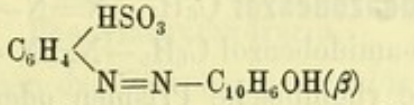
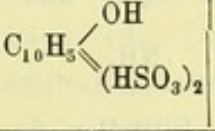
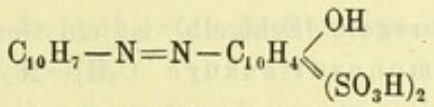
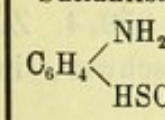
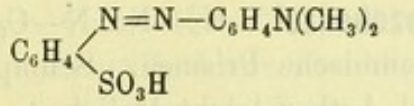
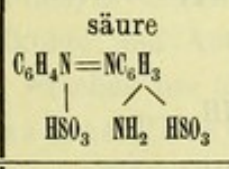
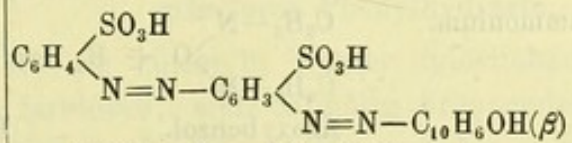
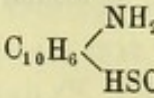
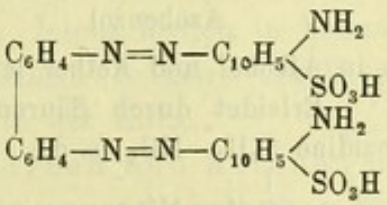
Anilin-Azo-Dimethylanilin. Buttergelb. — Anilin. — Dimethyl-p-Phenylendiamin.

Aus der Constitution der Spaltungsprodukte lässt sich die Constitution des Azofarbstoffs erschliessen.

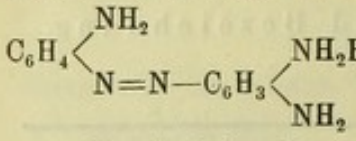
In obigem Beispiel muss z. B. die Gruppe $—C_6H_4N(CH_3)_2$ zur Azogruppe in Parastellung gestanden haben, weil als Spaltungsproduct ein Körper der Parareihe erhalten wurde

Aus der grossen Zahl der bekannten Azofarbstoffe (im Handel befinden sich zur Zeit gegen 150) seien die folgenden erwähnt. Siehe auch im Text S. 353, 354 und 356.

Name.	Darstellungsweise: Diazoverbindung aus	Darstellungsweise: combinirt mit	Formel und Bezeichnung.
	A. Monazofarbstoffe.		
Orseilleersatz.	p-Nitranilin 	Naphtionsäure 	 p-Nitranilin-Azo-Naphthionsäure.

Name.	Darstellungsweise: Diazoverbindung aus	Darstellungsweise: combinirt mit	Formel und Bezeichnung.
Ponceau G. T.	Toluidin 	β-Naphtoldisulfosäure 	 Toluidin-Azo-βNaphtoldisulfsäure.
Orange II.	Sulfanilsäure 	β-Naphtol $C_{10}H_7OH(\beta)$	 Sulfanilsäure-Azo-βNaphtol.
Echtroth B.	α-Naphtylamin $C_{10}H_7NH_2(\alpha)$	β-Naphtoldisulfosäure 	 α-Naphtylamin-Azo-βNaphtoldisulfosäure.
Helianthin = Methylorange = Orange III.	Sulfanilsäure 	Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$	 Sulfanilsäure-Azo-Dimethylanilin.
	B. Disazofarbstoffe.		
Biebricher Scharlach.	Amidoazobenzoldisulfosäure 	β-Naphtol $C_{10}H_7OH$	 Amidoazobenzoldisulfosäure-Azo-βNaphtol.
Congoroth.	Benzidin $(C_6H_4)_2(NH_2)_2$	2 Mol. Naphtionsäure 	 Benzidin-Disazo-Naphtionsäure-Naphtionsäure.

Zu den Azofarbstoffen gehört auch das **Bismarckbraun** (Vesuvin), welches durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf m-Phenylendiamin entsteht.

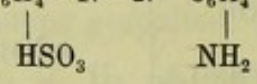
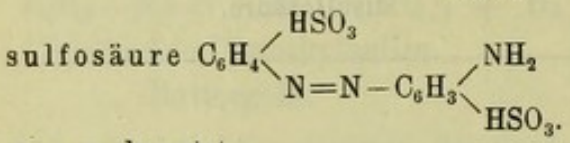


(Salzsaures Triamidoazobenzol.)

Die Azofarbstoffe sind grösstentheils nicht giftig. Nach der Fütterung verlassen sie den Thierkörper in Gestalt ungefärbter Verbindungen.

Literatur über Azofarbstoffe sowie über Farbstoffe überhaupt: G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers. 2 Bde. 2. Aufl. — Nietzki, Organische Farbstoffe. — Möhlau, Organische Farbstoffe. — Th. Weyl, Die Theerfarben. Behandelt die Giftigkeit organischer Farbstoffe.

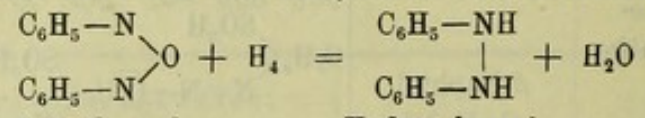
Amidoazobenzol $C_6H_5—N=N—C_6H_4NH_2$ entsteht durch Umlagerung von Diazoamidobenzol $C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5$ mittelst Anilin (S. 349, 5). Rothgelbe rhombische Prismen oder Nadeln. Schmp. 127,4°. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol. Giebt bei der Reduction p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ 1,4.

Säuregelb (Echtgelb) ist ein Gemisch der Natronsalze von Amidoazobenzolmonosulfosäure  und Amidoazobenzoldisulfosäure  Bisweilen zum Färben von Nudeln u. s. w. benutzt.

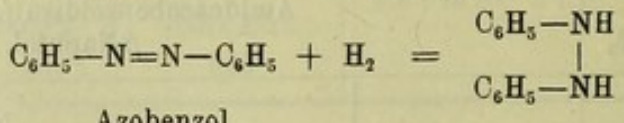
Oxyazobenzol $C_6H_5—N=N—C_6H_4OH$. Entstehung S. 350, 4. Ziegelrothe, rhombische Prismen. Schmp. 152°. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

3. Hydrazobenzol.

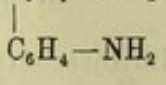
Entsteht durch Reduction von Azoxybenzol oder Azobenzol durch Schwefelammonium.



Azoxybenzol. Hydrazobenzol.



Azobenzol.

Weisse in Alkohol und Aether leicht, in Wasser kaum lösliche Blättchen. Schmp. 131°. Erleidet durch Säuren eine moleculare Umlagerung in zwei isomere Benzidine  (s. d.).

7. Hydrazine.

Die aromatischen Hydrazine leiten sich wie die der Fettreihe[1]) von dem Hydrazin $NH_2—NH_2$ durch Eintritt von Alkyl an Stelle der Wasserstoffatome ab. — Man kennt aromatische und gemischte Hydrazine. Letztere enthalten ausser einem Alkyl der aromatischen Reihe ein solches der Fettreihe.

$NH_2—NH_2$	$N(C_2H_5)_2—NH_2$	$NH_2—NH(C_6H_5)$
Hydrazin.	Diäthylhydrazin.	Phenylhydrazin.

$NH_2—N(C_6H_5)_2$	$NH_2—N(C_6H_5)(C_2H_5)$
Diphenylhydrazin.	Phenyläthylhydrazin.

Entstehung: 1. Durch Reduction des Diazobenzolchlorids (S. 348).

$$C_6H_5—N{=}N—Cl + H_4 = C_6H_5—NH—NH_2,HCl$$

salzsaures Phenylhydrazin.

Man bedient sich zur Reduction berechneter Mengen von Zinn und Salzsäure. ($SnCl_2 + 2HCl = SnCl_4 + H_2$).

2. Durch Reduction von Diazobenzol-schwefligsaurem Kali entsteht phenylhydrazin-schwefligsaures Kali.

$C_6H_5—N{=}N—Cl$	$+ K_2SO_3 =$	$C_6H_5—N{=}N—KSO_3$	$+ KCl$
Diazobenzolchlorid.	Schwefligsaures Kali.	Diazobenzol-schwefligsaures Kali.	

$$C_6H_5—N{=}N—KSO_3 + H_2 = C_6H_5—NH—NH—KSO_3$$

Phenylhydrazinschwefligsaures Kali.

Letzteres zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure bei Gegenwart von Wasser in Phenylhydrazin und primäres (saures) Kaliumsulfat.

$$C_6H_5NH—NH—KSO_3 + HCl + H_2O = C_6H_5NH—NH_2HCl + KHSO_4$$

salzsaures Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin schmilzt bei 23° zu einem in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen, farblosen, sich allmälig bräunenden Oele, welches bei 233° unzersetzt siedet. Bildet mit Säuren Salze, z. B. salzsaures Phenylhydrazin $C_6H_5NH—NH_2HCl$, löslich in heissem Wasser, unlöslich in rauchender Salzsäure. $(C_6H_5NH—NH_2)_2H_2SO_4$ schwefelsaures Phenylhydrazin, leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol. Das Phenylhydrazin reducirt alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) schon in der Kälte.

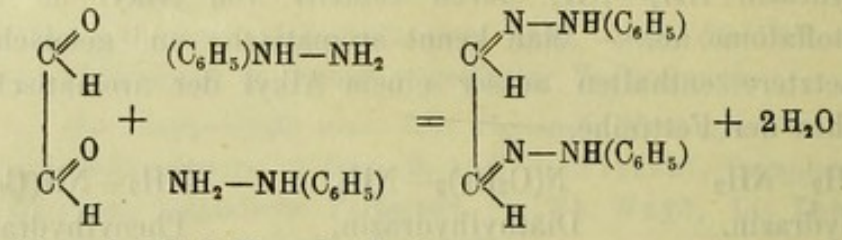
Es verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen und daher mit den Zuckerarten (S. 223, 3) zu crystallinischen Verbindun-

1) Ueber Hydrazine der Fettreihe. S. 248.

gen unter Wasseraustritt zu **Hydrazonen** und **Osazonen** (S. 223 und 224).

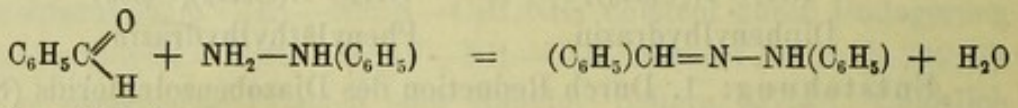
$$C_5H_4O_2 + NH_2{-}NH(C_6H_5) = C_5H_4O{=}N{-}NH(C_6H_5) + H_2O$$

Furfurol.

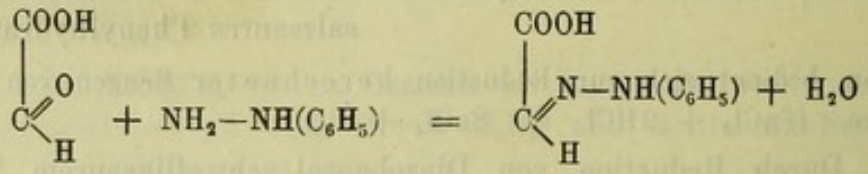


$$+ \; (C_6H_5)NH{-}NH_2 \; + \; NH_2{-}NH(C_6H_5) = \; + \; 2H_2O$$

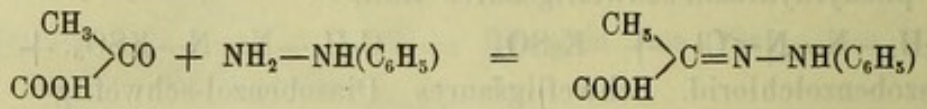
Glyoxal. 2 Mol. Phenylhydrazin.



Benzaldehyd.



Glyoxylsäure.

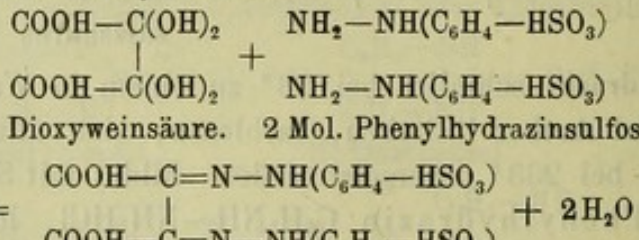


Brenztraubensäure.

Siehe auch S. 223 und 224.

Phenylhydrazin ist giftig. Es dient 1. zum Nachweis des Zuckers (S. 223), zur Erkennung der Aldehyd- und Ketongruppen (s. d.); 2. zur Darstellung von Antipyrin (S. 295), Pyrodin (s. u.), Antithermin (S. 204), Tartrazin (s. u.); 3. in der Photographie zum Verstärken und Entwickeln der Negativtrockenplatten.

Tartrazin, ein gelber Wollfarbstoff, entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf Dioxyweinsäure.



Dioxyweinsäure. 2 Mol. Phenylhydrazinsulfosäure.

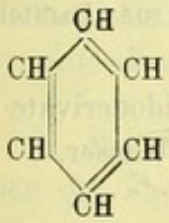
Tartrazin.

Acetylphenylhydrazin (**Pyrodin**, Hydracetin) $C_6H_5NH{-}NH(CH_3CO)$ fand medicinische Anwendung. Giftig.

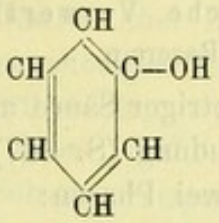
8. Phenole.

Als Phenole werden nur diejenigen Hydroxylabkömmlinge des Benzols und seiner Homologen bezeichnet, welche durch Eintritt von Hy-

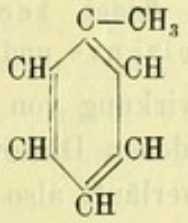
droxyl an Stelle **von Wasserstoffatomen des Kerns** entstehen. Sie unterscheiden sich dadurch von den wahren Alkoholen der aromatischen Reihe, dass in letzteren die Hydroxylgruppe Wasserstoffatome der **Seitenkette** ersetzt hat.



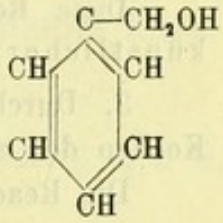
Kohlenwasserstoff
C_6H_6
Benzol.



Phenol
C_6H_5OH
Carbolsäure.



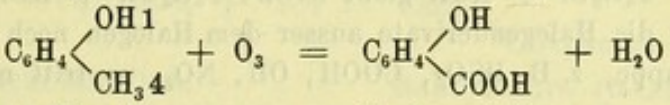
Kohlenwasserstoff
$C_6H_5—CH_3$
Toluol.



Alkohol
$C_6H_5—CH_2OH$
Benzylalkohol.

Dass die OH-Gruppe in den Phenolen im Kern, in den aromatischen Alkoholen aber in der Seitenkette steht, ergiebt sich durch Oxydation beider Verbindungen. Die Alkohole gehen hierbei in Säuren über, während die Phenole unter gleichen Bedingungen zerfallen oder nur dann in Säuren von der gleichen Kohlenstoffanzahl mit gleichzeitiger Erhaltung des Hydroxyls übergehen, wenn sie ausser der Hydroxylgruppe noch eine oxydirbare Seitenkette besitzen.

$$\underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_6H_5—CH_2OH} + O_2 = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5—COOH} + H_2O$$



p-Kresol. p-Oxybenzoësäure.

Nach der Anzahl der eingetretenen Hydroxylgruppe unterscheidet man ein-, zwei-, drei- etc. werthige Phenole (Mono-, Di-, Tri-Oxy-Derivate).

C_6H_5OH	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$	$C_6(OH)_6$
Monoxy-	Dioxy-	Trioxy-	Hexoxy-

Derivate des Benzols.

Ein-	zwei-	drei-	sechs-

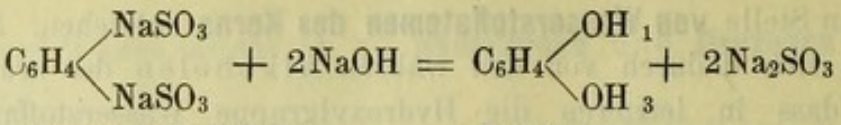
werthige Phenole.

Entstehung: 1. Durch eingreifende Zersetzung und trockne Destillation organischer Stoffe. Daher finden sich Phenole, z. B. Carbolsäure und Kresole im Steinkohlen- und Braunkohlentheer (S. 307).

2. Durch Fäulniss der Eiweisskörper unter der Mitwirkung von Mikroorganismen bilden sich stets geringe Mengen von Carbolsäure.

3. Durch Schmelzen von Sulfosäuren (s. d.) mit überschüssigem Kali.

$$\underset{\text{Benzolsulfosäure.}}{C_6H_5HSO_3} + 2KOH = \underset{\text{Phenol (Carbolsäure).}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Schwefligsaures Kalium.}}{K_2SO_3} + H_2O$$

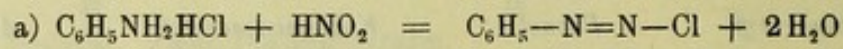


Benzoldisulfosaures Natrium. Resorcin.

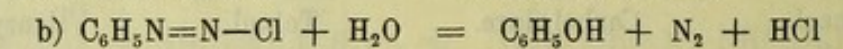
Diese Reaction findet technische Verwerthung zur Darstellung künstlicher Carbolsäure und von Resorcin.

3. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoderivate und Kochen der entstandenen Diazoverbindung (S. 347) mit Wasser.

Die Reaction verläuft also in zwei Phasen:

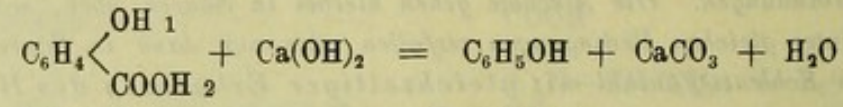


Salzsaures Anilin. Diazobenzolchlorid.



Diazobenzolchlorid. Carbolsäure.

4. Durch Destillation von Oxysäuren (s. d.) mit Kalkhydrat.

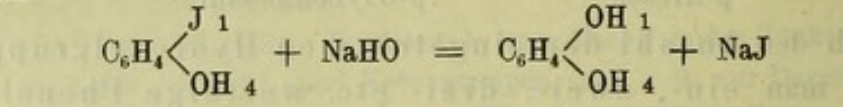


Salicylsäure. Carbolsäure.

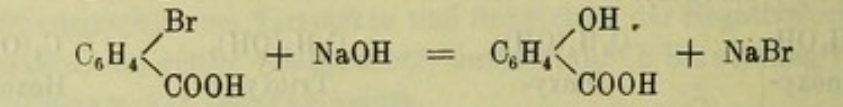
5. Halogenderivate von Kohlenwasserstoffen werden durch Kochen mit Alkalien meist nicht verändert.

C_6H_5Br + KOH giebt nicht C_6H_5OH + KBr.

Enthalten aber die Halogenderivate ausser dem Halogen noch eine zweite substituirende Gruppe, z. B. HSO_3, COOH, OH, NO_2, so tritt mit Alkalien Umsetzung ein.



p-Jodphenol. p-Dioxybenzol (Hydrochinon).



Brombenzoësäure. Oxy-Benzoësäure.

Verhalten: 1. In den Phenolen ist das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe vertretbar:

a) durch Metalle: es entstehen *Phenolate* C_6H_5ONa Natriumphenolat.

b) „ Säurederivate: „ „ *Phenolester* $C_6H_5—O—HSO_3$ Phenylschwefelsäure. $C_6H_5—O—CH_3CO$ Phenylacetat.

c) „ Alkyle: „ „ *Phenoläther* $C_6H_5—O—CH_3$ Methylphenyläther (= Anisol).

2. Mit Diazokörpern bilden die Phenolate (nicht die freien Phenole) Oxyazokörper (S. 352).

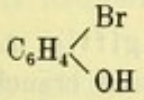
$$C_6H_5—N=N—Cl + C_6H_5OH = C_6H_5—N=N—C_6H_4OH + H_2O$$

Oxyazobenzol.

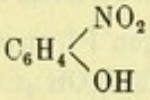
3. Durch Destillation über Zinkstaub, also durch kräftige Reduction, entstehen die zugehörigen Kohlenwasserstoffe.

$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 \text{ (Benzol)} + ZnO.$$

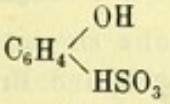
4. Mit Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. geben die Phenole Substitutionsprodukte.



o-, m-, p-Bromphenol.



o-, m-, p-Nitrophenol.

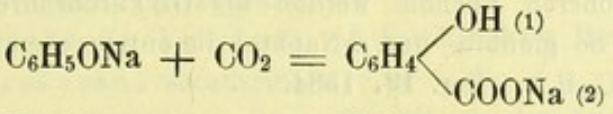


o-, m-, p-Phenolsulfosäure.

Es kann in ein Phenol entweder dieselbe Gruppe mehrmals oder gleichzeitig verschiedene Gruppen eintreten.

$C_6H_2(NO_2)_3OH$	C_6HCl_4OH	C_6HCl_3BrOH
Trinitrophenol (Pikrinsäure).	Tetrachlorphenol.	Trichlorbromphenol.

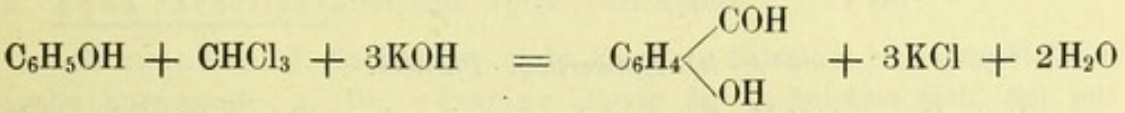
5. Die Alkaliverbindungen der Phenole addiren bei hoher Temperatur Kohlensäure-Anhydrid und gehen in Säuren über.



Phenolnatrium. Salicylsäure (o-Oxybenzoësäure).

6. Bei hoher Temperatur und hohem Druck werden die Phenole durch Ammoniak in Amine übergeführt (S. 329, 2).

7. Chloroform führt die Phenole bei Gegenwart von Alkali in Oxyaldehyde (s. d.) über *(Reimer'sche Reaction)*.



Phenol. Chloroform. o-, p-Oxy-Benzaldehyd.

8. Die Phenole zeigen mit Eisenchlorid blaue, grüne, rothe oder rothviolette Färbungen, aber nur solange der Wasserstoff der Hydroxylgruppe nicht substituirt ist.

C_6H_5OH + Eisenchlorid: violette Färbung.
$C_6H_5OCH_3$ + „ : keine Färbung.

9. Die Phenole geben mit concentrirter Schwefelsäure, in welcher 5 Procent salpetrigsaures Kali aufgelöst sind, Farbenreactionen.

Carbolsäure liefert eine braune Lösung, die sich nach Zusatz von Kali königsblau färbt. *(Liebermann's Reaction.)* Diese Reaction beruht auf der Entstehung von Nitroso-Phenolen, ist daher auch mutatis mutandis zur Erkennung des Nitrosokörper verwendbar.

10. Die Phenole verhalten sich den Alkoholen ähnlich, wie aus den Reactionen S. 360, 1 (Phenolate und Phenolester, die den Alkoholaten resp. den Estern der Alkohole entsprechen) hervorgeht. Und zwar sind sie am nächsten den tertiären ungesättigten Alkoholen der Methanreihe verwandt, da sie sich wie diese nur langsam und unvollkommen ätherificiren lassen und bei der Oxydation nicht in Säuren von derselben Kohlenstoffzahl übergeführt werden (S. 89). Dagegen werden die Phenole durch Wasserentziehung nicht in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe verwandelt, was mit den tertiären Alkoholen gelingt.

$C_6H_5OH—H_2O$ giebt nicht $C_6H_4 + H_2O$.

Manche ein- und mehrwerthigen Phenole wirken giftig, z. B. Carbolsäure C_6H_5OH und Brenzcatechin $C_6H_4(OH)_2$. Dieselben sind brauchbare Desinfectionsmittel und spielen deshalb — namentlich die Carbolsäure — in der Chirurgie eine grosse Rolle.

Das *Verhalten der Phenole im Thierkörper* ist ein dreifaches: 1. Die niederen Phenole (z. B. Carbolsäure und Kresol) verlassen den Körper durch den Harn als Phenylschwefelsäure (Phenolätherschwefelsäure) und Kresolätherschwefelsäure.

$C_6H_5—O—HSO_3$ und $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\O—HSO_3\end{cases}$

2. Die höheren Phenole werden als Glykuronsäureverbindung (S. 202) ausgeschieden. So giebt *α*- und *β*-Naphtol die entsprechenden Naphtylglykuronsäuren $C_6H_9O_7(C_{10}H_7)$. Ber. **19.** 1534.

3. Ein Theil der eingeführten Phenole wird oxydirt. Carbolsäure bildet neben Phenoläther-Schwefelsäure auch Brenzcatechin. $C_6H_4\begin{cases}OH\ 1\\OH\ 2\end{cases}$ und Hydrochinon $C_6H_4\begin{cases}OH\ 1\\OH\ 4\end{cases}$. Hp. **3.** 159 und **5.** 57.

a) Einwerthige Phenole.

Vom Benzol C_6H_6 leitet sich nur ein einwerthiges Phenol — das Phenol *κατ' ἐξοχην* — die Carbolsäure ab.

1. Carbolsäure, Phenol C_6H_5OH findet sich im Harne des Menschen und des Hundes als phenylschwefelsaures Salz $C_6H_5—O—SO_3Na$, und zwar nur in geringer Menge, reichlicher im Harn der Pflanzenfresser, ferner im Castoreum (frei?). Ferner im Holz und Steinkohlentheer. Es entsteht bei der Fäulniss der Eiweissstoffe, aus Anilin durch salpetrige Säure und nachfolgendes Kochen der schwach sauren Lösung (S. 348, 1), durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit KOH (S. 321, **1**).

Zur Darstellung, d. h. zur Gewinnung im Grossbetriebe dient ausschliesslich der Theer (S. 307), indem man die zwischen 150—180° übergehenden Destillate mit Natronlauge behandelt, sie hierdurch von den Kohlenwasserstoffen trennt und dann die Phenole aus der alkalischen Lösung durch Säure

fractionirt fällt. Die letzten Fractionen enthalten die Carbolsäure und werden durch nochmalige Destillation gereinigt.

Die reine Carbolsäure crystallisirt in grossen, rhombischen Nadeln und hat einen charakteristischen Geruch. Schmp. 40—41°. Sdp. 180 bis 180,5°.

Löslich in 15 Theilen Wasser bei mittlerer Temperatur (15—17°), bei 84° mischt sie sich mit Wasser in jedem Verhältniss. Wenige Procent Wasser verflüssigen crystallinisches Phenol.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Glycerin, Olivenöl, Kali und Ammoniak.

Durch glühenden Zinkstaub wird sie zu Benzol reducirt (S. 361, 2), mit Schwefelsäure entsteht in der Kälte wesentlich o-Phenolsulfosäure, in der Wärme p-Phenolsulfosäure (s. d.).

Durch Salpetersäure entsteht zunächst Nitrophenol (o- und p-), weiterhin Dinitrophenol, zuletzt Trinitrophenol (Pikrinsäure s. d.).

Aus Phenolnatrium und Kohlensäure wird bei höherer Temperatur Salicylsäure (s. d.) gebildet.

Da sich die reine Carbolsäure am Licht roth färbt, bewahrt man sie bisweilen in gefärbten (blauen) Gläsern auf.

Die käufliche rohe Carbolsäure ist durch höhere Homologe, namentlich Kresole (Theersäuren) verunreinigt.

Officinell sind nach der *Pharm. Germ. Ed. III.*: 1. Acidum carbolicum (Carbolsäure). Dieselbe darf nicht unangenehm riechen und muss ohne Rückstand flüchtig sein. Schmp. 40—42°. Sdp. 178—182°. Löslich in 15 Th. Wasser zu neutraler Flüssigkeit. 2. Acidum carbolicum liquefactum (verflüssigte Carbolsäure) enthält 100 Th. reine Carbolsäure und 10 Th. Wasser. 3. Aqua carbolisata ist eine 3proc. Carbolsäure.

Erkennung: 1. Carbolsäure färbt einen mit Salzsäure benetzten Fichtenspahn purpurroth. 2. Die wässrige Lösung der Carbolsäure färbt sich mit Eisenchlorid violett (S. 361). Bei Gegenwart von Alkohol versagt die Probe. 3. Mit Bromwasser wird ein crystallinischer Niederschlag von Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3OBr$ erhalten. Derselbe ist in Natronlauge löslich, aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure fällbar und geht hierbei in Tribromphenol $C_6H_2Br_3OH$ (Schmp. 95°) über. Diese Reaction dient gewöhnlich zum Nachweis der Carbolsäure in thierischen Flüssigkeiten. Dieselben werden mit starker Salzsäure (zur Spaltung der Phenylschwefelsäure) angesäuert und dann destillirt. Im Destillat stellt man die Reaction mit Brom an. 4. Mit $^1/_4$ Volum Ammoniak und wenig Chlorkalklösung (1 : 20) tritt beim Erwärmen Blaufärbung ein.

Bestimmung: 1. Durch Wägung des mit Bromwasser aus verdünnten Lösungen gefällten Tribromphenolbroms $C_6H_2Br_3OBr$. 2. Durch Titrirung mittels Brom, welches man aus einer titrirten Lösung von Kaliumbromat $KBrO_3$ und Kaliumbromid KBr durch Schwefelsäure frei macht. Das Ende der Reaction

wird daran erkannt, dass Jodzinkstärkepapier durch die filtrirte Flüssigkeit nicht mehr gebläut wird.

Anwendung: Als Desinfectionsmittel (1—3procent. Lösungen), zur Darstellung von Pikrinsäure (s. d.) und Korallin (s. d.).

Die reine Carbolsäure wirkt stark ätzend und giftig. Ausscheidung durch den Harn S. 362, 1. Ist ein Stoffwechselprodukt (Ptomain) mancher Mikroorganismen. Als Gegengift bei Carbolsäurevergiftung reicht man schwefelsaures Natrium. Hierbei geht die Carbolsäure in die ungiftige Phenolätherschwefelsäure über.

Die Metallverbindungen der Carbolsäure nennt man **Phenolate**: C_6H_5ONa Natriumphenolat, $(C_6H_5O)_2Ba$ Baryumphenolat. Das Calciumphenolat (Carbolkalk) dient als Desinfectionsmittel.

Der Methyläther der Carbolsäure $C_6H_5OCH_3$ wird als Anisol, der Aethyläther $C_6H_5OC_2H_5$ als Phenetol bezeichnet. Beide Stoffe werden durch den Harn als Glykuronsäure (S. 202) ausgeschieden.

Chinäthonsäure $C_{14}H_{18}O_8$ oder $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\ 1\\C_6H_9O_7\ 4\end{cases}$ findet sich im Harn nach Fütterung mit Phenotol $C_6H_5OC_2H_5$. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Schmp. 146°. Linksdrehend. Wird durch Säuren in Paroxyphenetol $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\ 1\\OH\ 4\end{cases}$ und Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$, welche reducirend wirkt (S. 202) gespalten. Ihre Salze bilden mit den Barytsalzen von Phenolätherschwefelsäure, Kresolätherschwefelsäure und Indoxylätherschwefelsäure schwerlösliche Doppelsalze. Hp. **13.** 181; **7.** 424.

2. Kresole, Oxytoluole, Methylphenole $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$. Durch Hydroxylirung des Toluols $C_6H_5CH_3$ oder durch Methylirung der Carbolsäure im Kern entstehen drei isomere Kresole (o-, m-, p-).

Von den Kresolen unterscheidet sich das Anisol (s. d.) nur durch die Stellung der Methylgruppe.

$C_6H_5OCH_3$ Anisol. $\quad C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$ Kresol.

Beim Anisol befindet sie sich in der Seitenkette (S. 300), beim Kresol im Kern. — Alle drei Kresole (o-, m-, p-) finden sich im Steinkohlen und Buchenholztheer. Entstehung durch Behandlung der entsprechenden Toluidine mit salpetriger Säure und darauffolgendem Kochen der angesäuerten Lösung mit Wasser *(Griess'sche Reaction* S. 348).

$$C_6H_4NH_2CH_3HCl + HNO_2 = C_6H_4\begin{cases}N{=}N{-}Cl\\CH_3\end{cases} + 2H_2O$$

o-, m-, p-salzsaures Toluidin. Diazotoluolchlorid.

$$C_6H_4\begin{cases}N{=}N{-}Cl\\CH_3\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + N_2 + HCl$$

o-, m-, p-Kresol.

Die wichtigsten Eigenschaften der drei Kresole zeigt die nachfolgende Tabelle:

Kresole:	Schmp.	Sdp.	Durch Schmelzen mit Kali entsteht:
Ortho-	31—31,5°	188°	Orthooxybenzoësäure = Salicylsäure.
Meta-	flüssig.	201°	Meta-Oxybenzoësäure.
Para-	36°	198°	Para-Oxybenzoësäure.

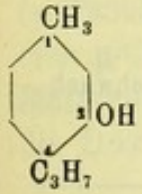
1. o-Kresol findet sich als Salz der Kresylschwefelsäure $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\O—HSO_3\end{cases}$ im Pferdeharn. Bei Einführung in den Thierkörper wird es als Kresylschwefelsäure und Hydrotoluchinonschwefelsäure ausgeschieden. Hp. **5. 57.**

2. m-Kresol färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett bis blau und wird durch den Harn als m-Kresylschwefelsäure ausgeschieden.

3. p-Kresol findet sich im Pferdeharn als p-Kresylschwefelsäure, entsteht bei der Fäulniss von Tyrosin (s. d.) und wird vom Thierkörper zum grössten Theil als p-Kresylschwefelsäure, zum kleineren als Para-Oxybenzoësäure ausgeschieden.

Die Kresole sind viel weniger giftig, als die Carbolsäure. Sie bilden den Hauptbestandtheil der rohen Carbolsäure und dienen zur Imprägnirung des Holzes (Eisenbahnschwellen) gegen Fäulniss und als Desinfectionsmittel.

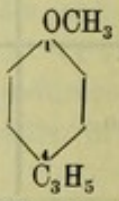
Thymol ist p-Propyl-m-Kresol $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{3}{OH}\overset{4}{C_3H_7}$. Findet sich im Oele von Thymus Serpyllum (Thymian).



Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* bildet farblose, durchsichtige, nach Thymian riechende Crystalle. Schmp. 50 bis 51°. Sdp. 228—230°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Natronlauge Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Die wässerige Lösung sei neutral und darf sich mit Eisenchlorid nicht violett färben (S. 361, 8). — Antisepticum.

Carvacrol (= Cymolphenol) $C_6H_3\begin{cases}CH_3\,1\\OH\,2\\C_3H_7\,4\end{cases}$ oder p-Propyl-o-Kresol findet sich im Oel von Origanum hirtum und Satureja-Arten. Entsteht auch beim Kochen von Campher mit Jod. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid grün.

3. Von den drei Xylolen $C_6H_4\langle^{CH_3}_{CH_3}$ leiten sich sechs isomere **Xylenole** $C_6H_3\langle^{CH_3}_{CH_3}{}_{OH}$ ab. — Mit den Xylenolen isomer sind die **Aethylphenole** $C_6H_4\langle^{C_2H_5}_{OH}$.

Anethol (Methyläther des p-Allylphenol) $C_6H_4\langle^{OCH_3\,1}_{C_3H_5\,4}$ oder  findet

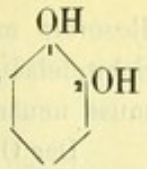
sich im Anisöl (Samen von Pimpinella Anisum), im Fenchelöl (Samen von Anethum Foeniculum), daher im Aqua Foeniculi (Fenchelwasser) der *Pharm. Germ. Ed. III.* Schmp. 21°. Sdp. 232°.

b) Zweiwerthige Phenole.

Vom Benzol leiten sich durch Eintritt von 2 Hydroxylgruppen drei isomere Dioxybenzole ab: Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon.

Die wesentlichsten Eigenschaften der drei Körper gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

Dioxybenzole.	Entsteht durch schmelzendes Kali aus:	Schmp.	Sdp.	In Wasser	Durch Bleizuckerlösung.	Mit Eisenchlorid.	Giftigkeit.
Brenzkatechin (o).	Ortho-Phenolsulfosäure $C_6H_4\langle^{OH}_{HSO_3}$	104°.	240 bis 245°.	leicht löslich in kaltem.	Fällung.	Smaragdgrün.	stark.
Resorcin (m).	Meta- (und Para-) Benzoldisulfosäure $C_6H_4(SO_3H)_2$.	119°.	267,5°.	schwer löslich in heiss.	Keine Fällung.	Dunkelviolett.	schwach
Hydrochinon (p).	p-Jodphenol $C_6H_4\langle^{J}_{OH}$	169°.	Sublim.	leicht löslich in heiss.	Fällung bei Gegenwart von NH_3.	Oxydation zu Chinon.	ziemlich stark (schwächer als Brz., stärker als Hydroch.)

1. Brenzkatechin (Ortho-Dioxybenzol) $C_6H_4\langle^{OH\,1}_{OH\,2}$ oder 

Findet sich präformirt in einigen Kinosorten (dem Safte tropischer Leguminosen), ferner in kleiner Menge im Pferdeharn oder im Menschenharn. Es entsteht durch Schmelzen von o-Jodphenol oder o-Phenolsulfosäure mit Kali.

$$C_6H_4\langle^{J}_{OH} + KOH = C_6H_4(OH)_2 + KJ.$$

Ferner bei der trocknen Destillation des Holzes, beim Erhitzen von Rohrzucker, Cellulose und Stärke mit Wasser auf 200—280°. Durch Erhitzen oder Gährung von Protokatechusäure (s. d.).

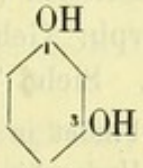
$$C_6H_3\langle^{COOH}_{(OH)_2} = C_6H_4(OH)_2 + CO_2.$$

Verfüttertes Phenol oder Phenolschwefelsäure geht zum kleinen Theil in den Harn als Brenzkatechinätherschwefelsäure über.

Blätter oder Nadeln. Siehe weitere Eigenschaften in der Tabelle. Die durch Eisenchlorid hervorgerufene smaragdgrüne Färbung wird durch Sodalösung in violettroth verwandelt. — Giftig.

Der Monomethyläther des Brenzkatechins $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ ist das **Guajakol**. Entsteht bei der trockenen Destillation des Guajakharzes und findet sich im Buchenholztheer.

Der Dimethyläther $C_6H_4(OCH_3)_2$ heisst **Veratrol** (s. Veratrinsäure).

2. Resorcin (m-Dioxybenzol) $C_6H_4\langle^{OH\,1}_{OH\,3}$ oder 

Entsteht beim Schmelzen einiger Harze (Galbanum, Ammoniakgummi, Asa foetida) mit Kali. Ferner aus m-Jodphenol und Aetzkali (s. Tabelle). Wichtig ist, dass beim Schmelzen von **p**-Benzoldisulfosäure oder **p**-Chlorbenzolsulfosäure durch „moleculäre“ Umlagerung das der **Meta**reihe angehörige Resorcin gebildet wird. — Im Grossen geschieht die Darstellung durch Schmelzen der Benzoldisulfosäure mit Kali.

$$C_6H_4(HSO_3)_2 + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + 2KHSO_3.$$

Nadeln oder Säulen. Sublimirbar. Weitere Eigenschaften siehe Tabelle. Giebt beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid ein Produkt, das in Natronlauge gelöst eine grüne Fluorescenz zeigt (Bildung von Fluoresceïn [s. d.]). Sehr empfindliche Probe.

Das Präparat der *Pharm. Germ Ed. III.* darf bei 110—111° schmelzen. Die 5proc. Lösung wird durch Bleiessig weiss gefällt. Beim Erwärmen von 0,05 g

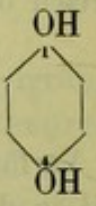
Resorcin mit der doppelten Menge Weinsäure und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkelkarminrothe Flüssigkeit. Die wässerige Lösung muss neutral reagiren und darf beim Erwärmen nicht nach Phenol riechen.

Der Organismus scheidet verfüttertes Resorcin grösstentheils als Resorcinschwefelsäure $C_6H_4\begin{matrix}OSO_3H\\OSO_3H\end{matrix}$ aus.

Resorcin findet medicinische Anwendung und dient in der Technik zur Herstellung des Fluoresceïns und Eosins (s. d.).

Salpetrige Säure führt Resorcin in Diisonitroso-Resorcin $C_6H_4O_2(NO)_2$ über, dessen Eisensalz unter dem Namen **Solidgrün** in der Baumwollfärberei benutzt wird.

Das Diisonitrosoresorcin kann als ein Chinon (s. d) aufgefasst werden, in dem zwei H durch zwei Isonitrosogruppen —NOH ersetzt sind: $C_6H_2(NOH)_2O_2$.

3. Hydrochinon (Para-Dioxybenzol) $C_6H_4\begin{matrix}OH(1)\\OH(4)\end{matrix}$ oder 

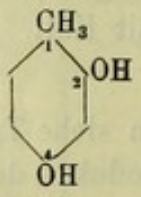
Entsteht durch Schmelzen von p-Jodphenol mit Kali, ferner bei der trockenen Destillation der Chinasäure (s. d.), durch Spaltung des Arbutins mit Emulsin (s. d.) oder verdünnter Schwefelsäure, endlich durch Reduction von Chinon. Letztere Reduction ist für die Constitutionsformel der Chinone (s. d.) entscheidend und kann zur Darstellung dienen.

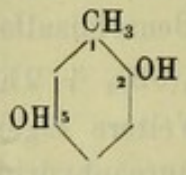
Crystallisirt in hexagonalen Prismen (stabile Form) aus Wasser, in Blättchen (labile Form) bei der Sublimation. Hydrochinon ist also dimorph. Geht durch Oxydation (z. B. mit Eisenchlorid) in Chinon (s. d.) über. Siehe Tabelle.

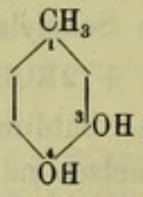
Findet in der Photographie Anwendung als „Entwickler".

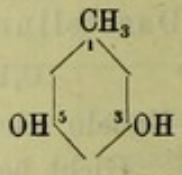
Hydrochinon geht in den Harn als Hydrochinonschwefelsäure $C_6H_4(O{-}SO_3H)_2$ über.

Durch Eintritt von zwei Hydroxylen in das Toluol $C_6H_5CH_3$ (Methylbenzol) lassen sich sechs isomere **Dioxytoluole** ableiten, von denen nur die folgenden erwähnt werden mögen.

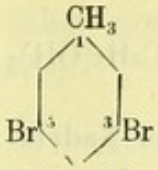

Kresorcin.


Hydrotoluchinon.


Homobrenzkatechin.


Orcin.

1. Orcin $C_6H_3CH_3(OH)_2$ ist wahrscheinlich in mehreren Flechten (Lecanora-, Roccella-Arten) enthalten und bildet sich, wenn man die Flechtensäuren (Lecanorsäure) für sich oder mit Kalk destillirt. Entsteht auch beim Schmelzen

von Aloëharz mit Kali. Synthetisch erhält man es z. B. durch Erhitzen von m-Dibromtoluol  mit Kali auf 280°. Säulen. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine violettschwarze Färbung. Die ammoniakalische Lösung geht bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) in **Orceïn** über. Dieses ist in der Orseille (Persio) enthalten, welche früher zum Blaufärben vielfach benutzt wurde. Auch der Lackmusfarbstoff scheint dem Orceïn nahe zu stehen.

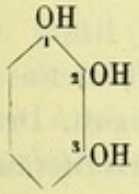
Zur Gewinnung von Orseille befeuchtet man die genannten Farbflechten mit Ammoniak und setzt sie der Luft aus. Statt Ammoniak dient auch faulender Harn. Lässt man die Farbflechten längere Zeit bei Gegenwart von Kalk oder Ammoniak gähren, so entsteht der Lackmusfarbstoff.

Der Monomethyläther des Homobrenzkatechins (s. d.) $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$ heisst **Kreosol** und findet sich im Buchenholztheer.

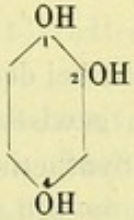
Das **Eugenol**, der Hauptbestandtheil des Nelkenöls, ist der Methyläther eines ungesättigten Phenols $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\CH_2-CH=CH_2\end{cases}$.

c) Dreiwerthige Phenole.

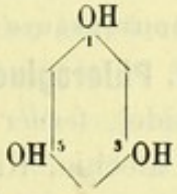
Der Theorie nach sind drei **Trioxy-Benzole** möglich und auch bekannt.



Pyrogallol.



Oxyhydrochinon.



Phloroglucin.

Phenole.	Schmp.	Sdp.	Reducirt.	Durch Eisenchlorid.	Verbindung mit Hydroxylamin.
Pyrogallol.	115°.	210°.	Ja	Indigblau.	Nein.
Oxyhydrochinon.	140,5°.	Theilweise zersetzt.	Nein	Blaugrün.	Nein.
Phloroglucin.	217 bis 219°.	Sublimirt.	Ja.	Blauviolett.	Ja.

1. Pyrogallol (Pyrogallussäure) $C_6H_6O_3$ entsteht durch trockene Destillation von Gallussäure $C_6H_2\begin{cases}COOH\\(OH)_3\end{cases} = C_6H_3(OH)_3 + CO_2$. Ist auch synthetisch erhalten worden. — Blättchen oder Nadeln. Schmeckt bitter. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen (namentlich die alkalischen) absorbiren Sauerstoff. (Anwendung in der Gasometrie zur Bestimmung des Sauerstoffs.) Hierbei wird Kohlenoxyd gebildet. Reducirt Quecksilberoxydul , Gold- und Silberlösungen. Durch reines Eisenoxydulsulfat tritt eine weisse Trübung ein, welche durch Eisenoxyd (Eisenchlorid) verschwindet und einer Indigblaufärbung Platz macht. Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* schmilzt bei 131° und muss ohne Rückstand sublimiren. *Lichtempfindlich.*

Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid entsteht **Galleïn**, ein in der Kattundruckerei benutzter Farbstoff, der mit Thonerde und Chromoxyd grauviolette Lacke giebt und auch in der Mikroskopie angewandt wird.

Anwendung: In der Gasanalyse, Photographie („Entwickler") und zur Herstellung des Galleïns. Auch in der Medicin benutzt.

Das Pyrogallol ist nicht ganz ungiftig.

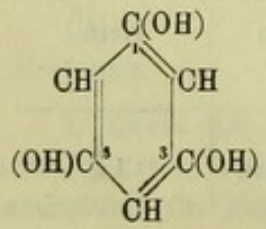
Der Dimethyläther des Pyrogallols $C_6H_3\begin{cases}(OCH_3)_2\\OH\end{cases}$ ist im Buchenholztheer enthalten. Er ist eine der Muttersubstanzen eines blauen Farbstoffs, der **Eupittonsäure** (Pittakal).

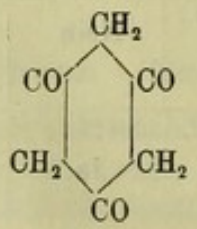
2. Phloroglucin $C_6H_6O_3$ entsteht bei der Spaltung des Phloretins (siehe Glucoside), ferner beim Schmelzen gewisser Harze (Gummigutt, Drachenblut, Catechin, Kino) mit Kali. Synthetisch aus Benzoltrisulfosäure.

$$C_6H_3(HSO_3)_3 + 3KOH = C_6H_3(OH)_3 + 3KHSO_3.$$

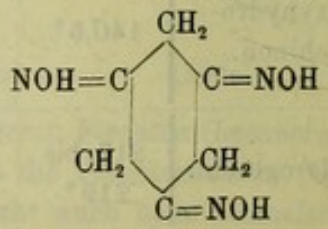
Auch durch Schmelzen von Resorcin mit Natronhydrat (bequeme Darstellungsmethode).

Constitution: Phloroglucin verbindet sich wie die Phenole mit Alkali, aber auch mit Hydroxylamin. Erstere Eigenschaft beweist die Anwesenheit von (drei) Hydroxylen, welche auch durch die Aether des Phloroglucins nachweisbar sind [Phlorglucintriäthyläther $C_6H_3(OC_2H_5)_3$]. — Die Fähigkeit, sich mit 3 Mol. Hydroxylamin zu Phloroglucintrioxim $C_6H_3(NOH)_3$ zu verbinden, lässt darauf schliessen, dass im Phloroglucin drei CO-Gruppen (Ketongruppen) vorhanden sind. $C_6H_6O_3 + 3NH_2(OH) = C_6H_3(NOH)_3 + 3H_2O$. Das Phloroglucin erscheint also in zwei Formen und ist ein Beispiel der Tautomerie (S. 17).





Tautomerie des Phloroglucins.



Phloroglucin-Trioxim.

Phloroglucin färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan roth und kann daher zum Nachweis der Holzsubstanz (Lignin) dienen (s. Pentosen S, 226).

Filicin, der Di-Isobuttersäureester des Phloroglucins, $C_6H_3\begin{cases}(O-C_4H_7O)_2\\OH\end{cases}$ ist im officinellen Extractum Filicis (aus Aspidium filix mas, Farrenkraut) enthalten.

Das Asaron $C_{12}O_{10}O_3$, der Trimethyläther eines ungesättigten dreiwerthigen Phenols, $C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\CH=CH-CH_3\end{cases}$ findet sich in der Wurzel von Asarum europaeum.

d) Fünfwerthige Phenole.

Als **Hexahydroderivate** (S. 306) des fünfwerthigen Phenols $C_6H(OH)_5$ sind wahrscheinlich die folgenden Körper zu betrachten, welche man früher den fünfatomigen Alkoholen (S. 83) oder den Kohlehydraten (S. 223) zuzählte.

$C_6H(OH)_5$	$C_6H(OH)_5H_6$
Fünfwerthiges Phenol = Pentoxybenzol.	Hexahydro-Pentoxybenzol.

1. **Quercit** $C_6H_{12}O_5$ (in den Eicheln). 2. **Pinit** $C_6H_{12}O_5$ (im Safte der californischen Pinus Lambertiana).

3. **Inosit** (Phaseomannit) $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$ findet sich in kleiner Menge im Muskelfleisch (Herz), sowie in Lunge, Leber, Milz, Nieren, Gehirn. Auch der Harn enthält Inosit nach reichlicher Wasseraufnahme. In den Pflanzen (grüne Bohnen, Linsen, Traubensaft) kommt er reichlicher vor. — Crystallisirt in rhombischen Tafeln, welche an der Luft leicht verwittern. Löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Schmeckt süss. Schmp. 210°. Dreht nicht, reducirt nicht, gährt nicht mit Hefe.

Erkennung: 1. Man verdampft Inosit mit Salpetersäure auf dem Wasserbade, übergiesst den Rückstand mit Chlorcalcium und Ammoniak und verdampft abermals zur Trockene. Es entsteht ein rosaroth gefärbter Rückstand *(Scherer's Probe)*. — 2. Man versetzt die wässrige Lösung von Inosit mit wenig salpetersaurem Quecksilberoxyd. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Man verdampft vorsichtig zur Trockene, indem man die Flüssigkeit auf den Wandungen des Gefässes in dünner Schicht sich ausbreiten lässt. Es entsteht ein rother Rückstand, welcher sich beim Erkalten gelb färbt, beim Erwärmen die rothe Farbe wieder annimmt *(Gallois' Probe)*.

4. **Scyllit** $C_6H_{12}O_6$ findet sich in den Organen der Plagiostomen (Torpedo, Rochen und Hai). Crystallisirt wasserfrei. Giebt nicht die Scherer'sche Probe, aber die Reaction von Gallois.

e) Sechswerthige Phenole.

Hexaoxybenzol $C_6(OH)_6$. Sein Kaliumsalz $C_6O_6K_6$ (oder ein vielfaches dieser Formel) ist das sogen. Kohlenoxydkalium, welches sich bei der Kaliumdarstellung als Nebenproduct bildet.

Derivate der Phenole.

1. Thiophenole.

Die Thiophenole sind Phenole, in denen das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt ist.

Dieselben entstehen in schlechter Ausbeute durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die Phenole, reichlich durch Reduction der Sulfonsäurechloride von Kohlenwasserstoffen.

$$5\,C_6H_5OH + P_2S_5 = 5\,C_6H_5SH + P_2O_5.$$

$$C_6H_5SO_2Cl + H_6 = C_6H_5SH + HCl + 2\,H_2O.$$

Den Mercaptanen (S. 111) vergleichbare, übelriechende Flüssigkeiten.

2. Aether und Ester der Phenole.

Bei Eintritt von Alkyl an Stelle des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe entstehen die **Aether** der Phenole. Man gewinnt sie durch Einwirkung von Jodalkyl auf die Phenolate.

$$C_6H_5OH + CH_3J + KOH = \underset{\substack{\text{Methyläther des}\\ \text{Phenols} = \text{Anisol.}}}{C_6H_5OCH_3} + KJ + H_2O$$

Ueber die Aether der Phenole siehe die Phenole selbst.

Die **Ester** oder Säureäther der Phenole entstehen, wenn der Wasserstoff des Hydroxyls der Phenole durch Säurereste ersetzt wird.

1. **Phenylätherschwefelsäure** (Phenylschwefelsäure oder Phenolschwefelsäure) $C_6H_5—O—SO_3H$ entsteht durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kali auf Phenolkalium.

$$C_6H_5OK + K_2S_2O_7 = C_6H_5—O—SO_3K + K_2SO_4.$$

Die freie Säure ist unbeständig und zerfällt leicht unter Wasseraufnahme in Phenol und Schwefelsäure.

$$C_6H_5—O—SO_3H + H_2O = C_6H_5OH + H_2SO_4.$$

Ihre Salze sind beständig. Beim Kochen mit Salzsäure tritt Spaltung ein in freies Phenol und Schwefelsäure. Beim Erhitzen auf 150 bis 160° wird das Kaliumsalz in p-phenolsulfosaures Kali umgelagert.

$$C_6H_5—O—SO_3K \text{ giebt } C_6H_4\begin{cases}OH\,(1)\\SO_3K\,(4)\end{cases}$$

Das Kaliumsalz der Phenolätherschwefelsäure findet sich in kleiner Menge im normalen Menschenharn, reichlicher in dem der Pflanzenfresser. Entsteht im Körper aus eingeführter Carbolsäure.

2. **p-Kresylätherschwefelsäure** $C_6H_4\begin{cases}CH_3\,(1)\\O{-}SO_3H\,(4)\end{cases}$ findet sich als Kaliumsalz im Pferdeharn (S. 362).

3. Auch die **Aetherschwefelsäuren der Dioxybenzole** sind bekannt. Siehe über diese unter Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon.

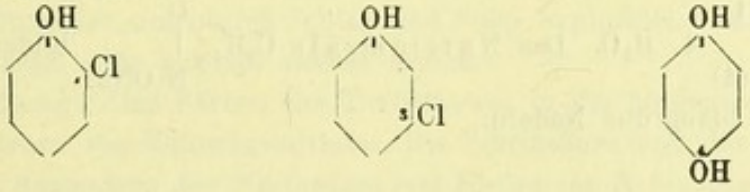
Acetylphenol (Phenylacetat) $C_6H_5OCH_3CO$ entsteht aus Phenolnatrium und Acetylchlorid oder aus Phenol und Essigsäure bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels.

$$C_6H_5ONa + CH_3COCl = C_6H_5O(CH_3CO) + NaCl.$$
$$C_6H_5OH + CH_3COOH = C_6H_5O(CH_3CO) + H_2O.$$

Flüssigkeit. Sdp. 193°. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Phenol und Essigsäure.

3. Chlor-, Brom- und Jod-Phenole.

Durch Eintritt eines Halogenatoms in das Phenol entstehen drei isomere Halogenphenole.



Ortho- Meta- Para-

Chlorphenol.

Gewöhnlich werden durch Einwirkung von Chlor, resp. Brom auf das betreffende Phenol zwei isomere Chlor-, resp. Brom-Phenole gleichzeitig erhalten. So entstehen o- und p-Chlorphenol gleichzeitig beim Einleiten von Chlor in Phenol.

Es können auch mehrere Halogenatome in dasselbe Phenolmolecül eintreten: C_6Cl_5OH Pentachlorphenol.

Beim Fällen verdünnter Phenollösungen mit Bromwasser entsteht ein crystallinischer Niederschlag von **Tribromphenolbrom** $C_6H_2Br_3OBr$ (Schmp. 118°). Derselbe geht beim Lösen in Alkali und Fällen mit Säure in **Tribromphenol** $C_6H_2Br_3OH$ (Schmp. 95°) über. (Siehe Carbolsäure-Bestimmung S. 363.)

Jod wirkt nicht auf Phenole ein. Dagegen entstehen Jodphenol durch Jod + HgO oder Jod + Jodsäure (S. 39).

Aristol, ein jodirtes Thymol, findet medicinische Anwendung.

Beim Schmelzen mit Kali gehen die Halogenphenole in Dioxyphenole über.

$$C_6H_4\begin{cases}Br\,(1)\\OH\,(3)\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + KBr$$

m-Bromphenol. Resorcin und Brenzkatechin.

Chlor- und Brom-Benzol werden durch den Harn in Form einer complicirten Verbindung ausgeschieden, aus der sich Chlor- (resp. Brom-) Phenylmercaptursäure (S. 199) gewinnen lässt.

4. *Nitrosophenole (Chinonoxime).*

Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenol entsteht das **p-Nitrosophenol** (Chinonoxim) $C_6H_4\begin{cases}OH(1)\\NO(4)\end{cases}$. Da derselbe Körper aber auch aus Chinon (s. d.) und Hydroxylamin gebildet wird, kommt ihm wahrscheinlich die Constitution eines Isonitrosokörpers (Oxims) des Chinons zu.

$$C_6H_4O_2 + NH_2OH = C_6H_4\begin{cases}N(OH)\\|\\O\end{cases} + H_2O.$$

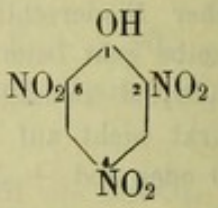
Bräunlichgrüne, rhombische Crystalle. Giebt die *Liebermann'sche Nitrosoreaction* (S. 25). Geht bei der Oxydation in p-Nitrophenol über $C_6H_4\begin{cases}N(OH)\\|\\O\end{cases} + O = C_6H_4\begin{cases}OH(1)\\NO_2(4)\end{cases}$. Liefert bei der Reduction p-Amidophenol $C_6H_4\begin{cases}O\\|\\N(OH)\end{cases} + H_4 = C_6H_4\begin{cases}OH(1)\\NH_2(4)\end{cases} + H_2O$. Das Natriumsalz $C_6H_4\begin{cases}O\\|\\N(ONa)\end{cases}$ bildet rothe, das Kaliumsalz blaugrüne Nadeln.

5. *Nitrophenole.*

Durch Einwirkung der Salpetersäure **(Nitrirung)** auf Phenole entstehen die Nitrophenole. Gewöhnlich werden hierbei mehrere Isomere gleichzeitig gebildet.

So führt verdünnte kalte Salpetersäure die Carbolsäure in o- und p-Nitrophenol $C_6H_4\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases}$ über.

Die **Pikrinsäure** (Trinitrophenol)

$C_6H_3N_3O_7$ oder $C_6H_2\begin{cases}OH\\(NO_2)_3\end{cases}$ oder 

entsteht aus vielen organischen und organisirten Substanzen durch rauchende Salpetersäure, z. B. aus Indigo, Phenol, Seide, Leder, Wolle. Man stellt sie gewöhnlich dar durch vorsichtige Nitrirung des Phenols bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure, welche wasserentziehend wirkt. Crystallisirt aus Wasser oder Alkohol in blassgelben Blättchen, aus Aether

in rhombischen Prismen. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 122,5°, bei schnellem Erhitzen tritt Verpuffung ein. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung schmeckt bitter, färbt die Thierfaser (Seide, Wolle), nicht die Pflanzenfaser (Baumwolle) namentlich bei Gegenwart von Schwefelsäure, direkt (d. h. ohne Beize) gelb.

Die Pikrinsäure bildet Verbindungen mit organischen Kohlenwasserstoffen und Basen

Pikrinsaures Naphtalin $C_{10}H_8 . C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln. Schmp. 149°. — Pikrinsaures Benzol $C_6H_6 . C_6H_3N_3O_7$. Unbeständig. Schmp. 85–90°. — Harnstoffpikrat $CON_2H_4 . C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmp. 142°. — Pikrinsaures Kreatinin $C_4H_7N_3O . C_6H_3N_3O_7$. Dünne gelbe Nadeln. Schmp. 240°. Schwer löslich in Wasser. — Anilinpikrat $C_6H_7N . C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Crystalle, die sich bei 165° zersetzen.

Nachweis: 1. Die ätherische, alkoholische oder wässrige Lösung wird durch Cyankalium beim Erwärmen braunroth gefärbt (**Isopurpursäure**-Bildung.) 2. Noch in sehr grosser Verdünnung wird durch ammoniakalische Kupferlösung ein gelber crystallinischer Niederschlag erhalten. 3. Durch Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung und nachfolgendem Zusatz von Eisenchlorid entsteht eine blaue Färbung von salzsaurem Amidodiimidophenol $C_6H_2OH(NH_2)(NH)_2HCl$. Die pikrinsauren Salze (**Pikrate**) sind durch Schlag und Stoss explosibel. Das pikrinsaure Kali ist in Wasser oder Alkohol schwer löslich.

Anwendung: Zum Färben der Textilfasern, in der Sprengtechnik, früher (s. u) zum Färben von Nahrungsmitteln. Die Pikrinsäure und die Pikrate sind giftig. — *Die Anwendung dee Pikrinsäure zum Färben von Nahrungsmitteln u. s. w. ist durch Reichsgesetz verboten*, s. a. Pikraminsäure (S. 327).

Das Kali- oder Ammoniumsalz der Dinitrokresole $C_6H_2\begin{cases}OH\\CH_3\\(NO_2)_2\end{cases}$ auch **Saffransurrogat**, Viktoriagelb genannt, dient bisweilen zum Färben von Nahrungsmitteln, ist aber giftig.

Als **Nitrofarbstoffe** bezeichnet man die zum Färben von Textilfasern und Nahrungsmitteln bisweilen benutzten Salze von Nitrophenolen. Hierher gehören ausser Pikrinsäure und Dinitrokresol das **Martiusgelb**, **Naphtolgelb S** (siehe Naphtole), **Brillantgelb** (Schöllkopf) und **Aurantia**. Von diesen sind Naphtolgelb S und Brillantgelb, welche beide die Sulfogruppen HSO_3 enthalten, ungiftig, die übrigen giftig oder verdächtig.

6. *Amidophenole.*

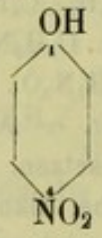
Amidophenole entstehen durch Reduction der entsprechenden Nitrophenole.

$$C_6H_4\begin{cases}OH(1)\\NO_2(4)\end{cases} + H_6 = C_6H_4\begin{cases}OH(1)\\NH_2(4)\end{cases} + 2H_2O$$

p-Nitrophenol. p-Amidophenol.

Von den drei isomeren Amidophenolen findet ein Derivat des p-Amidophenols, das Phenacetin, therapeutische Anwendung.

Phenacetin, p-Acetyl-Amidophenetol $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\ (1)\\NH(CH_3CO)\ (4)\end{cases}$ ist ein acetylirtes p-Amidophenol, dessen Hydroxylwasserstoff durch Aethyl ersetzt ist. Es leitet sich also vom Aethyläther des Phenols, dem Phenetol (S. 364), durch Eintritt einer Amidogruppe und Acetylirung der letzteren ab.

Zu seiner Darstellung wird das durch geeignete Nitrirung der Carbolsäure erhaltene p-Nitrophenol  reducirt zu p-Amidophenol  . Dieses wird dann in den Aethyläther $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\end{cases}$ verwandelt und zuletzt mit Essigsäure acetylirt (S. 23. **1.** c).

Weisse, glänzende Crystalle. Schmp. 135°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Erkennung: Giebt nach dem Kochen mit Salzsäure, wodurch Abspaltung der Acetylgruppe bewirkt wird, die Indophenolreaction (S. 343). Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* muss ohne Rückstand flüchtig sein, sich in concentr. Schwefelsäure ohne Färbung auflösen und, in Wasser gelöst, durch Bromwasser nicht gefällt werden (Abwesenheit von Carbolsäure [S. 363]). Findet als Nervinum Verwendung.

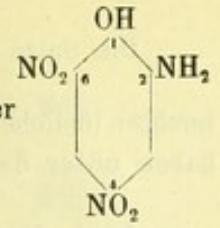
Auch die dem Phenacetin entsprechende Methylverbindung

$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\ (1)\\NH(CH_3CO)\ (4)\end{cases}$ **Methacetin** = p-Acet-Anisidin

(Crystalle, Schmp. 127°) hat therapeutische Verwendung gefunden.

Die Amidophenole sind Basen, welche mit Säuren Salze bilden; z. B. $C_6H_4\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}$ HCl, salzsaures Amidophenol.

Die Säurederivate der Ortho-Amidophenole gehen unter Wasserabspaltung leicht in ihre Anhydride, die sogenannten **Anhydroverbindungen**, über. So zerfällt das Formyl-o-Amidophenol, welches durch Kochen des o-Amidobenzols mit Ameisensäure erhalten wird, sogleich in Methenyl-o-Amidophenol und Wasser. $C_6H_4\begin{cases}NH(HCO)\\OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}N{=}HC\\O\end{cases} + H_2O.$

Pikraminsäure (Dinitro-Amidophenol) $C_6H_2\begin{cases}OH\\NH_2\\(NO_2)_2\end{cases}$ oder 

entsteht durch partielle Reduction der Pikrinsäure $C_6H_2\begin{matrix}OH\\(NO_2)_3\end{matrix}$ (S. 374). Rothe, bei 165° schmelzende Nadeln. Früher als Farbstoff benutzt.

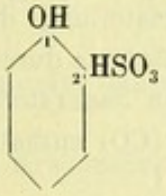
Triamidophenol $C_6H_2\begin{matrix}OH\\(NH_2)_3\end{matrix}$ entsteht durch völlige Reduction der Pikrinsäure resp. durch weitere Reduction der Pikraminsäure.

7. *Phenolsulfosäuren.*

Die Phenolsulfosäuren entstehen durch Eintritt von HSO_3-Gruppen (Sulfo-Gruppen) (S. 22) an Stelle von Wasserstoffatomen des **Kerns** (S. 300).

C_6H_5OH $C_6H_4\begin{cases}OH\\HSO_3\end{cases}$

Phenol. o-, m-, p-Phenolsulfosäuren.

Wirkt concentrirte Schwefelsäure auf Phenol unter steter Kühlung ein, so entsteht hauptsächlich Ortho-Phenolsulfosäure  neben wenig Para Säure  . Erwärmt man die Mischung, so wird hauptsächlich Para-Phenolsulfosäure gebildet. Auch geht die Orthosäure beim Erwärmen oder bei längerem Stehen der Lösung in die Parasäure über. — Die Metasäure wird durch Schmelzen von Meta-Benzoldisulfosäure $C_6H_4\begin{cases}HSO_3(1)\\HSO_3(3)\end{cases}$ mit Kali erhalten.

Die freie Orthophenolsulfosäure ist nur in Lösung bekannt, da sie beim Eindampfen in die Parasäure übergeht. Dagegen sind ihre Salze beständig. Die freie Säure dient unter dem Namen **Aseptol** [Sozolsäure[1]), Acidum sozolicum] als Desinficiens und Antisepticum an Stelle der Carbolsäure. — Die Metasäure crystallisirt in Nadeln, die Parasäure bildet einen Sirup.

---

1) Von *σωζω*, ich errette.

Die Salze der Dijodparaphenolmonosulfosäure $C_6H_2\begin{cases}J_2\\OH\\HSO_3\end{cases}$, namentlich das leichter lösliche Natriumsalz und das schwerer lösliche Kaliumsalz $C_6H_2J_2OHSO_3K$ haben unter dem Namen **Sozojodol** therapeutische Anwendung gefunden.

Auch die **Kresolsulfosäuren** $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\HSO_3\end{cases}$ sind vortreffliche Desinfectionsmittel. Sie werden durch Sulfurirung (S 322) der rohen Carbolsäure (S. 363) erhalten.

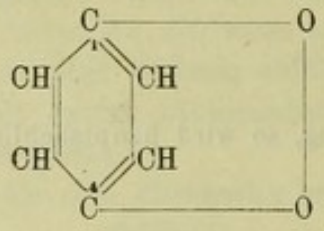
9. Chinone.

Durch Austausch zweier kernständigen Wasserstoffatome des Benzols und seiner Homologen gegen zwei Sauerstoffatome entstehen die Chinone.

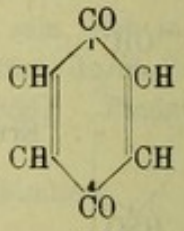
C_6H_6	giebt	$C_6H_4O_2$
Benzol.		Chinon.

Sie bilden sich durch Oxydation von **Para**-Derivaten (z. B. Hydrochinon S. 368, Sulfanilsäure = **p**-Amido-Benzolsulfosäure S. 324, **p**-Phenylendiamin S. 342), ferner aus Phenol und aus Anilin mit Chromsäure.

Constitution: In den meisten Chinonen stehen die Sauerstoffatome zu einander in Parastellung, da sie sich aus Körpern der Parareihe (s. o) bilden. Ob die Sauerstoffatome durch eine Valenz mit einem C-Atom, durch die zweite mit dem anderen Sauerstoffatom verbunden sind (Formel I.), oder ob sie zwei Keton-Gruppen (CO) enthalten, ist noch unentschieden (Formel II.).



Formel I.



Formel II.

Nach Formel II wäre das gewöhnliche (p-) Chinon ein Diketon. Dieser Formel entspricht sein Verhalten zu Hydroxylamin, mit welchem es ein Dioxim (S. 138) erzeugt.

$$C_6H_4O_2 + 2NH_2(OH) = C_6H_4(NOH)_2 + 2H_2O$$

Die Chinone sind feste, meist gelb gefärbte, crystallinische und mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Stoffe. Ihr Wasserstoff wird durch Chlor und Brom leicht vertreten.

Die Chinone wirken als starke Oxydationsmittel. Sie oxydiren schweflige Säure zu Schwefelsäure und setzen aus HCl, HBr, HJ Chlor, resp. Brom und Jod in Freiheit. Hierbei geht das Chinon in Hydrochinon und weiterhin in gechlortes u. s. w. Hydrochinon über, indem die Halogene in das Hydrochinon eintreten.

$$C_6H_4O_2 + SO_2 + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + H_2SO_4$$
Hydrochinon.

$$C_6H_4O_2 + 2HBr = C_6H_4(OH)_2 + Br_2 = C_6H_3Br(OH)_2 + HBr$$
Hydrochinon. Bromhydrochinon.

$$C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + HCl$$
Hydrochinon. Chlorhydrochinon.

Chinon $C_6H_4O_2$ wird am einfachsten durch Oxydation von schwefelsaurem Anilin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten. Das gebildete Chinon schüttelt man mit Aether aus. — Gelbe sublimirbare Prismen. — Schmp. 115,7°. Riecht chlorähnlich. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, ferner in Alkohol und Aether.

Chinon in wässriger Lösung färbt sich mit wenigen Tropfen alkoholischer Lösung von Hydrocoerulignon schnell gelbroth und scheidet stahlblaue Nadeln von Coerulignon ab *(Empfindliche Probe)*.

Das **Chinonoxim** $C_6H_4(NOH)O$ ist (S. 374) als Nitrosophenol beschrieben. Es geht bei weiterer Einwirkung von Hydroxylamin in **Chinondioxim** $C_6H_4(NOH)_2$ über.

Tetrachlorchinon, Chloranil $C_6Cl_4O_2$ entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Chinon. Sublimirbare Blättchen. Schmp. 245°. Wirkt oxydirend und führt z. B. Dimethylanilin in Methylviolett (s. d.) über.

Man kennt auch Körper, welche die Chinongruppe O_2 mehrmals enthalten, z. B **Dioxydichinoyl** (Rhodizonsäure) $C_6(O_2)(O_2)(OH)_2$, welches die Chinongruppe zweimal, das **Trichinoyl** $C_6(O_2)(O_2)(O_2) + 8H_2O$, welches dieselbe dreimal enthält. (Die Chinone heissen auch **Chinoyle**, daher Monochinoyl, Dichinoyl u. s. w.)

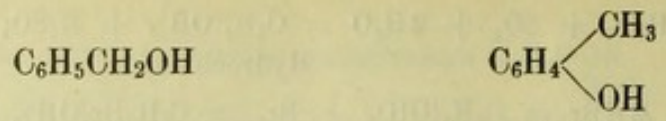
Die Rhodizonsäure entsteht durch Reduction der Krokonsäure (siehe Hexaoxybenzol S. 372).

Die bisher unbekannten **Imide der Chinone**, $C_6H_4O(NH)$ Chinonmonimid und $C_6H_4(NH)_2$ Chinondimid, können als die Muttersubstanzen einiger Farbstoffgruppen, z. B. der Indamine, Indophenole und des Methylenblaus (s. d.), betrachtet werden.

Chinonchlorimid $C_6H_4\begin{cases}NCl\\O\end{cases}$ entsteht durch Oxydation von p-Amidophenol mit Chlorkalklösung. Gelbe Crystalle, die sich in heissem Wasser, Alkohol u. s. w. leicht lösen. Schmp. 85°. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure eine rothe Lösung, welche durch Kalilauge blau gefärbt wird (Bildung von Indophenol [s. d.]. Diese Reaction ist zum Nachweis von Phenol (S. 362) geeignet).

10. Alkohole.

Die Alkohole der Benzolreihe sind den Phenolen isomer, enthalten aber die einwerthige Hydroxylgruppe in der Seitenkette, während sie bei den Phenolen sich im Kern befindet.



Benzylalkohol. Kresol (Phenol).

Die Beweise für diese Anschauung siehe unter Phenole (S. 359).

Man unterscheidet, wie in der Fettreihe (S. 85) primäre, secundäre und tertiäre Alkohole.

Alkohole.	*Benzolreihe.*	*Methanreihe.*
Primärer	$C_6H_5CH_2OH$ Benzylalkohol = Phenylcarbinol.	$CH_3—CH_2OH$ (Primärer) Aethylalkohol.
Secundärer	$(C_6H_5)_2CH(OH)$ Diphenylcarbinol = Benzhydrol.	$(CH_3)_2CH(OH)$ (Secundärer) Isopropylalkohol.
Tertiärer	$(C_6H_5)_3C(OH)$ Triphenylcarbinol.	$(CH_3)_3C(OH)$ (Tertiärer) Butylalkohol.

Sie entstehen nach ähnlichen Reactionen wie die Alkohole der Methanreihe (S. 86).

1. Durch Umsetzung der in der Seitenkette halogen-substituirten Kohlenwasserstoffe mit Kaliumacetat und Verseifung der entstandenen Ester.

$$\underset{\textit{Aethyljodid.}}{C_2H_5J} + \underset{\textit{Essigsaures Silber.}}{CH_3COOAg} = \underset{\textit{Aethylacetat.}}{C_2H_5—O—CH_3CO} + AgJ$$

$$C_2H_5—O—CH_3CO + KOH = \underset{\textit{Aethylalkohol.}}{C_2H_5OH} + \underset{\textit{Essigs. Kali.}}{CH_3COOK}$$

$$C_6H_5—CH_2Cl + CH_3COOK = C_6H_5CH_2—O—CH_3CO + KCl$$

Benzylchlorid. Essigsaures Kali. Benzylacetat.

$$C_6H_5—CH_2—O—CH_3CO + KOH = C_6H_5CH_2OH + CH_3COOK$$

Benzylalkohol.

2. Durch Reduction der Aldehyde (mit Natriumamalgam).

$$\underset{\textit{Acetaldehyd.}}{CH_3COH} + H_2 = \underset{\textit{Aethylalkohol.}}{CH_3—CH_2OH}$$

$$C_6H_5COH + H_2 = C_6H_5CH_2OH$$

Benzaldehyd. Aethylalkohol.

Verhalten: 1. Durch gelinde Oxydation gehen die primären Alkohole der Benzolreihe wie die der Fettreihe in Aldehyde, weiterhin in Säuren über.

$$\underset{\textit{Aethylalkohol.}}{CH_3CH_2OH} + O = \underset{\textit{Acetaldehyd.}}{CH_3COH} + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + O_2 = \underset{\textit{Essigsäure.}}{CH_3COOH} + H_2O$$

$$C_6H_5CH_2OH + O = \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_6H_5COH} + H_2O$$

$$C_6H_5CH_2OH + O_2 = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5COOH} + H_2O$$

2. Die aromatischen Alkohole bilden Derivate, welche denen der Methanreihe durchaus entsprechen.

Benzolreihe.	*Methanreihe.*
Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$	Chloräthyl CH_3CH_2Cl
Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$	Aethylamin $CH_3—CH_2NH_2$
Aethyläther des Benzylalkohols $C_6H_5CH_2—O—C_2H_5$	Aethyläther $C_2H_5—O—C_2H_5$
Essigsäureester des Benzylalkohols $C_6H_5—CH_2—O(CH_3CO)$	Essigsäure-Aethylester $CH_3—CH_2—O—(CH_3CO)$
Benzylmercaptan $C_6H_5—CH_2—SH$	Aethylmercaptan $CH_3—CH_2—SH$

3. Man kennt — wie in der Methanreihe — auch zwei- und dreiatomige Alkohole.

Atomig.	*Benzolreihe*	*Methanreihe*
Ein-	$C_6H_5—CH_2OH$ Benzylalkohol.	$C_2H_5(OH)$ Aethylalkohol.
Zwei-	$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases}$ Toluylenalkohole $\begin{cases}o\\m\\p\end{cases}$	$\begin{matrix}CH_2OH\\\|\\CH_2OH\end{matrix}$ Glykol
Drei-	$C_9H_9\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ Stycerinalkohol	$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ Glycerin.

4. Es sind auch ungesättigte aromatische Alkohole, d. h. Alkohole ungesättigter aromatischer Kohlenwasserstoffe, bekannt.

Benzolreihe.	*Methanreihe.*
$C_6H_5—CH=CH—CH_2(OH)$	$CH_2=CH—CH_2(OH)$
Zimmtalkohol (Styron).	Allylalkohol.

Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$ findet sich (meist an Benzoësäure gebunden, in geringer Menge auch frei) im Perubalsam, ferner (an Zimmtsäure gebunden) im flüssigen Storax.

Entstehung: 1. Aus Benzylchlorid, s. S. 321. 2. Aus Benzaldehyd durch Reduction S. 384. 2. 3. Aus Benzaldehyd und Kali. Hierbei findet gleichzeitig Oxydation statt.

$$2C_6H_5COH + KOH = C_6H_5CH_2(OH) + C_6H_5COOK$$

Benzaldehyd. Benzylalkohol. Benzoësaures Kalium.

Darstellung: Durch Verseifung des Perubalsams mit Kali und folgende Destillation.

Farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch. Sdp. 206,5°. Wenig löslich in Wasser. Giebt bei der Oxydation zuerst Benzaldehyd, dann Benzoësäure (S. 381).

Benzylmercaptan (Benzylsulfhydrat) $C_6H_5CH_2(SH)$ aus Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ und alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Lauchartig riechende Flüssigkeit. Sdp. 194—195°. Verbindet sich mit Quecksilber zu $Hg(C_6H_5CH_2S)_2$. Lange Nadeln.

Ein ungesättigter Alkohol, der **Zimmtalkohol** $C_6H_5CH=CH—CH_2OH$, ist der Alkohol eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, des Allylbenzols $C_6H_5CH=CH—CH_3$. Er findet sich an Zimmtsäure gebunden im flüssigen Storax (s. d.).

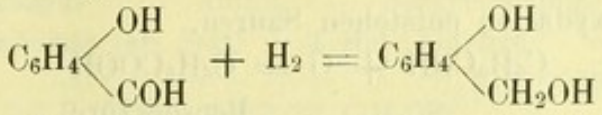
II. Phenolalkohole (Oxyalkohole).

Phenolalkohole enthalten mindestens zwei Hydroxyle, und zwar ein Phenol- und ein Alkoholhydroxyl. Sie sind also gleichzeitig Alkohole und Phenole.

Im o-Oxy-Benzylalkohol **(Saligenin)** $C_6H_4\begin{cases}OH\ (1)\\CH_2OH\ (2)\end{cases}$ ist die kernständige OH-Gruppe das Phenolhydroxyl, die in der Seitenkette befindliche das Alkoholhydroxyl. Dies wird durch Oxydation des Körpers bewiesen, welcher hierbei zunächst in o-Oxybenzaldehyd $C_6H_4\begin{cases}OH\ (1)\\COH\ (2)\end{cases}$, dann in o-Oxybenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}OH\ (1)\\COOH\ (2)\end{cases}$ übergeht.

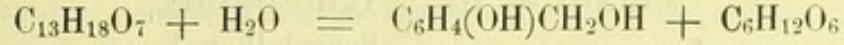
Bei der Oxydation bleibt also das Phenolhydroxyl erhalten (S. 359).

Die Phenolalkohole entstehen durch Reduction der Phenolaldehyde (Oxyaldehyde [S. 386]).



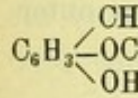
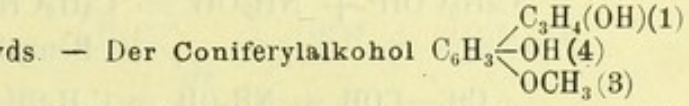
Oxybenzaldehyd. Oxybenzylalkohol.

Von den drei **Oxybenzylalkoholen** (o-, m-, p-) entsteht die Ortho-Verbindung **(Saligenin)** durch Spaltung des Salicins (s. d.) mit Emulsin oder verdünnten Säuren.



Salicin. o-Oxy-Benzylalkohol. Glykose.

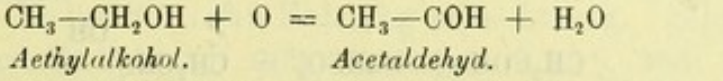
Seine Entstehung aus Salicylaldehyd siehe S. 387.

Der Methyläther eines Dioxy-Benzylalkohols ist der **Vanillinalkohol**  . Er entsteht durch Reduction von **Vanillin** (s. d.), des dem Alkohol entsprechenden Aldehyds. — Der **Coniferylalkohol**  ist der Methyläther eines Dioxy-Alkohols des Allylbenzols. Derselbe entsteht aus dem **Coniferin** (s. Glykoside), durch Spaltung mit Emulsin neben Glykose.

12. Aldehyde.

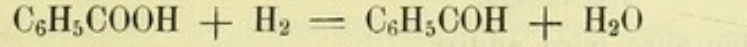
Die aromatischen Aldehyde entsprechen durchaus denen der Methanreihe (S. 123).

Entstehung: 1. Aus den primären Alkoholen durch gelinde Oxydation $C_6H_5CH_2(OH) + O = C_6H_5COH + H_2O$.

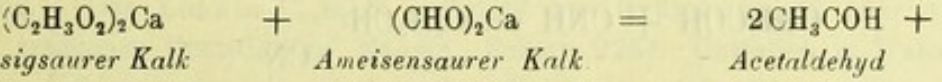


Aethylalkohol. *Acetaldehyd.*

2. Aus den zugehörigen Säuren durch Reduction.

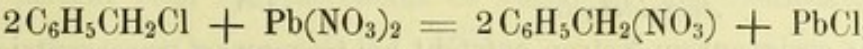


Benzoësäure. Benzaldehyd.

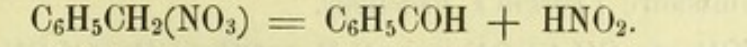


Essigsaurer Kalk *Ameisensaurer Kalk* *Acetaldehyd*

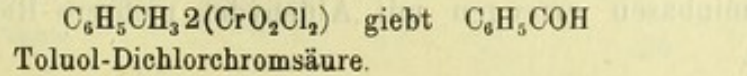
3. Durch Erhitzen der in der Seitenkette substituirten Chlorderivate von Kohlenwasserstoffen mit Bleinitrat.



Benzylchlorid.



4. Bei Zerlegung der Additionsprodukte von Benzolkohlenwasserstoffen mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 durch Wasser.



Toluol-Dichlorchromsäure.

Das Verhalten derselben ist den Aldehyden der Methanreihe entsprechend.

1. Durch Oxydation entstehen Säuren.

$$C_6H_5COH + O = C_6H_5COOH$$

Benzoësäure.

$$CH_3—COH + O = CH_3COOH$$

Acetaldehyd. *Essigsäure.*

2. Durch Reduction entstehen primäre Alkohole.

$$C_6H_5COH + H_2 = C_6H_5CH_2(OH)$$

Benzylalkohol.

$$CH_3COH + H_2 = CH_3CH_2(OH)$$

Acetaldehyd. *Aethylalkohol.*

3. Sie verbinden sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung (Condensation).

$$C_6H_5COH + NH_2OH = C_6H_6CH{=}N(OH) + H_2O$$

Benzaldoxim.

$$CH_3—COH + NH_2OH = C_6H_3CH{=}N(OH) + H_2O$$

Acetaldehyd. *Acetoxim.*

$$C_6H_5COH + NH_2—NH(C_6H_5) = C_6H_5—CH{=}N—NH(C_6H_5) + H_2O$$

Phenylhydrazin.

$$CH_3—COH + NH_2—NH(C_6H_5) = CH_3—CH{=}N—NH(C_6H_5) + H_2O.$$

4. Mit saurem schwefligsaurem Alkali entstehen Additionsproducte (S. 125. 3.).

$$C_6H_5COH + NaHSO_3 = C_6H_5CH\begin{cases}OH\\SO_3Na\end{cases}$$

$$CH_3COH + NaHSO_3 = CH_3CH\begin{cases}OH\\SO_3Na\end{cases}$$

Acetaldehyd.

5. Blausäure wird addirt.

$$C_6H_5COH + CNH = C_6H_5CH\begin{cases}OH\\CN\end{cases}.$$

$$CH_3COH + CNH = CH_3CH\begin{cases}OH\\CN\end{cases}$$

Acetaldehyd.

6. Mit essigsaurem Natron entsteht bei Gegenwart wasserentziehender Mittel Zimmtsäure *(Perkin's Reaction).*

$$C_6H_5COH + CH_3COONa = C_6H_5—CH{=}CH—COONa + H_2O$$

Zimmtsaures Natron.

7. Aminbasen erzeugen mit Aldehyden mehrere Reihen von Verbindungen.

a) 1 Mol. Aminbase + 1 Mol. Aldehyd.

$$C_6H_5COH + C_6H_5NH_2 = C_6H_5CH{=}N(C_6H_5) + H_2O$$

Benzaldehyd. Anilin. Benzylenanilin.

b) 2 Mol. Aminbase (als Salz) + 1 Mol. Aldehyd.

$$C_6H_5COH + 2C_6H_5N(CH_3)_2HCl = C_6H_5CH\langle \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2HCl \\ C_6H_4N(CH_3)_2HCl \end{matrix} + H_2O$$

Dimethylanilinchlorhydrat. Salzsaures Tetramethyldiamido-Triphenylmethan.

Durch Oxydation von Tetramethyldiamido-Triphenylmethan (Leukomalachitgrün) entsteht das Bittermandelöl (Malachitgrün, Victoriagrün) (s. d.).

Benzaldehyd (Bittermandelöl) C_6H_5COH entsteht aus dem in den Kirschkernen, bitteren Mandeln u. s. w. enthaltenen Amygdalin durch ein Ferment, das Emulsin, welches mit dem Amygdalin an gleichem Orte vorkommt.

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5C\langle \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + CNH + 2C_6H_{12}O_6$$

Amygdalin. Benzaldehyd. Blausäure. Zucker.

Darstellung: Früher aus bitteren Mandeln, jetzt meist aus Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ und Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ durch Oxydation oder durch Kochen mit Natronlauge.

$$2C_6H_5CH_2Cl + C_6H_5CHCl_2 + 2MnO_2 = 3C_6H_5COH + 2MnCl_2 + H_2O$$

Benzylchlorid. Benzalchlorid.

Ueber seine Entstehung aus primären Alkoholen, Säuren, Kohlenwasserstoffen siehe S. 383, 1—4.

Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Sdp. 179,1°. Schwer löslich in Wasser. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Seine Ueberführung in Benzylalkohol s. S. 382, Benzoësäure s. S. 393, 2, seine Verbindung mit Aminen, Phenylhydrazin, $NaHSO_3$ s. S. 384.

Giebt mit Ammoniak im Wesentlichen **Hydrobenzamid** $(C_6H_5CH)_3N_2$. Rhombenoctaëder. Schmp. 110°. Giftig. (Das isomere **Amarin** ist nicht giftig.) Das **Lophin** $C_{18}H_{16}N_2$ entsteht aus Hydrobenzamid oder Amarin bei der trockenen Destillation. Nadeln. Schmp. 275°. Unlöslich in Wasser Giebt beim Uebergiessen mit alkoholischer Kalilauge Lichtwirkung *(Phosphorescenz)*, welche bei 65° ihr Maximum erreicht und nur bei Gegenwart von Sauerstoff eintritt. Zerfällt beim Phosphoresciren in Ammoniak und Benzoësäure. Verbindet sich mit Blausäure zu $C_6H_5CH\langle \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$. (S. 384, 5.)

Nachweis: Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht auch bei grosser Verdünnung ein weisser Niederschlag, der aus Alkohol crystallinisch erhalten wird und bei 152,5° schmilzt.

Anwendung: Zur Darstellung von Benzoësäure, Zimmtsäure, Malachitgrün und ähnlichen Farbstoffen.

Nicht giftig. Geht im Thierkörper in Benzoësäure, dann in Hippursäure (S. 398) über.

Das officinelle Aqua Amygdalarum amararum (S. 278) enthält Benzaldehyd, und zwar theils frei, theils mit Blausäure verbunden $C_6H_5CH\begin{matrix}HO\\CN\end{matrix}$.

Unter den **Derivaten des Benzaldehyds** seien nur die drei **Nitrobenzaldehyde** (o-, m-, p-) erwähnt. Von diesen geht allein der Orthonitrobenzaldehyd, welcher durch Nitrirung des Benzaldehyds (neben der Metaverbindung) gewonnen wird, bei Gegenwart von Natronlauge und Aceton in Indigo (s. d.) über. Der Ortho-Nitrobenzaldehyd kommt durch den Harn als Orthonitrobenzoësäure, die Metaverbindung als Metanitrohippursäure, die Paraverbindung als paranitrohippursaurer Harnstoff zur Ausscheidung. (Siehe Hippursäure S. 398.) Monatshefte f. Chem. 8. 88.

Man kennt auch **Dialdehyde**, z. B. die drei **Phthalaldehyde** $C_6H_4(COH)_2$ (o-, m-, p-). Diese entsprechen dem Glyoxal $(COH)_2$ (S. 133).

Ein ungesättigter Aldehyd, der **Zimmtaldehyd** $C_6H_5CH=CH—COH$, ist der Aldehyd eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, des Allylbenzols $C_6H_5—CH=CH—CH_3$. Er findet sich im Zimmtöl und Cassiaöl. In Wasser unlösliches Oel, welches an der Luft schnell in Zimmtsäure übergeht.

13. Phenolaldehyde (Oxyaldehyde).

Die Phenolaldehyde (Oxyaldehyde) enthalten neben der Aldehydgruppe COH auch das Phenolhydroxyl, sind also gleichzeitig Phenole und Aldehyde.

Einige derselben, wie o- und p-Oxybenzaldehyd, oder ihnen sehr nahe stehende Körper (z. B. Vanillin) kommen in den Pflanzen fertig gebildet vor.

Durch Reduction werden sie in die zugehörigen Oxy-Alkohole (s. d.) durch Oxydation in die zugehörigen Säuren (siehe Oxysäuren) verwandelt.

Entstehung: 1. Durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Phenole.

$$C_6H_5OH + CHCl_3 + 3KOH = C_6H_4\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix} + 3KCl + 2H_2O.$$

2. Durch Oxydation der zugehörigen Alkohole.

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\,(1)\\CH_2(OH)\,(2)\end{matrix} + O = C_6H_4\begin{matrix}OH\,(1)\\COH\,(2)\end{matrix} + H_2O.$$

o-Oxy-Benzylalkohol (Saligenin). Salicylaldehyd.

Verhalten: Bei der Reduction liefern sie die Alkohole, aus denen sie durch Oxydation entstehen. Bei der Oxydation gehen sie in Säuren über.

$$C_6H_4\begin{cases}OH\,(1)\\COH\,(2)\end{cases} + H_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\,(1)\\CH_2OH\,(2)\end{cases}$$

o-Oxybenzaldehyd. Saligenin (o-Oxybenzylalkohol).

$$C_6H_4\begin{cases}OH\,(1)\\COH\,(2)\end{cases} + O = C_6H_4\begin{cases}OH\,(1)\\COOH\,(2)\end{cases}$$

o-Oxybenzoësäure (Salicylsäure).

Sie verbinden sich mit saurem schwefligsaurem Natron, Ammoniak und organischen Basen wie die Aldehyde (s. d.).

Von den drei **Oxybenzaldehyden** ist die Orthoverbindung (**Salicylaldehyd**, salicylige Säure) im Kraute verschiedener Spiraea-Arten enthalten. Sie entsteht durch Oxydation von Saligenin [o-Oxybenzaldehyd $C_6H_4(OH)CH_2OH$] und von Salicin (s. Glykoside). Wohlriechendes Oel. Bei —20° crystallinisch, siedet bei 196,5°. Reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Geht durch Oxydation in Salicylsäure $C_6H_4{}^{1}OH{}^{2}COOH$ (s. d.), durch Perkin's Reaction mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron (S. 384, 6) in Cumarin (s. d.) über.

Der **Protokatechualdehyd** $C_6H_3\begin{cases}CHO\,(1)\\OH\,(3)\\OH\,(4)\end{cases}$ entsteht aus Brenzkatechin $C_6H_4\begin{cases}OH\,(1)\\OH\,(2)\end{cases}$, Chloroform und Alkali (S. 386, 1). Ferner aus Vanillin und Salzsäure. Crystalle. Schmp. 150°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Vanillin ist der Methyläther des Protokatechualdehyds $C_6H_3\begin{cases}CHO\,(1)\\OCH_3\,(3)\\OH\,(4)\end{cases}$. Dasselbe bildet den crystallinischen Ueberzug der Vanilleschote (Vanilla planifolia, Orchideae), findet sich ausserdem in manchen Rübenzuckern und in kleiner Menge in der Holzsubstanz (siehe Coniferin) vieler Pflanzen. Es entsteht synthetisch durch Oxydation von Coniferin (s. d.) und Coniferylalkohol s. d).

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_4OH\\OCH_3\\OH\end{cases} + O_6 = C_6H_3\begin{cases}COH\\OCH_3\\OH\end{cases} + 2CO_2 + 2H_2O$$

Coniferylalkohol. Vanillin.

Darstellung: Aus der Vanille und aus dem Cambialsaft der Coniferen, welcher Coniferin enthält, durch Oxydation. Leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Wasser löslich. Crystallisirt in Nadeln. Schmp. 80°. Riecht und schmeckt nach Vanille. Sdp. 285°. Sublimirt unzersetzt. Reagirt sauer, färbt

sich mit Eisenchlorid blau. Wird durch Salzsäure bei 200° in Chlormethyl CH_3Cl und Protokatechusäurealdehyd (s. d.) gespalten.

Ist in den *officinellen* Fructus Vanillae (von Vanilla planifolia) enthalten.

Wird vom Thierkörper oxydirt und als Aetherschwefelsäure der Vanillesäure $C_6H_3\begin{cases}COOH\\OCH_3\\OH\end{cases}$ durch den Harn ausgeschieden. Hp. 4. 209.

Piperonal (Protokatechualdehyd-Methylenäther) $CH_2\begin{cases}O\\O\end{cases}C_6H_3CHO$ entsteht durch Oxydation der Piperinsäure (s. Piperin). Nach Cumarin riechende, in Wasser schwer lösliche Crystalle. Schmp. 37°. Sdp 268°. Wird in der Parfümerie als künstliches Heliotropin verwandt.

14. Ketone.

Die Ketone der aromatischen Reihe enthalten wie die der Methanreihe (S. 134) die zweiwerthige Carbonylgruppe —CO—.

Sie entstehen: 1. Durch Oxydation.

a) Aus secundären aromatischen Alkoholen wie in der Methanreihe.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH(OH) + O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O$$

Secundärer Isopropylalkohol. *Aceton.*

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH(OH) + O = C_6H_5—CO—C_6H_5 + H_2O$$

Diphenylcarbinol (Benzhydrol). Diphenylketon (Benzophenon).

b) Aus denjenigen fett-aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche die Gruppe CH_2 oder CH=CH enthalten.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH_2 + O_2 = C_6H_5—CO—CH_3 + H_2O$$

Aethylbenzol. Phenyl-Methyl-Keton (Acetophenon).

$$\begin{matrix}C_6H_4—CH\\|\quad\ \|\\C_6H_4—CH\end{matrix} + O_3 = \begin{matrix}C_6H_4—CO\\|\quad\ |\\C_6H_4—CO\end{matrix} + H_2O$$

Phenanthren. Phenanthrenchinon.

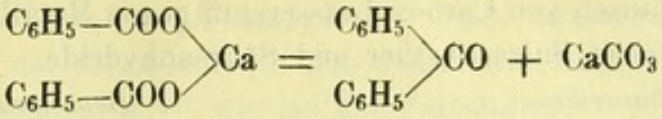
$$C_6H_4\begin{cases}CH\\|\\CH\end{cases}\!\!>\!C_6H_4 + O_3 = C_6H_4\begin{cases}CO\\|\\CO\end{cases}\!\!>\!C_6H_4 + H_2O$$

Anthracen. Anthrachinon.

2. Durch Destillation der Kalksalze aromatischer Säuren wie in der Methanreihe.

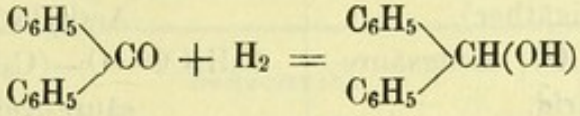
$$\begin{matrix}CH_3—COO\\CH_3—COO\end{matrix}\!\!>\!Ca = CaCO_3 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO$$

Essigsaures Calcium. *Aceton.*

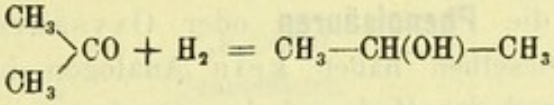


Benzoësaures Calcium. Benzophenon.

Verhalten: 1. Durch Reduction gehen die Ketone in secundäre Alkohole über.

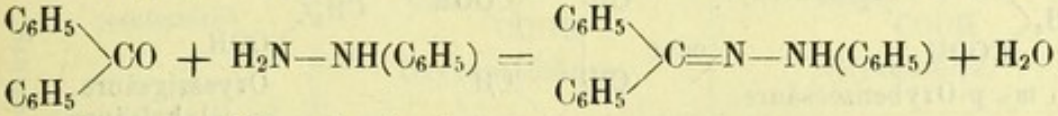


Benzophenon. Diphenylcarbinol (= Benzhydrol).

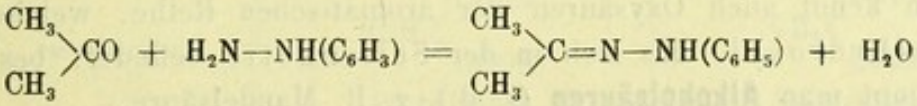


Aceton. *Isopropylalkohol.*

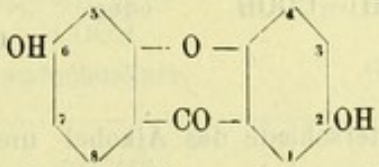
2. Mit Phenylhydrazin entstehen unter Wasseraustritt gut crystallisirende Körper, welche sich häufig zum Nachweis des Ketons eignen.



Benzophenon. Phenylhydrazin.



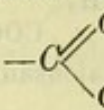
Acetophenon $C_6H_5—CO—CH_3$ ist ein bei 20,5° schmelzender crystallinischer Körper. Sdp. 202°. Hat als Schlafmittel (Hypnon) Anwendung gefunden. — **Benzophenon** $C_6H_5—CO—C_6H_5$. Prismen. Schmp. 48°. Sdp. 170°.

Euxanthon $C_{13}H_8O_4$ oder  (2,6 Dioxy-Xanthon).

Gelbe (daher der Name) Nadeln oder Blättchen. Schmp. 240°. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin **und** Hydrochinon (s. Constitutionsformel). Kommt als Piuri (Purré) in den Handel. Kostbare gelbe Malerfarbe (Jaune indien). Zersetzungsprodukt der

Euxanthinsäure $C_{19}H_{18}O_{11}$, welche sich als Magnesiumsalz im Harn bengalischer Kühe, die mit Mangoblättern gefüttert werden, findet. Liefert bei der Spaltung mit Säuren Euxanthon (s. o.) und Glukuronsäure (S. 202). Schmp. 156—158°.

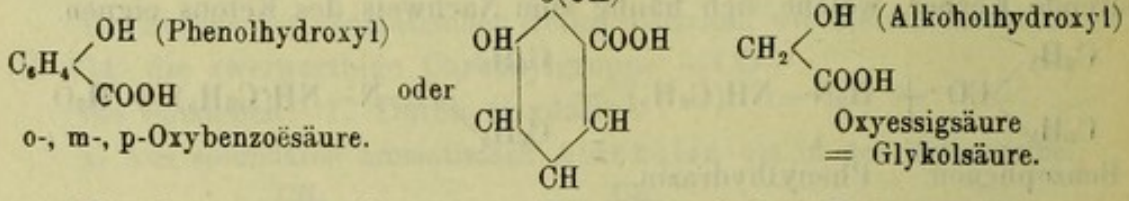
15. Säuren.

Die Säuren der Benzolreihe sind wie die der Methanreihe durch die einwerthige Carboxylgruppe  *gekennzeichnet.*

Durch Austausch von Carboxylwasserstoff gegen Metalle, Alkyle oder Säurereste entstehen Salze, Aether und Säureanhydride.

Methanreihe.	*Benzolreihe.*
CH_3COOH, Essigsäure.	C_6H_5COOH, Benzoësäure.
CH_3COOAg, essigsaures Silber.	C_6H_5COOAg, benzoësaures Silber.
$CH_3COO(C_2H_5)$, Essigsäure-Aethyläther (Essigäther).	$C_6H_5COO(C_2H_5)$, Benzoësäure-Aethyläther.
$CH_3CO—O—(CH_3CO)$, Essigsäure-Anhydrid.	$C_6H_5CO—O—(C_6H_5CO)$, Benzoësäure-Anhydrid.

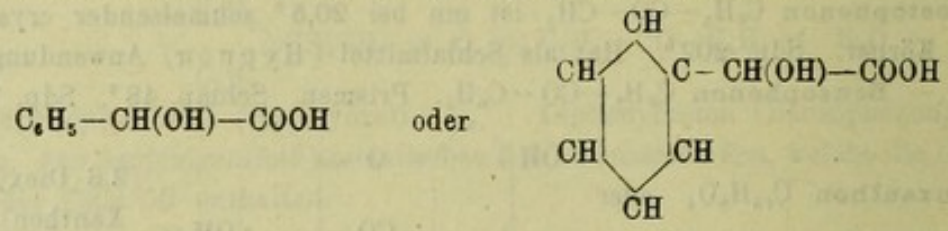
Durch Eintritt von kernständigen Phenolhydroxylen in die Säuren entstehen die **Phenolsäuren** oder Oxysäuren der Benzol-Reihe (s. d.). Dieselben haben kein Analogon in den Oxysäuren der Methanreihe, weil das Hydroxyl der Oxysäuren von Methankörpern ein Alkoholhydroxyl ist.



o-, m-, p-Oxybenzoësäure.

Oxyessigsäure = Glykolsäure.

Man kennt auch Oxysäuren der aromatischen Reihe, welche ein Alkoholhydroxyl, das sich in der Seitenkette befindet, besitzen. Diese nennt man **Alkoholsäuren** (s. d.), z. B. Mandelsäure.



Ueber die Unterschiede des Alkohol- und Phenolhydroxyls siehe S. 359.

Man unterscheidet ferner nach der Anzahl der Carboxylgruppen einbasische, zweibasische u. s. w. aromatische Säuren.

	Einbasisch.	*Zweibasisch.*	*Dreibasisch.*
Benzolreihe	C_6H_5COOH Benzoësäure.	C_6H_4(COOH)(COOH) Phthalsäure(o- m- p-)	C_6H_3(COOH)(COOH)(COOH) Benzoltricarbonsäure
Methanreihe	CH_3COOH Essigsäure.	CH_2(COOH)(COOH) Malonsäure.	C_3H_5(COOH)(COOH)(COOH) Tricarballylsäure.

Die Werthigkeit (Atomigkeit) einer aromatischen Säure ist abhängig von der Anzahl der in den Benzolkern eingetretenen Gruppen. Man unterscheidet also — wie bei den Fettsäuren — einwerthige, zweiwerthige u. s. w. Säuren. Die Werthigkeit einer zweiwerthigen Säure kann natürlich ebenso bedingt sein durch zwei Carboxylgruppen, als durch eine Carboxylgruppe und ein Phenolhydroxyl[1]).

		Benzolreihe.	Methanreihe.
Einwerthig	*einbasisch*	C_6H_5COOH Benzoësäure.	CH_3COOH Essigsäure.
Zweiwerthig	*einbasisch*	$C_6H_4\begin{cases}OH\ (Ph)\\COOH\end{cases}$ Oxybenzoësäure.	$CH_2\begin{cases}OH\ (A)\\COOH\end{cases}$ Glykolsäure.
	zweibasisch	$C_6H_4(COOH)_2$ Phthalsäure.	$CH_2(COOH)_2$ Malonsäure.
Dreiwerthig	*einbasisch*	$C_6H_3\begin{cases}OH\ (Ph)\\OH\ (Ph)\\COOH\end{cases}$ Protocatechusäure.	$C_2H_3\begin{cases}OH\ (A)\\OH\ (A)\\COOH\end{cases}$ Glycerinsäure.
	zweibasisch	$C_6H_3\begin{cases}OH\ (Ph)\\COOH\\COOH\end{cases}$ Oxyphthalsäure.	$C_2H_3\begin{cases}OH\ (A)\\COOH\\COOH\end{cases}$ Aepfelsäure.
	dreibasisch	$C_6H_3(COOH)_3$ Benzoltricarbonsäure.	$C_3H_5(COOH)_3$ Tricarballylsäure.

Es sind weiterhin gesättigte und ungesättigte aromatische Säuren bekannt.

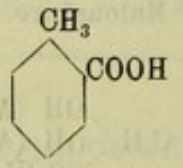
1) (A) neben Hydroxyl bedeutet alkoholisches Hydroxyl, (Ph) Phenol-Hydroxyl.

Gesättigt.		Ungesättigt.	
Methanreihe.	Benzolreihe.	Methanreihe.	Benzolreihe.
CH_3COOH Essigsäure.	C_6H_5COOH Benzoësäure.	$CH_2=CH—COOH$ Acrylsäure.	$C_6H_5—CH=CH—COOH$ Zimmtsäure.

Von den aromatischen Säuren leiten sich Halogen-, Nitro-, Amido-, Sulfo-Säuren ab, die in der Methanreihe ihre Analoga finden.

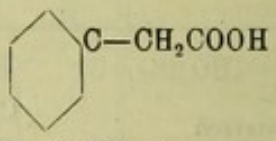
Benzolreihe.	*Methanreihe.*
$C_6H_4BrCOOH$, Brombenzoësäuren (o-, m-, p-).	$CH_3—CHCl—COOH$, α-Monochlorpropionsäure.
$C_6H_4(NO_2)COOH$, Nitrobenzoësäuren (o-, m-, p-).	$CH_2(NO_2)—CH_2—COOH$, β-Nitropropionsäure.
$C_6H_4(NH_2)COOH$, Amidobenzoësäuren (o-, m-, p-).	$CH_3—CH(NH_2)—COOH$, α-Amidopropionsäure.
$C_6H_4(HSO_3)COOH$, Sulfobenzoësäuren (o-, m-, p-).	$CH_2(HSO_3)—COOH$, Sulfoessigsäure.

Die Carboxylgruppe kann entweder im Kern oder in der Seitenkette stehen. Hierdurch unterscheiden sich bisweilen isomere Säuren.



o-Toluylsäure.

ist isomer



Phenylessigsäure.

Man kann viele aromatische Säuren als Fettsäuren betrachten, in denen ein Wasserstoffatom durch Phenyl C_6H_5 ersetzt ist.

CH_3COOH Essigsäure. $C_6H_5—CH_2COOH$ Phenylessigsäure.

$CH_2=CH—COOH$ Akrylsäure. $C_6H_5—CH=CH—COOH$ β-Phenylakrylsäure.

Im Folgenden sind die Säuren nach der Anzahl der in ihnen vorhandenen Carboxylgruppen geordnet.

Vorkommen: Viele Säuren der aromatischen Reihe finden sich in den Pflanzen theils frei, theils als Aether, z. B. Benzoësäure im Benzoëharz und in den Preisselbeeren, Zimmtsäure im Storax, Pimarsäure und Sylvinsäure im Fichtenharz (Galipot), Salicylsäure als Methyläther im Oel von Gaultheria-Arten (Wintergrünöl), Cumarsäure im Steinklee (Melilotus officinalis). Im Harne der Thiere, namentlich der Pflanzenfresser, sind Hippursäure, Para-Oxyphenylessigsäure und Para-Oxyphenylpropionsäure (die beiden letzten in kleiner Menge) enthalten.

Allgemeine Bildungsweisen der aromatischen Säuren.

1. Durch Oxydation von Benzolkohlenwasserstoffen, welche Seitenketten enthalten, resp. ihrer Halogen, Nitro-, Amidoderivate. Die gleiche Reaction gilt auch in der Methanreihe.

$C_6H_5CH_3 + O_3 = C_6H_5COOH + H_2O$
Toluol (Methylbenzol). Benzoësäure.

$C_6H_5CH_2—CH_3 + O_6 = C_6H_5COOH + CO_2 + 2H_2O$
Aethylbenzol. Benzoësäure.

$$C_6H_4ClCH_3 + O_3 = C_6H_4\begin{cases}Cl\\COOH\end{cases} + H_2O$$

Chlortoluol. Chlorbenzoësäure.

$CH_3—CH_3 + O_3 = CH_3COOH + H_2O$
Aethan. *Essigsäure.*

2. Durch Oxydation von primären Alkoholen und von Aldehyden — wie in der Methanreihe.

$C_6H_5CH_2OH + O_2 = C_6H_5COOH + H_2O$
Benzylalkohol. Benzoësäure.

$C_6H_5COH + O = C_6H_5COOH$
Benzaldehyd. Benzoësäure.

$CH_3—CH_2OH + O_2 = CH_3—COOH + H_2O$
Aethylakohol. *Essigsäure.*

$CH_3—COH + O = CH_3COOH$
Acetaldehyd.

3. Durch Verseifung der Cyanide[1]) (Nitrile) beim Kochen mit Säuren oder Alkalien.

$C_6H_5CN + 2H_2O = C_6H_5COOH + NH_3$
Cyanbenzol Benzoësäure.
= Benzylcyanid (Benzonitril).

$CH_3CN + 2H_2O = CH_3COOH + NH_3$
Methylcyanid (Acetonitril). *Essigsäure.*

---

1) Die **Nitrile** (Cyanide) entstehen durch Destillation der sulfosauren Salze von Kohlenwasserstoffen mit Cyankalium und durch Wasserabspaltung aus Säureamiden (s. d.).

$C_6H_5SO_3K + CNK = C_6H_5CN + K_2SO_3$
Benzolsulfosaures Kalium. Cyankalium. Benzonitril.

$$CH_3O\diagup SO_2 + KCN = CH_3CN + K_2SO_4$$
$$\diagdown OK$$

Methylschwefelsaures Kalium. *Acetonitril.*

$C_6H_5CONH_2 = C_6H_5CN + H_2O$
Benzamid. Benzonitril.

$CH_3CONH_2 = CH_3CN + H_2O$
Acetamid. *Acetonitril.*

4. Durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Halogenkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Natrium.

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5COONa + NaBr$$

Brombenzol. Benzoësaures Natrium.

Ueber Entstehung ungesättigter Säuren siehe Zimmtsäure.

Verhalten: **1.** Durch Austausch des Carboxylwasserstoffs gegen Metalle, Alkyle, Säurederivate entstehen Salze, Aether und Säureanhydride wie in der Methanreihe. Siehe S. 171.

a) Die **Aether der Säuren** entstehen durch Einwirkung von Alkoholen auf Säuren bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (z. B. gasförmiger Salzsäure oder Schwefelsäure).

$$C_6H_5COOH + C_2H_5OH = C_6H_5COOC_2H_5 + H_2O$$

Benzoësäure. Aethylalkohol. Benzoësäureäthylester.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Essigsäure. Aethylalkohol. Essigsäure-Aethylester.

Sie werden auch durch Zersetzung von Säurechloriden (S. 395) mit Alkoholen erhalten.

$$C_6H_5COCl + C_2H_5OH = C_6H_5COOC_2H_5 + HCl$$

Benzoylchlorid.

$$CH_3COCl + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + HCl$$

Acetylchlorid.

b) Die **Säureanhydride** bilden sich durch Einwirkung von Salzen auf Säurechloride oder aus den Säuren direkt durch wasserabspaltende Mittel (Essigsäureanhydrid, wasserfreies oxalsaures Kali).

$$C_6H_5COONa + C_6H_5COCl = C_6H_5CO{-}O{-}C_6H_5CO + NaCl$$

Benzoësaures Natrium. Benzoylchlorid. Benzoësäureanhydrid.

$$\begin{matrix} C_6H_5COOH \\ + \\ C_6H_5COOH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5CO \\ \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$$

2 Mol. Benzoësäure. Benzoësäureanhydrid.

$$CH_3COONa + CH_3COCl = CH_3CO{-}O{-}CH_3CO + NaCl$$

Essigsaures Natrium. Acetylchlorid.

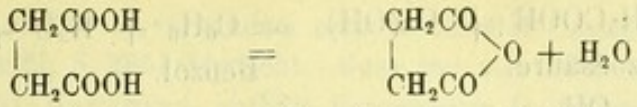
$$\begin{matrix} CH_3COOH \\ + \\ CH_3COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3CO \\ \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$$

2 Mol. Essigsäure. Essigsäureanhydrid.

Mehrbasische **Ortho**säuren spalten bisweilen beim Erhitzen Wasser ab (S. 305, **3.** c).

$$C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} = C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$$

o-Phthalsäure. Phthalsäureanhydrid.



Bernsteinsäure. *Bernsteinsäureanhydrid.*

2. Das Hydroxyl der Carboxylgruppe ist vertretbar: durch Halogen, NH_2, durch Alkyle und Säureradicale. Es entstehen hierbei Säurechloride, Amide, Ketone und deren Derivate. Die gleichen Reactionen zeigen auch die Säuren der Methanreihe.

Benzolreihe.	*Methanreihe.*
C_6H_5COOH, Benzoësäure.	CH_3COOH, Essigsäure.
C_6H_5COCl, Benzoylchlorid.	CH_3COCl, Acetylchlorid.
$C_6H_5CONH_2$, Benzamid.	CH_3CONH_2, Acetamid.
$C_6H_5COCH_3$, Acetophenon.	CH_3COCH_3, Dimethylketon (Aceton).

a) Chloride und Bromide von Säuren entstehen durch Destillation der Säuren oder ihrer Salze mit den Chloriden (Bromiden) des Phosphors. Sie gehen durch Behandlung mit Jodkalium in Säurejodide über.

$$C_6H_5COOH + PCl_5 = C_6H_5COCl + POCl_3 + HCl$$

Benzoësäure. Benzoylchlorid.

$$C_6H_5COCl + KJ = C_6H_5COJ + KCl$$

Benzoyljodid.

$$CH_3COOH + PCl_5 = CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

Essigsäure. *Acetylchlorid.*

b) Die **Säureamide** werden gebildet:

1. Durch Behandlung der Säurechloride mit Ammoniak.

$$C_6H_5COCl + NH_3 = C_6H_5CONH_2 + HCl$$

Benzoylchlorid. Benzamid.

$$CH_3COCl + NH_3 = CH_3CONH_2 + HCl$$

Acetylchlorid. *Acetamid.*

2. Durch Erhitzen der Ammoniaksalze von Säuren.

$$C_6H_5COONH_4 = C_6H_5CONH_2 + H_2O$$

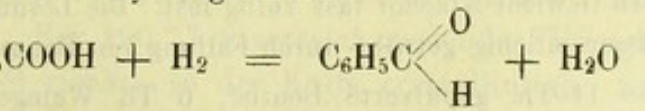
Benzoësaures Ammoniak. Benzamid.

$$CH_3COONH_4 = CH_3CONH_2 + H_2O$$

Essigsaures Ammoniak. *Acetamid.*

c) Ueber die **Entstehung von Ketonen aus Säuren** s. S. 388, 2.

3. Durch Reduction (mit Natriumamalgam oder Destillation über Zinkstaub) werden Aldehyde gebildet.



Benzoësäure. Benzaldehyd.

4. Beim Glühen mit Natronkalk oder Kalkhydrat (Barythydrat) wird die Carboxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt. Es entstehen Kohlenwasserstoffe, resp. aus Oxysäuren: Phenole.

$$C_6H_5COOH + Ca(OH)_2 = C_6H_6 + H_2O + CaCO_3$$

Benzoësäure. Benzol.

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + Ca(OH)_2 = C_6H_5OH + H_2O + CaCO_3$$

Oxybenzoësäure. Phenol.

$$CH_3COOH + Ca(OH)_2 = CH_4 + CaCO_3 + H_2O$$

Essigsäure. *Methan.*

1. Einbasische Säuren.

1. Einbasische einwerthige gesättigte Säuren.

1. Benzoësäure C_6H_5COOH findet sich (?) im freien Zustande in mehreren Harzen (Benzoëharz, Perubalsam, Tolubalsam, Drachenblut) und in einigen Pflanzen (Preisselbeeren). Im Harne — namentlich der Pflanzenfresser — als Hippursäure (S. 398).

Entsteht durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, z. B. Toluol (S. 393, 1), Alkoholen (Benzylalkohol S. 393, 2), Aldehyden (Benzaldehyd S. 384, 1). Darstellung: a) Aus dem gefaulten Harn des Pferdes und der Kühe durch Abdampfen und Fällen mit Salzsäure (siehe Hippursäure S. 398). b) Durch Sublimation des Benzoëharzes. — Glänzende Nadeln oder Blätter. Schmp. 121,4°. Sdp. 249,2°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Löslich in Benzol und Petroleumäther (Ligroïn) (Unterschied gegen Hippursäure). Sublimirt schon bei 110°. Die Dämpfe wirken hustenerregend.

Verfütterte Benzoësäure wird grösstentheils als Hippursäure durch den Harn ausgeschieden. — Die Benzoësäure (und Hippursäure) des Harns stammt aus dem Eiweiss und zum Theil auch aus der Pflanzennahrung (siehe Hippursäure S. 398).

Von den Benzoaten (benzoësauren Salzen) hat das Natriumsalz $C_6H_5COONa + H_2O$ therapeutische Anwendung gefunden. Das basische Eisenoxydsalz $Fe_2(C_6H_5COO)_3(OH)_3 + 6H_2O$ entsteht als fleischfarbener Niederschlag durch Eisenchlorid in der Lösung eines benzoësauren Alkalisalzes.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: 1. Benzoë (Benzoëharz), das Harz von Styrax Benzoïn, eine graubraune zerreibliche Masse, die sich in ihrem fünffachen Gewicht Alkohol fast völlig löst. Die Lösung reagirt sauer und wird durch Wasser milchig getrübt durch Fällung von Benzoësäure. 2. Tinctura Benzoës (1 Th. gepulverte Benzoë, 5 Th. Weingeist). 3. Acidum benzoïcum. Darf nur durch Sublimation von Benzoëharz bereitet werden. Muss sich durch Sublimation fast vollständig verflüchtigen lassen. Darf nach gelindem Erwärmen mit verdünnter Lösung von Kalium permanganat. nicht nach Bittermandelöl riechen. (Anderenfalls wäre Zimmtsäure — die sich gleich-

falls im Benzoëharz findet — vorhanden, welche bei der Oxydation in Benzaldehyd [Bittermandelöl, S. 385] übergeht. Muss frei von Chlor sein. 4. Auch die Tinctura Opii benzoïca enthält Benzoësäure (s. Opium).

Derivate der Benzoësäure.

a) Durch Veränderung der COOH-Gruppe.

1. *Aether der Benzoësäure.*

Benzoësäure-Methyläther $C_6H_5COOCH_3$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 198,5°. — **Aethyläther** $C_6H_5COOC_2H_5$ entsteht, wenn man Aethylalkohol (auch in kleiner Menge) mit Benzoylchlorid zusammenbringt. In Wasser unlösliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 211,2°. Dient zum Nachweis des Aethylalkohols. (S. 93.)

2. **Benzoësäure-Anhydrid** $C_6H_5CO—O—C_6H_5CO$. Entstehung S. 394, b. Prismen. Schmp. 42°. Sdp. 360°. Geht beim Kochen mit Alkalien in benzoësaures Alkali über. $(C_6H_5CO)_2O + 2NaOH = 2C_6H_5COONa + H_2O$. Dient (neben Benzoylchlorid) zur Einführung der Benzoylgruppe (*„Benzoylirung"*) in organische Körper, z. B. $C_3H_5[O(C_6H_5CO)]_3$ Tribenzoësäure-Aether des Glycerins, welcher zur Bestimmung des Glycerins (S. 109. 3.) benutzt wird.

3. **Benzoylchlorid** C_6H_5COCl entspricht dem Acetylchlorid CH_3COCl (s. d.), entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoësäure (S. 396). Flüssigkeit von stechendem Geruch. In der Kälte crystallinisch. Schmp. −1°. Sdp. 198°. Uebergang in Benzoësäureanhydrid S. 394, b. Giebt beim Kochen mit Natronlauge benzoësaures Natron. $C_6H_5COCl + 2NaOH = C_6H_5COONa + NaCl + H_2O$. Uebergang in Hippursäure (S. 398). Anwendung siehe Benzoësäureanhydrid.

Geht bei Behandlung mit Dimethylanilin in eine Base über, deren grüngefärbte Salze als Malachitgrün (s. d.) bezeichnet werden.

Geht bei Einwirkung von Ammoniak in **Benzamid** $C_6H_5CO(NH)_2$ über. Entspricht dem Acetamid CH_3CONH_2 (S. 172). Schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Tafeln. Schmp. 128°. Geht beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln (z. B Chlorzink, P_2O_5) in Benzonitril C_6H_5CN (s. u.) über. $C_6H_5CONH_2 = C_6H_5CN + H_2O$. Verlässt den Thierkörper durch den Harn zum Theil unverändert, zum Theil als Benzoësäure (resp. Hippursäure S. 398). Findet sich im Hundeharn nach Zufuhr von Benzaldehyd und benzoësaurem Ammoniak. Hp. **14.** 203.

4. **Benzonitril** (Cyanbenzol, Phenylcyanid) C_6H_5CN. Entstehung S. 393 [1]). Bei 190,7° unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche nach Bittermandelöl riecht. In der Kälte crystallinisch. Schmp. −17°. Uebergang in Benzoësäure S. 393, 3. Wird durch nascirenden Wasserstoff in Benzylamin (s. d.) verwandelt. $C_6H_5CN + H_4 = C_6H_5CH_2NH_2$ (Benzylamin).

Nicht stark giftig trotz vorhandener Cyangruppe (s. Blausäure S. 277). Wird

im Thierkörper nicht verseift, sondern als Aetherschwefelsäure hydroxylirter Benzonitrile (o- und p-, nicht m-) $C_6H_4\begin{cases}OH\\CN\end{cases}$ ausgeschieden. Hp. 8. 196.

Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$ findet sich im ätherischen Oel von Tropaeolum majus (Kapuzinerkresse) und Lepidium sativum (Gartenkresse). Flüssig Sdp. 231,7°. Giebt bei der Reduction Phenyläthylamin $C_6H_5CH_2CN + H_4 = C_6H_5CH_2—CH_2NH_2$ (s. Benzonitril).

5. **Hippursäure** $C_9H_9NO_3$ ist Benzoylglykokoll (= Benzoyl-Amidoessigsäure) $COOH—CH_2—NH(C_6H_5CO)$ findet sich im Harn, namentlich der Pflanzenfresser.

Entstehung: 1. Aus Benzoylchlorid und Glykokoll-Zink oder Glykokoll-Silber.

$$2C_6H_5COCl + (CH_2NH_2COO)_2Zn = ZnCl_2 + COOHCH_2NH(C_6H_5CO)$$

Benzoylchlorid. Glykokollzink.

2. Durch Erhitzen von Glykokoll mit Benzoësäureanhydrid.

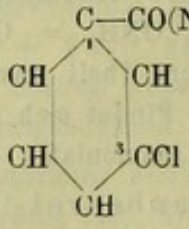
$$C_6H_5CO—O—C_6H_5CO + 2CH_2NH_2COOH$$
$$= 2COOH—CH_2—NH(C_6H_5CO) + H_2O.$$

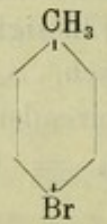
3. Aus Glykokoll und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (gute Ausbeute).

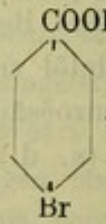
$$C_6H_5COCl + CH_2NH_2COOH = C_6H_5CONH—CH_2—COOH + HCl.$$

4. Durch Versetzen von eingedampftem Rinder- oder Pferdeharn mit Salzsäure (Darstellung).

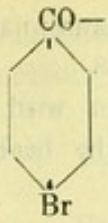
Entsteht im Thierkörper durch Paarung von Benzoësäure mit Glykokoll. Verfütterte Benzoësäure und Stoffe, welche wie Toluol, Zimmtsäure, Chinasäure (nicht aber Mandelsäure) bei der Oxydation in Benzoësäure übergehen, werden grösstentheils als Hippursäure durch den Harn ausgeschieden (s. u. und S. 400).

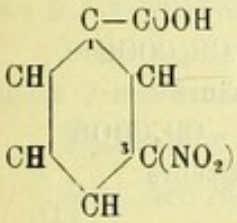
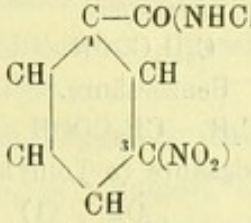
Nach **Fütterung substituirter Benzoësäuren** erscheinen im Harn **substituirte Hippursäuren**. So entstehen aus den drei Fluorbenzoësäuren (o-, m-, p-) Fluorhippursäuren $COOH—CH_2NH(C_6H_4FlCO)$, aus m-Chlorbenzoësäure: m-Chlorhippursäure 

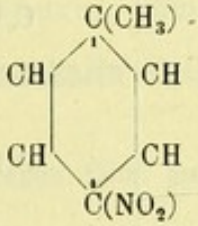
. Aus p-Bromtoluol 

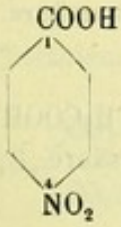
zuerst p-Brombenzoësäure 

, dann p-Brom-

hippursäure  — Aus m-Nitrobenzoësäure

 wird m-Nitrohippursäure  ,

verfüttertes p-Nitrotoluol  wird zunächst zu p Nitrobenzoë-

säure  oxydirt. Diese kommt nach Paarung mit Glykocoll grösstentheils als p-Nitrohippursäure  zur Ausscheidung. Weiteres

siehe S. 400.

Hippursäure bildet rhombische Säulen. Schmp. 187,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, ferner löslich in Essigäther, unlöslich in Ligroin (Petroleumäther) und Benzol. *(Unterschied gegen Benzoësäure.)*

Zerfällt bei längerem Kochen mit Säuren oder Alkalien, ferner durch Fäulniss in Benzoësäure und Glykokoll (S. 165).

$$(C_6H_5CO)NH—CH_2COOH + H_2O = C_6H_5COOH + COOHCH_2NH_2.$$

Von den Salzen der Hippursäure lösen sich die Alkalisalze, z. B. das Natriumsalz $C_6H_5CONHCH_2COONa$, leicht in Wasser und Alkohol. Das Calciumsalz $(C_9H_8NO_3)_2Ca + 3H_2O$ ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, das Kupfersalz auch in heissem Weingeist. Die Alkalisalze geben mit Eisenchlorid einen isabellfarbenen Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich ist.

Das Material für die Hippursäure des Thierkörpers, also Benzoësäure und Glykokoll, wird zum grossen Theil durch die im Stoffwechsel zerfallenden Eiweissstoffe geliefert. Benzoësäure entsteht im Organismus auch durch Stoffe,

welche wie Zimmtsäure und Chinasäure in der Pflanzennahrung enthalten sind. Siehe Benzoësäure und Hippursäure S. 396 u. 398

Die **Paarung mit Glykokoll** im Thierkörper wird nach Fütterung mit einer grösseren Anzahl von Säuren der Benzolreihe beobachtet. Hierbei entstehen die sogenannten **Ursäuren**.

Verfüttert:	*Im Harn:*
C_6H_5COOH	$C_6H_5CO(NH-CH_2COOH)$
Benzoësäure.	Hippursäure.
$C_6H_5-CH_2COOH$	$C_6H_5CH_2CO(NH-CH_2COOH)$
Phenylessigsäure (*α*-Toluylsäure).	Phenacetursäure.
$C_6H_4\begin{cases}OH & (1)\\ COOH & (2)\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}OH & (1)\\ CO(NH-CH_2COOH) & (2)\end{cases}$
o-Oxy-Benzoësäure (Salicylsäure).	Salicylursäure
$C_6H_4\begin{cases}OH & (1)\\ COOH & (4)\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}OH & (1)\\ CO(NHCH_2-COOH) & (4)\end{cases}$
p-Oxy-Benzoësäure.	p-Oxy-Benzursäure.
$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ COOH & (4)\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CO(NHCH_2COOH) & (4)\end{cases}$
p-Toluylsäure.	p-Tolursäure.
$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ C_3H_7 & (4)\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7 & (1)\\ CO(NHCH_2COOH) & (4)\end{cases}$
Cymol.	Cuminursäure.
Substituirte Benzoësäure S. 398.	Substituirte Hippursäuren S. 398.

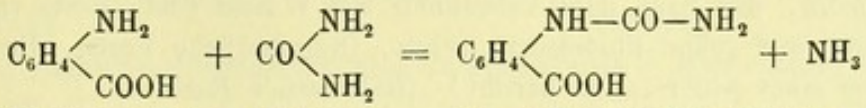
b) **Durch Veränderung im Kern** (substituirte Benzoësäuren).

1. Die drei **Nitrobenzoësäuren** (o-, m-, p-) $C_6H_4NO_2COOH$ entstehen durch Oxydation der drei Nitrotoluole $C_6H_4CH_3(NO_2)$ oder durch Nitrirung der Benzoësäure. Durch Reduction derselben entstehen die entsprechenden **Amidobenzoësäuren** (o-, m-, p-). Sie haben wegen der Anwesenheit der sauren Carboxyl- und der basischen NH_2-Gruppe zugleich sauren und basischen Charakter und verbinden sich mit Basen und Säuren (nicht mit Essigsäure) zu Salzen. $C_6H_4NH_2COONa$ Amidobenzoësaures Natrium, $C_6H_4NH_2COOH,HCl$ Chlorhydrat der Amidobenzoësäure. — Die o-Säure entsteht beim Kochen von Indigo mit Kalilauge (Anthranilsäure). Ihr Anhydrid $C_6H_4\begin{cases}NH\\ CO\end{cases}>$ heist Anthranil. — Die Metasäure geht in den Harn zum Theil als **Uramidobenzoësäure** $C_6H_4\begin{cases}NH-CO-NH_2\\ COOH\end{cases}$ über. Die Uramidosäure entsteht durch direkte Addition von Cyansäure an Amidobenzoësäure.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ COOH\end{cases} + CONH = C_6H_4\begin{cases}NH-CO-NH_2\\ COOH\end{cases}$$

Amidobenzoësäure. Cyansäure. Uramidobenzoësäure.

m- und **p**-Uramidobenzoësäure entstehen auch durch Schmelzen der betreffenden Amidobenzoësäure mit Harnstoff.



m-, p-Amidobenzoësäure. Harnstoff. m-, p-Uramidobenzoësäure.

Die **o**-Amidobenzoësäure geht nur durch Addition von Cyansäure, nicht durch Schmelzen mit Harnstoff in Uramidosäure über.

Ueber eine weitere Uramidosäure siehe Taurin S. 121.

Von den drei **Sulfobenzoësäuren** (o-, m-, p-) kommt ein Derivat der Ortho-Sulfobenzoësäure, nämlich das Anhydrid der Ortho-Sulfamidbenzoësäure als **Saccharin** $C_6H_4\begin{cases}(1)CO\\(2)SO_2NH\end{cases}$ in den Handel.

Zur Darstellung desselben führt man o-Toluolsulfosäure $C_6H_4\begin{cases}CH_3(1)\\SO_3H(2)\end{cases}$ in das o-Toluolsulfochlorid $C_6H_4\begin{cases}CH_3(1)\\SO_2Cl(2)\end{cases}$, dieses durch Ammoniak in das Sulfamid $C_6H_4\begin{cases}CH_3(1)\\SO_2NH_2(2)\end{cases}$ über. Dasselbe liefert durch Oxydation o-Benzoësäure-Sulfamid $C_6H_4\begin{cases}COOH(1)\\SO_2NH_2(2)\end{cases}$ und geht unter Wasserabspaltung leicht in das Anhydrid (Anhydro-o-Sulfamidbenzoësäure) $C_6H_4\begin{cases}CO\\SO_2NH\end{cases}$ über. Man kann auch die o-Toluolsulfosäure (s. o.) zu o-Sulfobenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}COOH(1)\\SO_3H(2)\end{cases}$ oxydiren, diese in das Chlorid $C_6H_4\begin{cases}COCl\\SO_2Cl\end{cases}$ verwandeln und durch Behandlung mit Ammoniak in das Ammoniaksalz der o-Sulfaminbenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}COONH_4(1)\\SO_2NH_2(2)\end{cases}$ überführen. Aus diesem Salz scheidet Säure das Saccharin (unter Wasserabspaltung) ab.

Saccharin löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, ferner in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 220° unter theilweiser Zersetzung. Schmeckt stark süss. Geht beim Schmelzen mit Kali in die o-Oxybenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}OH(1)\\COOH(2)\end{cases}$ (Salicylsäure [S. 409]) über.

Hierdurch und durch seine Synthese aus Körpern der Orthoreihe (s. o.) ist seine Zugehörigkeit zur Ortho-Reihe erwiesen.

Nachweis: Man extrahirt die zu prüfenden Substanzen (Liköre, Bäckereien

u. s w.) mit Aether. Der Rückstand des Aetherextractes giebt mit dem doppelten Gewicht Resorcin und 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhitzt eine Schmelze, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Alkali grüne Farbe und grüne Fluorescenz zeigt. (Empfindliche Probe, die auf der Entstehung eines Fluoresceïns beruht.) *(Boernstein's Probe.)*

Wird zum Versüssen von Nahrungs- und Genussmitteln benutzt. *Nicht giftig.*

Das leicht lösliche Saccharin des Handels ist das Natriumsalz der o-Sulfaminbenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}COONa\,(1)\\SO_2NH_2\,(2)\end{cases}$.

Es kommt auch das gleichfalls süss schmeckende **Methylsaccharin** $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO\\SO_2\end{cases}NH$ in den Handel.

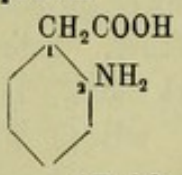
2. *Homologe Benzoësäuren* $C_8H_8O_2$.

Durch Eintritt der Methylgruppe in die Benzoësäure entstehen vier isomere Säuren. 1. Phenylessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ (Methylgruppe in der Seitenkette). 2. o-, m-, p-Methylbenzoësäure (Toluolcarbonsäuren, Toluylsäuren) $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$. Diese haben die Methylgruppe im Kern.

1. **Phenylessigsäure** (*α*-Toluylsäure) $C_6H_5—CH_2COOH$ ist eine phenylirte Essigsäure. Entsteht durch Verseifung von Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN + 2H_2O = C_6H_5CH_2COOH + NH_3$ Ferner durch Reduction von Mandelsäure (s. d.).

$$C_6H_5CH(OH)COOH + H_2 = C_6H_5CH_2COOH + H_2O.$$

Bildet sich bei der Fäulniss von Eiweissstoffen und von Wolle. — Blättchen. Schmp. 76,5°. Sdp. 265,5°. Leicht löslich in kochendem Wasser. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure $C_6H_5CH_2COOH + O_3 = C_6H_5COOH + CO_2 + H_2O$ (Unterschied gegen die Methylbenzoësäuren). — Wird als Phenacetursäure $(C_6H_5CH_2CO)NH—CH_2COOH$, die sich auch in kleiner Menge constant im Pferdeharn findet, ausgeschieden (siehe S. 400). Hp. **7.** 162.

Die Phenylessigsäure kann im Kern und in der Seitenkette substituirt werden. Durch Substitution im Kern entstehen die drei (o-, m-, p-) **Amidophenylessigsäuren** $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2COOH\end{cases}$ (Amido-*α*-Toluylsäuren). Von dieser geht die Orthoverbindung  sogleich bei der Entstehung unter Wasseraustritt in Oxindol $C_6H_4\begin{cases}CH_2CO\\NH\end{cases}$ (siehe Indigogruppe) über. —

Durch Substitution in der Seitenkette entsteht die Phenyl-Amidoessigsäure, ein phenylirtes Glykokoll.

$CH_3—COOH$ *Essigsäure.* $(C_6H_5)CH_2—COOH$ Phenylessigsäure.

$CH_2\langle^{NH_2}_{COOH}$ *Amidoessigsäure (Glykokoll).* $(C_6H_5)CH\langle^{NH_2}_{COOH}$ Phenylamidoessigsäure.

Die Phenylamidoessigsäure geht im Thierkörper in Mandelsäure (s. d.) über. Hp. 8. 66.

2. Die drei **Methylbenzoesäuren** o-, m-, p- (Toluylsäuren) $C_6H_4\langle^{CH_3}_{COOH}$ entstehen durch Oxydation der drei Dimethylbenzole (Xylole) $C_6H_4\langle^{CH_3}_{CH_3}$. Sie liefern bei der Oxydation die entsprechenden Phtalsäuren (o-, m-, p-) (s. d.). *Hierdurch sind die Methylbenzoësäuren von der Phenylessigsäure, welche bei der Oxydation Benzoësäure liefert (S. 402), unterscheidbar.*

3. Von den isomeren Säuren $C_9H_{10}O_2$ seien die beiden **Phenylpropionsäuren** erwähnt Von diesen entspricht die α-Säure der α-Chlorpropionsäure, die β-Säure der β-Chlorpropionsäure (S. 161).

$CH_3—CHCl—COOH$	$CH_3—CH(C_6H_5)—COOH$
α-Chlorpropionsäure.	α-Phenylpropionsäure.
$CH_2Cl—CH_2—COOH$	$CH_2(C_6H_5)—CH_2—COOH$
β-Chlorpropionsäure.	β-Phenylpropionsäure.

Die β-Phenylpropionsäure heisst **Hydrozimmtsäure**, weil sie durch Reduction der Zimmtsäure (s. d.) entsteht.

$$C_6H_5—CH=CH—COOH + H_2 = C_6H_5—CH_2—CH_2—COOH.$$

Sie wird bei der Fäulniss der Eiweisskörper gebildet. Crystalle. Schmp. 48,7°. Sdp. 279,8°. — Die α-Säure (**Hydratropasäure**) entsteht durch Reduction der Atropasäure (s. d.).

Wie der Propionsäure die beiden Alanine entsprechen, so der β Phenylpropionsäure zwei isomere Phenylalanine. Auch die Alanine der α-Phenylpropionsäure sind bekannt.

CH_3CH_2COOH	$CH_3—CH(NH_2)—COOH$
Propionsäure.	*α-Amidopropionsäure (α-Alanin).*

$(C_6H_5)CH_2—CH(NH_2)COOH$ β-Phenyl-α-Amidopropionsäure (Phenyl-α-Alanin).

$CH_2(NH_2)CH_2COOH$ *β-Amidopropionsäure (β-Alanin).*

$(C_6H_5)CH(NH_2)CH_2COOH$ β-Phenyl-β-Amidopropionsäure (Phenyl β-Alanin).

Die β-Phenyl-α-Amidopropionsäure $(C_6H_5)CH_2—CH(NH_2)COOH$ entsteht in vergrünten (etiolirten) Lupinenkeimlingen und bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Säuren. Die synthetisch erhaltene Säure ist optisch inactiv, die aus Eiweiss und Lupinen abgeschiedene dagegen linksdrehend

Den Phenyl-Amidopropionsäuren sind die **(o-, m-, p-) Amidohydrozimmtsäuren** $C_6H_4\langle^{NH_2}_{CH_2—CH_2—COOH}$ isomer. Bei letzteren steht die Amidogruppe im Kern. Die o-Amidohydrozimmtsäure ist nur als Anhydrid **Hydrocarbostyril** (siehe Chinolinderivate) $C_6H_4\langle^{NH\text{———}}_{CH_2CH_2—CO|}$ bekannt.

4. Zu den Säuren $C_{10}H_{12}O_2$ gehört die **Cuminsäure** (p-Isopropyl-Benzoësäure) $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\,(1)\\COOH\,(4)\end{cases}$. Sie entsteht durch Oxydation von Römisch-Camillenöl und im Thierkörper nach Fütterung mit Cymol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ neben Cuminursäure (S. 400). — Das Cymol enthält die Normalpropylgruppe $-CH_2-CH_2-CH_3$, während sich in der Cuminsäure die Isopropylgruppe $=CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ findet.

2. *Einbasische einwerthige ungesättigte Säuren.*

Der Formel $C_9H_8O_2$ entsprechen mehrere ungesättigte einbasische Säuren, von denen nur die folgenden erwähnt werden.

1. **Zimmtsäure** $C_6H_5-CH=CH-COOH$ (β-Phenylacrylsäure) findet sich im flüssigen Storax (frei und als zimmtsaures Styryl), ferner im Perubalsam (frei und in Verbindung mit Benzylalkohol) und im Tolubalsam (frei und an Benzylalkohol gebunden). Lässt sich synthetisch darstellen nach *Perkin's Reaction* durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Essigsäure-Anhydrid bei Gegenwart eines wasserentziehenden Körpers. Als letzteren benutzt man essigsaures Natron.

$$C_6H_5CH\boxed{O + H_2}CH-COOH = C_6H_5CH=CH-COOH + H_2O$$

Benzaldehyd. Essigsäure. Zimmtsäure.

Ferner aus Benzaldehyd und Acetylchlorid.

$$C_6H_5COH + CH_3COCl = C_6H_5-CH=CH-COOH + HCl.$$

Säulen. Schmp. 133°. Sdp. 300—304°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether. Sublimirbar, mit den Wasserdämpfen flüchtig. Giebt beim Erhitzen mit Kalk: Styrol (neben Benzol) und CO_2:

$$C_6H_5-CH=CH-COOH = C_6H_5CH=CH_2 + CO_2$$

Styrol.

Geht bei der Oxydation zunächst in Benzaldehyd (Bittermandelöl), dann in Benzoësäure über.

$$C_6H_5-CH=CH-COOH + O_4 = C_6H_5COH + 2CO_2 + H_2O$$

Benzaldehyd.

$$C_6H_5-CH=CH-COOH + O_5 = C_6H_5COOH + 2CO_2 + H_2O$$

Als ungesättigte Säure (S. 156) addirt Zimmtsäure: Wasserstoff, Brom, HBr, HJ und unterchlorige Säure (HClO).

$$C_6H_5-CH=CH-COOH + H_2 = C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$$

Hydrozimmtsäure (S. 403).

$C_6H_5—CH=CH—COOH + Br_2 = C_6H_5—CHBr—CHBr—COOH$
Zimmtsäuredibromid.

$C_6H_5—CH=CH—COOH + HBr = C_6H_5—CHBr—CH_2—COOH$
β-Phenyl-β-Brompropionsäure.

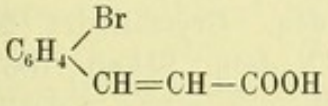
Die Alkalisalze der Zimmtsäure werden durch Mangansalze sogleich gefällt (Unterschied gegen Atropasäure [S. 406]).

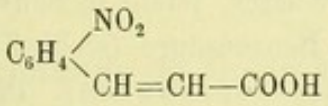
Geht in den Harn als Hippursäure (S. 398) über.

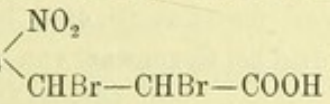
Die *Pharm. Germ. Ed. III.* hat folgende Zimmtsäure-haltige Stoffe aufgenommen: 1. Styrax liquidus (Storax) durch Auskochen und Auspressen der inneren Rinde von Liquidambar orientalis erhaltene zähflüssige Masse. Das officinelle Präparat wird durch Lösen in 1 Th. Alkohol, Filtration und Eindampfen gereinigt. 2. Cortex Cinnamomi (chinesischer Zimmt), Rinde von Cinnamomum Cassia. 3. Oleum Cinnamomi (Zimmtöl), ätherisches Oel von 2. Die 40proc. alkoholische Lösung darf mit Eisenchlorid nur eine braune, nicht aber eine grüne oder braune Farbe (fremde Oele) zeigen. 4. Aqua Cinnamomi. 1 Th. gepulverter Zimmt (s. No. 2) wird mit 1 Th. Weingeist übergossen und bleibt mit Wasser 12 Std. stehen. Dann werden von der Mischung 10 Th abdestillirt. Anfangs trübe, später klar. 5. Sirupus Cinnamomi. Röthlich braune Flüssigkeit, welche Zimmtwasser (No. 4), Zucker und Sirup (S. 234) enthält.

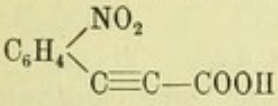
Ueber stereoisomere Zimmtsäuren s. S. 17.

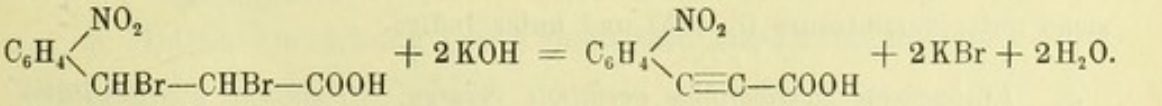
Man kennt auch *im Kern substituirte Zimmtsäuren*, z, B.


(o-, m-, p-Bromzimmtsäure)

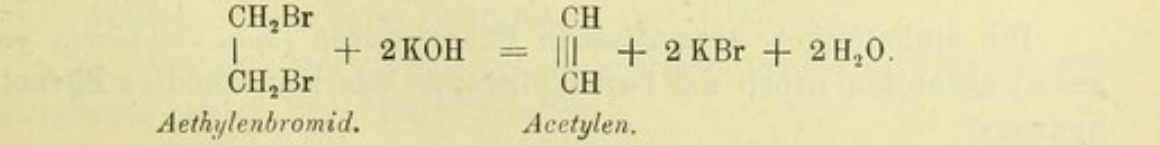

(o-, m-, p-Nitrozimmtsäure).

Die Ortho- und die Parasäure entstehen gleichzeitig durch Nitriren der Zimmtsäure. Die o-Nitrozimmtsäure geht bei Aufnahme von 2 Br in o-Nitrozimmtsäuredibromid (o-Nitrodibrompropionsäure)  über.

Diese wird durch Behandlung mit Kali in o-Nitrophenylpropiolsäure  übergeführt.



Diese Reaction ist der Entstehung von Acetylen aus Aethylenbromid analog.


Aethylenbromid. *Acetylen.*

Die o-Nitrophenylpropiolsäure liefert bei der Reduction Indigo (s. d.). Wie aus Nitrozimmtsäure Nitropropiolsäure entsteht, so wird Zimmtsäure(äther) durch Br in das Dibromid, dieses durch Behandlung mit Alkali in Phenylpropiolsäure übergeführt.

$$C_6H_5—CH=CH—COOH + Br_2 = C_6H_5CHBr—CHBrCOOH$$

Dibromzimmtsäure.

$$C_6H_5—CHBr—CHBr—COOH + 2KOH = C_6H_5—C\equiv C—COOH + 2KBr + 2H_2O$$

Phenylpropiolsäure.

Durch Reduction der drei Nitrozimmtsäuren entstehen die entsprechenden drei (o-, m-, p-) **Amidozimmtsäuren** $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH=CH—COOH\end{cases}$.

Von diesen geht die **Ortho**säure leicht in ihr Anhydrid, das **Carbostyril** (α-Oxychinolin), über.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH=CH—COOH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}N=\\CH=CH—C(OH)\end{cases}\!\!> + H_2O.$$

Styracin $C_6H_5—CH=CH—CO(C_6H_5—CH=CH—CH_2O)$ ist der Zimmtsäureester des Zimmtalkohols $C_6H_5—CH=CH—CH_2OH$. Findet sich im Styrax. Nadeln. Schmp. 44°.

2. **Atropasäure** (α-Phenyl-Acrylsäure) $CH_2=C(C_6H_5)COOH$. Entsteht beim Kochen von Atropin (s. d.) mit Säuren oder Alkalien.

$$C_{17}H_{23}NO_3 = C_9H_8O_2 + C_8H_{15}NO$$

Atropin. Atropasäure. Tropin.

Ist auch synthetisch erhalten worden. Crystallisirt (je nach dem Lösungsmittel) in Tafeln, Blättern oder Nadeln. Schmp. 106°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer in lauem Wasser, leicht in Schwefelkohlenstoff löslich. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure (siehe Zimmtsäure).

Existirt in mehreren Modificationen (Isatropasäuren). Die Alkalisalze werden durch Mangansalze nicht gefällt (Unterschied gegen Zimmtsäure).

3. **Phenylisocrotonsäure** $C_6H_5—CH=CH—CH_2—COOH$ entsteht nach *Perkins' Reaction* (S. 404) beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von bernsteinsaurem Natrium, das wasserentziehend wirkt.

$$C_6H_5COH + \begin{matrix}CH_2—CO\\|\\CH_2—CO\end{matrix}\!\!>O = C_6H_5—CH=CH—CH_2—COOH + CO_2$$

Zerfällt beim Sieden in Wasser und α-Naphtol (s. d.).

4. Ueber **Phenylpropiolsäure** $C_6H_5—C\equiv C—COOH$ und ihre Derivate siehe unter Zimmtsäure (S. 405) und unter Indigo.

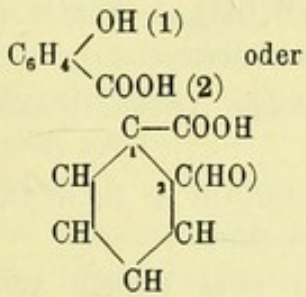
3. Einbasische zweiwerthige gesättigte Säuren. Gesättigte Phenolsäuren (gesättigte Oxysäuren).

Die einbasischen aromatischen Phenolsäuren (*auch Oxysäuren genannt*) **enthalten neben der Carboxylgruppe das kernständige Phenolhydroxyl.**

Vergl. über den Unterschied zwischen Alkohol- und Phenol-Hydroxyl S. 359.

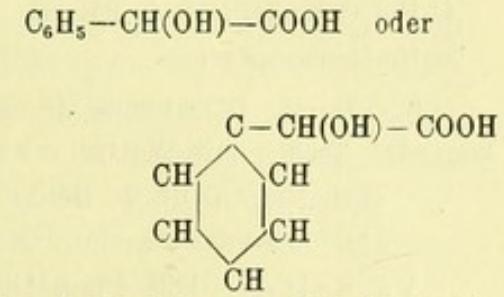
Befindet sich die Hydroxylgruppe in der Seitenkette einer Säure, so gehört diese zu den **Alkoholsäuren** (s. d.).

Phenolsäure.



o-Oxy-Benzoësäure.

Alkoholsäure.



Phenylglykolsäure (= Mandelsäure).

Dass in den Phenolsäuren ein kernständiges Hydroxyl vorhanden ist, ergiebt sich u. a. aus folgendem: Kresol $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$ giebt bei der Oxydation Oxybenzoësäure.

$$\underset{\text{Kresol.}}{C_6H_4(OH)CH_3} + O_3 = \underset{\text{Oxy-Benzoësäure.}}{C_6H_4(OH)COOH} + H_2O.$$

Stände das Hydroxyl wie in der isomeren Verbindung $C_6H_5CH_2(OH)$ (Benzylalkohol) in der Seitenkette, so würde durch Oxydation nicht Oxybenzoësäure, sondern Benzoësäure erhalten werden müssen.

$$\underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_6H_5CH_2(OH)} + O_2 = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5COOH} + H_2O$$

Das Phenolradical bleibt also bei der Oxydation intact, während die Gruppe, welche das Alkoholradical enthält, hierbei in Carboxyl verwandelt wird. (Voraussetzung für diesen Uebergang von Alkohol in Säure durch Oxydation ist die Anwesenheit eines primären Alkoholradicals $-CH_2(OH)$ [S. 85]).

Entstehung: 1) Durch Oxydation der zugehörigen Oxyaldehyde (S. 386).

$$\underset{\text{Oxy-Benzaldehyd.}}{C_6H_4(\overset{1}{O}H)\overset{2}{C}OH} + O = \underset{\text{Oxy-Benzoësäure.}}{C_6H_4(\overset{1}{O}H)\overset{2}{C}OOH}$$

2. Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenole in alkalischer Lösung.

$$\underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Tetrachlorkohlenstoff.}}{CCl_4} + 4NaOH = \underset{\text{Oxybenzoësäure.}}{C_6H_4(OH)COOH} + 4NaCl + 2H_2O$$

3. Durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium *(Kolbe's Reaction)*.

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4(OH)COONa \text{ (Salicylsäure).}$$

Weiteres siehe unter Salicylsäure (S. 410).

4. Aus Phenolen mit Seitenketten werden in der Kalischmelze, wobei Oxydation erfolgt, Phenolsäuren erhalten.

$$\underset{\text{o-Kresol.}}{C_6H_4(OH)CH_3} + O_3 = \underset{\text{o-Oxybenzoësäure.}}{C_6H_4(OH)COOH} + H_2O$$

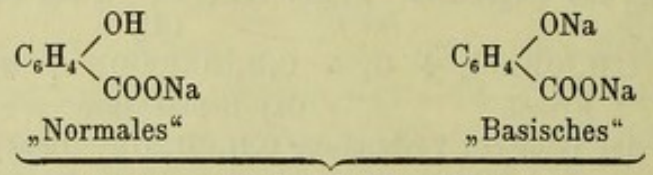
5. Durch Schmelzen sulfurirter aromatischer Carbonsäuren mit Aetzkali.

$$\underset{\text{Sulfo-Benzoësäure.}}{C_6H_4COOH(HSO_3)} + 2KOH = \underset{\text{Oxy-Benzoësäure.}}{C_6H_4COOH(OH)} + K_2SO_3 + H_2O$$

6. Durch Diazotirung (S. 348) aromatischer Amidocarbonsäuren und folgendes Kochen mit Wasser.

$$\underset{\text{Amidobenzoësäure.}}{C_6H_4(NH_2)COOH} + HNO_2 = \underset{\text{Oxybenzoësäure.}}{C_6H_4(OH)COOH} + N_2 + H_2O$$

Verhalten: Die Phenolsäuren bilden zwei Reihen von Salzen: normale und basische. Erstere entstehen durch Eintritt von Metall an Stelle des Wasserstoffs der Carboxylgruppe, letztere durch Ersatz des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe **und** der Carboxylgruppe.



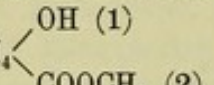
Natriumsalz der Oxybenzoësäuren.

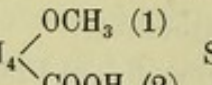
Die normalen Salze werden durch Zersetzung von Carbonaten, die basischen durch Einwirkung von Aetzalkalien auf die Säure gebildet.

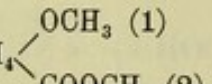
$$C_6H_4(OH)COOH + Na_2CO_3 = C_6H_4(OH)COONa + NaHCO_3$$

$$C_6H_4(OH)COOH + 2NaOH = C_6H_4(ONa)COONa + 2H_2O.$$

Entsprechend den beiden Reihen von Salzen bilden die aromatischen Phenolsäuren auch zwei Reihen von Estern, je nachdem die Substitution in dem Phenolhydroxyl oder in dem Hydroxyl der Carboxylgruppe stattfand. Beide Substitutionen können auch gleichzeitig erfolgen.

α)  Salicylsäure-Methylester, Gaultheriaöl.

β)  Salicyl-Methyläthersäure.

γ)  Salicylsäure-Dimethylester. (Methylester der Salicyl-Methyläthersäure).

Die Körper mit dem Alkyl in der Carboxylgruppe entstehen nach den für die Aetherification geltenden Methoden, also durch Einwirkung von Alkohol auf Säure bei Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels (gasförmige Salzsäure u. s. w. S. 177).

$$C_6H_4(\overset{1}{O}H)\overset{2}{C}OOH + CH_3OH = C_6H_4(\overset{1}{O}H)\overset{2}{C}OOCH_3 + H_2O$$

Methylalkohol. Salicylsäure-Methylester.

Die Ester der Oxysäuren mit zwei Alkylen — eins im Phenol-

hydroxyl, das zweite im Carboxyl — entstehen durch Einwirkung von 2 Molecülen KOH und 2 Molecülen Alkyljodid auf die freie Säure.

$C_6H_4(OH)COOH + 2CH_3J + 2KOH = C_6H_4(OCH_3)COOCH_3 + 2KJ + 2H_2O$

Salicylsäure. Jodmethyl. Salicylsäure-Dimethylester.

Durch Verseifung (Kochen mit Kali) wird aus dem Dimethylester nur das Alkyl im Carboxyl abgespalten. Es entstehen die Phenolester der Oxysäuren.

$C_6H_4(OCH_3)COOCH_3 + KOH = C_6H_4(OCH_3)COOK + CH_3OH$

Dimethylester der Salicylsäure. Methylester des salicylsauren Kalium. Methylalkohol.

Aus den normalen Salzen wird durch starke Säuren die freie Aethersäure abgeschieden. *(Unterschied zwischen beiden Reihen von Estern.)*

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COOK\end{cases} + HCl = C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COOH\end{cases} + KCl$$

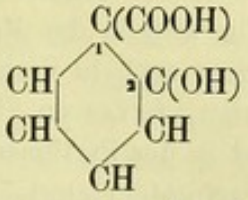
Ist in den o-Oxysäuren (s. u. Tabelle) der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch Alkyle oder Säureradicale vertreten, so geben sie mit Eisenchlorid keine Färbung mehr (s. S. 361).

1. Phenolsäuren $C_7H_6O_3$ (Oxybenzoësäuren $C_6H_4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}$).

Die allgemeinen Eigenschaften der isomeren (o-, m-, p-) Oxy-Benzoësäuren (Phenolsäuren) gehen aus nachfolgender Uebersicht hervor.

	o-Säure (Salicylsäure).	m-Säure.	p-Säure.
In Chloroform:	leicht löslich	nicht löslich	nicht löslich.
Mit Wasserdämpfen:	leicht flüchtig	nicht flüchtig	nicht flüchtig.
Mit Eisenchlorid:	violett	nicht gefärbt	gelber Niederschlag.
Schmelzpunkt:	155–156°	200°.	210°.

1. o-Oxy-Benzoësäure (Salicylsäure) $C_7H_6O_3$ oder



oder $C_6H_4\begin{cases}OH & (1)\\COOH & (2)\end{cases}$.

Vorkommen: In den Blättern von Spiraea Ulmaria. Das Oel von Gaultheria procumbens und punctata besteht fast ausschliesslich

aus dem Methylester der Salicylsäure $C_6H_4\begin{cases}OH\ (1)\\COOCH_3\ (2)\end{cases}$.

Entstehung: Durch Oxydation des Salicylalkohols (Saligenin) $C_6H_4(\overset{1}{O}H)CH_2\overset{2}{O}H$ und des Salicylaldehyds $C_6H_4(\overset{1}{O}H)\overset{2}{C}OH$ (s. d.), ferner durch Diazotirung (S. 348) von o-Amidobenzoësäure $C_6H_4\overset{1}{N}H_2\overset{2}{C}OOH$. Gehört daher der Ortho-Reihe an. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Phenolnatrium bei 180°.

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4OHCOONa.$$

Hierbei wird zuerst eine ätherartige Verbindung — das phenylkohlensaure Natrium — gebildet, welches sich dann in salicylsaures Natrium umlagert.

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5—O—COONa$$

Phenylkohlensaures Natrium.

$$C_6H_5—O—COONa = C_6H_4(OH)COONa$$

Salicylsaures Natrium.

Nach dieser Reaction wird die Salicylsäure technisch dargestellt. Ueber Entstehung aus Tetrachlorkohlenstoff und Phenol siehe S. 407. 2.

Crystallisirt in feinen Nadeln (aus heissem Wasser) oder in Säulen (aus Alkohol). Schmp. 155—156°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser (bei 25° : 0,225 g in 100 Wasser), leichter in heissem (bei 100° : 79 g). Leicht löslich in Chloroform (Unterschied gegen die m- und p-Säure), in Aether und Alkohol.

Zerfällt beim schnellen Erhitzen, leichter durch Salzsäure bei 140 bis 150° in CO_2 und Phenol.

Giebt mit Eisenchlorid in wässriger Lösung eine violette Färbung (siehe Tabelle S. 409), welche durch freie Säuren, namentlich durch Salzsäure und Essigsäure verhindert wird.

Bromwasser bewirkt in einer wässrigen Lösung der Säure einen Niederschlag von Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3OBr$ (S. 363, 3 und 373) welcher sich allmälig bildet. Hierbei wird CO_2 abgespalten.

Nachweis: Man säuert die zu untersuchenden Stoffe mit verdünnter Salzsäure an, schüttelt mit Chloroform aus und prüft den Rückstand des Extractes mit Eisenchlorid. Auch kann man den Rückstand im Dampfstrom destilliren und das Destillat mit Eisenchlorid oder Bromwasser prüfen.

Die Salicylsäure wirkt antiseptisch. Sie wird in der Medicin sowie zum Conserviren von Nahrungsmitteln benutzt. Dient auch in Verbindung mit Eisen zur Herstellung schwarzer und violetter Dinten, ferner an Stelle der Benzoësäure bei der Fabrikation von Anilinblau und in der Parfümerie in Form ihres Methylester (S. 411) als künstliches Wintergrünöl (Victoriaöl).

Geht als Salicylsäure, zum Theil auch als Glykokollverbindung: Salicylursäure (S. 400) in den Harn über.

Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.*, ist löslich in 500 Th. kaltem, in 15 Th. kochendem Wasser, leicht in heissem Chloroform, ferner leicht in Alkohol und Aether. Schmp. 157°. Von dem sechsfachen Gewicht kalter Schwefelsäure wird sie fast ohne Färbung aufgenommen (Färbung durch harzartige Verunreinigungen bewirkt). Schüttelt man die Lösung in überschüssigem Natriumcarbonat mit Aether, so darf dieser beim Verdunsten keinen Rückstand lassen. (Der Aether würde nicht saure Produkte, z. B. Phenol, aufnehmen.) Der beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibende Rückstand sei vollkommen weiss. (Gefärbter Rückstand deutet auf fremde Stoffe.) Die Lösung in 10 Th. Weingeist werde nach dem Zusatze von wenig Salpetersäure durch Silbernitrat nicht verändert. (Niederschlag würde auf Chlor deuten.) Eisenchlorid-Reaction S. 409, Tabelle.

Natron salicylicum $C_6H_4(OH)COONa$. Das officinelle Präparat bildet geruchlose Schüppchen oder ein weisses Pulver. Löslich in 0,9 Th. Wasser, sowie in 6 Th. Weingeist. Die nicht zu stark verdünnte wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure Crystalle von Salicylsäure ab, die sich in Aether leicht lösen. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchloridlösung blauviolett. *(Empfindliche Probe.)* Die anfangs farblose Lösung darf sich beim Stehen schwach röthlich färben und durch Schwefelwasserstoff (Metalle) oder Barytnitrat (Schwefelsäure) nicht gefällt werden. Sie muss chlorfrei sein (Prüfung mit Silbernitrat und Salpetersäure).

Pulvis salicylicus cum Talco (Salicylstreupulver) enthält 3 Th. Salicylsäure + 10 Th. Weizenstärke + 87 Th. Talk. Sebum salicylatum s. S. 189.

Auch das Wismuthsalz (Bismuthum salicylicum) findet therapeutische Anwendung.

Ester der Salicylsäure. **Salicylsäure-Methylester** $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOCH_3\end{cases}$ findet sich im Gaultheriaöl. Darstellung S. 408. Angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 224°. Wird als Parfüm (künstliches Wintergrünöl [Victoriaöl]) benutzt.

Salicylsäure-Phenyläther (Salol) $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOC_6H_5\end{cases}$.

Wird durch Einwirkung von Salicylsäure auf Phenol bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid $POCl_3$, welches wasserentziehend wirkt, erhalten.

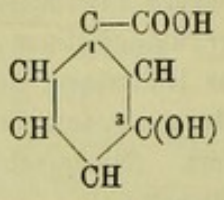
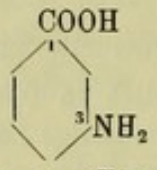
$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + C_6H_5OH = C_6H_4\begin{cases}OH\\COOC_6H_5\end{cases} + H_2O.$$

Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* bildet ein crystallinisches Pulver. Schmp. etwa 40°. Kaum löslich in Wasser, löslich in 10 Th. Alkohol, 0,3 Th. Aether und in Chloroform. Ohne Rückstand verbrennlich. Violette Färbung durch Eisenchlorid in der alkoholischen Lösung. Beim Erwärmen von Salol mit Natronlauge tritt Verseifung (d. h. Abspaltung des Phenyls als Carbolsäure) ein, so dass sich auf Zusatz von Salzsäure Salicylsäure (S. 409) unter Auftreten des Phenolgeruches abscheidet. Salol darf auf Lackmus nicht

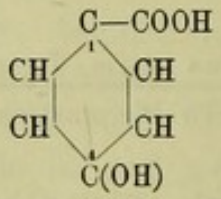
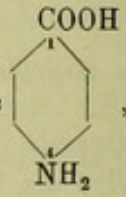
sauer reagiren. Mit 50 Th Wasser geschüttelt, darf das Filtrat nicht durch Eisenchlorid (Salicylsäure, resp. Phenol) gefärbt, noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Silbernitrat (Chlor) verändert werden.

Man kennt auch **substituirte Salicylsäuren**, z. B. o-, m-, p-Brom-, Nitro-, Amido-Salicylsäuren.

$C_6H_3Br(OH)COOH$, $C_6H_3NO_2(OH)COOH$, $C_6H_3NH_2(OH)COOH$.

2. m-Oxybenzoësäure  entsteht aus **m**-Amido-benzoësäure  durch Diazotirung (S 348). Gehört also der Meta-Reihe an. Eigenschaften siehe Tabelle S. 409.

Geht in den Harn als Aetherschwefelsäure der m-Oxybenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}COOH\\O—SO_2OH\end{cases}$ über.

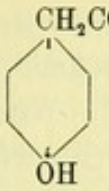
3. p-Oxybenzoësäure  entsteht beim Schmelzen von Harzen (Benzoë-, Drachenblut, Aloë) und von Tyrosin (S. 413) mit Kali. Ferner durch Diazotirung (S. 348) von **p**-Amidobenzoësäure  , gehört also der Para-Reihe an. Bemerkenswerth ist, dass dieselbe entsteht, wenn man Phenolkalium mit CO_2 bei 170—210° behandelt. (Phenolnatrium in gleicher Weise behandelt, bildet Salicylsäure, welche der Ortho-Reihe angehört.) Eigenschaften siehe Tabelle S. 409.

Geht in den Harn zum Theil als Aetherschwefelsäure (siehe m-Oxybenzoësäure) über.

2. Phenolsäuren $C_8H_8O_3$.

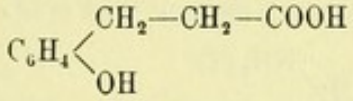
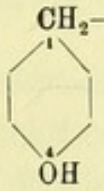
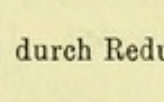
Aus einer bestimmten Oxy-Toluylsäure $C_6H_3\begin{cases}COOH\ (1)\\CH_3\ (3)\\OH\ (5)\end{cases}$ entsteht durch Nitrirung die Trinitro-Oxytoluylsäure (Nitrococcussäure) $C_6(NO_2)_3(OH)(CH_3)COOH + H_2O$, welche auch durch Kochen der Cochenille (Cochenillecarmin) mit Salpetersäure gewonnen wird.

Von den drei (o-, m-, p-) **Oxyphenylessigsäuren** $C_6H_4(OH)CH_2COOH$ findet

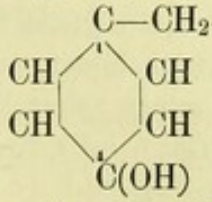
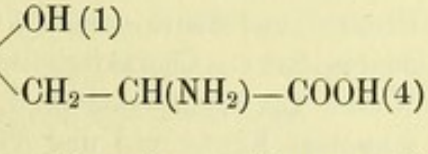
sich die Para-Verbindung  in kleiner Menge im Harn, ferner nach

Füttrung mit Tyrosin (s. u.) im Kaninchenharn. Wurde auch im jauchigen Eiter gefunden. Entsteht bei der Fäulniss von Wolle. Wird durch Diazotirung (S. 348) von p-Amidophenylessigsäure  erhalten, gehört also der Para-Reihe an. Färbt sich mit Eisenchlorid zuerst schwach violett, dann schmutzig graugrün. Schmp. 148°. Färbt sich mit Millon's Reagens beim Kochen roth.

3. Phenolsäuren $C_9H_{10}O_3$.

Von den drei (o-, m-, p-) Oxy-Phenylpropionsäuren  findet sich die **Ortho**-Verbindung (Melilotsäure)  im Steinklee (Melilotus officinalis) theils frei, theils an Cumarin (S. 416) gebunden. — Die **Para-Oxyphenylpropionsäure (p-Hydrocumarsäure)** wurde in kleiner Menge im Menschenharn und im jauchigen Eiter gefunden (siehe p-Oxyphenylessigsäure S. 412). Entsteht durch Diazotirung von p-Amidohydrozimmtsäure  und durch Reduction von p-Cumarsäure (s. d.). Gehört nach diesen Synthesen der Para-Reihe an. Wird durch Fäulniss von Eiweiss und von Tyrosin (s. d.) gebildet Findet sich im Kaninchenharn nach Tyrosinfütterung. Schmp 125—128°. Giebt beim Kochen mit Millon's Reagens intensive Rothfärbung wie Tyrosin.

Geht zum Theil als p-Oxybenzoësäure, zum Theil mit Glykokoll gepaart als p-Oxybenzursäure (siehe S. 400) in den Harn über.

Tyrosin (Para-Oxyphenyl-α-Amidopropionsäure, p-Oxyphenyl-α-Alanin)  oder 

Tritt im Harn des Menschen bei acuter Phosphorvergiftung auf. Ist auch in der Rübenmelasse und in den etiolirten Keimlingen der Kürbisse gefunden worden.

Entsteht bei der Fäulniss und beim Kochen von Eiweiss, Horn, Seide u. s. w. mit Säuren und beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali meist gleichzeitig neben Leucin (S. 167). Wird synthetisch durch Diazotirung (S. 348) von p-Amidophenylalanin (p-Amidophenyl-α-Amidopropionsäure) $C_6H_4\begin{cases}NH_2 & (1)\\ CH_2—CH(NH_2)COOH & (4)\end{cases}$ erhalten, gehört also der Para-Reihe an.

Die Synthese des Tyrosins gelang auf dem durch folgende Formeln angedeuteten Wege. Phenylacetaldehyd $C_6H_5CH_2COH$ addirt Blausäure und giebt $C_6H_5CH_2CH(OH)CN$. Dieses Produkt wird durch Ammoniak zu Phenyl-α-Amidopropionsäure (Phenyl-α-Alanin) $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$ verseift und geht bei der Nitrirung in p-Nitro-Phenyl-α-Alanin

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\,(1)\\ CH_2—CH(NH_2)COOH\,(4)\end{cases}$$

über. Durch Reduction entsteht hieraus p-Amido-Phenyl-α-Alanin

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\,(1)\\ CH_2—CH(NH_2)COOH\,(4)\end{cases}.$$

Dieses giebt beim Diazotiren (S. 348) und Kochen mit Wasser das Tyrosin.

Darstellung: Man kocht Hornspäne mit verdünnter Schwefelsäure unter Rückfluss bis zum Verschwinden der Biuretprobe (S. 258), sättigt die Schwefelsäure mit Baryt und dampft das Filtrat ein. Zuerst crystallisirt Tyrosin heraus.

Seidenglänzende Nadeln. Schmp. 235°. Schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Unlöslich in Alkohol und Aether, aber löslich in ammoniakalischem Alkohol. Linksdrehend.

Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Paroxybenzoësäure *(Para-Reihe!)*, Essigsäure und Ammoniak. Giebt bei der Fäulniss zunächst Para-Hydrocumarsäure $C_6H_4\begin{cases}OH & (1)\\ CH_2—CH_2—COOH & (4)\end{cases}$ (s. d.), weiterhin Para-Kresol $C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ OH & (4)\end{cases}$ *(Para-Reihe!)*. (Ber. **12**, 1453.)

Das Tyrosin ist eine Amidosäure (S. 163), also zugleich Base (wegen der NH_2-Gruppe) und Säure (wegen COOH). Demzufolge bildet es mit Basen und mit Säuren Salze. Charakteristisch ist wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser das Kupfersalz $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in schwarzes Kupferoxyd und Tyrosin. — $C_9H_{11}NO_3 . HCl + 2H_2O$ salzsaures Tyrosin. Löst sich leicht in absolutem Alkohol. Wird durch Wasser in Tyrosin und Salzsäure gespalten.

Erkennung: 1. Die heisse wässrige Lösung giebt beim Kochen mit

Millon's Reagens eine rothgefärbte Lösung, bei starkem Gehalt an Tyrosin einen rothen Niederschlag. *(Hoffmann's Reaction)* *(Nicht eindeutig.)*

2. Bei längerem Erwärmen von Tyrosin mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade entstehen mehrere Tyrosinschwefelsäuren. Beim Verdünnen mit Wasser, Absättigen der Schwefelsäure mit Baryumcarbonat, Filtration des ausgeschiedenen Baryumsulphats, giebt die eingedampfte, mit verdünntem Eisenchlorid versetzte Flüssigkeit eine violette Färbung. *(Piria's Probe.)*

Erscheint im Harn als Para-Hydrocumarsäure (s. d.) und Para-Oxyphenylessigsäure. Nach grossen Dosen von Tyrosin treten auf: Tyrosinhydantoin (s. u.) und Oxy-Hydro-Paracumarsäure $C_6H_4\begin{cases}OH & (1)\\ CH_2-CH(OH)-COOH & (4)\end{cases}$ + $^1/_2H_2O$. S. a. Hp. **11.** 485.

Schicksale des Thyrosinäthers im Thierkörper Hp. **11.** 485.

Tyrosinhydantoinsäure $C_6H_4\begin{cases}OH\\ CH_2-CH(NH-CO-NH_2)COOH\end{cases}$. Entsteht durch Kochen von Tyrosin (in Wasser gelöst) mit cyansaurem Kalium.

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\ CH_2-CH(NH_2)COOH\end{cases} + KCNO$$

$$= C_6H_4\begin{cases}OH\\ CH_2-CH(NH-CO-NH_2)COOK\end{cases}$$

Kaliumsalz der Tyrosinhydantoinsäure.

Nadeln. Färbt sich beim Kochen mit Millon's Reagens roth. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Tyrosin, Ammoniak und Kohlensäure (siehe u. Tyrosinhydantoin und Hydantoin [S. 261]).

Tyrosinhydantoin (Anhydrid des vorigen).

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\ CH_2-CHNH-CO-NH\end{cases}\!\!\begin{array}{l}\\ |\\ |\end{array}\!\!\begin{array}{l}\\ _____CO\\ \end{array}.$$

Nadeln. Schmp 275—280°. Giebt mit Millon's Reagens rothe Färbung. Zerfällt beim Erhitzen mit Baryt unter Druck in Tyrosin, Ammoniak und Kohlensäure. Tritt nach andauernder Fütterung mit Tyrosin (S 413) im Harne auf.

4. *Zweibasische zwei-, drei- und vierwerthige ungesättigte Säuren. Ungesättigte Phenolsäuren. (Ungesättigte Oxysäuren).*

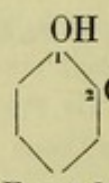
Die ungesättigten Phenolsäuren enthalten ein kernständiges Phenol-Hydroxyl und eine ungesättigte Seitenkette. Die isomeren ungesättigten Alkoholsäuren haben das Hydroxyl in der ungesättigten Seitenkette.

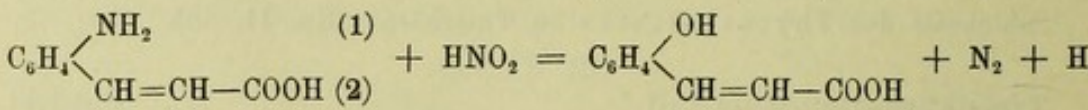
Phenolsäure: $C_6H_4\begin{cases}OH\\ CH=CH-COOH\end{cases}$ o-, m-, p-Oxyzimmtsäuren.

Alkoholsäure: $C_6H_5CH=C(OH)-COOH$ β-Phenyl-α-Oxy-Akrylsäure.

Die ungesättigten einbasischen Oxysäuren entstehen nach Perkin's Reaction (S. 404), kommen aber auch fertig gebildet in manchen Pflanzen vor.

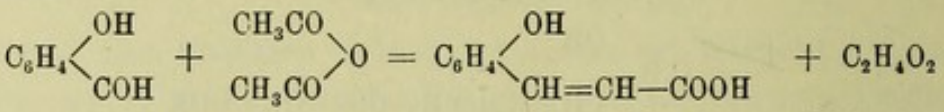
Säuren $C_9H_8O_3$: o-, m-, p-Cumarsäure.

1. **o-Cumarsäure** (o-Oxy-Zimmtsäure)  findet sich im Steinklee (Melilotus officinalis). Entsteht: 1. durch Behandlung von o-Amidozimmtsäure mit salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung und Kochen der sauren Lösung mit Wasser (Diazotirung S. 348).



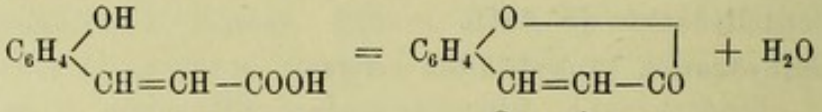
o-Amido-Zimmtsäure. o-Cumarsäure.

2. Durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf o-Oxy-Benzaldehyd (Salicylaldehyd) bei Gegenwart von essigsaurem Natron *(Perkin's Reaction)*.



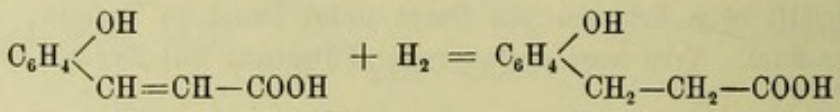
o-Cumarsäure. Essigsäure.

Die entstandene Säure geht aber unter Wasseraustritt leicht in das Anhydrid, das Cumarin (s. u.), über.



Cumarin.

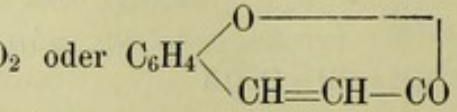
Nadeln. Schmp. 207—208°. Sublimirbar. Verbindet sich mit nascirendem Wasserstoff zu o-Hydrocumarsäure (S. 413).



o-Hydrocumarsäure
(= o-Oxy-Phenylpropionsäure).

Die o-Cumarsäure gehört der Ortho-Reihe an, weil sie aus **Ortho**-Verbindungen (o-Oxybenzaldehyd, o-Amidozimmtsäure) entsteht.

Die freie Säure ist unbeständig, nur ihre Salze sind beständig. Das Kaliumsalz entsteht durch Behandeln von Cumarin (s. d) mit Kalilauge. Die Lösungen der Alkalisalze fluoresciren.

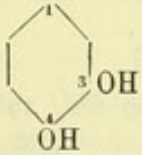
Cumarin $C_9H_6O_2$ oder  ist das Anhydrid der Cumarsäure. Entstehung s. o. Findet sich im Waldmeister (Asperula

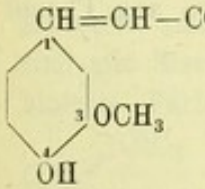
odorata), im Anthoxanthum odoratum (im Wiesenheu), im Steinklee (Melilotus) und in den Tonkabohnen. Riecht aromatisch und verräth sich im Harn durch seinen charakteristischen Geruch. — Crystalle. Schmp. 67°. Sdp. 290°. Ziemlich leicht in heissem Wasser löslich.

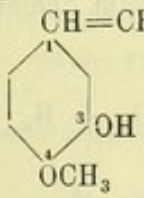
Melilotsaures Cumarin $C_9H_6O_2$—$C_9H_{10}O_3$ ist eine Additionsverbindung von Cumarin und Melilotsäure (o-Oxy-Hydrocumarsäure = o-Oxyphenylpropionsäure) (S. 413). Ist in den *officinellen* Herba Meliloti enthalten. Löslich in Alkohol und Aether. Tafeln oder Nadeln. Schmp. 128°. Wird durch Ammoniak in Cumarin und melilotsaures Ammoniak zerlegt.

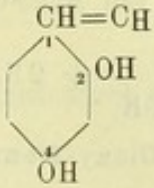
Die **m-Cumarsäure** wird aus m-Oxybenzaldehyd oder aus m-Amidozimmtsäure, die **p-Cumarsäure** aus p-Oxybenzaldehyd oder aus p-Amidozimmtsäure nach den unter o-Cumarsäure erwähnten Methoden erhalten Im Gegensatz zur Ortho-Säure sind die freien Meta- und Para-Verbindungen beständig, weil nach S. 305, **3c** nur Ortho-Verbindungen zur Anhydridbildung neigen. — Die Para-Säure ist ein Zersetzungsprodukt der Aloë und entsteht neben Phloroglucin (s d.) durch Kochen von Naringenin (s. Glukoside) mit Kalilauge.

Anhang: **Dioxyzimmtsäuren** $C_9H_8O_4$ oder $C_6H_3\begin{cases}CH{=}CH{-}COOH\\(OH)_2\end{cases}$.

1. Kaffeesäure  findet sich im Wasserschierling (Cicuta virosa) und entsteht reichlich bei der Spaltung der Kaffeegerbsäure neben einer Zuckerart.

Die m-Methylätherkaffeesäure ist die **Ferulasäure**  , welche sich im Harz von Asa foetida findet.

Die p-Methylätherkaffeesäure heisst **Hesperetinsäure** (Isoferulasäure)  . Sie wird durch Methylirung der Kaffeesäure und durch Kochen von Hesperetin mit Kalilauge erhalten.

2. Umbellsäure  entsteht durch Kochen ihres Anhy-

drids, des **Umbelliferons** $C_6H_3\langle^{OH}_{O-CH=CH-CO}\rangle$, welches dem Cumarin (s. d.) entspricht, mit Kalilauge. Umbelliferon lässt sich synthetisch und durch trockne Destillation des alkoholischen Extractes von Daphne Mezereum (Seidelbast) und von Umbelliferenharzen (z B. Galbanumharz) erhalten.

Trioxyzimmtsäuren $C_9H_8O_5$ oder $C_6H_2\langle^{(OH)_3}_{CH=CH-COOH}$.

Anhydride von Trioxyzimmtsäuren (also dem Cumarin (S. 416) und dem Umbelliferon (s. o.) vergleichbar) sind die beiden Isomeren **Aesculetin** und **Daphnetin.** $(OH)_2C_6H_2\langle^{O-}_{CH=CH-CO}\rangle$.

Beide entstehen neben Zucker beim Kochen der zugehörigen Glukoside Aesculin und Daphnin mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von Emulsin (s. Fermente) auf dieselben. Sind auch synthetisch erhalten worden.

5. Gesättigte drei- und mehrwerthige einbasische Phenolsäuren.

a) Dioxybenzoësäuren.

Die Dioxybenzoësäuren sind einbasisch und dreiwerthig.

$$C_6H_3\langle^{(OH)_2}_{COOH}.$$

Entstehung: 1. Durch Einwirkung von CO_2 auf das zugehörige Phenol

$$C_6H_3\langle^{CH_3}_{(OH)_2} + CO_2 = C_6H_2\langle^{CH_3}_{(OH)_2}{}_{COOH}$$

Orcin. Paraorsellinsäure.

Diese Reaction entspricht der Entstehung von Salicylsäure aus Phenol + CO_2 (S. 410).

$$C_6H_5OH + CO_2 = C_6H_4\langle^{OH\ (1)}_{COOH\ (2)}$$

Salicylsäure.

2. Durch Oxydation und Einführung von Hydroxyl beim Schmelzen von Phenolsulfosäuren mit KOH.

$$C_6H_3\langle^{HSO_3}_{OH}{}_{CH_3} + 3KOH = C_6H_3\langle^{OH}_{OH}{}_{COOK} + K_2SO_3 + H_6$$

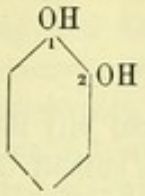
p-Kresolsulfosäure. Protokatechusaures Kali.

3. Durch Schmelzen der Disulfosäuren von Mono-Carbonsäuren mit Kali.

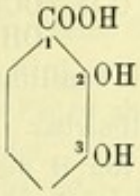
$$C_6H_3\langle^{HSO_3}_{HSO_3}{}_{COOH} + 5KOH = C_6H_3\langle^{OH}_{OH}{}_{COOK} + 2K_2SO_3 + 3H_2O.$$

Alle sechs der Theorie nach möglichen **Dioxy-Benzoësäuren** sind bekannt

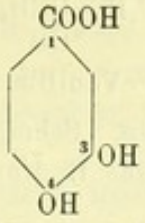
Vom Brenzkatechin (S. 367) leiten sich ab:



Brenzkatechin.

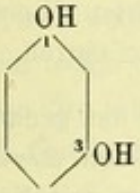


Benachbarte Dioxybenzoësäure (Brenzkatechin-o-Carbonsäure).

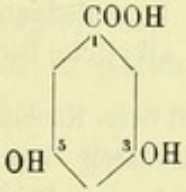


Protokatechusäure.

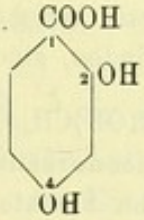
Vom Resorcin (S. 367) stammen ab:



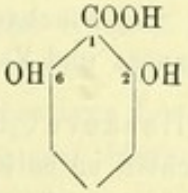
Resorcin.



α-Resorcylsäure.



β-Resorcylsäure

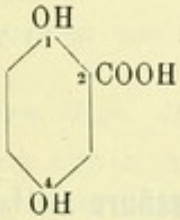


m-Dioxybenzoësäure.

Vom Hydrochinon (S. 368) stammt ab:



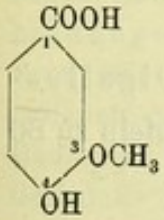
Hydrochinon.



Hydrochinoncarbonsäure.

Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (Constitutionsformel s. o.) findet sich in den Früchten von Illicium religiosum. Sie entsteht durch Schmelzen von p- (und o-) Kresolsulfosäure mit Kali (s. o.), ferner in gleicher Weise aus Katechin, Guajakharz, Benzoëharz, Drachenblut, Asa foetida und anderen Harzen. — Nadeln. Schmp. 199°. Löslich in warmem Wasser und in Alkohol. Unlöslich in Benzol. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht Fehling'sche Lösung. Färbt sich mit Eisenchlorid blaugrün. Auf nachfolgenden Zusatz von Soda entsteht violette Färbung. — Zerfällt durch Fäulniss in Brenzkatechin und CO_2. $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}OH\,(1)\\OH\,(2)\end{cases} + CO_2$. Verlässt den Thierkörper mit dem Harn theils unverändert, theils als Aetherschwefelsäure $C_6H_3COOH(O{-}HSO_3)_2$, theils — nach vorhergegangener Spaltung in CO_2 + Brenzkatechin — als Brenzkatechinätherschwefelsäure $C_6H_4\begin{cases}OSO_3H\,(1)\\OSO_3H\,(2)\end{cases}$.

Die m-Methyläther-Protokatechusäure ist die **Vanillinsäure**.



Sie entsteht durch Oxydation von Coniferin (s. Vanillin) und von

Vanillin $C_6H_3\begin{cases}COH\ (1)\\OCH_3\ (3)\\OH\ (4)\end{cases} + O = C_6H_3\begin{cases}COOH\ (1)\\OCH_3\ (3)\\OH\ (4)\end{cases}$

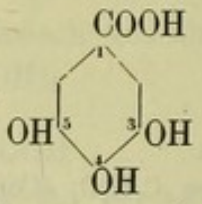
Vanillin. Vanillinsäure.

Nadeln. Schmp. 207°. Sublimirbar. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid, weil das eine Hydroxyl an Stelle von H die Methylgruppe enthält (S. 361).

Die Protokatechudimethyl-Aethersäure $C_6H_3\begin{cases}COOH\\(OCH_3)_2\end{cases}$ ist die **Veratrinsäure**, welche im Veratum Sabadilla (Sabadillsamen) vorkommt.

Die **Flechtensäuren**, welche sich in verschiedenen Flechten (Roccella, Lecanora und Variola) finden, sind im Kern alkylirte Dioxybenzoësäuren. Orsellinsäure $C_6H_2{}^{1}COOH{}^{2}(OH){}^{4}CH_3{}^{6}(OH)$ entsteht beim Kochen der in den genannten Flechten enthaltenen **Lecanorsäure** mit Kalkwasser. Ferner aus dem **Erythrin**, welches gleichfalls in den Flechten vorkommt und beim Kochen mit Natronlauge in Orsellinsäure und Erythrit (S. 110) zerfällt.

b) **Trioxybenzoësäuren** $C_6H_2\begin{cases}COOH\\(OH)_3\end{cases}$.

Gallussäure $C_7H_6O_5 + H_2O$ oder  findet sich in vielen Pflanzen (z. B. im Thee, Arctostaphylus uva ursi, im Sumach). Lässt sich auch synthetisch erhalten, z. B. durch Schmelzen von Dijodparoxy-Benzoësäure und Bromprotokatechusäure mit Kali. Entsteht beim Schimmeln von Tannin (s. d.) und beim Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure.

Zur Darstellung lässt man die wässrigen Auszüge von (türkischen) Galläpfeln schimmeln und crystallisirt die ausgefallene und filtrirte Säure aus Wasser um.

Nadeln. Schmp. 222—240°. Löslich in heissem Wasser, weniger in Alkohol. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3 + CO_2$. Reducirt Fehling'sche Lösung. Giebt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag (siehe Tannin).

Wird durch Bleilösung nicht gefällt (Unterschied von den Gerbstoffen), färbt sich mit Cyankalium roth (Unterschied von Tannin), mit Jod bei Gegenwart anorganischer Salze purpurroth.

Tannin (Galläpfelgerbsäure) $C_{14}H_{10}O_9$, vielleicht = Digallussäure $[2C_7H_6O_5 = C_{14}H_{10}O_9 - H_2O]$, findet sich in den Galläpfeln zu 60 bis 65 pCt. und im Sumach.

Zur Darstellung zieht man gepulverte Galläpfel mit einem Gemisch von Alkohol und Aether aus und versetzt das Extract mit Wasser. Die zum Syrup verdampfte wässrige Lösung wird mit Alkohol und Aether gefällt. Der bei 50° getrocknete, event. in feine Fäden ausgezogene Niederschlag („crystallisirtes Tannin") kommt in den Handel.

Amorphes Pulver. Schmeckt adstringirend. Optisch inactiv. Löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Giebt mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag (Dinte). Absorbirt in alkalischer Lösung leicht Sauerstoff und reducirt Kupfer- und Silberlösungen. Geht beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Gallussäure (s. d.) über. Färbt sich mit Jod — wie die Gallussäure — purpurroth. Wird aus ihrer wässrigen Lösung durch NaCl, KCl u. s. w. gefällt; ebenso durch Leimlösung und thierische Haut *(Gerben der Haut)*. Verbindet sich mit Eiweisskörpern und Alkaloiden zu schwerlöslichen Körpern.

Die Salze des Tannins — **Tannate** — sind amorph.

Das Tannin wird in der Medicin, ferner zur Bereitung von Gallusdinte, zur Darstellung von Pyrogallol (S. 370) benutzt.

Die Gerbsäure (Acidum tannicum der *Pharm. Germ. III.*) muss in 1 Th. Wasser oder 2 Th. Alkohol oder in 8 Th. Glycerin löslich, in absolutem Aether unlöslich sein. Die Lösung in 5 Th. Wasser muss auf Zusatz des gleichen Volumens Alkohol klar bleiben. Die weingeistige Flüssigkeit darf durch $^1/_2$ Volum Aether nicht gefällt werden. 1 g hinterlasse beim Einäschern einen nicht wägbaren Rückstand. Eisenchlorid giebt blauschwarzen Niederschlag (gerbsaures Eisenoxyd), der auf Zusatz von Schwefelsäure verschwindet. — Unguentum Plumbi tannici der *Pharm. Germ. Ed. III.* ist gelblich gefärbt. Enthält auf 17 Th. Schweineschmalz: 1 Th. Gerbsäure und 1 Th. Bleiessig. — Die Pharm Germ. Ed. III. hat eine grössere Anzahl Gerbsäurehaltige Präparate aufgenommen, z. B.: Catechu (Extract aus Uncaria Gambir [Blätter] und Acacia Catechu [Holz]), Gallae (durch Insektenstich veranlasste Auswüchse auf den Trieben von Quercus lusitanica), Folia Juglandis (Wallnuss), Fol. Uvae Ursi (von Arctostaphylos Uva Ursi), Radix und Tinctura Ratanhae, Tinctura Catechu (s. o.), Tinct. Gallarum (s. o).

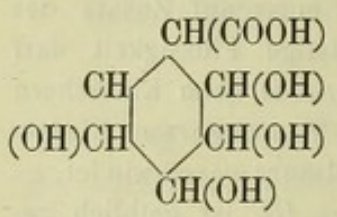
Gerbstoffe (Gerbsäuren) finden sich in den Pflanzen weit verbreitet. Man unterscheidet dieselben nach ihrer Herkunft als Eichenrindengerbsäure, Kaffeegerbsäure, Theegerbsäure, Chinagerbsäure u. s. w. Es sind amorphe Stoffe, welche mit den meisten Metallsalzen und vielen Alkaloiden unlösliche Verbindungen eingehen. Besonders wichtig sind die Verbindungen der Gerbsäure mit dem Leim. Dieselben entstehen auch, wenn Haut, die reich ist an leimgebendem Bindegewebe, mit Gerbsäure in geeignete Berührung (**Gerben**) gebracht wird. Hierbei entsteht das **Leder.** Die Haut wird durch den Gerbeprocess widerstandsfähig gegen Fäulniss. Nicht alle Gerbstoffe (Gerbsäuren) wirken gerbend. Hierher gehört z. B. das Tannin (Gall-

äpfelsgerbäure). Die Säurenatur der Gerbsäuren folgt aus ihrer Fähigkeit, Salze zu bilden. Ihre Constitution ist noch nicht genau bekannt. Ihre Zersetzungsprodukte, z. B. Protokatechusäure $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}$, Phloroglucin $C_6H_4(OH)_2$ und Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$, deuten auf eine Verwandtschaft mit Phenolen und Phenolsäuren (Oxysäuren) hin. Einige Gerbsäuren sind Glukoside (s. u. Glukotannin), da sie bei der Spaltung Zucker neben anderen Produkten liefern. Die Gerbsäuren besitzen einen adstringirenden Geschmack, lösen sich in Wasser und Alkohol und werden durch Eisenchlorid grün oder blauschwarz gefärbt. Sie finden ausgedehnte Anwendung in der Medicin, Mikroskopie und in der Technik, zum Gerben, zum Beizen, zur Dintenfabrikation (Gallusdinte), zur Herstellung von Pyrogallol.

Glykotannin ist ein Glukosid, das sich bisweilen in den Galläpfeln findet, und beim Kochen in Zucker und Gallussäure zerfällt.

Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ entsteht beim Kochen von Tannin mit Soda oder mit Arsensäure. Findet sich in einigen orientalischen Bezoaren (Darmsteinen) und stammt aus der Nahrung der Thiere. Findet sich auch in der Eichenrinde und in der Granatwurzel (hier als Glukosid). Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid grün, später schwarzblau.

c) Als eine **Tetraoxybenzoësäure** des hydrirten Benzols (S. 306) lässt sich die **Chinasäure** $C_7H_{12}O_6$ oder $C_6H(OH)_4COOH.H_6$ betrachten.



Findet sich als Kalksalz in den Chinarinden, in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut und im Wiesenheu. Prismen. Schmp. 161,6°. Löslich in Wasser. Linksdrehend. Giebt bei der Oxydation Chinon und Hydrochinon, beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure (s. d.). Durch Reduction entsteht Benzoësäure.

$$C_7H_{12}O_6 + H_2 = C_7H_6O_2 \text{ Benzoësäure} + 4H_2O.$$

Durch Spaltpilzgährung unter Luftabschluss tritt Zerfall in Fettsäuren (Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure) ein, bei Sauerstoffzutritt wird Protokatechusäure (s d.) gebildet.

Pflanzenfresser scheiden verfütterte Chinasäure zum kleinen Theil als Hippursäure (S. 398) durch den Harn aus Arch. f. experim. Path., **10.** 322.

6. *Einbasische Alkohol- und Ketonsäuren.*

a) *Die* **Alkoholsäuren** *der aromatischen Reihe enthalten das* **Hydroxyl** *in der* **Seitenkette.** Sie sind den Phenolsäuren isomer (metamer).

Phenolsäure.	*Alkoholsäure.*
$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2-COOH\end{cases}$ Oxy-Phenylessigsäure.	$C_6H_5-CH(OH)-COOH$ β-Phenyl-α-Oxy-Essigsäure (Phenylglykolsäure).

Die Alkoholsäuren haben den Charakter phenylirter Oxy-Fettsäuren.

$CH_3-CH(OH)COOH$ $(C_6H_5)CH_2-CH(OH)COOH$

α-Milchsäure. β-Phenyl-α-Milchsäure.

Sie sind in Wasser löslich und nicht flüchtig.

Entstehung: 1. Durch Kochen der in der Seitenkette durch Halogen substituirten phenylirten Fettsäuren mit Wasser oder Kali.

$(C_6H_5)CHCl—COOH + KOH = (C_6H_5)CH(OH)—COOH + KCl$

Phenyl-Chloressigsäure. Oxy-Phenylessigsäure (Mandelsäure).

2. Durch Erhitzen aromatischer Aldehyde mit Blausäure und Salzsäure.

$$C_6H_5COH + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5CH\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} + HCl + 2H_2O$$

Benzaldehyd. Blausäure. Cyan-Additionsprodukt (o-Benzaldehyd).

$$= C_6H_5CH(OH)COOH + NH_4Cl$$

Mandelsäure.

1. **Mandelsäuren** $C_8H_8O_3$ oder $C_6H_5—CH(OH)—COOH$ (Phenylglykolsäuren). Man kennt drei Mandelsäuren: a) die Paramandelsäure, welche optisch inactiv ist, b) die Links-Mandelsäure, c) die Rechts-Mandelsäure.

Die Verschiedenheiten der drei Säuren werden durch physikalische Isomerien (S. 16, 3) erklärt.

a) **Paramandelsäure** (inactive Mandelsäure). Entstehung aus Benzaldehyd s. o., aus Phenylchloressigsäure s. o.

Rhombische Crystalle. Schmp. 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Giebt bei der Oxydation Benzaldehyd.

$$C_6H_5—CH(OH)COOH + O = C_6H_5COH + CO_2 + H_2O.$$

Durch Reduction wird Phenylessigsäure (α-Toluylsäure) gebildet.

$$C_6H_5—CH(OH)COOH + H_2 = C_6H_5CH_2—COOH + H_2O$$

Die Paramandelsäure zerfällt bei Crystallisation ihres Cinchoninsalzes in das schwer lösliche Cinchoninsalz der Rechtsmandelsäure und in das leicht lösliche Cinchoninsalz der Linksmandelsäure. Penicillium glaucum (ein Schimmelpilz) scheidet aus einer Lösung von paramandelsaurem Ammoniak Rechtsmandelsäure ab und verbrennt (oxydirt) die Linksmandelsäure zu $CO_2 + H_2O$. Andererseits zerlegt ein Sprosspilz (Saccharomyces ellipsoideus) das paramandelsaure Ammoniak in Linksmandelsäure und verbrennt Rechtsmandelsäure. Paramandelsäure entsteht durch Mischung gleicher Molecüle von Rechts- und Links-Mandelsäure. Ber. 16, 1568a. Bei längerem Erhitzen auf 160° gehen Rechts- und Links-Mandelsäure in Paramandelsäure über (s. Tabelle S. 46).

b) **Rechts-Mandelsäure** (Entstehung s. Paramandelsäure). Schmp. 132,8°. Dreht ebensoviel nach rechts als Links-Mandelsäure nach links.

c) **Links-Mandelsäure** (Entstehung s. Paramandelsäure). Schmp 132,8° (wie Rechts-Mandelsäure). Dreht links (s. Rechts-Mandelsäure).

Verfütterte Paramandelsäure wird zum grössten Theil unverändert durch den Harn ausgeschieden:

2. **Phenylmilchsäuren** $C_9H_{10}O_3$.

Den beiden Milchsäuren (S. 196) entsprechen zwei Phenylmilchsäuren.

$CH_3—CH(OH)—COOH$ — α-Milchsäure.

$C_6H_5—CH_2—CH(OH)—COOH$ — β-Phenyl-α-Milchsäure. Schmp. 97—98°.

$CH_2(OH)—CH_2—COOH$ — β-Milchsäure.

$C_6H_5—CH(OH)CH_2—COOH$ — β-Phenyl-β-Milchsäure. Schmp. 93°.

Den Phenylmilchsäuren ist isomer die

3. **Tropasäure** $C_6H_5CH\begin{cases}CH_2OH\\COOH\end{cases}$. Sie entsteht durch Spaltung von Atropin (s. d.) und Hyoscyamin (dem Atropin isomer) mit Barytwasser neben Tropin. $C_{17}H_{23}NO_3$ (Atropin, Hyoscyamin) + H_2O = $C_9H_{10}O_3$ (Tropasäure) + $C_8H_{15}NO$ (Tropin). Wird auch synthetisch durch Kochen von β-Chlorphenylpropionsäure (Chlor-Hydratropasäure) mit Pottasche erhalten.

$$CH_2(Cl)CH(C_6H_5)COOH + KOH = \begin{matrix}(OH)CH_2\\ \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CHCOOH + KCl$$

Chlorhydratropasäure.

Durch diese Synthese ist die Constitution der Tropasäure festgestellt.

Nadeln oder Tafeln. Löslich in Wasser. Schmp. 117—118°. Giebt beim längeren Kochen mit Baryt Atropasäure (S. 406).

b) *Die* **Ketonsäuren** *enthalten die* **Carboxylgruppe in der Seitenkette.**

Sie gehen durch Reduction in Alkoholsäuren (S. 422) über.

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO—CH_3\end{cases} + H_2 = C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH(OH)—CH_3\end{cases}$$

Acetophenoncarbonsäure. *Ketonsäure.* — Acetophenon-Hydroxycarbonsäure. *Alkoholsäure.*

2. Zweibasische Säuren.

Die zweibasischen Säuren der aromatischen Reihe entsprechen den zweibasischen Säuren der Methanreihe. Sie enthalten zwei Carboxylgruppen.

$CH_2(COOH)_2$ — Methylen-Dicarbonsäure, Malonsäure.

$C_6H_4(COOH)_2$ — Phtalsäure (o-, m-, p-).

Von den aromatischen Dicarbonsäuren leiten sich Chlor-, Nitro-, Amido-, Sulfosäuren, ferner Ester, Amine u. s. w. ab — ganz wie von den entsprechenden einbasischen Säuren (S. 392).

C_6H_5COOH Benzoësäure.
$C_6H_4(Br)COOH$ Brombenzoësäuren.
$C_6H_4(NO_2)COOH$ Nitrobenzoësäuren.
$C_6H_4(NH_2)COOH$ Amidobenzoësäuren.
$C_6H_4(HSO_3)COOH$ Sulfobenzoësäuren.

$C_6H_4(COOH)_2$ Phtalsäuren.
$C_6H_3(Cl)(COOH)_2$ Chlorphtalsäuren.
$C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$ Nitrophtalsäuren.
$C_6H_3(NH_2)(COOH)_2$ Amidophtalsäuren.
$C_6H_3(HSO_3)(COOH)_2$ Sulfophtalsäuren.

$C_6H_5COOC_2H_5$
Benzoësäure-Aethylester.

$C_6H_4\langle^{COOC_2H_5}_{COOH}$ Monäthylester
$C_6H_4\langle^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$ Diäthylester
} der Phtalsäuren.

$C_6H_5CO\rangle O$ Benzoësäureanhydrid.
C_6H_5CO

$C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle O$ o-Phtalsäureanhydrid.

$C_6H_5CONH_2$ Benzamid.

$C_6H_4\langle^{COOH}_{CONH_2}$ Phtalaminsäure.
$C_6H_4\langle^{CONH_2}_{CONH_2}$ Phtalamid.

Die zweibasischen Säuren bilden **zwei Reihen von Salzen** — primäre (saure) und secundäre (neutrale) — und **zwei Reihen Ester** (Mono- und Di-Ester [s. o.]).

$C_6H_4\langle^{COOH}_{COOH}$ Phtalsäuren.

$C_6H_4\langle^{COONa}_{COOH}$ Primäres Natriumsalz

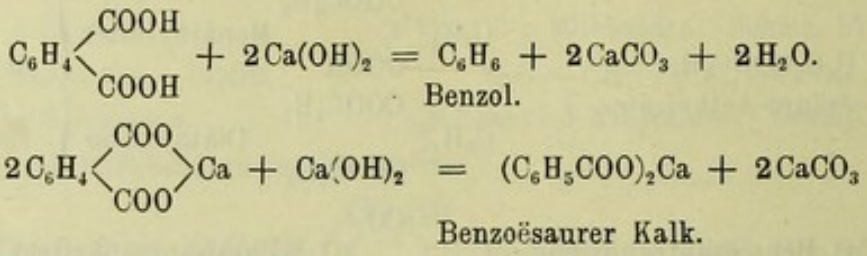
$C_6H_4\langle^{COONa}_{COONa}$ Secundäres Natriumsalz

der Phtalsäuren.

1. o-Phtalsäure („Phtalsäure") $C_8H_6O_4$ oder  entsteht durch Oxydation von Ortho-Xylol $C_6H_4\langle^{CH_3\,(1)}_{CH_3\,(2)}$ mit Salpetersäure oder übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung (nicht durch Chromsäure, welche völlige Verbrennung in $H_2O + CO_2$ bewirkt), sowie durch gemässigte Oxydation vieler Benzolderivate mit zwei C-haltigen Seitenketten, die sich zueinander in Ortho-Stellung befinden. Sie wird technisch durch Oxydation von Naphtalin oder Naphtalinderivaten (Naphtalintetrachlorid, Dinitronaphtalin) dargestellt.

$$\underset{\text{o-Xylol.}}{C_6H_4\langle^{CH_3}_{CH_3}} + O_6 = \underset{\text{o-Phtalsäure.}}{C_6H_4\langle^{COOH}_{COOH}} + 2H_2O$$

Rhombische Crystalle. Schmp. 184°. Zerfällt beim Schmelzen in Wasser und Phtalsäureanhydrid (S. 305, 3c). Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Unlöslich in Chloroform. Wird durch Erhitzen mit einem Ueberschuss von Kalk in Benzol und CO_2, durch Erhitzen mit 1 Mol. Kalk in Benzoësäure verwandelt.



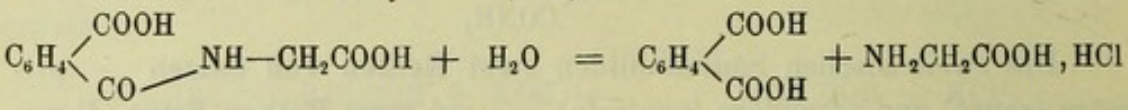
Benzol.

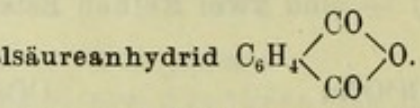
Benzoësaurer Kalk.

Verwendung: Siehe Phtalsäureanhydrid.

Verfütterte Phtalsäure wird im Organismus zum grössten Theil verbrannt.

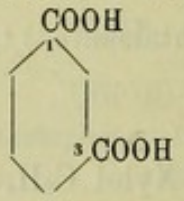
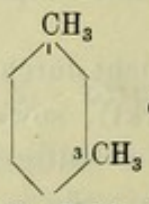
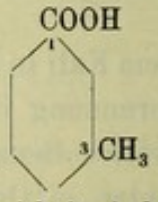
Die **Glykokollphtaloylsäure** zerfällt durch Kochen mit Salzsäure quantitativ in Phtalsäure und Glykokoll (s. d.).

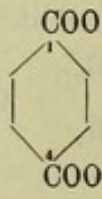


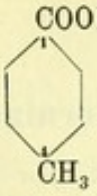
Phtalsäureanhydrid  Die leichte Entstehung des Anhydrids beim Destilliren der Phtalsäure ist für dieselbe — als **Ortho**-Verbindung — charakteristisch (S. 305, 3c).

Lange weisse Nadeln. Schmp. 128°. Sdp. 284,5°. Geht beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in o-Phtalsäure über. Liefert beim Erhitzen mit Phenol die Phtaleïne (s. d.).

Anwendung zur Herstellung der Phtaleïne (s. Eosin).

2. m-Phtalsäure (Isophtalsäure)  entsteht durch Oxydation des m-Xylols  oder der m-Toluylsäure  . Nadeln. Schmilzt höher als 300°. Sublimirbar, bildet aber hierbei kein Anhydrid (keine Ortho-Verbindung!).

3. p-Phtalsäure (Terephtalsäure)  . Entsteht durch Oxy-

dation von p-Xylol  und von p-Toluylsäure  . Pulver. Kaum löslich in Wasser, Aether und Chloroform. Sublimirt unzersetzt, bildet hierbei kein Anhydrid (keine Ortho-Verbindung!) und schmilzt nicht beim Sublimiren.

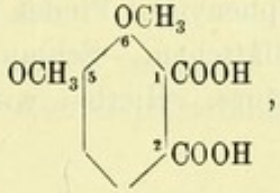
Die drei Phtalsäuren haben ebenso wie die drei Dioxybenzole (S. 366) und die drei Oxy-Carbonsäuren (S. 409) bei der „Ortsbestimmung" (S. 303) eine wichtige Rolle gespielt. Zurückführung auf eine der drei Phtalsäuren oder auf eine ihrer Derivate genügt, um die Zugehörigkeit der betreffenden Substanz zur Ortho-, Meta- oder Para-Reihe zu beweisen.

So liefert Xylol:

Sdp. 142—143°, bei der Oxydation o-Phtalsäure, gehört also zur **Ortho-Reihe.**
Sdp. 139,8°, „ „ „ **m-** „ „ „ „ **Meta-Reihe.**
Sdp. 136—137°, „ „ „ **p-** „ „ „ „ **Para-Reihe.**

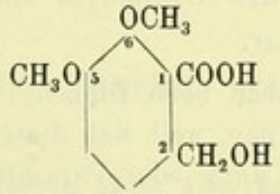
Erwähnenswerth sind die Derivate einer **Dioxyphtalsäure** $C_6H_2(COOH)_2(OH)_2$.

Die Dimethylestersäure der Dioxyphtalsäure ist die **Hemipinsäure**

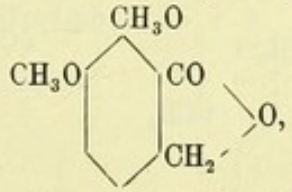


ihr Halbaldehyd: die **Opiansäure** $C_6H_2(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{C}OH)(\overset{5}{O}CH_3)(\overset{6}{O}CH_3)$.

Die zugehörige einbasische Alkoholsäure (**Mekoninsäure**)



ist unbeständig und geht sofort in ihr Anhydrid, das **Mekonin**



über. — Hemipinsäure, Opiansäure und Mekonin sind Zersetzungsprodukte des im Opium vorkommenden Narkotins (s. Alkaloide).

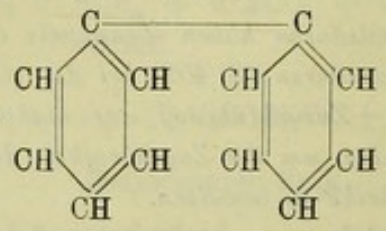
3. Auch **drei-, vier-, fünf- und sechs-basische Benzolcarbonsäuren** sind bekannt.

Die Hexacarbonsäure oder **Mellithsäure** $C_6(COOH)_6$ findet sich als Aluminiumsalz (Honigstein) $C_6[(COO)_3Al]_2$ in Braunkohlenlagern. Feine Nadeln, leicht in Alkohol und Wasser löslich. Geht beim Glühen mit Natronkalk in Benzol und Kohlensäure über. $C_6(COOH)_6 = C_6H_6 + 6CO_2$.

b) Mehrkernige aromatische Verbindungen.

A. Verbindungen mit nicht condensirten Benzolkernen.

I. Diphenylgruppe.

Diphenyl $C_6H_5—C_6H_5$ oder  entsteht u. a. aus Brombenzol und Natrium. (*Fittig'sche Reaction* S. 314.)

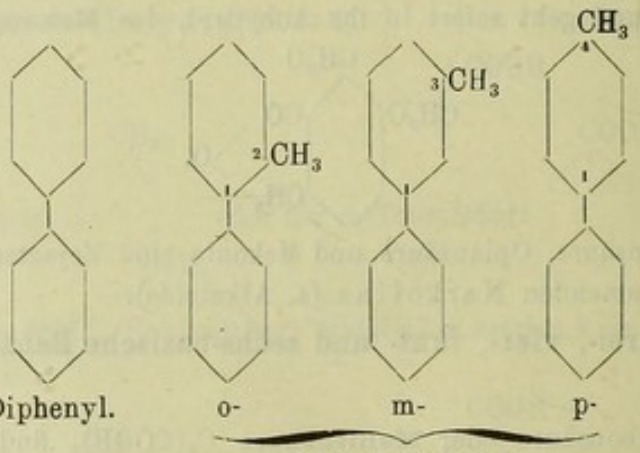
$$\begin{matrix} C_6H_5Br \\ C_6H_5Br \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2\,NaBr$$

Ferner beim Durchleiten von Benzol oder Benzoësäure durch glühende Röhren (Darstellung des Diphenyls). Findet sich auch im Steinkohlentheer. Weisse glänzende Blättchen. Schmp. 71°. Sdp. 254°. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure. Hierbei wird ein Benzolkern in die COOH-Gruppe verwandelt.

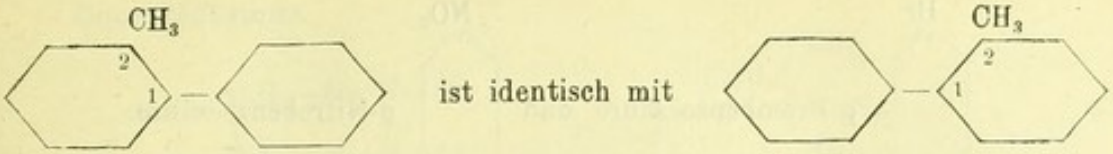
Substitutionsproducte des Diphenyls.

Die Wasserstoffatome des Diphenyls sind durch OH, NO_2, NH_2, HSO_3, CH_3 u. s. w. vertretbar.

Isomere Körper entstehen beim Diphenyl schon durch Eintritt einer einzigen substituirenden Gruppe, weil sich dieselbe zur Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne in Ortho-, Meta- oder Para-Stellung befinden kann.

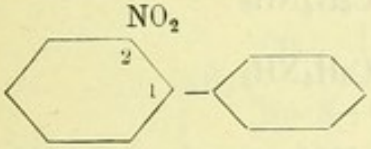


In welchem Benzolkern sich die eine substituirende Gruppe befindet, bleibt gleichgültig.

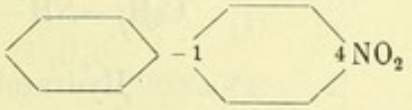


Tritt mehr als eine substituirende Gruppe in das Diphenyl ein, so ergiebt sich eine grosse Reihe von Isomeren, weil jedesmal verschiedene Körper entstehen, wenn die substituirenden Gruppen nur in einem Benzolkern sich befinden oder sich auf beide Kerne vertheilen. So sind z. B. der Theorie nach 12 Dimethyl-Diphenyle (Ditolyle) möglich.

Bei gemässigter Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen gewöhnlich Monoderivate, welche meist der Para-Reihe (seltener zugleich der Para- und Ortho-Reihe) angehören. So wird bei Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenyl sowohl o-Nitrodiphenyl

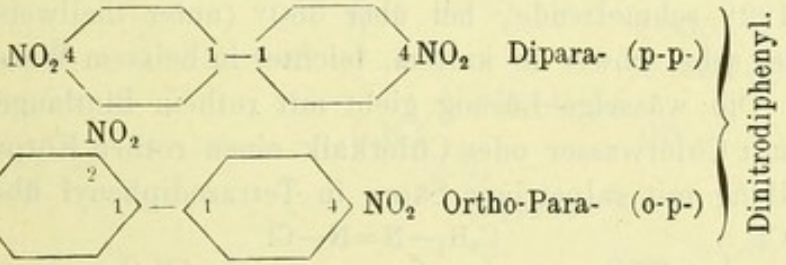


als p-Nitrophenyl



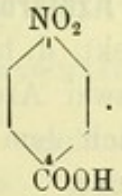
erhalten. — Bei längerer Einwirkung von Salpetersäure u. s. w. auf Diphenyl entstehen Disubstitutionsprodukte.

Die substituirenden Gruppen vertheilen sich meist auf beide Benzolkerne und stehen in p-p- oder o-p-Stellung zur Verbindungsstelle der beiden Kerne.



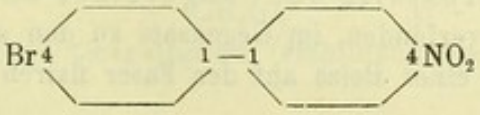
oder $\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ | \\ C_6H_4NO_2 \end{matrix}$

Die *Constitution* des Isomeren lässt sich bisweilen durch Oxydation feststellen. So liefert z. B. **p**-Nitrodiphenyl $\begin{matrix} (1)\ C_6H_4—NO_2\ (4) \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ bei der Oxydation

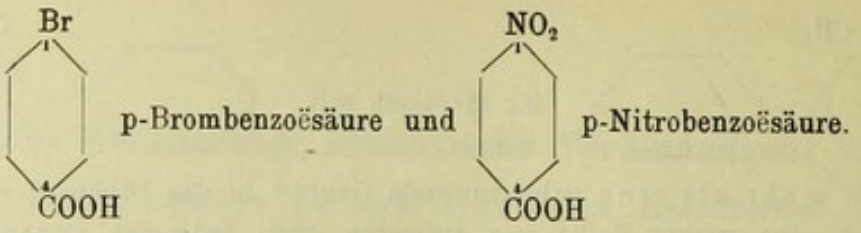
p-Nitrobenzoësäure 

.

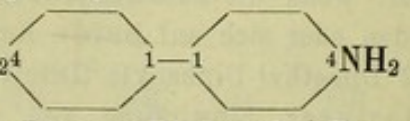
Wenn ferner ein Brom-Nitro-Diphenyl $C_{12}H_8NO_2Br$ bei der Oxydation ein Gemenge von **p**-Nitrobenzoësäure und **p**-Brombeuzoësäure liefert, so werden Br und NO_2 zur Verbindungsstelle in der Parastellung sich befunden haben und auf beide Benzolkerne vertheilt gewesen sein.



giebt



Benzidin, Di-p-amido-Diphenyl

$C_{12}H_{12}N_2$ oder 

entsteht durch Reduction von p-Dinitro-Diphenyl. Bemerkenswerth ist seine Bildung durch Umlagerung aus Hydrazobenzol (S. 356) bei Einwirkung von Säuren auf dasselbe.

$$C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$$

Hydrazobenzol.

Constitution des Benzidins. Das bei 198° schmelzende Amidonitrodiphenyl geht bei der Reduction in Benzidin, bei Einwirkung von Brom in Bromnitrodiphenyl $C_6H_4Br—C_6H_4NO_2$ über. Aus letzterem entsteht bei der Oxydation p-Brombenzoësäure und p-Nitrobenzoësäure. Daher nehmen in dem betreffenden Bromnitrodiphenyl, also auch im Benzidin, die substituirenden Gruppen zur Vereinigungsstelle der Benzolkerne die Parastellung ein (S. 429).

Farblose bei 122° schmelzende, bei über 360° (unter theilweiser Zersetzung) siedende, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösliche Blättchen. Die wässrige Lösung giebt mit rothem Blutlaugensalz einen blauen, mit Chlorwasser oder Chlorkalk einen rothen Körper. Geht durch Behandlung mit salpetriger Säure in Tetrazodiphenyl über.

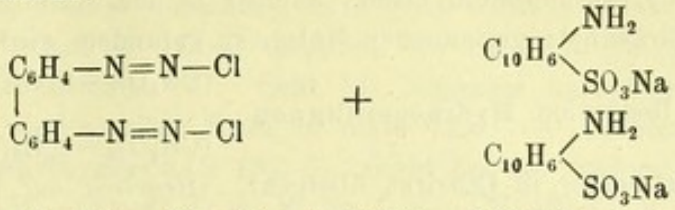
$$\begin{matrix} C_6H_4NH_2HCl \\ | \\ C_6H_4NH_2HCl \end{matrix} + 2HNO_2 = \begin{matrix} C_6H_4—N=N—Cl \\ | \\ C_6H_4—N=N—Cl \end{matrix} + 4H_2O$$

Tetrazodiphenyl.

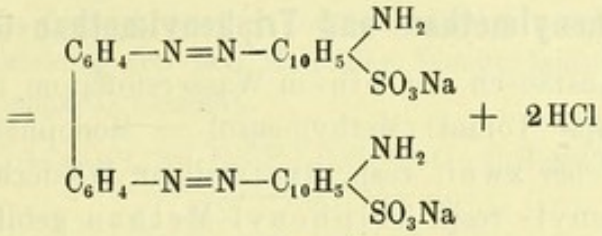
Diese Tetrazoverbindung paart sich mit Aminen und Phenolen (resp. deren Sulfosäuren) zu **Azofarbstoffen** (S. 352 ff.), welche die Eigenschaft haben, Baumwolle direkt, d. h. ohne Beize anzufärben. Diese Farbstoffe werden, weil sie zwei Azogruppen $(N=N)_2$ (S. 347) besitzen, Disazofarbstoffe oder nach dem zuerst entdeckten Farbstoff dieser Gruppe **Congofarbstoffe** genannt.

Wie Benzidin wird auch das **o-Tolidin** (Dimethylbenzidin) $\begin{matrix} C_6H_3CH_3NH_2 \\ | \\ C_6H_3CH_3NH_2 \end{matrix}$ zur Herstellung von Congofarbstoffen benutzt. Diese Farbstoffe heissen auch substantive Baumwollfarbstoffe der Congoreihe, weil sie sich mit der Baumwollfaser ohne Beize verbinden, im Gegensatz zu den adjectiven Farben, welche sich nur mit Hülfe einer Beize auf der Faser fixiren lassen.

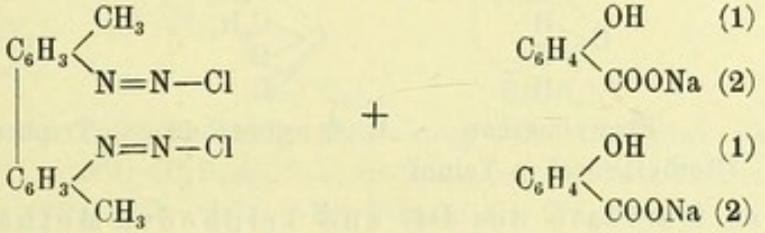
Congofarbstoffe.



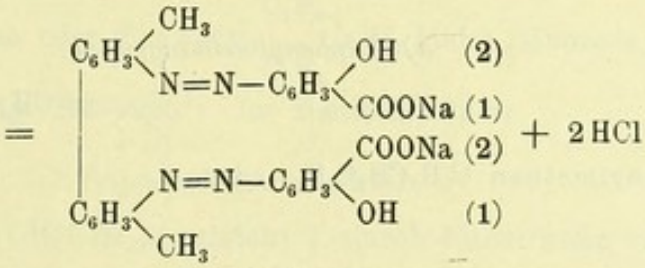
Tetrazodiphenylchlorid (aus Benzidin + HNO_2). 2 Mol. Naphtionsaures Natrium.



„Congo".



Tetrazoditolylchlorid (aus Tolidin + HNO_2). 2 Mol. Salicylsaures Natrium.



Chrysamin.

Im Steinkohlentheer findet sich das **Carbazol** $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH$, das Imid des Diphenylens. Entsteht beim Leiten von Diphenylamin durch glühende Röhren. $(C_6H_5)_2NH = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH + H_2$. — Das Carbazol hat eine ringförmige Structur. — **Hexaoxydiphenyle** $C_{12}H_4(OH)_6$ sind mehrere bekannt. Die α-Verbindung $\begin{matrix} C_6H_2(OH)_3 \\ | \\ C_6H_2(OH)_3 \end{matrix}$ giebt bei gelinder Oxydation das Tetraoxydiphenonchinon $(OH)_4C_{12}H_4\!<\!\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$. Der Tetramethyläther dieses Körpers

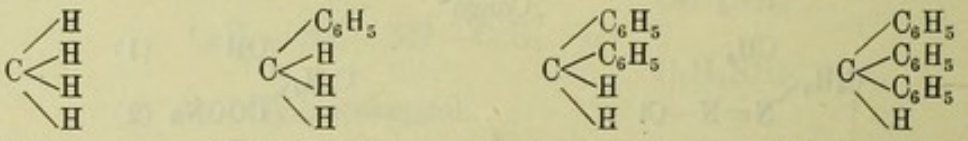
$$(CH_3O)_2C_{12}H_4\!<\!\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$$

heisst **Cedriret oder Coerulignon** (stahlblaue Nadeln). Er entsteht durch

Oxydation von Pyrogalloldimethyläther, welcher in dem durch Destillation von Buchen- oder Birkenholz gewonnenen Holzgeist gefunden wird. Aus Cedriret entsteht durch Reduction **Hydrocoerulignon** $\begin{matrix}(CH_3O)_2—C_6H_2(OH)_2\\ |\\ (CH_3O)_2—C_6H_2(OH)_2\end{matrix}$, welcher durch Oxydation wieder in Cedriret übergeht. *(Reaction auf Chinon S. 378.)*

2. Diphenylmethan- und Triphenylmethan-Gruppe.

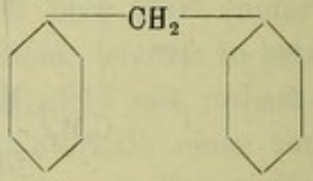
Wie durch Austausch von einem Wasserstoffatom im Methan gegen eine Phenylgruppe Toluol (Methylbenzol = Monophenylmethan) entsteht, so werden bei zwei- resp. dreimaliger Wiederholung desselben Vorganges Diphenyl- resp. Triphenyl-Methan gebildet.



Methan. Phenylmethan (Methylbenzol = Toluol). Diphenylmethan. Triphenylmethan.

Gewisse Derivate des Di- und Triphenyl-Methans haben als Farbstoffe (s. u.) grosse technische Bedeutung erlangt.

a) Diphenylmethangruppe.

Diphenylmethan $C_6H_5CH_2C_6H_5$ oder  entsteht:

1. Aus Benzol und Benzylchlorid bei Gegenwart von fein vertheiltem Zink (Zinkstaub) oder Aluminiumchlorid.

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5—CH_2—C_6H_5 + HCl$$

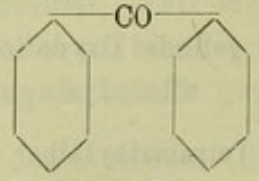
2. Aus Benzol und Formaldehyd bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure.

$$H—COH + 2C_6H_6 = C_6H_5—CH_2—C_6H_5 + H_2O$$

Lange farblose Nadeln, welche nach Orangen riechen. Schmp. 26—27°. Sdp. 263°.

Durch Oxydation von Diphenylmethan entsteht **Benzophenon** = Diphenylketon $C_6H_5—CO—C_6H_5$ oder

$$C_6H_5—CH_2—C_6H_5 + O_2 = C_6H_5COC_6H_5 + H_2O$$

 , wird auch bei der Destillation von benzoësaurem Kalk erhalten und so technisch dargestellt.

$$(C_6H_5—COO)_2Ca = C_6H_5—CO—C_6H_5 + CaCO_3.$$

Dieser Reaction entspricht in der *Methanreihe* die Entstehung des Acetons aus essigsaurem Kalk.

$$(CH_3COO)_2Ca = CH_3—CO—CH_3 + CaCO_3.$$

Farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Crystalle, die in zwei tautomeren Formen (S. 17. 4.) existiren. a) Stabile Form. Schmp. 48°. b) Labile Form. Schmp. 27°. Geht bei längerem Aufbewahren oder durch Berührung mit der stabilen Form in diese über. — Verbindet sich — als Keton — mit Phenylhydrazin (S. 137, 6). Giebt bei der Reduction **Benzhydrol**

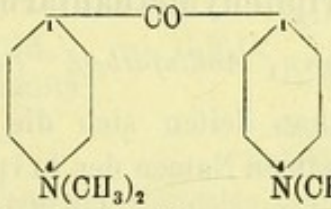
$$C_6H_5—CO—C_6H_5 + H_2 = C_6H_5—CH(OH)—C_6H_5,$$

einen secundären Alkohol.

Ein Derivat des Benzophenons ist das **Tetramethyl-Diamidobenzophenon**, welches durch Einwirkung von zwei Molecülen Dimethylanilin auf ein Molecül Phosgen (Chlorkohlenoxyd) entsteht.

$$2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + COCl_2 = N(\overset{4}{C}H_3)_2C_6H_4—\overset{1}{C}O - C_6H_4N(\overset{4}{C}H_3)_2 + 2\,HCl$$

oder



Aus diesem entsteht durch Einwirkung von Ammoniak das **Auramin** $N(CH_3)_2C_6H_4—C=(NH)—C_6H_4N(CH_3)_2$, ein basischer Farbstoff, der mit Tannin gebeizte Baumwolle gelb färbt. Er kommt als Chlorhydrat in goldgelben Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen, in den Handel

Diphenylenmethan oder Fluoren $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$ bildet glänzende Blättchen.

Schmp. 112—113°. Sdp. 294—295°. Im Steinkohlentheer.

b) Triphenylmethanderivate.

Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ entsteht 1. durch Einwirkung von Benzol auf Benzalchlorid.

$$C_6H_5CHCl_2 + 2\,C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 2\,HCl.$$

2. Aus Chloroform und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

$$CHCl_3 + 3\,C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3\,HCl.$$

3. Aus Paraleukanilin (S. 436, 2). 4. Durch Wasserabspaltung (mit Phosphorsäureanhydrid) aus Benzhydrol und Benzol.

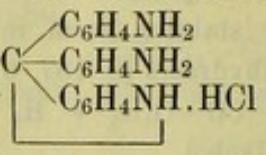
$$C_6H_5—CH(OH)—C_6H_5 + C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + H_2O$$

Benzhydrol.

Weisse, in heissem Alkohol und Aether lösliche Prismen. Schmp. 92,5°. Sdp. 259°. Crystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. „Crystallbenzol", das die Stelle des Crystallwassers vertritt.

Geht durch Oxydation mit Chromsäure in **Triphenylcarbinol**, einen tertiären Alkohol über. $CH(C_6H_5)_3 + O = (OH)C(C_6H_5)_3$ (Triphenylcarbinol).

Durch Nitrirung von Triphenylmethan entsteht **Trinitrotriphenylmethan** $CH(C_6H_4NO_2)_3$, welches durch Reduction in **Triamidotriphenyl-**

methan (Paraleukanilin, S. 436) $CH(C_6H_4NH_2)_3$ übergeht. Bei der Oxydation liefert Trinitrotriphenylmethan ein **Trinitrotriphenylcarbinol** $(OH)C(C_6H_4NO_2)_3$, welches sich bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in **Pararosanilinchlorhydrat**  verwandelt.

Durch diese Reactionen wurde die Constitution des Rosanilins ermittelt. (Siehe S. 436.)

Triphenymethanfarbstoffe.

Heumann, Anilinfarben. Bd. I. 1888.

Vom Triphenylmethan leiten sich die folgenden Farbstoffgruppen her, welche den gemeinsamen Namen der Triphenylmethanfarbstoffe führen. Sie sind — im Gegensatz zu den Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Anthracenfarbstoffen u. s. w. — **die eigentlichen Anilinfarben.**

1. **Gruppe des Malachitgrüns** (Diamidoderivate des Triphenylmethans).
2. **Gruppe des Rosanilins (oder Fuchsins)** (Triamidoderivate des Triphenylmethans).
3. **Gruppe der Rosolsäure** (Oxyderivate des Triphenylmethans).
4. **Gruppe der Phthaleïne** (Derivate der Triphenylcarbinol-orthocarbonsäure).

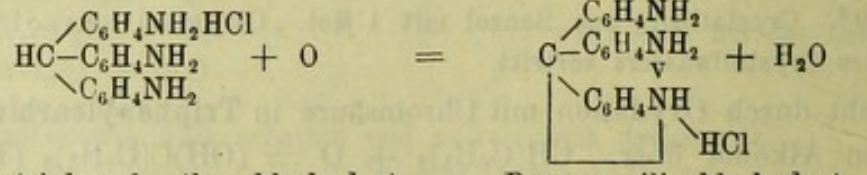
Die Amidoderivate des Triphenylmethans sind ungefärbte Körper **(Leukoverbindungen).**

$HC(C_6H_4NH_2)_3$

p-Triamido-Triphenylmethan (Leukoverbindung) (= Paraleukanilin).

Sie gehen aber durch Oxydation in Körper über, deren Salze Farbstoffe sind. Die aus diesen Salzen abgeschiedenen freien Basen **(Farbbasen)** *sind keine Farbstoffe mehr.*

Die Oxydation der Leukoverbindung zu Farbstoff geht in der Weise vor sich, dass zwei Wasserstoffe — von denen das eine einer Amidogruppe, das zweite dem Methankohlenstoff angehört — als Wasser austreten.



Triamidotriphenylmethanchlorhydrat. *(Leukoverbindung.)* — Pararosanilinchlorhydrat. *(Farbstoff.)*

Aus dem Pararosanilinchlorhydrat lässt sich durch Basen das ungefärbte

Triamidotriphenylcarbinol

$C(C_6H_4NH_2)_2C_6H_4NH.HCl + KOH = (OH)C(C_6H_4NH_2)_3 + KCl$

Triamidotriphenylcarbinol
Farbbase (ungefärbt)

abscheiden

1. Gruppe des Malachitgrüns.

(Derivate des Diamido-Triphenylmethans).

Malachitgrün (Bittermandelölgrün) wird erhalten:

1. Durch Einwirkung von 1 Mol. Benzotrichlorid auf 2 Mol. Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink oder Salzsäure.

$$C_6H_5CCl_3 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5C\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ Cl\end{cases} + 2HCl$$

Benzotrichlorid. Dimethylanilin.

Malachitgrün
(Tetramethyldiamido-Triphenylmethan-Chlorhydrat).

2. Aus 1 Mol. Benzaldehyd (Bittermandelöl) und 2 Mol. Dimethylanilin entsteht bei Gegenwart von Chlorzink oder Salzsäure die Leukobase (S. 434) des Bittermandelölgrüns.

$$C_6H_5COH + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = HC\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_5\end{cases} + H_2O$$

Tetramethyl-Diamido-Triphenylmethan
(Leukobase).

Diese Leukobase wird dann durch Oxydation (mit Bleisuperoxyd) in die **Farbbase** des Malachitgrüns, das Tetramethyldiamido-Triphenylcarbinol übergeführt.

$$HC\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_5\end{cases} + O = (OH)C\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_5\end{cases}$$

Tetramethyl-Diamido-Triphenylcarbinol.

Die *Salze dieses Carbinols stellen den eigentlichen Farbstoff* dar.

Bei dieser Salzbildung findet Wasserabspaltung statt.

$$OH-C\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_5\end{cases} + HCl = C\begin{cases}C_6H_5\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ Cl\end{cases} + H_2O$$

Nach diesem Verfahren wird der Farbstoff jetzt im Grossen dargestellt. Derselbe kommt in Gestalt der grüngefärbten Salze (Oxalat, Chlorhydrat, Chlorzinkdoppelsalz) in den Handel und färbt Seide und Wolle direct, Baumwolle erst nach der Beizung grün. Er wird durch Alkalien unter Bildung von Tetramethyl-Diamido-Triphenylcarbinol (Leukobase) entfärbt.

Homologe des Malachitgrüns sind: **Brillantgrün** (Tetraäthyl-Diamido-Tri-

phenylmethan), **Victoriagrün** (gechlortes Malachitgrün), **Helvetiagrün** und **Lichtgrün**. Die beiden letzten enthalten Sulfogruppen.

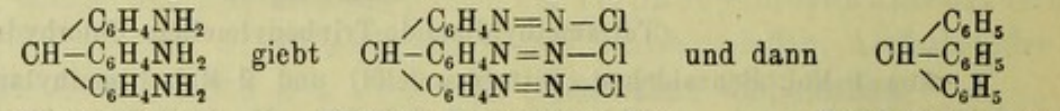
2. Gruppe des Rosanilins oder Fuchsins.
(Derivate des Triamido-Triphenylmethans.)

Der erste Farbstoff dieser Gruppe, das **Fuchsin** wurde (1856) durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf unreines (s. u.) Anilin erhalten. Später (1860) gelang es durch **Oxydation von unreinem** (d. h. Toluidin-haltigem) **Anilin** (s. u.) ähnliche Farbstoffe herzustellen, während durch Oxydation **reinen Anilins** kein Fuchsin entsteht.

Die *Constitution des Rosanilins* und seiner Homologen ergiebt sich aus folgenden Thatsachen (E. und O. Fischer).

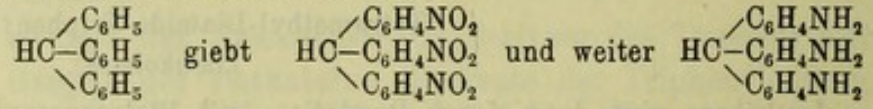
a) **Rosanilin ist ein Derivat des Triphenylmethans.**

1. Durch Diazotiren (S. 348) von Paraleukanilin (s. u.) und Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol entsteht Triphenylmethan.



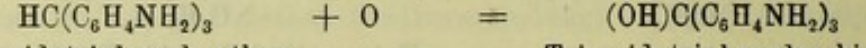
Paraleukanilin. Tridiazo-Verbindung des Paraleukanilins. Triphenylmethan.

2. Triphenylmethan lässt sich durch Nitrirung und Reduction der Trinitro-Verbindung in Paraleukanilin überführen.



Triphenylmethan Trinitro-Triphenylmethan. Triamidotriphenylmethan (Paraleukanilin).

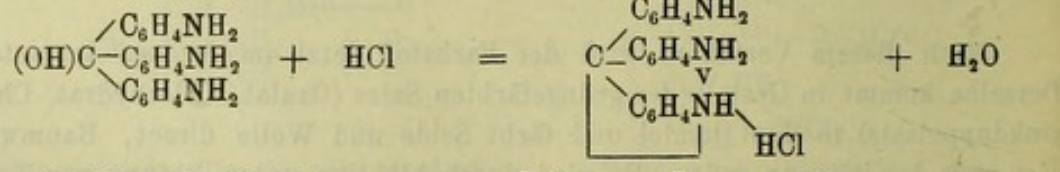
b) **Pararosanilin ist ein Oxydationsprodukt des Triamido-triphenylmethans, da es durch Oxydation aus diesem gewonnen wird.**



Triamidotriphenylmethan (Paraleukanilin). Triamidotriphenylcarbinol (Pararosanilin).

Es lässt sich ferner Trinitrotriphenylmethan $HC(C_6H_4NO_2)_3$ durch Oxydation in Trinitrotriphenylcarbinol $(OH)C(C_6H_4NO_2)_3$ und dieses durch Reduction in Pararosanilin $(OH)C(C_6H_4NH_2)_3$ überführen.

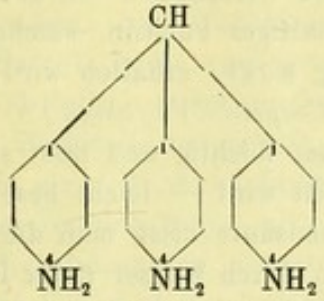
Das Pararosanilin giebt mit Säuren unter Wasseraustritt den eigentlichen Farbstoff.



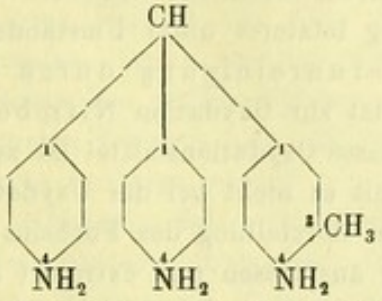
Triamidotriphenylcarbinol (Paraleukanilin). Salzsaures Pararosanilin (Parafuchsin).

c) Die Stellung der Amidogruppen im Para-Rosanilin und Rosanilin

(s. u.) geht aus folgenden Diagrammen hervor, auf deren Begründung hier verzichtet wird.

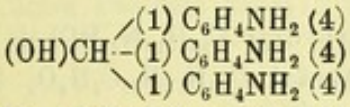


Tri-p-Triamido-Triphenylmethan (Paraleukanilin).

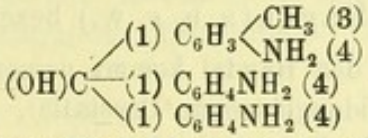


Tri-p-Triamido-Diphenyl-Tolyl-Methan (Leukanilin).

Hiermit sind zugleich die *Constitutionsformeln des Pararosanilins und Rosanilins* gegeben.



Tri-p-amido-Triphenylcarbinol (**Pararosanilin**).

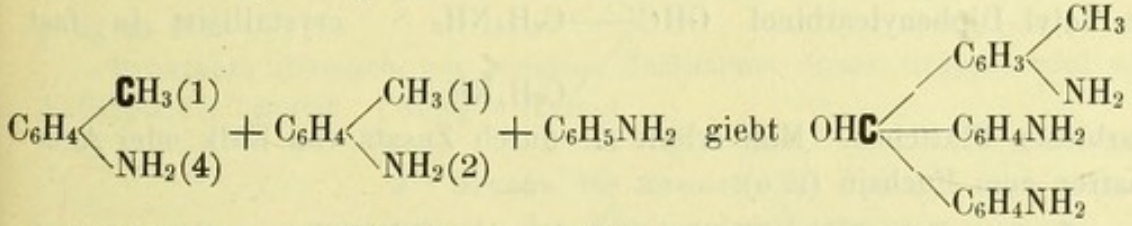


Tri-p-amido-Diphenyl-Tolylcarbinol (**Rosanilin**).

Beide Körper unterscheiden sich also nur durch eine Methylgruppe.

Ueber die Beziehungen der Rosanilingruppe zur Rosolsäure s. S. 439 ff.

Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$ wird technisch durch gleichzeitige Oxydation gleiche Molecüle o-Toluidin, p-Toluidin und Anilin hergestellt. Hierbei liefert die Methylgruppe des Paratoluidins den Kohlenstoff[1]), mit welchem die Reste des o-, des p-Toluidins und des Anilins verbunden sind.



p-Toluidin. o-Toluidin. Anilin. Rosanilin (Tri-p-amido-Tolyl-Diphenyl-Carbinol).

Hierdurch wird verständlich, weshalb bei Oxydation reinen Anilins kein Fuchsin gebildet werden kann.

Das zur Oxydation benutzte Basengemisch wird als „Rothöl oder Anilin für Roth“ bezeichnet. Das sogenannte „Anilin für Blau“ ist fast reines Anilin; das „Anilin für Saffranin“ (S. 346) enthält Anilin und o-Toluidin, aber wenig p-Toluidin.

---

1) In den nachstehenden Formeln fett gedruckt (**C**).

Als Oxydationsmittel wurden benutzt: Zinnchlorid, Quecksilberchlorid oder Quecksilbernitrat namentlich aber syrupöse Arsensäure. Da aber bei Anwendung letzterer unter Umständen ein arsenhaltiges Fuchsin, welches wegen der Verunreinigung durch Arsen giftig wirkt, erhalten wird, wendet man jetzt zur Oxydation Nitrobenzol an. *(Coupier's Verfahren.)*

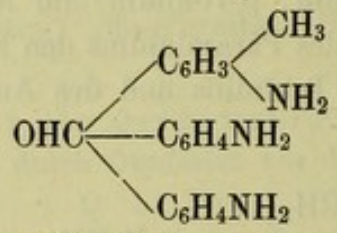
Dieses Oxydationsmittel ist zwar giftig, aber flüchtig und lässt sich daher — soweit es nicht bei der Oxydation verbraucht wird — leicht beseitigen.

Bei Herstellung des Fuchsins mittelst Arsensäure lässt man die *Fuchsinschmelze* ausfliessen und extrahirt aus derselben durch Wasser unter Druck das Fuchsin (salzsaures Rosanilin). Dasselbe wird durch Aussalzen und Crystallisiren gereinigt. Aus den Rückständen der Fabrication stellt man minderwerthige, event. arsenhaltige Farbstoffe, wie **Cérise, Violanilin, Mauvanilin** und **Marron**, her.

Die **Salze des Rosanilins** werden als **Fuchsin** (Rubin, Anilinroth, Magenta u. s. w.) bezeichnet.

In den Handel kommt namentlich das Chlorhydrat $C_{20}H_{19}N_3,HCl + 4H_2O$ (cantharidenglänzende Crystalle), seltener das Acetat $C_{20}H_{19}N_3,C_2H_4O_2$ (grünglänzende Crystalle). Nur die einsäurigen Salze sind roth, die zwei- und dreisäurigen dagegen gelbbraun gefärbt oder farblos.

Die Lösungen der Rosanilinsalze sind roth gefärbt, durch Alkalien werden sie entfärbt, durch Säuren wieder geröthet. Durch Reductionsmittel (Zinnchlorür, Zink und Salzsäure, schweflige Säure) werden die Fuchsinlösungen in die farblosen Lösungen der Leukobase (S. 434) verwandelt. Letztere gehen durch Oxydationsmittel (Arsensäure) wieder in das gefärbte Fuchsin über (S. 434).

Die freie Farbbase des Fuchsins, das **Rosanilin**, Tri-p-amido-m-Tolyl-Diphenylcarbinol  crystallisirt in fast farblosen Blättchen. Man erhält sie durch Zusatz von Kalk oder Aetznatron zum Fuchsin (s. o).

Fuchsin färbt Seide, Wolle und Leder ohne Beize, Baumwolle erst nach Beizung mit Tannin roth.

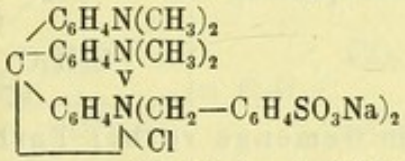
Nachweis des Fuchsins (in Wein, Likören u. s. w.). Man versetzt die Flüssigkeit mit Natronlauge bis zur Entfärbung und schüttelt mit Aether aus. Das abgehobene Aetherextract nimmt auf Zusatz von Essigsäure eine rothe Farbe an und färbt einen Seidenfaden fuchsinroth. — Fuchsin S. (s. u.), welches Sulfogruppen enthält, ist in Aether unlöslich, also auf dem angegebenen Wege nicht nachweisbar.

Fuchsin S. (Rubin S., Säurefuchsin) ist wesentlich Rosanilintrisulfosaures Natron $(OH)C(C_6H_2NH_2CH_3NaSO_3)(C_6H_3NH_2NaSO_3)_2$. Es kommt als Natrium- oder Ammoniumsalz in den Handel und wird durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Fuchsin gewonnen. Metallisch glänzendes Pulver, leicht in

Wasser mit blaurother Farbe löslich. Die rothe Lösung wird durch Alkalien entfärbt. Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade roth.

Homologe des Fuchsins entstehen durch Eintritt von Alkyl (Methyl, Aethyl, Benzyl) in die Amidogruppen des Fuchsins. Durch Addition von Chlor-, Brom-, Jod-Methyl u. dgl. an die alkylirten Rosaniline werden weitere — meist grüne — Farbstoffe hergestellt. Die substituirten Fuchsine sind um so blauer gefärbt, je mehr Wasserstoffatome durch Alkyle vertreten werden.

Methylviolett B. ist ein Gemisch der salzsauren Salze von Penta- und Hexa-Methyl-p-Rosanilin. **Gentianaviolett** ist ein blaues Methylviolett. **Crystallviolett** ist Hexamethyl-p-Rosanilinchlorhydrat, **Hoffmann's Violett** (Dahlia, Primula) ein Gemisch methylirter und äthylirter Rosaniline. **Jodviolett** entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodmethyl oder Jodäthyl. **Benzylviolett** ist benzylirtes Methylviolett. **Victoriablau** und **Nachtblau** sind Rosaniline, welche Reste des α-Naphtylamins enthalten. **Echtgrün** ist eine Disulfosäure eines zweifach benzylirten und tetramethylirten Rosanilins.



Jodgrün oder **Nachtgrün** entsteht durch Addition von Jodmethyl oder Chlormethyl an Rosanilin.

Phenyl-, resp. Tolyl-Derivate des Rosanilins werden beim Erhitzen von Rosanilin mit Anilin, Toluidin u. s. w. erhalten. Zunächst entstehen violette Farbstoffe, welche bei weiterer Einwirkung der genannten Basen in blaue Farbstoffe übergehen. Sie sind nur in Alkohol löslich (spritlöslich), werden aber durch Sulfurirung in Wasser löslich. — Hierher gehören **Bleu de Paris** (Phenylviolett), **Methylblau, Diphenylaminblau, Alkaliblau, Anilinblau, Wasserblau.** Die reinen Farbstoffe der Rosanilingruppe scheinen ungiftig zu sein.

Pyoktanin (Gemisch von violetten Farbstoffen dieser Gruppe) wird als Antisepticum benutzt. (Wenig wirksam.)

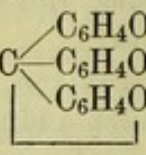
3. Gruppe der Rosolsäure.

(Oxyderivate des Triphenylmethans.)

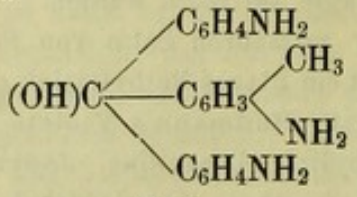
Wie aus Anilin durch Diazotirung und Kochen mit Wasser Phenol entsteht (S. 348), so geht Triamido-Triphenylcarbinol (Farbbase des Para-Rosanilins) (S. 435), in Trioxy-Triphenylcarbinol über.

Base.		*Phenol.*
$C_6H_5NH_2$	giebt	C_6H_5OH
Anilin.		Phenol.
$(OH)C(C_6H_4NH_2)_2(C_6H_4NH_2)$	giebt	$(HO)C(C_6H_4OH)_2(C_6H_4OH)$
Triamido-Triphenylcarbinol.		Trioxy-Triphenylcarbinol.

Das Anhydrid des Trioxy-Triphenylcarbinols heisst **Aurin** (Para-

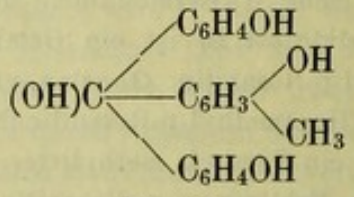
Rosolsäure 

Ebenso leitet sich von der Farbbase des Rosanilins (S. 438) durch Diazotirung und Kochen mit Wasser die wahre Rosolsäure ab.



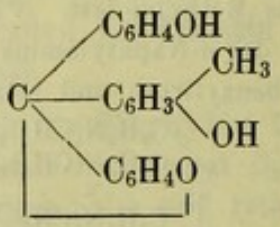
Base.

giebt



Phenol.

und durch Wasserabspaltung



Rosolsäure.

Synthetisch entsteht ein Gemenge rother Farbstoffe — das **Corallin** — durch gleichzeitige Oxydation von Phenol und Kresol. Hierbei liefert die Methylgruppe des Kresols — ebenso wie bei der Rosanilindarstellung die Methylgruppe des Paratoluidins (S. 439) — den Methankohlenstoff, an welchen die Phenylgruppen gebunden sind. Aus diesem Grunde kann durch Oxydation reinen Phenols ebensowenig Corallin entstehen, wie durch Oxydation reinen Anilins das Rosanilin (S. 437).

Technisch gewinnt man das Corallin durch Erhitzen von Phenol, Schwefelsäure und Oxalsäure auf 130°. Hierbei liefert wahrscheinlich die Oxalsäure das Methankohlenwasserstoffatom. Das Reactionsprodukt enthält: 1. **Aurin.** Beim Erhitzen mit Ammoniak geht es in Pararosanilin über. (Wichtig für Bestimmung der Constitution!) 2. Die **wahre Rosolsäure** (s. u.). 3. Gefärbte Nebenprodukte.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf das rohe Aurin (gelbes Corallin) entsteht ein in Alkohol mit rother Farbe löslicher Körper, das **Paeonin** oder **rothe Corallin.**

Die **Rosolsäure** hat im festen Zustande Metallglanz. Sie ist leicht in Alkohol, schwer in heissem Wasser mit goldgelber Farbe löslich. Sie wird schon durch Spuren von Natronlauge roth gefärbt und dient deshalb als Indicator beim Titriren.

Zur Bestimmung des Ammoniaks darf Rosolsäure nicht benutzt werden. Der Farbstoff wird hauptsächlich als Lack in der Tapeten- und Papierindustrie angewandt. Für die Zeugfärberei ist er wenig geeignet, da er sich auf der Textilfaser schlecht fixirt. — Das Corallin gilt für giftig. *Seine Anwendung zum Färben von Nahrungsmitteln u. s. w. ist durch Reichsgesetz verboten.*

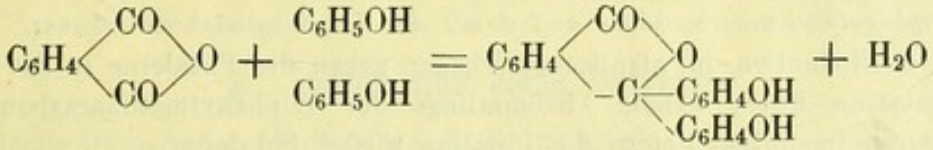
Hierher gehört auch das **Pittakall** (Eupittonsäure), welches durch

Behandlung gewisser Destillate des Buchenholztheers mit Baryt entsteht. Es wurde auch synthetisch erhalten. Das Natronsalz der Eupittonsäure löst sich mit blauer Farbe. Eupittonsäure ist ein Hexaoxymethylaurin.

4. Gruppe der Phthaleïne.

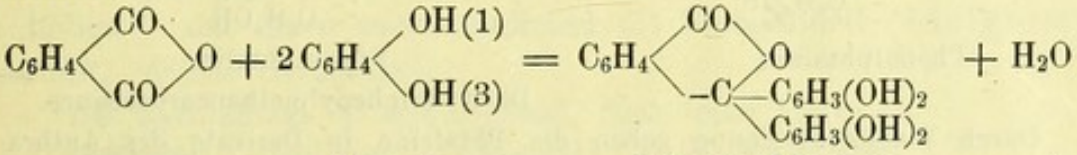
(Derivate der Triphenylcarbinol-Ortho-Carbonsäure.)

Die Phtaleïne entstehen durch Einwirkung eines Molecüls Phtalsäureanhydrid auf zwei Molecüle Phenol unter Wasserabspaltung



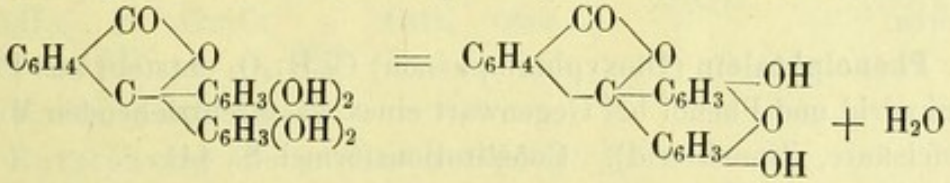
Phtalsäureanhydrid. 2 Mol. Phenol. **Phenophtaleïn.**

Ebenso entsteht aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin das **Resorcin-Phtaleïn.**

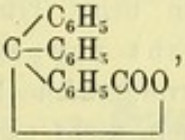
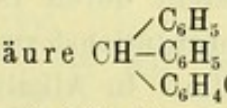
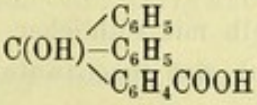
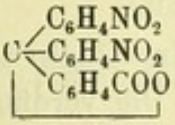


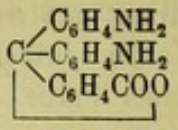
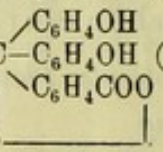
Resorcin. Resorcin-Phtaleïn.

Dieses geht durch Wasserabspaltung in das **Fluoresceïn** über.

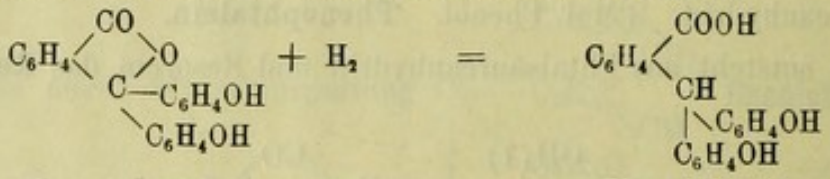


Resorcin-Phtaleïn. **Fluoresceïn.**

Die Constitution der Phtaleïne ist auf folgendem Wege ermittelt worden. Aus Phtalylchlorid und Benzol entsteht bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das **Phtalophenon**  , welches als Diphenylphtalid betrachtet werden muss, da es bei der Reduction (Zinkstaub + Alkali) in Triphenylmethancarbonsäure  übergeht. Letztere liefert bei der Destillation mit Baryt unter CO_2-Abspaltung das Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$. Es lässt sich also das Phtalophenon (s. o.) als das innere Anhydrid einer Triphenylcarbinolcarbonsäure  betrachten. Stellt man nun weiter das Gemisch von Dinitrodiphenylphtaliden  und daraus

durch Reduction ein bestimmtes Diamidodiphenylphtalid  her, so giebt dieses durch Diazotirung und Kochen mit Wasser das Dioxyderivat des Anhydrids der Triphenylcarbinolcarbonsäure  (Phenolphtaleïn). *Hierdurch sind die Phtaleïne als Derivate einer Triphenylmethancarbonsäure und damit des Triphenylmethans erkannt.*

Durch Reduction in alkalischer Lösung gehen die Phtaleïne in die farblosen **Phtaline** über, welche Abkömmlinge der Triphenylmethancarbonsäure sind. Durch Oxydation liefern die Phtaline wieder Phtaleïne.



Phenolphtaleïn. Phenolphtalin

Dioxy-Triphenylmethancarbonsäure.

Durch Wasserentziehung gehen die Phtaleïne in Derivate des Anthrachinons (s. d.) über.

Die Phtaleïne haben sauren Charakter. *Manche Salze derselben fluoresciren.*

1. **Phenolphtaleïn** (Dioxyphtalophenon) $C_{20}H_{14}O_4$ entsteht aus Phtalsäureanhydrid und Phenol bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels (Schwefelsäure, Zinnchlorid). Constitutionsformel S. 441.

Farblose Crystalle. Schmp. 250—253°. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe, wird durch Säuren entfärbt (auch durch einen Ueberschuss von Alkali). Kohlensäure wirkt wie jede andere Säure.

Wird als Indicator für Alkalien beim Titriren benutzt Nur freie oder kohlensaure Alkalien, nicht doppelkohlensaure bewirken Färbung. Die durch Ammoniak hervorgerufene Röthung wird durch Kochen zerstört, da das Ammoniak vom Phtaleïn nicht fest gebunden wird.

2. **Fluoresceïn** $C_{20}H_{12}O_5$ entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin auf 200°. (Constitutionsformel S. 441.) Dunkelgelbe, in Alkohol schwer lösliche Crystalle. In Alkalien zu gelbrother, grün fluorescirender Flüssigkeit löslich, aus welcher Säuren ein gelbes Pulver fällen.

Färbt Seide und Wolle echtgelb mit röthlicher Nuance.

Das Natronsalz des Fluoresceïns, das sogenannte **Uranin**, dient zum Gelbfärben von Wolle.

3. **Eosin** $C_{20}H_6O_5Br_4K_2$ ist das Dikaliumsalz des Tetrabromfluoresceïns. Die verdünnte wässrige Lösung zeigt rothgelbe Farbe und

gelbgrüne Fluorescenz. Das freie Eosin fluorescirt nicht. Zusatz von Alkali ruft die Fluorescenz hervor.

Färbt Seide und Wolle ohne Beize rosa mit gelblicher Nuance. — Auch Aether des Eosins finden als Farbstoffe Verwendung, z. B **Erythrin** und **Primerose**. Ebenso Jod- und Nitrosubstitutionsprodukte des Fluoresceïns zur Sensibilisirung der photographischen Platten.

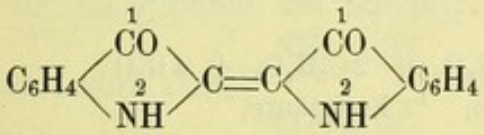
Zu dem Phtaleïnen gehören ferner folgende Farbstoffe: **Rhodamin**, **Galleïn**, **Coeruleïn** und **Chinolingelb**.

3. Indigo und seine Derivate.

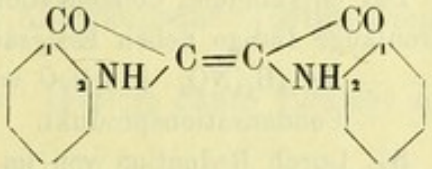
Indigofera-Arten (Indigofera Anil, tinctoria u. s. w.), ferner Isatis tinctoria (Färberwaid) und Polygonum tinctorium (dem Sauerampfer verwandt) enthalten das sogenannte **Indican**, welches bei der Zersetzung, wie sie namentlich durch Gährung an der Luft erfolgt, in Indigblau („Indigo“) und einen zuckerähnlichen (?) Bestandtheil (Indiglucin) zerfällt. (Siehe Glykoside.)

Das **Harnindican** ist kein Glykosid. Siehe unter Indoxyl.

Indigblau („Indigo“, Indigotin) $C_{16}H_{10}N_2O_2$ oder



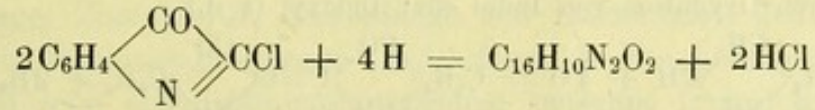
oder



Vorkommen: s. o.

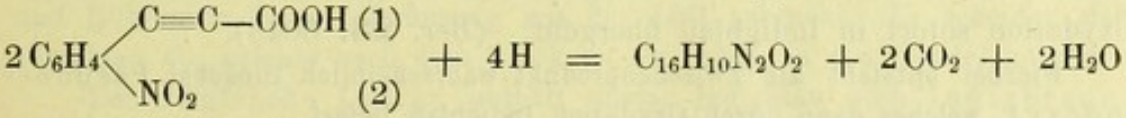
Entstehung *(Indigo-Synthesen [Bayer]):*

1. Durch Reduction von Isatinchlorid (s. d.), welches sich synthetisch erhalten lässt.



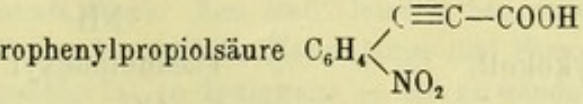
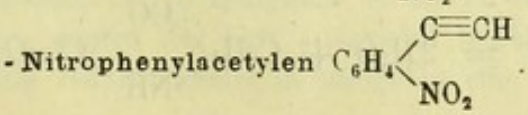
Isatinchlorid.

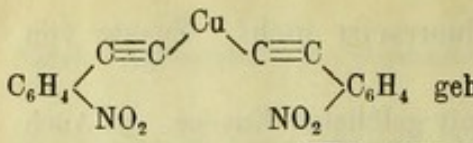
2. Durch Reduction von **Ortho**-Nitrophenylpropiolsäure (S. 405). Als Reductionsmittel dient eine alkalische Lösung von Traubenzucker.

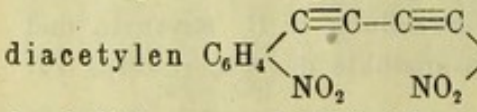


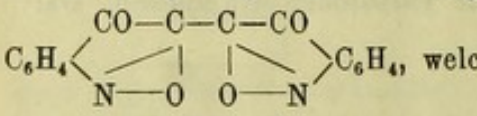
o-Nitrophenylpropiolsäure.

3. Durch Reduction von Diisatogen.

Aus **o-Nitrophenylpropiolsäure**  entsteht durch Kochen mit Wasser **o-Nitrophenylacetylen**  . Dessen Kupferverbindung

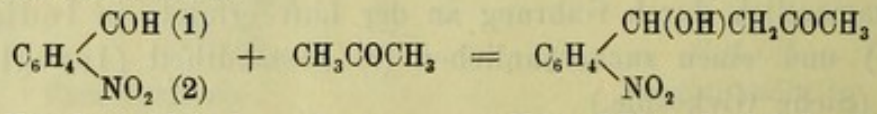

geht durch Oxydation in Dinitrodiphenyl-


über. Aus letzterem Körper entsteht durch Umlagerung bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure das Diisatogen


welches bei der Reduction Indigblau liefert.

4. Durch Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemisch von **o**-Nitrobenzaldehyd und Aceton (oder Acetaldehyd oder Brenztraubensäure).

Zunächst entsteht aus o-Nitrobenzaldehyd (S. 386) und Aceton das o-Nitro-β-Phenylmilchsäureketon.



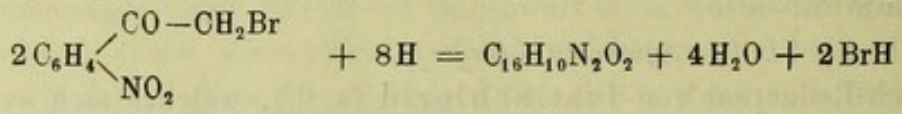
o-Nitrobenzaldehyd. Aceton. o-Nitro-β-Phenylmilchsäureketon (Condensationsprodukt).

Das entstandene Condensationsprodukt liefert bei Einwirkung verdünnter Natronlauge Indigo neben Essigsäure.

$$2C_{10}H_{11}NO_4 + 2H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2C_2H_4O_2 + 4H_2O$$

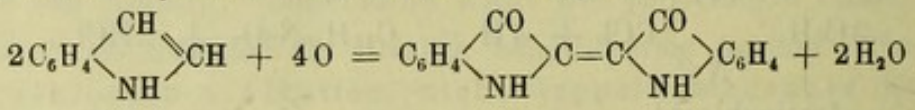
Condensationsprodukt. Indigo. Essigsäure.

5. Durch Reduction von im Methyl gebromtem o-Nitroacetophenon.



Gebromtes o-Nitrophenylacetophenon. Indigo.

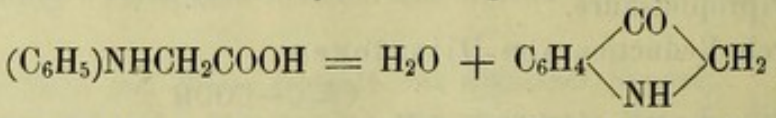
6. Durch Oxydation von Indol oder Indoxyl (s. d.).



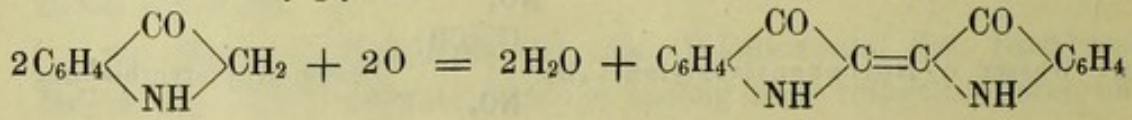
Indol.

7. Durch Zusammenschmelzen von Phenylglykokoll und Kali (oder Natron) bei Luftabschluss wird Indigweiss (s. d.) gebildet, welches durch Oxydation sofort in Indigblau übergeht. (Ber. **23.** 3043).

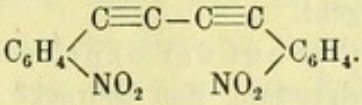
Hierbei entsteht als Zwischenprodukt wahrscheinlich zunächst Pseudoindoxyl, welches dann durch Oxydation Indigblau liefert.

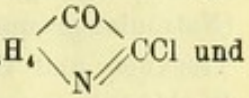
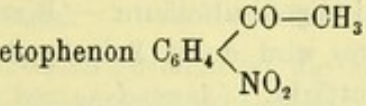


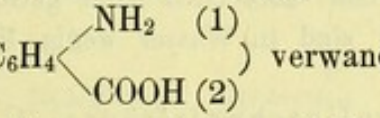
Phenylglykokoll. Pseudoindoxyl.



Constitution des Indigo. 1. Indigo gehört der Orthoreihe an, da er nur aus Orthokörpern (o-Nitrobenzaldehyd, o-Nitrophenylpropiolsäure, o-Nitro-Bromacetophenon) entsteht.

2. Die Anordnung der Kohlenstoffatome ist die des Dinitrophenyldiacetylens (s. o.)  .

3. Das mit dem Phenylrest verbundene C-Atom muss an Sauerstoff gebunden sein, wie die Synthese des Indigo aus Isatinchlorid  und aus o-Nitro-Acetophenon  beweist

Indigo crystallisirt (aus Anilin) in blauen Crystallen mit kupferrothem Metallglanz. Er sublimirt in rhombischen Crystallen. Der Dampf des Indigo ist violettroth gefärbt. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löslich in heissem Anilin, Chloroform, Petroleum, Nitrobenzol, Carbolsäure, Fuselöl u. s. w. Unzersetzt löslich in kalter Schwefelsäure, bildet aber beim Stehen oder Erwärmen mit dieser Indigosulfosäuren (s. u.). Wird durch schmelzendes Kali in Salicylsäure (Ortho-Säure [s. o.: Constitution des Indigo]), und in Anthranilsäure (**Ortho**-Amidobenzoësäure ) verwandelt. Letztere Säure entsteht auch durch Oxydation von Indigo mit Braunstein und kochender Kalilauge. Durch andere Oxydationsmittel wie Salpetersäure, feuchtes Chlor entstehen Isatin (s. u.) und gechlorte Isatine. Bei der Destillation mit Kali geht Anilin über. — Durch Reductionsmittel (Traubenzucker und Natronlauge, Zinnchlorür, Natronlauge und Eisenvitriol) geht Indigblau (Indigo) in farbloses Indigweiss (s. d.) über. — Die Lösung von Indigo in Fuselöl zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen D und d.

Zur *Gewinnung von Indigo* werden Indigofera Arten zur Zeit der Blüthe mit Wasser übergossen. Nach einiger Zeit ist das Indican (S. 443) durch Gährung zersetzt. Die gegohrene Flüssigkeit wird abgehoben und durch Peitschen und Rühren in innige Berührung mit der Luft gebracht. Es scheidet sich Indigblau ab, welches nach dem Trocknen als Indigo in den Handel kommt.

Der käufliche Indigo enthält ausser Indigblau noch Indigbraun, Indigroth und Indigleim.

Anwendung. Zum Färben von Wolle und Baumwolle benutzt man die sogenannte **Küpe**. Man stellt letztere her, indem man fein zerriebenes Indigblau mit Reductionsmitteln (Natronlauge und Ferrosulfat, Zinkstaub, arsenige Säure, Zinnchlorür) in Indigweiss (s. d.) verwandelt. Die mit Indigweiss beladenen Zeuge werden der Luft ausgesetzt (verhängt). Hierbei nehmen sie durch Uebergang von Indigweiss in Indigblau eine blaue Farbe an.

Um Kattune u. s. w. mit Indigo zu färben, imprägnirt man das Gewebe zuerst mit Traubenzucker, dann mit einer Paste von Indigo, Natronlauge und gebrannter Maisstärke (British Germ.). Man trocknet und dämpft das Zeug. Es bildet sich Indigweiss (s u.), welches durch Oxydation (Verhängen an der Luft) in Indigblau übergeht.

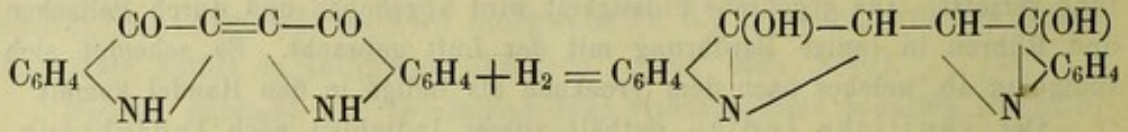
Ein anderes Verfahren, welches auf der Synthese von Indigblau auf der Faser beruht, ist folgendes. Man bedruckt die Zeuge mit einer Mischung von Ortho-Nitrophenylpropiolsäure und einem Reductionsmittel (Natronlauge und Traubenzucker oder xanthogensauren Salzen). Nach dem Trocknen und Dämpfen entwickelt sich auf der Faser Indigblau. — Ueber Wollfärbung mit Indigcarmin s. Indigodisulfosäure. — Eine „Indigolösung" (Lösung von Indigotin in Schwefelsäure) wird durch Salpetersäure und andere Oxydationsmittel, z. B. Eisenoxyd, entfärbt. *(Anwendung von Indigolösung zur Bestimmung der Salpetersäure.)*

Verfüttertes Indigblau wird im Darme des Kaninchens (nicht des Hundes) zu Indigweiss reducirt und als indigweissschwefelsaures Salz durch den Harn ausgeschieden. Ber. **13.** 414a.

Sulfosäuren des Indigo. 1. **Indigomonosulfosäure** (Purpurschwefelsäure, Phoenicinschwefelsäure) $C_{16}H_9N_2O_2(HSO_3)$ entsteht durch Behandeln von Indigblau (Indigotin) mit 20 Th. concentrirter Schwefelsäure (Vitriolöl) und Fällung mit Wasser. Die freie Säure löst sich in Wasser mit blauer Farbe und ist in verdünnten Säuren unlöslich. Ihre Salze sind getrocknet roth, in wässriger Lösung blau gefärbt. Sie sind in Wasser wenig löslich, in Salzlösungen unlöslich.

2. **Indigodisulfosäure** (Coerulinschwefelsäure) $C_{16}H_8N_2O_2(HSO_3)_2$ entsteht beim Lösen von Indigblau in rauchender Schwefelsäure. Man fällt aus der schwefelsauren Lösung die Monosulfosäure (s. d.) mit Wasser. Die freie Säure bildet eine amorphe blaue Masse. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre Salze sind blau, kupferglänzend und amorph. Das Natriumsalz $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2$ kommt als Indigkarmin — in Teigform (en pâte) — in den Handel. Es ist wie die übrigen Alkalisalze in kaltem Wasser schwer löslich und dient zum Färben von Wolle.

Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$ entsteht durch Reduction von Indigblau (s. d.) in alkalischer Lösung mit Traubenzucker u. s. w. (siehe Küpe S. 445).



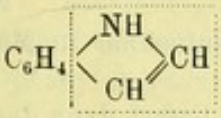
Indigblau. Indigweiss.

Grauweisse, seidenglänzende Krystalle, welche an der Luft schnell in Indigblau übergehen.

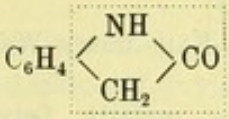
Verfüttertes Indigweiss erscheint beim Hunde als indigweissschwefelsaures Salz $C_{16}H_{10}N_2O_2-(KSO_3)_2$ im Harne. Ber. **13.** 414a.

Derivate des Indigblau (Indigo).

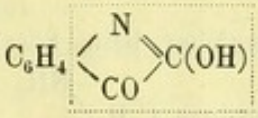
In naher Beziehung zum Indigblau (Indigo) steht eine Reihe von Körpern, welche *durch ihre zum Ring geschlossene stickstoffhaltige Seitenkette* eine natürliche Gruppe darstellen und nach einem ihrer Hauptvertreter — dem Indol — als **Indolgruppe** bezeichnet wird.



Indol.



Oxindol.

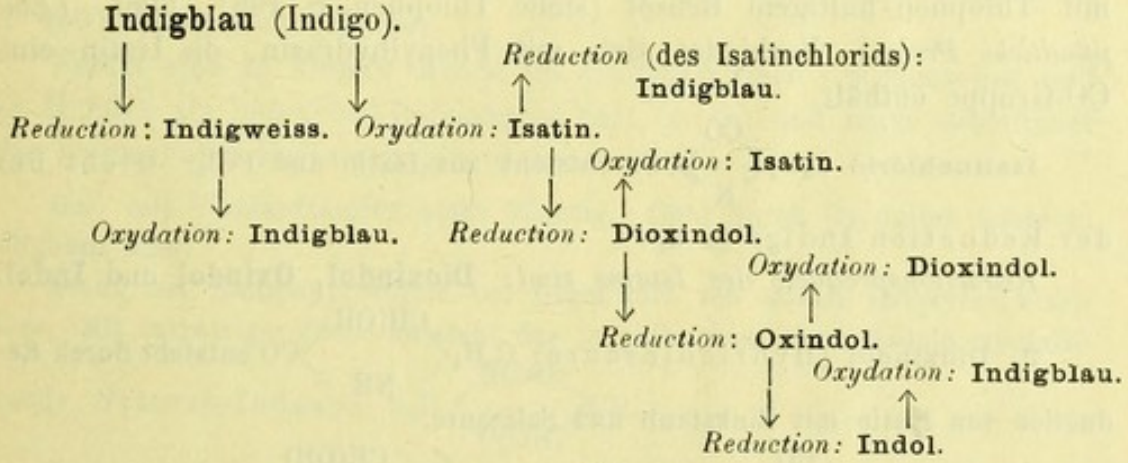


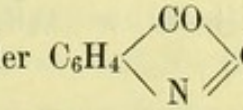
Isatin.

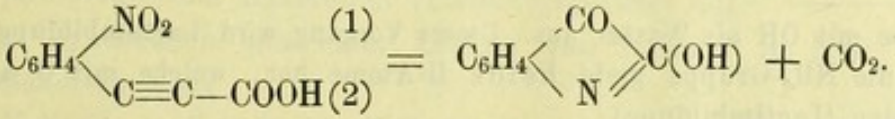
In obenstehenden Formeln ist die zum Ring geschlossene N-haltige Seitenkette durch Umrahmung gekennzeichnet.

Die wichtigsten Beziehungen des Indigo zu seinen Derivaten ergiebt sich aus nachfolgender Uebersicht.

Uebersicht über die Indigogruppe.



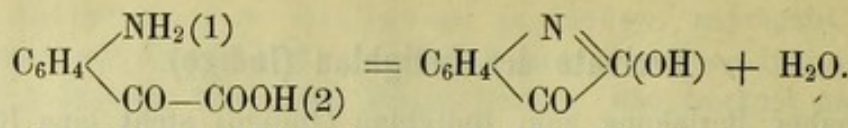
1. Isatin $C_8H_5NO_2$ oder  entsteht durch Oxydation von Indigblau (s. d.) mit Salpetersäure, ferner aus o-Nitrophenylpropiolsäure (S. 405) beim Kochen mit Alkalien.

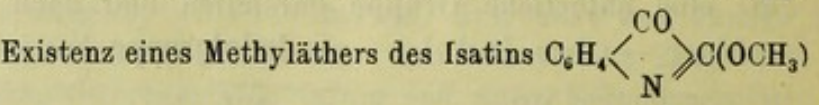
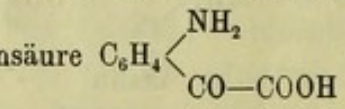


Ferner aus o-Amido-Benzoylcarbonsäure (Amido-Benzoylameisensäure) beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung unter Wasserabspaltung (*Lactim*bildung)[1]).

---

1) Eine Wasserabspaltung aus Amidosäuren und ähnlichen Körpern der **Ortho**-Reihe kann in zweierlei Weise erfolgen. Entweder tritt nur ein H der NH_2-

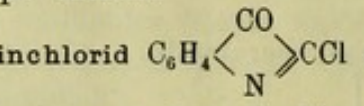


Diese Reaction erklärt die Constitution des Isatins als die eines Anhydrids der o-Amidobenzoylcarbonsäure. Dass Isatin die OH-Gruppe enthält, geht aus der Existenz eines Methyläthers des Isatins  hervor, welcher beim Lösen in Kali unter Wasseraufnahme in Methylalkohol und Isatinsäure  zerfällt. Letztere liefert dann durch Wasserabspaltung wider Isatin.

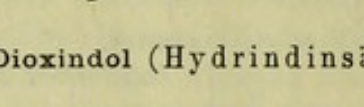
Auch durch Oxydation von Indoxyl (s. d.) und Dioxindol (s. u.) entsteht Isatin.

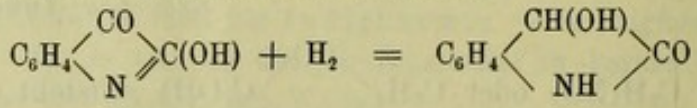
Gelbrothe Prismen, löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Schmp. 200—201°. Giebt bei der Reduction Oxindol und Dioxindol.

Färbt sich in einem Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit Thiophen-haltigem Benzol (siehe Thiophen, S. 296), blau. *(Empfindliche Probe.)* Verbindet sich mit Phenylhydrazin, da Isatin eine CO-Gruppe enthält.

Isatinchlorid  entsteht aus Isatin und PCl_5. Giebt bei der Reduction Indigo (s. d.).

Reductionsproducte des Isatins sind: **Dioxindol, Oxindol** und **Indol.**

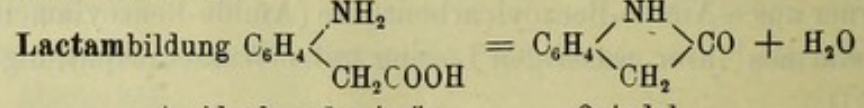
2. **Dioxindol** (Hydrindinsäure)  entsteht durch Reduction von Isatin mit Zinkstaub und Salzsäure.



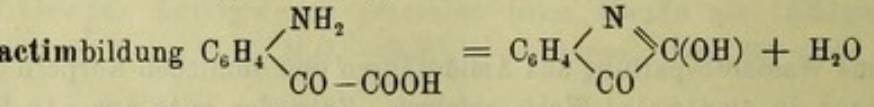
Isatin.

In Wasser lösliche Prismen. Schmp. 180°. Geht durch Oxydation leicht in Isatin über.

Gruppe mit OH als Wasser aus. Dieser Vorgang wird Lact**am**bildung genannt. Oder die NH_2-Gruppe giebt beide H-Atome her, welche mit O als Wasser austreten (Lact**im**bildung).

Lactambildung 

o-Amidophenylessigsäure. Oxindol.

Lactimbildung 

o-Amidobenzoylcarbonsäure. Isatin.

3. **Oxindol** $C_6H_4\langle^{CH_2}_{NH}\rangle CO$ entsteht durch Reduction von Dioxindol (S. 448), also von Isatin (S. 447) mit Natriumamalgam in saurer Lösung.

$$C_6H_4\langle^{CH(OH)}_{NH}\rangle CO + H_2 = C_6H_4\langle^{CH_2}_{NH}\rangle CO + H_2O$$

Dioxindol. Oxindol.

Entsteht ferner durch Wasserabspaltung (Lactambildung S. 448, Anmerkung) aus o-Amidophenylessigsäure (o-Amido-α-Toluylsäure).

$$C_6H_4\langle^{NH_2\ (1)}_{CH_2COOH\ (2)} = C_6H_4\langle^{NH}_{CH_2}\rangle CO + H_2O$$

Farblose, in Wasser lösliche Nadeln. Schmp. 120°. Geht an feuchter Luft durch Oxydation in Dioxindol über

4. **Indoxyl** C_8H_7NO oder $C_6H_4\langle^{C(OH)}_{NH}\rangle CH$ ist dem Oxindol isomer. Lässt sich aus Indoxylsäureäthylester (S. 450) und Indoxylsäure (S. 450) synthetisch erhalten.

Findet sich in kleiner Menge im normalen Harn des Menschen und des Hundes als indoxylschwefelsaures Salz (s. d.) und nach subcutaner oder stomachaler Darreichung von Indol (s. d.).

Oel, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Geht durch Oxydation leicht in Indigblau über.

Giebt mit Kaliumpyrosulfat bei Gegenwart von Alkali Indoxylschwefelsäure. Mit salpetriger Säure entsteht das in gelblichen feinen Nadeln crystallisirende Nitroso-Indoxyl $C_6H_4\langle^{N(NO)}_{C(OH)}\rangle CH$.

Indoxylschwefelsäure (Harnindican)

$$C_8H_7NSO_4 = C_8H_6N—O—HSO_3$$

findet sich als indoxylschwefelsaures Kalium in kleiner Menge im normalen Harn, sowie nach Zufuhr von Indol. Reichlicher tritt es im Harne bei pathologischen Zuständen (Darmverschluss) auf.

Entsteht synthetisch aus einer Lösung von Indoxyl in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali

$$C_8H_6NOK + K_2S_2O_7 = C_8H_6N—O—SO_3K + K_2SO_4.$$

Die freie Säure ist unbeständig, das Kaliumsalz ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen mit Säuren zerfällt es in Indoxyl (s. d.) und Schwefelsäure. Gegen Alkalien ist es beständig. Beim trockenen Erhitzen sublimirt Indigo. Auch bei der Oxydation entsteht Indigo.

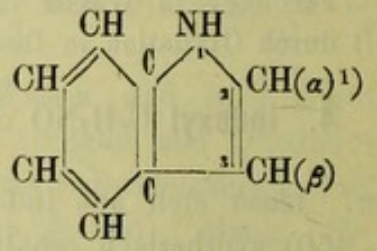
Der Nachweis des Indoxyls (z. B. im Harn) beruht auf seiner Ueber-

führung in Indigblau. Man versetzt die Lösung mit starker Salzsäure und wenigen Tropfen von unterchlorigsaurem Natron (Oxydationsmittel). Die Lösung färbt sich blau. Der Indigo kann derselben durch Chloroform entzogen werden. *(Jaffé's Probe.)*

Indoxylsäureäthylester $C_6H_4\begin{cases}NH\\C(OH)\end{cases}\!\!>C—COOC_2H_5$ entsteht durch Reduction von o-Nitrophenylpropiolsäure-Aethylester. Prismen. Schmp. 120—121°.

Indoxylsäure $C_6H_4\begin{cases}NH\\C(OH)\end{cases}\!\!>C—COOH$ entsteht aus dem Indoxylsäureester durch Verseifung mit schmelzendem Natron. Crystalle, die durch Oxydation in Indigo, durch Kochen mit Wasser in CO_2 und Indoxyl (S. 449) übergehen.

5. **Indol** C_8H_7N oder $C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}\!\!>CH$ oder



entsteht 1. aus Eiweissstoffen beim Schmelzen mit Kali; 2. durch Bakterienwirkung aus Eiweiss, häufig zugleich mit Skatol (s. d.); 3. durch Reduction (Destillation über Zinkstaub) von Oxindol

$$C_6H_4\begin{cases}NH\\CH_2\end{cases}\!\!>CO + H_2 = C_6H_4\begin{cases}NH\\CH\end{cases}\!\!>CH + H_2O;$$

Oxindol.

4. aus o-Nitrozimmtsäure durch Reduction mit Kali und Eisenfeile;
5. aus o-Amidochlorstyrol beim Kochen mit Natriumalkoholat

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH{=}CHCl\end{cases}\!\!> + NaOC_2H_5 = C_6H_4\begin{cases}NH\\CH\end{cases}\!\!>CH + NaCl + C_2H_5(OH)$$

6. aus Anilin und Monochloracetaldehyd

$$C_6H_5NH_2 + CH_2ClC\begin{cases}O\\H\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NH\\CH\end{cases}\!\!>CH + HCl + H_2O;$$

Anilin. Chloracetaldehyd. Indol.

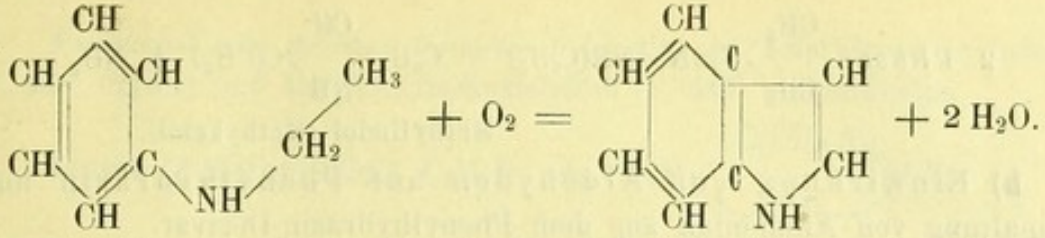
7. durch Destillation der Calciumverbindung des Phenylglycocolls mit ameisensaurem Calcium

$$\left(C_6H_5CH\begin{matrix}NH_2\\COO\end{matrix}\right)_2Ca + (HCOO)_2Ca = 2C_8H_7N + 2CaCO_3 + 2H_2O;$$

8. durch Oxydation von Aethylanilin

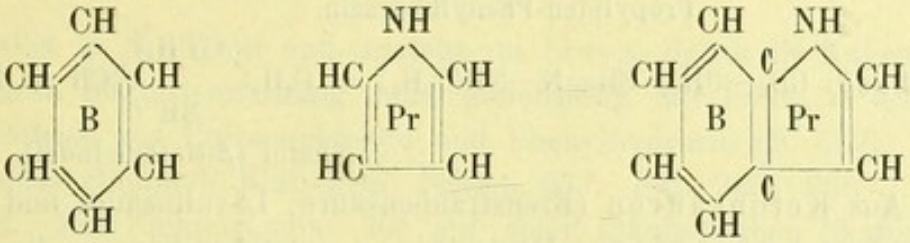
---

1) Ueber die Bedeutung dieses Diagramms siehe S. 451.



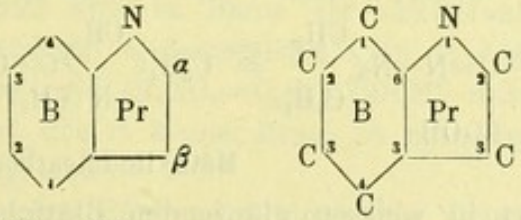
Indol kann als das Condensationsproduct zweier Ringe — eines Benzolringes **(B)** *und eines Pyrrolringes* **(Pr)** *(S. 294) — betrachtet werden. Beide Ringe haben zwei Kohlenstoffatome mit einander gemeinsam.*

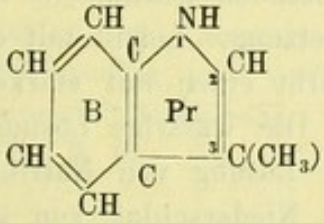
Aus diesem Grunde gehörte die Indolgruppe eigentlich in die Reihe der Substanzen mit condensirten Benzolkernen (S. 453).



Benzol. Pyrrol. Indol.

Zur besseren *Unterscheidung der* mannigfachen, in dieser Reihe vorkommenden *Isomerien*, welche durch Austausch der Wasserstoffatome gegen Alkyle u. s. w. entstehen, bezeichnet man die Kohlenstoffatome im Indolschema mit 1, 2, 3, 4, resp. α und β. Andere nennen die Orte der C-Atome des Benzolrings B- (Abkürzung für Benzol) C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, die des Pyrrolrings Pr- (Abkürzung für Pyrrol) C_2 und C_3, während N in Eins steht.

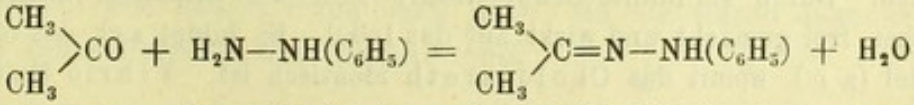


So ist z. B.  **Skatol** identisch mit Monomethyl- (Pr 3) -Indol, d. h. Methyl in Pr 3 oder = β-Methyl-Indol, d. h. Methyl in β.

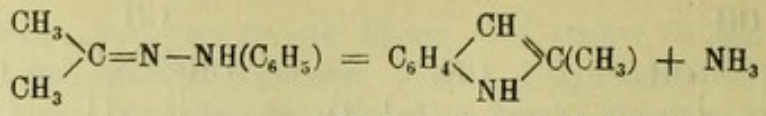
Zur **Synthese des Indols und seiner Derivate** dienen ausser den S. 450 erwähnten Reactionen die folgenden Methoden (E. Fischer).

a. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketone und Abspaltung von Ammoniak aus der Phenylhydrazinverbindung.

Diese Reaction verläuft also in zwei Phasen:

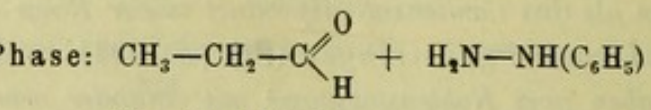


Aceton. Phenylhydrazin. Aceton-Phenylhydrazin.

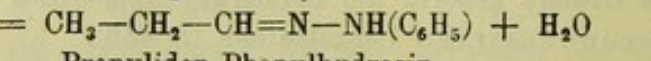
2. Phase: 

Methylindol (Methyketol).

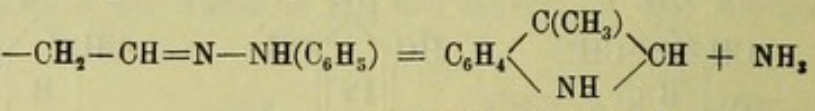
b) Einwirkung von Aldehyden auf Phenylhydrazin und Abspaltung von Ammoniak aus dem Phenylhydrazin-Derivat.

1. Phase: 

Propionaldehyd.

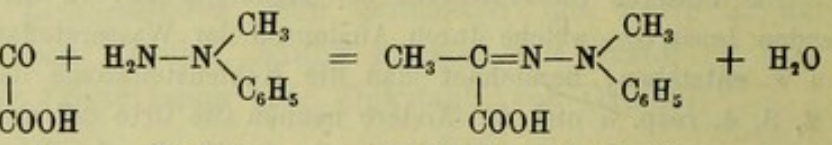


Propyliden-Phenylhydrazin.

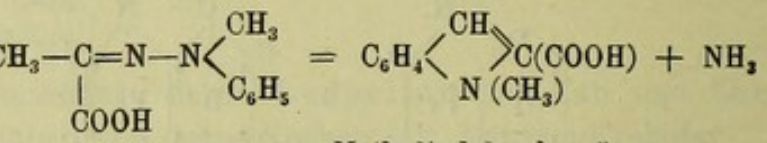
2. Phase: 

Skatol (β-Methyl-Indol).

c) Aus Ketonsäuren (Brenztraubensäure, Lävulinsäure und Acetessigester) und secundären Hydrazinen entstehen Säuren, die leicht unter Abspaltung von Ammoniak in Indolcarbonsäuren übergehen.

1. Phase: 

Brenztraubensäure. Methyl-Phenylhydrazin. Methylphenylhydrazin-Brenztraubensäure.

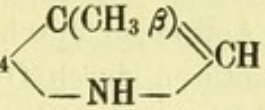
2. Phase: 

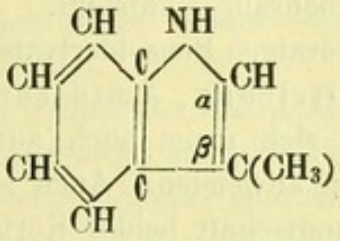
Methylindolcarbonsäure.

Indol krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen. Schmp. 52°. Sdp. circa 245°, unter theilweiser Zersetzung. Leicht mit den Wasserdämpfen flüchtig. Riecht fäculent. Färbt einen mit starker Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschroth. Die wässrige Lösung giebt mit starker Salpetersäure (besser mit einer Lösung von Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure) einen rothen Niederschlag von sogenanntem Nitrosoindol (s. Ber. **23,** 2302b). Die Pikrinsäureverbindung krystallisirt aus Benzol in rothen Nadeln.

Die charakteristische Rothfärbung, welche Choleraculturen in Bouillon auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure annehmen (*„Cholerareaction"*), beruht auf der gleichzeitigen Bildung von Indol und salpetriger Säure durch die Choleraspirillen. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die salpetrige Säure aus ihren Salzen frei gemacht und wirkt auf das Indol. Es bildet sich das rothe Nitrosoindol (s. o.), womit das Choleraroth identisch ist. Vibrio Metschnikoff zeigt die Cholerareaction gleichfalls.

Verfüttertes oder subcutan injicirtes Indol wird im Thierkörper zu Indoxyl (S. 449) oxydirt und als Indoxylschwefelsäure (S. 449) ausgeschieden.

Skatol (β-Methylindol) C_9H_9N oder C_6H_4 

oder 

findet sich in den Fäces und entsteht aus Eiweiss durch die Kalischmelze oder durch Bakterienwirkung meist gleichzeitig mit Indol (s. d.)

Synthese aus Propionaldehyd und Phenylhydrazin (S. 452).

Weisse glänzende Blättchen. Schmp. 95°. Sdp. 265—266°. Riecht fäculent. Ein Fichtenspahn, der mit einer alkoholischen Skatollösung befeuchtet ist, wird durch Eintauchen in kalte starke Salzsäure zunächst kirschroth, dann dunkelviolett gefärbt.

Giebt in kaltem Eisessig gelöst auf Zusatz von Natriumnitrit eine weissliche Trübung, welche aus Aether krystallinisch erhalten wird (Nitrosamin des Skatols). Giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction (S. 25).

Verfüttertes Skatol wird im Harne als skatolschwefelsaures Salz (siehe Indoxylschwefelsäure) wiedergefunden. Hp. **4.** 416.

α-Skatolcarbonsäure $C_{11}H_9NO_2 = C_9H_8N(COOH)$ entsteht bei der Fäulniss von Eiweiss und findet sich in kleiner Menge im normalen Menschenharn. Crystallblättchen. Schmp. 164°.

Giebt mit salpetriger Säure eine kirschrothe Lösung oder einen kirschrothen Niederschlag, mit unterchlorigsaurem Natron und Salzsäure einen purpurrothen Niederschlag, mit verdünnter Salzsäure und wenig Eisenchlorid beim Erhitzen eine violette Färbung. Das Silbersalz ist schwer löslich. Ber. **13.** 191 u. 2217. Hp. **9.** 8.

B. Verbindungen mit condensirten Benzolkernen.

Zu den Verbindungen mit condensirten Benzolkernen gehören Stoffe, welche sich — wie **Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Fluoranthen, Pyren, Chrysen** und **Reten** — im Steinkohlentheer finden[1]). Dieselben stehen dem Benzol und seinen Homologen nahe, da sie durch manche Reactionen in Benzolderivate überführbar sind.

---

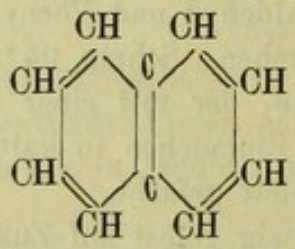
1) Siehe auch Indol S. 450.

So liefert das Naphtalin bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Phtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$, also Benzoldicarbonsäure (S. 425), während aus Anthracen durch Reduction Toluol (Methylbenzol) $C_6H_5CH_3$ und aus Phenanthren durch Oxydation Diphensäure $COOHC_6H_4—C_6H_4COOH$ (Diphenyl-Diortho-Carbonsäure) entsteht.

Die bei den einkernigen Benzolderivaten besprochenen Reactionen der Chlorirung, Nitrirung, Amidirung, Diazotirung, Sulfurirung u. s. w. lassen sich meist auch auf die Verbindungen mit condensirten Benzolkernen anwenden. Auch aus diesem Verhalten ergiebt sich eine nahe Verwandtschaft beider Körperklassen.

1. Naphtalingruppe.

Naphtalin $C_{10}H_8$ oder



entsteht, wenn organische Substanzen (z. B. Aethylen, Acetylen, Alkohol, Aether, Essigsäure, Campher) stark erhitzt oder durch glühende Röhren geleitet werden. Naphtalin findet sich daher auch im Steinkohlentheer, und zwar namentlich im sogenannten Mittelöl (S. 307). Ist ferner im Erdöl von Rangoon (Indien) enthalten.

Synthetisch wird es gewonnen:

1. Durch Oxydation von Isobutyl-Benzol (durch Destillation desselben über Bleioxyd).

$$C_6H_5—CH_2—CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + O_3 = C_{10}H_8 + 3H_2O$$

2. Durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Brom.

$$2C_6H_5N(CH_3)_2 + 4Br = C_{10}H_8 + NH_3 + 4HBr + C_6H_5NH_2.$$

3. Durch Erhitzen des Silbersalzes der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure.

$$2C_6H_4\begin{matrix}CH_2—CH—COOAg\\CH_2—CH—COOAg\end{matrix} = C_{10}H_8 + C_6H_4\begin{matrix}CH_2—CH—CO\\CH_2—CH—CO\end{matrix}O + 2CO_2 + H_2O + Ag_4$$

Anhydrid der Tetrahydronaphthalindicarbonsäure.

4. Durch Erhitzen von Phenylbutylenbromid mit Aetzkalk.

$$C_6H_5—C_4H_7Br_2 = C_{10}H_8 + H_2 + 2HBr.$$

Die Reactionen 1—4 haben nur theoretische Bedeutung.

Zur Darstellung aus Theer (S. 307) werden die bei 180—220° siedenden Fractionen desselben mit Natronlauge (zur Befreiung von Phenolen) und darauf mit verdünnter Schwefelsäure (zur Abtrennung der Basen) gewaschen, dann destillirt und zwischen warmen Platten gepresst.

Blättchen oder Tafeln. Schmp. 79,2°. Sdp. 218° bei 760 mm. Riecht charakteristisch. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Aether und in heissem Alkohol.

Giebt bei der Oxydation Phtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$ (S. 425).

Verbindet sich mit Pikrinsäure zu pikrinsaurem Naphtalin $C_6H_2(NO_2)_3OH, C_{10}H_8$. Goldgelbe Nadeln (charakteristisch).

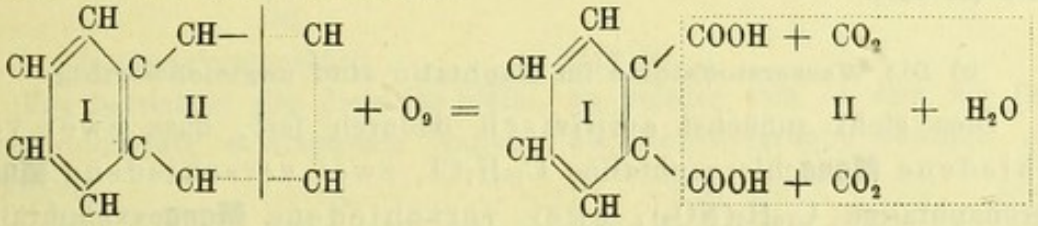
Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* zeigt die erwähnten Eigenschaften. Es darf beim Schütteln mit Schwefelsäure, diese auch bei Wasserbadwärme nicht oder höchstens blassröthlich färben (Phenole und Theerbasen).

Anwendung in der Farbenindustrie als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Naphtylamin (S. 458), Naphtol (S. 459), Phtalsäure (S. 425). Ferner zum Carburiren von Leuchtgas (Albocarbonlicht) (S. 308). Zur Desinfection und Tödtung von Ungeziefer. Auch innerlich angewandt — Nicht ungiftig. — Nach grösseren Dosen von Naphtalin tritt im Harn eine Substanz auf, die sich mit concentrirter Schwefelsäure grün färbt.

Constitution des Naphtalins und seiner Derivate.

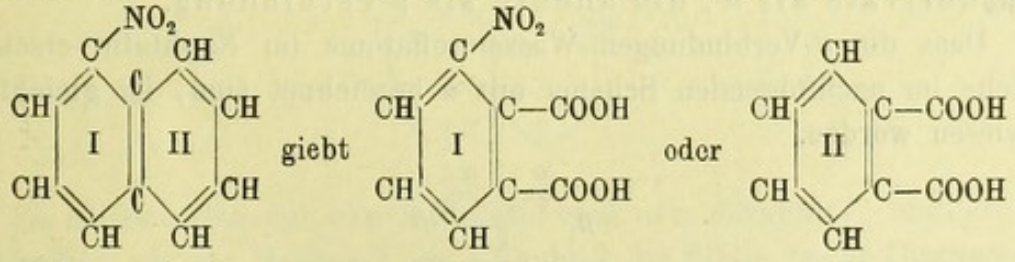
a) Naphtalin enthält zwei condensirte Benzolkerne.

1. Bei der Oxydation des Naphtalins bleibt ein Benzolring intact, während von dem anderen Kern nur zwei Kohlenstoffatome übrig bleiben, welche an dem erhalten gebliebenen haften. Deshalb entsteht aus Naphtalin durch Oxydation Phtalsäure.



Naphtalin. o-Phtalsäure.

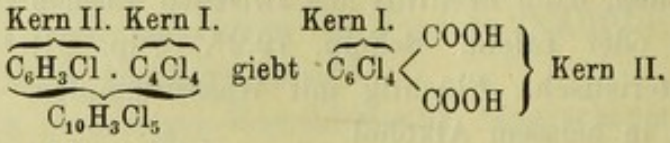
Ebenso entsteht aus Nitronaphtalin: Nitrophtalsäure oder Phtalsäure, je nach dem der eine oder der andere Ring bei der Oxydation erhalten bleibt.



α-Nitronaphtalin. o-Nitrophtalsäure. o-Phtalsäure.

2. Liegt ein mehrfach substituirtes Naphtalin vor, dessen Substituenten auf beide Kerne vertheilt sind, so lässt sich durch Oxydation

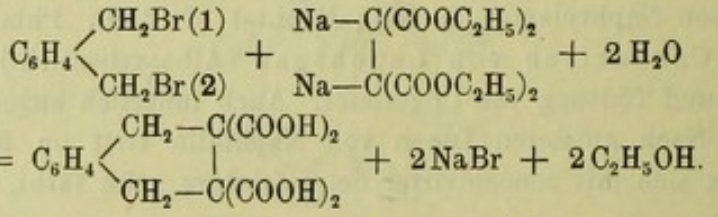
feststellen, wie viele Substituenten in dem einen, wie viele in dem anderen Ringe enthalten sind. Es müssen z. B. in einem bestimmten Pentachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$, welches bei der Oxydation Tetrachlorphtalsäure liefert, ein Chloratom im Kern II, vier Chloratome im Kern I sich befunden haben.



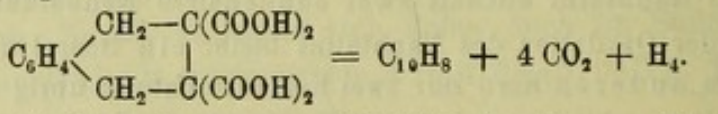
Pentachlornaphtalin.

3. Dass sich der Kern II, welcher also der zweiwerthigen Gruppe $\rangle C_4H_4$ entspricht, in Orthostellung (α-Stellung s. u.) an Kern I $C_6H_4\langle$ legt, wird bewiesen:

a) Durch die Entstehung von Naphtalin aus Tetrahydronaphtalincarbonsäure (S. 454), welche aus o-Xylylenbromid und der Natriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureesters gewonnen wird.



Die Hydronaphtalindicarbonsäure geht durch Abspaltung von Carboxyl und Wasserstoff in Naphtalin über



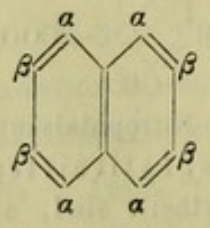
b. Durch die Entstehung von α-Naphtol (s. d.) aus Phenyl-Isocrotonsäure (S. 457).

b) Die Wasserstoffatome im Naphtalin sind ungleichwerthig.

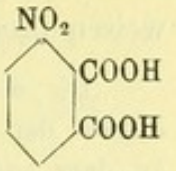
Dies steht zunächst empirisch dadurch fest, dass zwei verschiedene **Mono**chlornaphtaline $C_{10}H_7Cl$, zwei verschiedene **Mono**nitronaphtaline $C_{10}H_7(NO_2)$, zwei verschiedene **Mono**oxynaphtaline (= α- und β-Naphtol) $C_{10}H_7OH$ dargestellt wurden.

Man bezeichnet die **eine** Modification eines der beiden **Mono**derivate als α-, die andere als β-Verbindung.

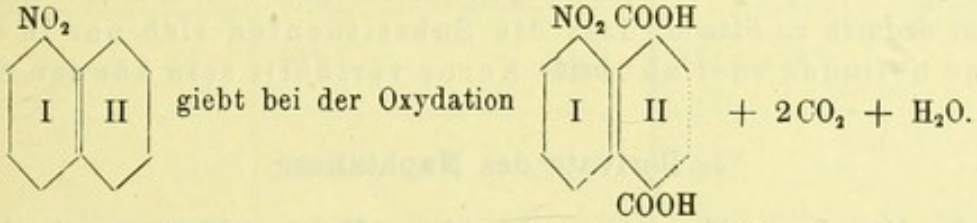
Dass die α-Verbindungen Wasserstoffatome im Naphtalin ersetzen, welche im nachfolgenden Schema mit α bezeichnet sind, ist gleichfalls bewiesen worden.



1. Ein bestimmtes Nitronaphtalin (Sdp. 304°) geht durch Oxydation in die bei 212° schmelzende Nitrophtalsäure von der Constitution

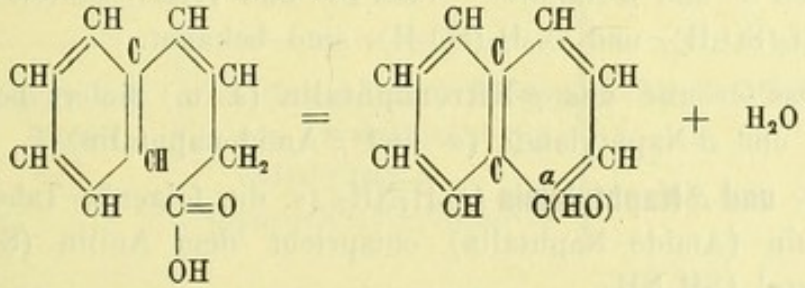


über. Da die bei der Oxydation entstandenen Carboxylgruppen den Kohlenstoffatomen entsprechen, welche bei der Oxydation von Kern II des Naphtalins übrig blieben, muss die Nitrogruppe im Nitronaphtalin sich in Ortho- (oder α-) Stellung zu demjenigen Kohlenstoffatome befunden haben, welches die beiden condensirten Benzolkerne des Naphtalins vereinigen half.



α-Nitronaphtalin (Ortho-Nitronaphtalin). v- (benachbarte) Nitrophtalsäure.

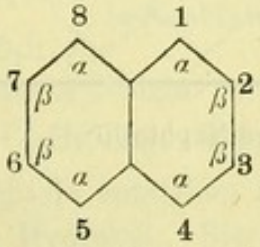
2. Die Entstehung von α-Naphtol aus Isophenylcrotonsäure erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass die Ringschliessung in der durch das nachfolgende Diagramm erläuterten Weise erfolgt sei.



Isophenylcrotonsäure. α-Naphtol.

Man bezeichnet also diejenige Stelle, an welcher sich in dem aus Isophenylcrotonsäure entstandenen Naphtol die Hydroxylgruppe befindet, als α-Stellung.

Im Naphtalin finden sich vier gleichwerthige α-Atome und vier gleichwerthige β-Atome.



Es existirt also nur ein α-Naphtol und ein β-Naphtol, und es ist gleichgiltig, ob das Hydroxyl im α-Naphtol die Stelle (siehe Diagramm) 1 oder 4 oder 5 oder 8, im β-Naphtol die Stelle 2 oder 3 oder 6 oder 7 inne hat.

Ein Derivat des Naphtalins gehört der β-Reihe an, wenn sich nachweisen lässt, dass in demselben die 4 α-Stellen unbesetzt sind.

Die α-Stellung ist also vorhanden, wenn sich der Substituent zu dem einen der beiden (condensirten) Kernen gemeinsamen C-Atome in Ortho-, zu dem anderen in Meta-Stellung befindet. In der β-Stellung befindet sich der Substituent zu dem einen gemeinschaftlichen C-Atom in Meta-, zu dem andern in Para-Stellung. Siehe Diagramm S. 457.

Von Disubstitutionsproducten des Naphtalins mit zwei gleichen Substituenten sind der Theorie nach zehn, mit zwei ungleichen Substituenten vierzehn Isomere möglich. Diese grosse Anzahl von Isomeren kommt dadurch zu Stande, dass die Substituenten sich nur in **einem** Kerne befinden oder auf **beide** Kerne vertheilt sein können.

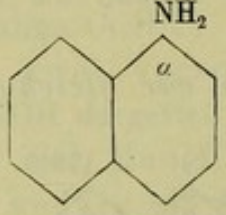
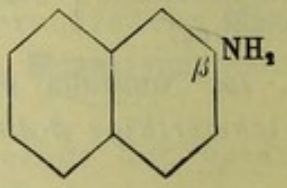
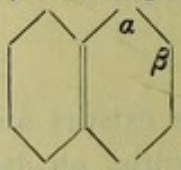
Derivate des Naphtalins.

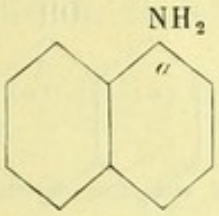
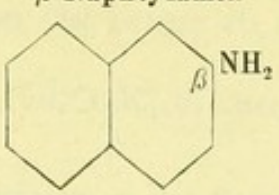
1. Man kennt eine grosse Anzahl von **Halogenderivaten** des Naphtalins: z. B. α- und β-Brom-Naphtalin $C_{10}H_7Br$, Tetrachlornaphtaline $C_{10}H_4Cl_4$, Perchlornaphtalin $C_{10}Cl_8$ u. s. w.

2. Die α- **und** β-**Naphtalinsulfosäure** $C_{10}H_7HSO_3$ dienen zur Darstellung von α- und β-Naphtol. Auch Di- und Trisulfosäuren des Naphtalins $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ und $C_{10}H_5(SO_3H)_3$ sind bekannt.

3. Das α- **und das** β-**Nitronaphtalin** (s. u.) liefert bei der Reduction α- und β-Naphtylamin (α- und β-Amidonaphtalin).

4. α- **und** β-**Naphtylamin** $C_{10}H_7NH_2$ (s. die folgende Tabelle). Das Naphtylamin (Amido-Naphtalin) entspricht dem Anilin (S. 334) = Amido-Benzol $C_6H_5NH_2$.

	α-Naphtylamin NH_2 	β-Naphtylamin 
Entsteht durch Reduction von	α-Nitro-Naphtalin	α-Brom β-Nitronaphtalin 
Entsteht durch Einwirkung von NH_3 auf	α-Naphtol.	β-Naphtol (S. 459).

	α-Naphtylamin 	β-Naphtylamin 
Crystallform	Nadeln.	Blättchen.
Schmp.	50°	111—112°.
Sdp.	300°	294°.
Geruch	fäculent	geruchlos.
Mit Eisenchlorid (Oxydation!)	Azurblauer Niederschlag (Naphtameïn)	keine Färbung.
Durch salpetrigsäurehaltigen Alkohol + HCl	Rothfärbung durch Bildung von Azoamidonaphtalin-Chlorhydrat $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_6NH_2$	keine Rothfärbung

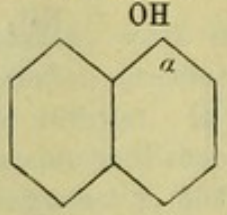
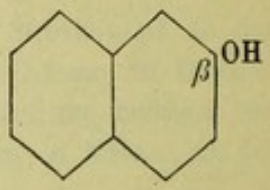
Beide Naphtylamine liefern beständige Salze, z. B. α- und β-Naphtylamin Chlorhydrat $C_{10}H_7NH_2HCl$.

Sie finden zur Herstellung von Azofarben (S. 354) Verwendung.

Namentlich die **Sulfosäuren der Naphtylamine** werden zu gleichem Zwecke benutzt.

Naphtionsäure $C_{10}H_6\begin{cases}NH_2(\alpha)\\SO_3H(\alpha)\end{cases}$ (α-Naphtylamin-α-Sulfosäure), ist schwer in kaltem Wasser löslich. Glänzende Nadeln.

5. α- und β-Naphtol $C_{10}H_7(OH)$. Nur das β-Naphtol ist officinell (S. 460). Die Naphtole entstehen durch Austausch von Wasserstoff des Naphtalins gegen Hydroxyl. Sie sind die Phenole der Naphtalinreihe. Die Beziehungen der Naphtole zu den Naphtalinsulfosäuren und den Naphtylaminen, sowie ihre weiteren Eigenschaften gehen aus der umstehenden Tabelle hervor.

	α-Naphtol	β-Naphtol
		
Vorkommen.	Im Steinkohlentheer.	
Darstellung: 1. *Durch Diazotirung u. s. w. nach der Gries'schen Reaction von:* 2. *Einwirkung von schmelzendem Kali auf:*	α-Naphtylamin. α-Naphtalinsulfosäure.	β-Naphtylamin. β-Naphtalinsulfosäure.
Krystallform:	Nadeln.	Blättchen oder Tafeln.
Schmp.:	94°.	123°.
Sdp.:	278—280°.	285—286°.
Eisenchlorid erzeugt in wässriger Naphtollösung:	Violette Flocken.	Grünfärbung, dann weisse Flocken.
Die Lösung in starkem KOH giebt beim Erwärmen auf 50° und Zusatz von Chloroform:	Berliner Blau-Färbung.	Wie α-Naphtol.

Das β-Naphtol (Naphtholum) der *Pharm. Germ. Ed. III.* schmilzt bei 122°, siedet bei 286°. Seine Lösungen in 1000 Th. kaltem und in etwa 75 Th. siedendem Wasser verändern Lackmuspapier nicht. Es muss sich in Ammoniak ohne Rückstand (Kalk von der Fabrikation herrührend) lösen, darf sich mit Eisenchlorid nicht violett färben (Verunreinigung mit α-Naphtol s. Tabelle oben), und ohne Rückstand flüchtig sein (unorganische Stoffe).

Anwendung: In der Medicin, ferner zur Herstellung von Nitrofarbstoffen (S. 375 und 461) und Azofarbstoffen S. 355.

Im Harne erscheinen die Naphtole als α- und β-Naphtol-Glykuron-

säuren $C_{16}H_{16}O_7$ (S. 202) und lassen sich hier an der Grünfärbung erkennen, welche auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure zum Harn auftritt. Die Naphtole sind in grösserer Dosis schädlich, das α-Naphtol aber viel giftiger als das β-Naphtol.

Der β-Naphtyläther der Salicylsäure $C_6H_4(OH)COOC_{10}H_7$ (**Betol**) findet medicinische Anwendung.

Die **Mono- und Poly-Sulfosäuren der Naphtole** werden in der Farbentechnik vielfach benutzt.

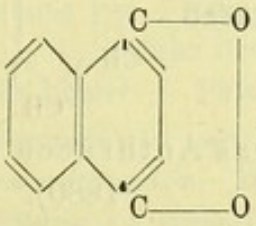
Vom α-Naphtol leiten sich zwei gelbe Nitrofarbstoffe (S. 375) ab: das **giftige Dinitro-α-Naphtol (Martiusgelb)** $C_{10}H_5\begin{cases}(NO_2)_2\\OH(\alpha)\end{cases}$, welches als Ca-Salz in den Handel kommt und schwer löslich ist; ferner das ungiftige und leicht lösliche **Naphtolgelb S** (Sulfosäure des Dinitro-α-Naphtols) $C_{10}H_4\begin{cases}(NO_2)_2\\OH(\alpha)\\SO_3Na\end{cases}$. Ersteres wird zum Färben von Backwerk (Nudeln u. s. w.) benutzt.

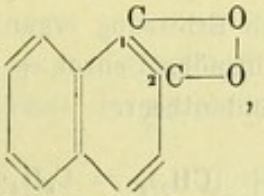
Von den **Naphtolcarbonsäuren** hat eine, die α-Oxynaphtoësäure, $C_{10}H_6\begin{cases}OH(\alpha)\\COOH\end{cases}$, als Desinficiens Anwendung gefunden.

Von den **Trioxynaphtalinen**, welche den Trioxybenzolen (S. 369) entsprechen, finden sich zwei, nämlich α- und **β-Hydrojuglon** $C_{10}H_5(OH)_3$, in den grünen Wallnussschalen. Die α-Verbindung geht durch Oxydation in Oxynaphtochinon (**Juglon**) $C_{16}H_5(OH)O_2$ (s. u. Naphtochinone) über.

Naphtochinone.

Durch Oxydation von Naphtalin sowie gewisser Bisubstitutionsproducte desselben entstehen zwei verschiedene Naphtochinone, $C_{10}H_6O_2$, welche dem Benzolchinon (S. 378) entsprechen.

α-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ oder  , aus $\alpha\alpha$-Naphtylendiamin $C_{10}H_6(NH_2)_2\alpha$ Schmp. 125°. Gelbe Nadeln.

β-Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$ oder  , aus α-Amido-β-Naphtol. Schwärzt sich bei 115—120°. Rothe Nadeln. Absorbirt in alkalischer Lösung Sauerstoff. Ueber Juglon s. o.

Ein Derivat eines hydridrirten Naphtalins scheint das **Santonin** $C_{15}H_{18}O_3$ zu sein. Vorkommen: in den jungen Blüthen (Semina oder Flores Cinae, Wurmsamen) der Artemisia Cinae. Farblose rhombische Prismen oder Tafeln, welche sich am Lichte gelb färben. Schmp. 169—170°. Stark linksdrehend. Durch Glühen mit Zinkstaub entsteht α-Dimethylnaphtalin $C_{10}H_6(CH_3)_2$. Die essigsaure Lösung geht am Sonnenlicht in **Photosantonsäure** $C_{15}H_{22}O_5$ (Prismen, Schmp. 154—155°) über.

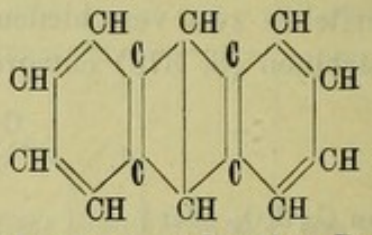
Santonin färbt sich mit alkoholischer Kalilauge roth *(charakteristisch)*. Bewirkt Gelbsehen durch Violettblindheit. *Giftig.* — Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III* liefert mit 5000 Th. Wasser, mit 44 Th. Alkohol, sowie mit 4 Th. Chloroform neutrale Lösungen. 0,01 g Santonin darf sich beim Schütteln mit 1 ccm Schwefelsäure + 1 ccm Wasser nicht färben. Auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung tritt Violettfärbung auf. Beim Kochen mit 100 Th. Wasser + 5 Th. verdünnter Schwefelsäure muss nach dem Abkühlen und Filtriren eine nicht bitter schmeckende Flüssigkeit erhalten werden, welche sich auf Zusatz von wenig Kaliumdichromat nicht färbt (Abwesenheit von Strychnin). *Lichtempfindlich* (s o.). — Die Trochisci Santonini (Santoninzeltchen) enthalten 0,025 g Santonin. — Flores Cinae s. o.

Ueber den Nachweis des Santonins im Harn s. Chrysophansäure S. 468.

2. Gruppe des Anthracens und Phenanthrens.

Im Steinkohlentheer finden sich zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$: Anthracen und Phenanthren.

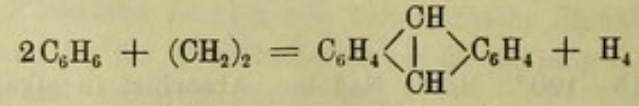
a) Anthracen



(siehe G. Auerbach, Das Anthracen und seine Derivate. 2. Aufl. 1880).

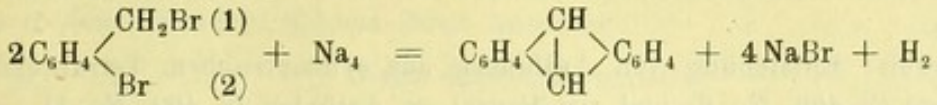
Vorkommen: siehe oben.

Synthesen: 1. Durch Erhitzung organischer Substanzen wie Braunkohlentheer, Petroleum, Terpentinöl, Benzol + Aethylen, Toluol auf hohe Temperatur. Daher im Steinkohlentheer.



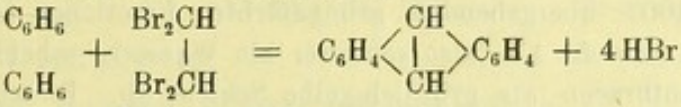
2 Mol. Benzol. Aethylen. Anthracen.

2. Durch Einwirkung von Natrium auf Ortho-Brombenzylbromid.



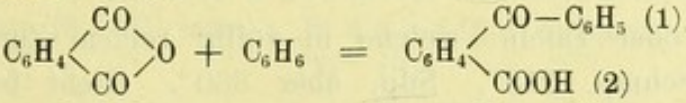
2 Mol. o-Brombenzylbromid.

3. Aus Benzol und Tetrabromäthan bei Gegenwart von Chloraluminium, welches die Abspaltung von HBr begünstigt

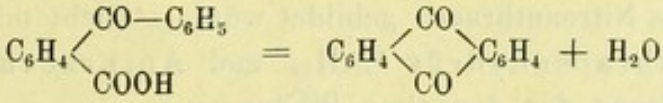


2 Mol. Benzol. Tetrabromäthan.

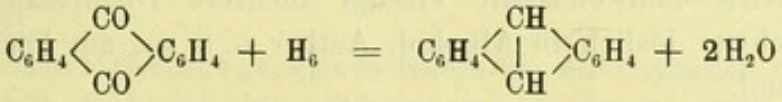
4. Aus Phtalsäureanhydrid + Benzol entsteht o-Benzoylbenzoësäure Diese geht durch Wasserabspaltung in Anthrachinon (s. d.) über, welches durch Reduction Anthrachinon liefert.



Phtalsäureanhydrid. o-Benzoylbenzoësäure.



Anthrachinon.



Anthracen.

5. Durch Reduction von Alizarin (s. d.) und Purpurin (s. d.) beim Destilliren über Zinkstaub.

Die Reactionen 2—5 haben nur theoretische Bedeutung.

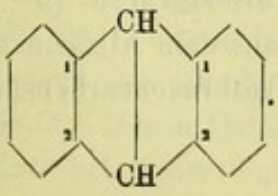
Constitution des Anthracens:

1. **Das Anthracen enthält zwei durch die Gruppe C_2H_2 verbundene Benzolkerne.**

Hierfür spricht: a) die Entstehung von o-Phtalsäure (S. 425) bei der Oxydation von Alizarin und Purpurin (s. d.), welche Derivate des Anthracens sind; b) Die Entstehung von Alizarin aus Benzol + Phtalsäure (s. o., No. 4).

2. **Die Gruppe C_2H_2 (Mittelgruppe) ist mit zwei benachbarten C-Atomen des einen Benzolkerns verbunden. Die C-Atome der Mittelgruppe stehen also in Ortho-Stellung zu einander.**

Beweis: Entstehung von Alizarin aus o-Phtalsäure (Anhydrid) + Benzol (S. 463, No. 4).

Es ist ferner bewiesen worden, dass die beiden C-Atome der Mittelgruppe auch mit zwei benachbarten C-Atomen des zweiten Benzolkernes verbunden sind  .

3. Die C-Atome der Mittelgruppe CH—CH sind untereinander verbunden.

Beweis: Entstehung von Anthracen aus symmetrischem Tetrabromäthan + Benzol (S. 463, No 3) und aus Benzol + Aethylen (S. 462, No. 1).

Anthracen $C_{14}H_{10}$.

Darstellung im Grossen: Aus den bei der Destillation des Steinkohlentheers zwischen 300—400° übergehenden grüngefärbten Fractionen (Anthracenölen) von specifischem Gewicht 1,1 (also schwerer als Wasser), scheidet sich in der Kälte das Rohanthracen als grünlich-gelbe Schicht ab. Es wird durch Auspressen — zuletzt unter Erwärmen — von der Mutterlauge befreit. Das feingepulverte Pressgut wird mit hochsiedendem Steinkohlenöl (Solvent Naphta) behandelt. Nach dem Erkalten scheidet sich 50proc. Anthracen ab.

Ueber die synthetischen Methoden s. S. 462ff.

Blättchen oder Tafeln, welche in völlig reinem Zustande violett fluoresciren. Schmp. 213°. Sdp. über 360°. Giebt bei Oxydation Anthrachinon (S. 465). Dasselbe entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure, ohne dass Nitroanthracen gebildet würde. Giebt mit nascirendem Wasserstoff Anthracenhydrür $C_{14}H_{12}$ und Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$ unter Lösung der doppelten Bindungen.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mehrere Disulfosäuren $C_{14}H_8(HSO_3)_2$. Schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w., am leichtesten in heissem Toluol.

Zur Erkennung und Bestimmung führt man Anthracen durch Oxydation in Anthrachinon (S. 465) über.

Auch die Verbindung des Anthracens mit Pikrinsäure

$$C_{14}H_{10}C_6H_3N_3O_7$$

ist charakteristisch.

Anwendung: Zur Herstellung von Alizarin (S. 466).

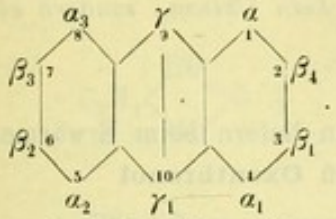
Derivate des Anthracens.

Die Wasserstoffatome des Anthracens sind ungleichwerthig.

Während die **Monosubstitutionsproducte** des Benzols nur einfach existiren (man kennt nur ein Monobrombenzol C_6H_5Br), leiten sich, ähnlich wie beim Naphtalin (S. 456b) auch vom Anthracen mehrere Monosubstitutionsproducte ab.

Naphtalin und Anthracen sind aber in ihrer Constitution weiter darin verschieden, dass bei einmaligem Austausch von H gegen Carboxyl vom Naphtalin nur zwei verschiedene Carbonsäuren (α- und β-Naphtoësäure $C_{10}H_7COOH$), bei gleichem Anlass aus dem Alizarin aber drei verschiedene Anthracencarbonsäuren (α-, β-, γ-Anthracencarbonsäure) entstehen.

Die Thatsachen, welche über die Derivate des Anthracens bekannt sind, finden in dem folgenden Schema ihren Ausdruck:

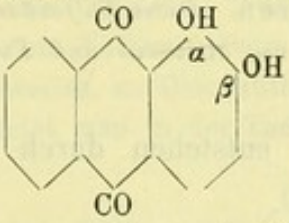


Nach demselben existirt:
die α-Stellung 4 mal (α, α_1, α_2, α_3);
„ β-Stellung 4 mal (β, β_1, β_2, β_3);
„ γ-Stellung 2 mal (γ und γ_1).
Es sind also identisch: $1 = 4 = 5 = 8$, ferner $2 = 3 = 6 = 7$ und $9 = 10$.

Die Anzahl isomerer **Disubstitutionsproducte** ist der Theorie nach eine sehr grosse.

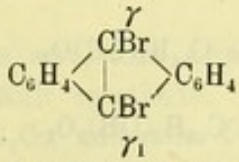
Die *Stellung der Substituenten im Anthracen* wird durch Synthese oder durch das Ergebniss der Oxydation erschlossen.

Das Alizarin (S. 466) muss z. B. ein α-β-Dioxy-Anthrachinon



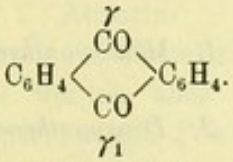
sein, weil es aus o-Phtalsäure und Brenzcatechin (**Ortho**-Dioxy-Benzol) entsteht (S. 467).

Alle γ-Substitutionsproducte liefern bei der Oxydation Anthrachinon (s. d.). So geht ein bestimmtes Dibromanthracen, das Di-γ-Dibromanthracen, durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in Anthrachinon über.



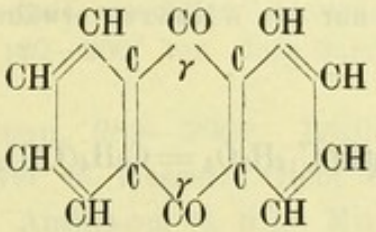
γ-Dibromanthracen.

giebt



Anthrachinon.

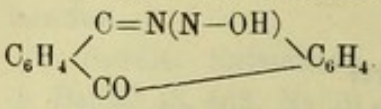
1. **Anthrachinon** $C_{14}H_8O_2$ oder



entsteht durch Oxydation von Anthracen (S. 464) mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure und wird auf diese Weise technisch hergestellt. Entsteht ferner durch Oxydation γ-substituirter Anthracenderivate, z. B. von γ-Dibrom- und von γ-Dichloranthracen.

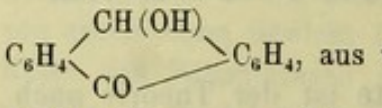
Gelbe, sublimirbare, bei 277° schmelzende Nadeln. Sdp. über 360°. Löslich in heissem Benzol oder Eisessig. Geht durch Reduction mit glühendem Zinkstaub in Anthracen über. $C_{14}H_8O_2 + H_6 = C_{14}H_{10} + 2H_2O$. Durch Oxydationsmittel schwer angreifbar. Beim Schmelzen mit Kali bei hoher Temperatur entsteht Benzoësäure.

Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin: Isonitrosoanthrachinon



Anthrachinon ist hiernach kein Chinon, sondern ein (Di)-Keton (S. 378).

Erkennung: Sehr geringe Mengen Anthrachinon liefern beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge eine rothe Lösung von **Oxanthranol**



aus welcher Salzsäure bei Gegenwart von Luft (Sauerstoff) Anthrachinon regenerirt.

Anwendung: Zur Herstellung von Alizarin (s. u).

Durch Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Anthrachinon bei mehr als 200° entsteht neben Anthrachinonmonosulfosäure ein Gemenge von Anthrachinondisulfosäuren. *Diese Sulfosäuren sind als Ausgangsproducte für die technische Gewinnung von Alizarin und Purpurin (s. d.) von besonderer Bedeutung.*

2. **Oxyanthrachinone** entstehen durch Eintritt von Hydroxyl in das Anthrachinon.

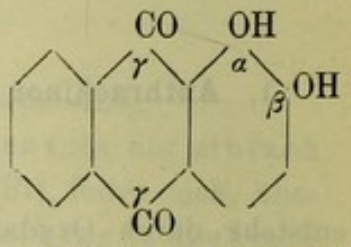
Alle Oxyanthrachinone sind stärker gefärbt, als das gelbe Anthrachinon. Die Alkalisalze einiger Oxyanthrachinone haben sogar Farbstoffcharakter, da sie die thierische Faser färben. Ihre Bedeutung als Farbstoffe beruht aber nur auf der Eigenschaft einiger derselben (s. u.), sich mit Metalloxyden zu **Lacken** zu verbinden, welche sich mit der Faser fest vereinigen.

1. *Monoxyanthrachinone* $C_{14}H_7(OH)O_2$.

2. *Dioxyanthrachinone* $C_{14}H_6(OH)_2O_2$.

Die Theorie lässt 10 Isomere erwarten, welche alle bekannt sind. Von diesen sei nur das Alizarin erwähnt.

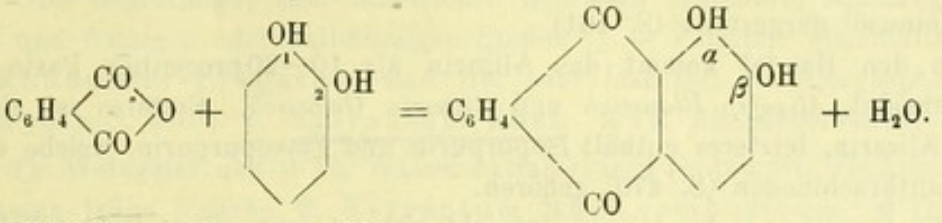
Alizarin $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ oder



Im Krapp (Rubia tinctorum) und zwar hauptsächlich in der Wurzel desselben findet sich die Ruberythrinsäure, ein Glykosid, welches beim Kochen mit Säuren und Alkalien, sowie durch Gährung in Alizarin und Glykose zerfällt. $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6$. Seit der Synthese des Alizarins (s. u.) hat die Cultur der Krapppflanze, welche sich über fast alle Erdtheile erstreckte, nahezu aufgehört.

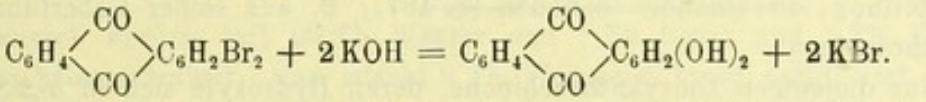
Synthesen des Alizarins:

1. Aus Phtalsäureanhydrid und Brenzcatechin:



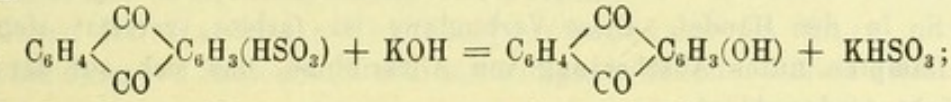
Phtalsäure-anhydrid. Brenzcatechin.

2. Aus Dibromanthrachinon + Kali:

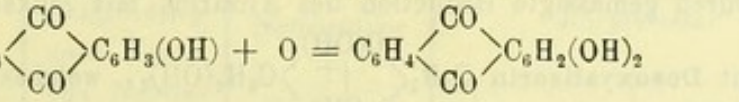


3. Durch Schmelzen von Anthrachinonmonosulfosäure mit Kali.

Der Process verläuft in zwei Phasen. Zuerst entsteht Oxy-Anthrachinon neben primärem schwefligsaurem Kalium. Dann oxydirt sich das Oxyanthrachinon in der alkalischen Schmelze zu Dioxyanthrachinon (Alizarin). Zur Beschleunigung der Oxydation setzt man in der Technik der Schmelze chlorsaures Kali zu.

I. 

Anthrachinonsulfosäure Oxyanthrachinon.

II. 

Alizarin.

Früher glaubte man, dass Alizarin durch Verschmelzen von Anthrachinondisulfosäure mit Kali entstände. Hierbei werden aber vorzugsweise Trioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_5$, und zwar Isopurpurin und Flavopurpurin (s. d.) erhalten.

Vorstehende Reaction wird in der Technik ausschliesslich verwendet. Die Operation nimmt man im Autoclaven bei 180—200° vor. Jede Darstellung erfordert mehrere Tage.

Rothe sublimirbare Nadeln. Schmp. 289—290°. Löslich in Alkohol, Aether und Natronlauge, schwer in Wasser. Giebt durch Reduction mit Zinkstaub beim Glühen Anthracen (s. d.). Mit Calciumchlorid, Baryumchlorid, Thonerde, Eisensalzen u. s. w. entstehen gefärbte unlösliche Verbindungen **(Lacke)**, von denen namentlich der dunkelviolette Eisenlack und der rothe Thonerdelack für die Färberei von Wichtigkeit sind.

Gefärbt werden mit Alizarin Wolle und namentlich Baumwolle. Zu diesem Zwecke suspendirt man das Alizarin möglichst fein vertheilt in Wasser und bringt in dieses Farbbad (**Flotte** genannt) das vorher mit den betreffenden Metallsalzen imprägnirte Gewebe. Man erhitzt allmälig zum Sieden und erzielt hierbei eine sehr wasch- und lichtächte Färbung. — In grossem Umfang wird

das Alizarin ferner für den Zeugdruck benutzt. Zur Erzeugung von **Türkischroth** auf der Faser durch Alizarin benutzt man Oelbeizen. Diese werden aus Ricinusöl dargestellt (S. 161).

In den Handel kommt das Alizarin als 10—20procentige Paste. Man unterscheidet *Alizarin Blaustich* und *Alizarin Gelbstich*. Ersteres ist ziemlich reines Alizarin, letzteres enthält Isopurpurin und Flavopurpurin, welche zu den Trioxyanthrachinonen (S. 470) gehören.

Die *Constitution des Alizarins* ergiebt sich: 1 aus seiner Ueberführbarkeit in Anthracen (S. 464); 2. aus der Synthese mit Phtalsäure und Brenzcatechin, wonach die beiden Hydroxyle sich in demselben Benzolkern, und zwar in Orthostellung, zu einander befinden (S. 467); 3. aus seiner Ueberführbarkeit in Anthrachinon.

Nur diejenigen Dioxyanthrachinone, deren Hydroxyle sich in α-β-Stellung (Orthostellung) befinden, färben die gebeizte Faser.

Von den *Nitroverbindungen des Alizarins* kommt das β-Nitroalizarin $C_{14}H_5(OH)_2O_2(NO_2)$ als **Alizarinorange** in den Handel. Es bildet auf Thonerdebeize Orange, auf Eisenbeize Violett und wird in der Färberei und Druckerei benutzt.

Beim Erhitzen von β-Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure entsteht das **Alizarinblau**. Es kommt als Natriumbisulfit-Verbindung (Alizarinblau S) in den Handel. Diese Verbindung ist farblos, zersetzt sich aber beim Dämpfen unter Abscheidung von Alizarinblau, das sich auf der Faser waschächt niederschlägt.

Durch gemässigte Reduction des Alizarins mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht **Desoxyalizarin** $C_6H_4\langle \begin{matrix} C(OH) \\ | \\ CH \end{matrix} \rangle C_6H_2(OH)_2$, welches unter dem Namen **Anthrarobin** wegen seiner reducirenden Eigenschaften bei der Behandlung von Hautkrankheiten an Stelle von Chrysarobin (S. 469) Anwendung fand. Nicht giftig.

Methylanthracen $C_{14}H_9(CH_3)$ findet sich im Steinkohlentheer, lässt sich zu Methylanthrachinon $C_{14}H_7(CH_3)O_2$ oxydiren.

Ein *Dioxymethylanthrachinon* $C_{14}H_5(CH_3)(OH)_2O_2$ ist die **Chrysophansäure**, welche sich in einigen Flechten, im Sauerampfer (Rumex), im Rhabarber (s. u.) und in den Sennesblättern (s. u.) findet. Sie entsteht durch Oxydation des Chrysarobins (S. 469). Gelbe Nadeln oder Tafeln. Schmp. 102°. Schwer löslich in heissem Alkohol und in Ammoniak (s Chrysarobin), unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Kalilauge, Aether, Benzol u. s. w. Die Lösungen in Kalilauge sind dunkelroth gefärbt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub (Reduction!) Methylanthracen. — Ist in folgenden Präparaten der *Pharm. Germ. Ed. III.* enthalten: 1. Radix Rhei von Rheum officinale; 2. Pulvis Magnesiae cum Rheo (Kinderpulver). 12 Th. Magnesiumcarbonat + 8 Th. Fenchel-Oelzucker + 3 Th. gepulverte Rhabarberwurzel. Gelbliches oder röthlich-weisses Pulver; 3. Folia Sennae von Cassia angustifolia und acutifolia; 4. Sirupus Sennae, ein Gemisch des alkoholisch-wässrigen Extractes von Sennesblättern und Fenchel mit Zucker und Sirup; 5. Electuarium e Senna (Sennalatwerge): Gemisch von 1 Th. pulverisirten Sennesblättern und 4 Th.

Sirupus simplex und 5 Th. Tamarindenmus: — (Electuaria [Latwergen] sind „brei- oder teigförmige, zum innerlichen Gebrauch bestimmte Mischungen aus festen und flüssigen oder halbflüssigen Stoffen".) — Folgende gleichfalls *officinelle* Rhabarber-Präparate sind frei oder fast frei von Chrysophansäure (s. Emodin S. 470): 1. Extractum Rhei. 2 Th. Rhabarberwurzel werden mit 6 Th. Weingeist und 9 Th. Wasser extrahirt und verdampft. Gelblichbraun, in Wasser trübe löslich; 2. Extractum Rhei compositum. 6 Th. Extr. Rhei (s. o.) und 2 Th. Aloëextract und 1 Th. Jalappeextract und 4 Th. Sapo medicatus (S. 186) werden zerrieben und gemischt. Schwärzlichbraunes, in Wasser trübe lösliches Extract; 3. Tinctura Rhei aquosa. 10 Th. Rhabarberwurzel werden mit 90 Th. Wasser und 1 Th. Borax und 1 Th. Kaliumcarbonat heiss extrahirt. Man mischt 9 Th. Weingeist hinzu und filtrirt. Rothbraune, nur in dünner Schicht durchsichtige, mit Wasser ohne Trübung mischbare Flüssigkeit; 4 Tinctura Rhei vinosa. 8 Th. pulverisirter Rhabarber 2 Th. Pommeranzenschalen und 1 Th. malabarischer Cardamom werden mit 100 Th. Xereswein extrahirt und in der Tinctur $^1/_7$ ihres Gewichtes Zucker aufgelöst, 5. Sirupus Rhei ist der Tinctura Rhei aquosa ähnlich. Enthält aber ausserdem (s. o.) Zimmtwasser und Zucker.

Ueber den Nachweis der Chrysophansäure im Harn und ihre Unterscheidung von Santonin (S. 462) s. die folgende Tabelle: *I. Munk's Reactionen.*

Harn nach	*Rothfärbung nach Zusatz von Natronlauge.*	*Natronlauge + Zinkstaub.*	*Barytwasser*	
			Niederschlag.	Filtrat.
Rheum- und Senna-Präparaten *(Chrysophansäure)*	beständig	Entfärbung	roth	ungefärbt.
Santonin	nach 24 Stunden verschwunden.	Rothfärbung bleibt	ungefärbt	roth.

Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$ findet sich im Goa- und Ararobapulver, welches sich in den Markhöhlen baumartiger tropischer Leguminosen als feines Pulver abscheidet. Kann als Reductionsproduct der Chrysophansäure (s. o.) gelten, da es in diese durch Oxydation übergeht (s. o.). Gelbe Blättchen oder Nadeln. Schmp. 170—178°. Unlöslich in Wasser und in Ammoniak, löslich in Kalilauge mit gelber Farbe, die sich allmälig — bei Luftzutritt — in roth verwandelt.

Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* bildet ein gelbes crystallinisches Pulver, das sich in 2000 Th. kochendem Wasser nicht völlig löst. Die filtrirte

Lösung verändert Lackmus nicht und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Ammoniak färbt sich in Berührung mit Chrysarobin erst nach mehreren Stunden karminroth (Uebergang in Chrysophansäure S. 468). Streut man 0 001 g Chrysarobin auf 1 Tropfen rauchender Salpetersäure, so entsteht eine rothe Lösung, die durch Ammoniak violett gefärbt wird. Es muss sich ohne Rückstand verflüchtigen. — *Giftig.* — Der nach Gebrauch von Chrysarobin gelassene Harn verhält sich wie Rheumharn (s. Tabelle S. 469).

3. Von den isomeren **Trioxyanthrachinonen** $C_{14}H_5(OH)_3O_2$ seien die folgenden erwähnt.

Purpurin findet sich neben Alizarin in der Krappwurzel. Sein Thonerdelack ist gelbstichig-scharlachroth. Wegen seines hohen Preises als Farbstoff selten benutzt. **Isopurpurin** und **Flavopurpurin** sind im Alizaringelbstich enthalten und werden wie Alizarin als Farbstoffe angewendet.

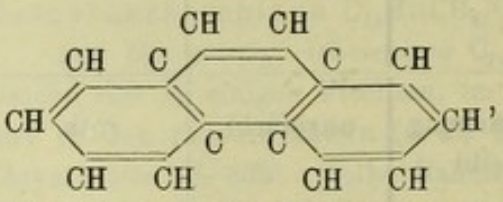
Anthragallol kommt als Alizarinbraun in den Handel.

Ein Trioxymethylanthrachinon $C_{14}H_4(CH_3)(OH)_3O_2$ ist das **Emodin**, welches sich in der Rhabarberwurzel (S. 468) und in der Faulbaumrinde (s. u.) findet. S. Rhabarberpräparate S. 469. Die *Pharm. Germ. Ed. III.* hat aufgenommen: 1. Cortex Frangulae von Rhamnus Frangulae (Faulbaum). 2. Extractum Frangulae fluidum.

2. Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

Ist dem Anthracen isomer und findet sich gleichfalls im Steinkohlentheer. Entsteht auch durch Reduction von Morphin (s. d.) beim Glühen mit Zinkstaub.

Man giebt ihm die Constitutionsformel $\begin{matrix} C_6H_4{-}CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4{-}CH \end{matrix}$ oder



, weil der Körper ein Diphenylderivat ist.

Dies geht aus der Bildung von Diphensäure (Di-Ortho-Diphenyl-Dicarbonsäure) $\begin{matrix} C_6H_4{-}COOH \\ | \\ C_6H_4{-}COOH \end{matrix}$ bei der Oxydation des Phenanthrens hervor.

Wie bei geeigneter Oxydation aus Anthracen Anthrachinon entsteht, so wird aus Phenanthren **Phenanthren-Chinon** $\begin{matrix} C_6H_4{-}CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4{-}CO \end{matrix}$ gebildet.

In den höchsten Fractionen des Steinkohlentheers finden sich weiter folgende Kohlenwasserstoffe: **Fluoranthen** $C_{15}H_{10}$, **Pyren** $C_{16}H_{10}$, **Chrysen** $C_{18}H_{12}$ und **Reten** $C_{18}H_{18}$. Einige von ihnen sind auch im „Stuppfett" enthalten, welches bei der Destillation von Quecksilbererzen gewonnen wird.

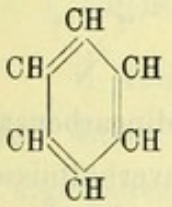
Picen $C_{22}H_{14}$ findet sich in den Destillationsrückständen des Petroleums und des Braunkohlentheers.

Fichtelit $C_{40}H_{70}$ wird aus fossilen Fichtenstämmen gewonnen.

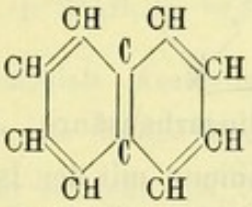
3. Gruppe des Pyridins, Chinolins und Acridins.

Durch Austausch einer dreiwerthigen CH-Gruppe des Benzols gegen den dreiwerthigen Stickstoff entsteht das **Pyridin.**

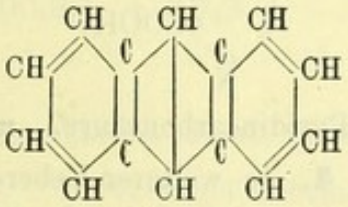
Ebenso entsteht **Chinolin,** *wenn der gleiche Austausch im Naphtalin vor sich geht.* **Acridin** *endlich kann als ein Anthracen betrachtet werden, in welchem eine CH-Gruppe des mittleren Ringes durch Stickstoff vertreten ist.*



Benzol.



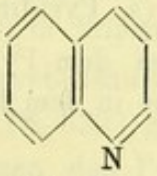
Naphtalin.



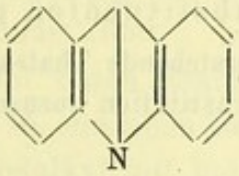
Anthracen.



Pyridin.



Chinolin.



Acridin.

a. Pyridin und seine Derivate.

Hesekiel, Die Pyridinbasen. Metzger, Pyridin, Chinolin und seine Derivate. Calm (Buschka), Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate.

C_5H_5N **Pyridin** · C_7H_9N **Lutidin**
$C_5H_4(CH_3)N$ **Methylpyridine = Pikoline** $C_8H_{11}N$ **Collidin u. s. w.**

Die Homologen des Pyridins, die alkylirten Pyridine, unterscheiden sich durch eine Differenz von CH_2 wie die Benzolkohlenwasserstoffe.

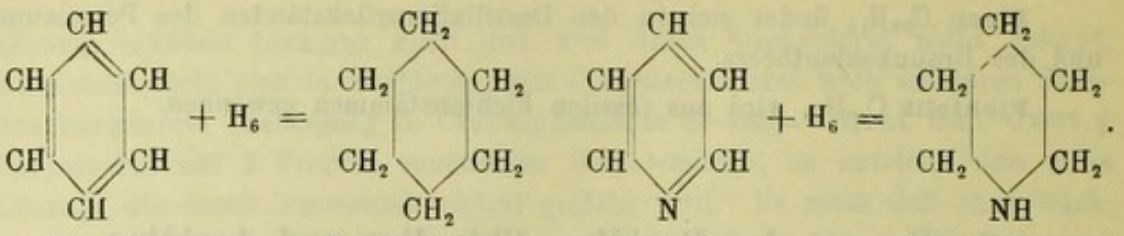
Sie stehen dem Benzol und dessen Homologen in ihrem chemischen Verhalten nahe.

1. Das Pyridin bildet Säuren, welche beim Erhitzen mit Kalk in Pyridin übergehen.

$C_6H_5COOH = C_6H_6 + CO_2$ — *Benzoësäure. Benzol.*

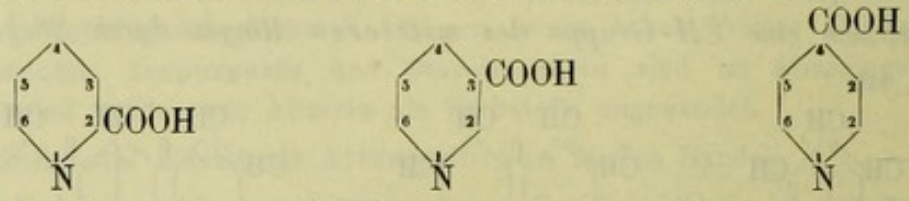
$C_5H_4NCOOH = C_5H_5N + CO_2$ — Pyridincarbonsäure. Pyridin.

2. Durch Reduction geht das Pyridin unter Aufnahme von 6H und Lösung der doppelten Bindungen in Piperidin über, wie Benzol unter gleichen Bedingungen Hexahydrobenzol bildet.



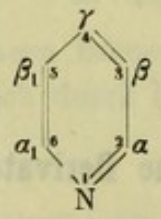
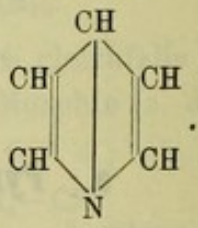
Benzol. *Hexahydrobenzol.* Pyridin. Hexahydropyridin = Piperidin.

3. Durch Austausch von Wasserstoff gegen gleichwerthige Gruppen entstehen Derivate des Pyridins und zwar sind bei Eintritt eines Substituenten jedesmal drei verschiedene Isomere möglich.



o-Pyridincarbonsäure. m-Pyridincarbonsäure. p-Pyridincarbonsäure.

4. In weiterer Uebereinstimmung mit den Isomerieverhältnissen des Benzols existiren sechs verschiedene Biderivate des Pyridins, falls die Substituenten gleich sind (s. Pyridin-Dicarbonsäuren).

Vorstehende Thatsachen berechtigen dem Pyridin eine dem Benzol ähnliche Constitution zuzuschreiben, welche in dem folgenden Schema ihren Ausdruck findet. Formel I  oder Formel II  .

Auch die Constitutionsformel No. II (Dewar) verdient Berücksichtigung.

Das Pyridin und seine Homologen sind starke Basen im Gegensatz zu den Benzolkohlenwasserstoffen. Sie bilden also mit Säuren Salze und mit Platinchlorid, Mercurichlorid u. s. w. Doppelsalze. Letztere sind meist schwerlöslich.

Das Pyridin verhält sich wie eine tertiäre Base (S. 242), da es kein durch Acetyl vertretbares Wasserstoffatom enthält und sich mit Jodmethyl zu quaternären Verbindungen (Ammoniumbasen) vereinigt.

$C_5H_5-\overset{III}{N}$	$C_5H_5-\overset{V}{N}-CH_3J$	$\overset{V}{NH_4}Cl$
Pyridin.	Jodmethylat des Pyridins (Ammoniumbase).	Salmiak = Ammoniumchlorid.

Vorkommen und Entstehung: 1. Das Pyridin und einige seiner Homologen finden sich im Steinkohlentheer und im thierischen Oele (Oleum Dippelii), welches durch Destillation von Knochen gewonnen

wird. Sie bilden sich auch bei der Destillation von bituminösem Schiefer. 2. Carbonsäuren des Pyridins, die leicht in dieses überführbar sind, werden durch Oxydation mancher Alkaloide, z. B. des Chinins und Nicotins erhalten. $C_5H_4N—COOH = C_5H_5N + CO_2$. 3. Die Aldehyde der Fettreihe geben beim Erhitzen mit Ammoniak Pyridin und seine Homologen.

$$4C_2H_4O + NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O$$

Acetaldehyd. Collidin.

4. Beim Erhitzen von Piperidin (S. 478) mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° entsteht unter Wasserstoffabspaltung Pyridin.

5. Aldehydammoniak giebt mit Acetessigester einen Dihydrocollidindicarbonsäureester.

$$CH_3HC\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH_2\end{matrix} + 2C_6H_{10}O_3 = C_5N\begin{matrix}(CH_3)_3\\ (COOC_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix} + 3H_2O.$$

Aldehydammoniak. Acetessigester

Aus diesem werden die beiden Hydrowasserstoffatome durch salpetrige Säure abgespalten. Dabei entsteht $C_5N\begin{matrix}(CH_3)_3\\ (COOC_2H_5)_2\end{matrix}$ = Collidindicarbonsäureester. Dieser geht unter Aufnahme von $2H_2O$, Abspaltung von $2CO_2$ und 2 Aethyl (als Aethylalkohol) in Trimethylpyridin (Collidin) über.

6. Wie aus jodwasserstoffsaurem Methylanilin durch Erhitzen jodwasserstoffsaures Toluidin (S. 337) gebildet wird, so entstehen Homologe des Pyridins durch Erhitzen des Pyridins mit Jodalkyl auf hohe Temperaturen.

$$C_6H_5NH(CH_3), HJ = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH_2\end{matrix} HJ.$$

Jodwasserstoffsaures Methylanilin. *Jodwasserstoffsaures Toluidin.*

$$C_5H_5NCH_3J = C_5H_4CH_3N, HJ$$

Pyridin-Jodmethyl. Jodwasserstoffsaures Methyl-Pyridin.

7. Die homologen Pyridine gehen durch Oxydation in Carbonsäuren über. Aus diesen wird durch CO_2-Abspaltung Pyridin erhalten.

$$C_5H_3N(CH_3)_2 + O_6 = C_5H_3N—(COOH)_2 + 2H_2O$$

Dimethyl-Pyridin. Pyridin-Dicarbonsäure.

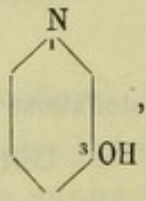
$$C_5H_3N(COOH)_2 = C_5H_5N + 2CO_2$$

Pyridin.

Pyridin C_5H_5N. Vorkommen S. 472. Darstellung: Durch Erhitzen der Pyridincarbonsäuren mit Kalk (S. 473), aus Piperidin (s. o. No. 4), mittels Aldehydammoniak (s. o. No. 5). Flüssigkeit von charakteristischem, scharfem Geruche. Sdp. 115°. Leicht löslich in Wasser. Giebt bei der Reduction mit HJ bei 300° Normal-Pentan $C_5H_5N + H_{10} = C_5H_{12} + NH_3$.

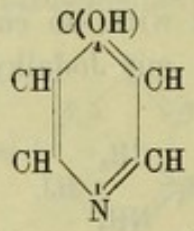
Bei Reduction mit nascirendem Wasserstoff wird Piperidin (S. 478) gebildet $C_5H_5N + H_6 = C_5H_{11}N$. Base, welche aus den Salzen des Aluminiums, Chroms und Eisens Hydroxyde fällt. Giebt in salzsaurer Lösung mit Bromwasser einen gelben krystallinischen Niederschlag von $C_5H_5NBr_2$, der beim Erwärmen in Brom und Pyridin zerfällt. Das Platindoppelsalz $PtCl_4(C_5H_5N, HCl)_2$ schmilzt bei 240—242°. Leicht in heissem Wasser, weniger in Alkohol löslich.

Wird vom Hunde als Methyl-Pyridylammoniumhydroxyd durch den Harn ausgeschieden. — Wurde auch therapeutisch verwendet. — Dient zur Denaturirung des Alkohols.

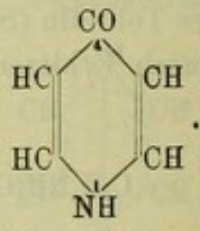
Wie aus Benzolsulfosäuren (S. 322) durch Schmelzen mit Kali Oxybenzole (Phenole) entstehen (S. 359, 3), so wird aus Pyridinmonosulfosäure $C_5H_4N—HSO_3$ durch den gleichen Process **β-Oxypyridin = m-Oxypyridin** $C_5H_4N(OH)$ oder 

, aus Pyridindisulfosäure $C_5H_3N—(HSO_3)_2$ **Dioxypyridin** $C_5H_3N(OH)_2$ gebildet.

Von den Oxy-Pyridinen sind jedesmal zwei *tautomere Formen* denkbar (siehe Phloroglucin S. 370).



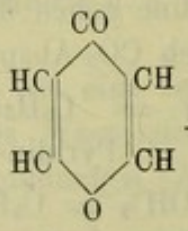
Tertiäres γ-Oxypyridin.



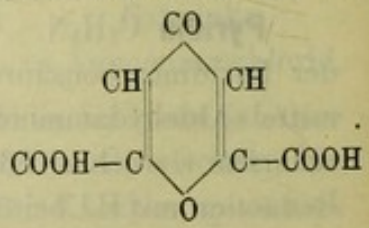
Secundäres γ-Oxypyridin.

Das „secundäre" γ-Oxypyridin hat Ketoncharakter. Die Methylderivate beider γ-Oxypyridine $C_5H_4(OCH_3)N$ und $C_5H_4O—N(CH_3)$ sind bekannt.

Denkt man sich im secundären γ-Oxypyridin (s. o.) die NH-Gruppe durch ein Sauerstoff-Atom ersetzt, so entsteht das hypothetische **Pyron.**



Man kennt Carbonsäuren desselben. Eine Pyrondicarbonsäure ist die

Chelidonsäure (im Schöllkraut: Chelidonium majus) 

.

Dieselbe bildet mit Ammoniak **Chelidamsäure** (Ammonchelidonsäure), welche beim Erhitzen unter Abspaltung von CO_2 in Oxypyridin, bei der Destillation über Zinkstaub (Reduction) in Pyridin übergeht.

Die drei isomeren **Methylpyridine** = α, β, γ = o-, m-, p-Methylpyridine = **Pikoline** sind bekannt. α-Pikolin im Steinkohlentheer und im Knochenöl. — Mehrere isomere Dimethyl-Pyridine = **Lutidine** finden sich im Steinkohlentheer, das isomere Methyl-Aethyl-Pyridin (Aldehydcollidin = Aldehydin) an Essigsäure gebunden im Vorlaufe des Fuselöls. Aehnliche Basen sind auch bei der Fäulniss von Leim und Fischfleisch gefunden worden (s. Ptomaïne).

Pyridincarbonsäuren.

Die Pyridincarbonsäuren entstehen durch Oxydation der Homologen des Pyridins, ebenso wie aus den homologen Benzolkohlenwasserstoffen durch Oxydation der Seitenketten (S. 300) Säuren gebildet werden.

$$C_6H_5CH_3 + O_3 = C_6H_5COOH + H_2O$$

Toluol. *Benzoësäure.*

$$C_5H_4N{-}CH_3 + O_3 = C_5H_4N{-}COOH + H_2O$$

(3) Methyl-Pyridine. (3) Pyridincarbonsäuren.

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} + O_3 = C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

(3) Kresole. *(3) Oxy-Benzoësäuren.*

$$C_5H_3N(OH)(CH_3) + O_3 = C_5H_3N(OH)COOH + H_2O$$

Methyl-Oxy-Pyridine. Oxy-Pyridincarbonsäuren.

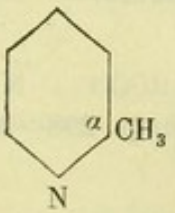
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + O_6 = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2H_2O$$

(3) Xylole. *(3) Phtalsäuren.*

$$C_5H_3N(CH_3)_2 + O_6 = C_5H_3N(COOH)_2 + 2H_2O$$

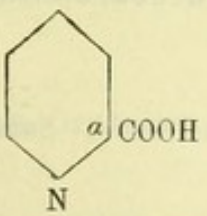
(6) Dimethyl-Pyridine. (6) Pyridindicarbonsäuren.

Da die Constitution der Pyridincarbonsäuren bekannt ist, spielen sie bei der **Constitutionsbestimmung von Pyridinderivaten** eine bedeutende Rolle. Wenn sich z. B. eins der 3 bekannten Methylpyridine $C_5H_4N(CH_3)$ in eine bestimmte Pyridincarbonsäure, z. B. Pikolinsäure, überführen lässt, muss in diesem Pikolin die zur COOH-Gruppe oxydirte CH_3-Gruppe dieselbe Stelle eingenommen haben, welche die CH_3-Gruppe im Pikolin inne hatte. Da nun die Stellung der COOH-Gruppe in der Pikolinsäure bekannt ist, ist auch die Stellung der Methylgruppe bekannt.



α-Pikolinsäure.

giebt



α-Pyridincarbonsäure = Pikolinsäure.

Es lassen sich ferner Pyridin**mono**carbonsäuren aus Pyridin**di**carbonsäuren durch CO_2-Abspaltung darstellen.

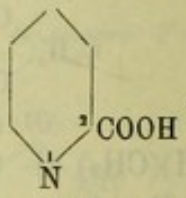
$$C_5H_3N(COOH)_2 = C_5H_4NCOOH + CO_2.$$

Ebenso gehen Pyridin**tri**carbonsäuren durch CO_2-Abspaltung in Dicarbonsäuren über $C_5H_2N(COOH)_3 = C_5H_3N(COOH)_2 + CO_2$. Einige Pyridincarbonsäuren sind durch Oxydation von Alkaloiden (z. B. von Nikotin, Chinin und Cinchonin) erhalten worden.

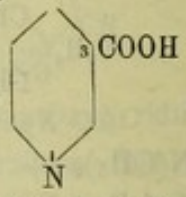
Alle Pyridincarbonsäuren, welche eine Carboxylgruppe in der Orthostellung zum Stickstoff enthalten, färben sich mit Eisenvitriol rothgelb

a) Pyridinmoncarbonsäuren $C_5H_4N(COOH)$.

Dieselben sind krystallinische, in Aether unlösliche Körper, welche sich mit Basen und Säuren verbinden, da sie gleichzeitig den Character von Säuren (COOH-Gruppe!) und von Basen (Pyridin!) besitzen. Sie gehen unter CO_2-Abspaltung in Pyridin u. s. w. über. Durch nascirenden Wasserstoff liefern sie unter Abspaltung von NH_3 ungesättigte Säuren der Methanreihe. So giebt o-Pyridincarbonsäure (= Pikolinsäure) neben Ammoniak Oxysorbinsäure $C_6H_8O_3$.

1. **o-Pyridincarbonsäure (Pikolinsäure)**  entsteht durch

Oxydation von *α*-Pikolin (o-Methyl-Pyridin). Schmp. 135°. Sublimirbar.

2. **m-Pyridincarbonsäure (Nikotinsäure)**  entsteht durch

Oxydation von *β*-Pikolin (m-Methyl-Pyridin) und bei Oxydation von Nikotin (s. d.). Schmp. 228°.

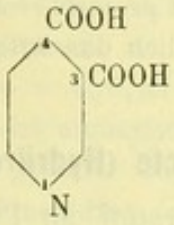
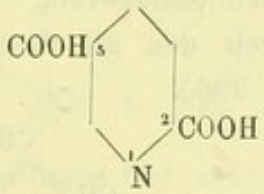
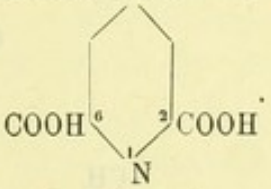
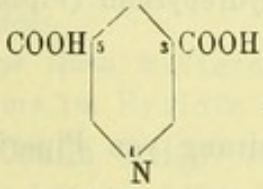
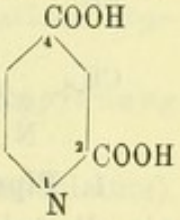
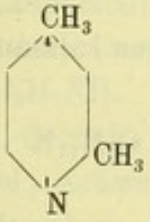
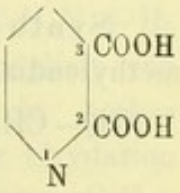
Das Methyl-Betain der Nikotinsäure (**Trigonellin**) $C_5H_4\langle \begin{matrix} CO \\ N(CH_3) \end{matrix} \rangle O + H_2O$

findet sich in den Samen von Trigonella foenum graecum und ist synthetisch erhalten worden.

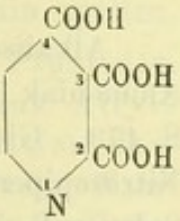
3. **p-Pyridincarbonsäure (Isonikotinsäure)**  entsteht durch

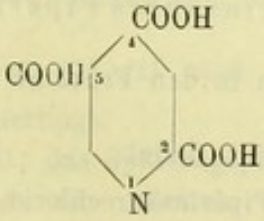
Oxydation von p-Pikolin. Sublimirt leicht. Schmp. 298—299°.

b) Pyridindicarbonsäuren $C_5H_3N(COOH)_2$.

1. **Cinchomeronsäure**  durch Oxydation von Cinchonin. Schmp. 258—259°. — 2. **Isochinchomeronsäure**  durch Oxydation von Lutidin und von Chinin. Aus Pyridintricarbonsäure beim Erhitzen auf 160° (S. 476). Schmp. 236°. — 3 **Dipikolinsäure**  . Schmp. 226°. — 4. **Dinikotinsäure** (symmetrische Pyridindicarbonsäure)  . Schmp. 325°. — 5. **Lutidinsäure**  aus Lutidin  . Schmp. 239—240°. — 6. **Chinolinsäure**  aus Chinolin (s. d.) durch Oxydation. Schmp. 231°.

c. Pyridintricarbonsäure $C_5H_2N(COOH)_3$.

Von diesen seien erwähnt: 1. **Carbocinchomeronsäure**  durch Oxydation von Chinin und anderen Chininalkaloiden. Schmp. 244—250°.

2. **Berberonsäure**  durch Oxydation von Berberin.

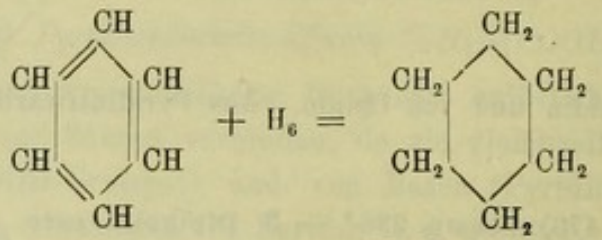
Das **Berberin** $C_{20}H_{17}NO_4 + 4^1/_2H_2O$ (Alkaloid der Berberitze [Berberis vulgaris)] ist hiernach ein Derivat des Pyridins

Man kennt auch *Pyridin-tetra und penta-Carbonsäuren.*

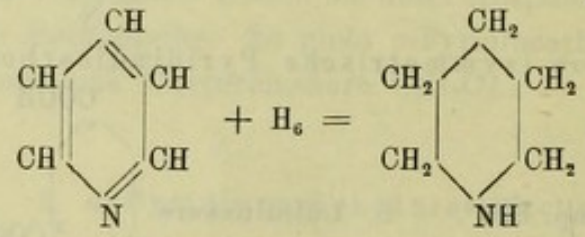
Ein Pyridinderivat ist wahrscheinlich das **Pilocarpin** (s. Alkaloide).

Wasserstoffadditionsproducte (Hydrüre) des Pyridins.

Durch Anlagerung von Wasserstoff an Pyridin entsteht Piperidin, wie durch den gleichen Process aus Benzol Hexahydrobenzol gebildet wird (S. 306).



Hexahydrobenzol.



Hexahydropyridin (Piperidin).

1. **Piperidin** $C_5H_{10}NH$ entsteht durch Spaltung von Piperin (s. u.) mit alkoholischem Kali.

Synthetisch: 1. Durch trockne Destillation von salzsaurem Pentamethylendiamin (S. 247).

$$NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2HCl = C_5H_{11}N + NH_4Cl$$

Pentamethylendiamin.

2. Durch Reduction von Pikolinsäure (S. 476) mit HJ.

$$C_5H_4NCOOH + H_6 = C_5H_{11}N + CO_2$$

Pikolinsäure — Piperidin.

Alkalisch reagirende Flüssigkeit, die nach Pfeffer und auch nach Ammoniak riecht. Leicht in Wasser löslich. Ueberführung in Pyridin S. 473. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat $C_5H_{10}N(NO)$ Nitrosopiperidin, ist also eine Imidbase (S. 242). Bildet mit Säuren Salze z. B. $C_5H_{11}N$, HCl. Schmp. 237°.

Piperin $C_{17}H_{14}NO_3$ ist = Piperinsaures Piperidyl $C_5H_{10}N—CO—C_4H_4—C_6H_3\begin{matrix}O\\ \diagup\diagdown\\ O\end{matrix}CH_2$. Alkaloid, das sich in den Früchten des schwarzen und des weissen Pfeffers und zwar zu 7—9 pCt. findet.

Synthese: Aus Piperidin und Piperinsäurechlorid.

$C_5H_{10}NH + C_{12}H_9O_3Cl = C_5H_{10}N—C_{12}H_9O_3 + HCl.$

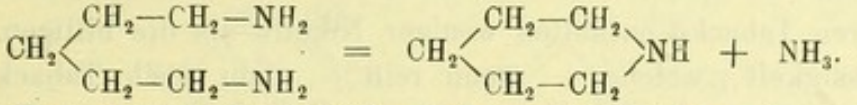
Chlorid der Piperinsäure. Piperin.

Crystalle. Schmp. 128–129°. Zerfällt durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in Piperidin und Piperinsäure.

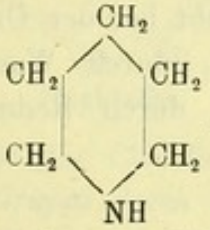
$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$ (Piperinsäure).

Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4$ ist einbasisch und den Oxysäuren der Benzolreihe verwandt (s. d.). Giebt bei gelinder Oxydation **Piperonal** (S. 388).

Die **Constitution des Piperidins** *ist durch seine Darstellung aus salzsaurem Pentamethylendiamin (S. 247) zu erschliessen.*



Dasselbe enthält hiernach 5 CH_2- und eine NH-Gruppe und zwar in ring-förmiger Bindung



Da ferner Piperidin unter Wasserstoffabspaltung in Pyridin überführbar ist (S. 473), kann auch die Constitution des Pyridins aus der des Piperidins abgeleitet werden.

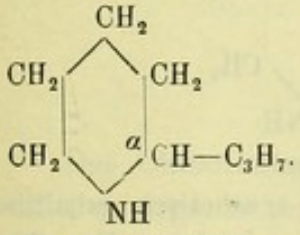
Ueber einen weiteren Beweis für die ringförmige Anordnung der Atome im Pyridin s. bei Chinolin.

2. **Coniin** $C_8H_{17}N$ findet sich im Schierling (Conium maculatum), und zwar hauptsächlich in den Samen.

Synthese: Durch Reduction von Allylpyridin. $C_3H_5—C_5H_4N + H_8 = C_3H_7—C_5H_9NH$. Dies Coniin ist inactiv (s. u.). Flüssigkeit von stechendem Geruch. Schmp. — 2,5°. Sdp. 166°. Leicht in Aether und Alkohol, schwerer in Wasser löslich. Giebt bei der Oxydation Normal-Buttersäure $C_4H_8O_2$, bei der Reduction Normal-Octan C_8H_{18}.

Das natürliche Coniin ist rechtsdrehend, das synthetisch erhaltene (s. u.) inactiv. Letzteres lässt sich aber durch Ueberführung in das weinsaure Salz in **rechtsdrehendes und linksdrehendes Coniin** spalten.

Das optisch inactive Coniin ist ein Normal-Propyl-Piperidin.



Hierfür spricht die Entstehung aus Allylpyridin (s. o.) durch Wasserstoffaddition, ferner die Ueberführung in Normal-Octan. Wahrscheinlich befindet sich die Propyl-Gruppe in der Ortho-(α-)Stellung zum Stickstoff.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: Herba Conii von Conium maculatum (Schierling).

3. **Tropin** $C_8H_{15}NO$, das Spaltungsproduct des Atropins (s. d.) und des Hyoscyamins (s. d.), ist ein vierfach hydrirtes Oxaethyl-Methyl-Pyridin.

$C_5H_3(H_4)(C_2H_4OH)N(CH_3)$. Als Pyridinderivat ist es durch seine Ueberführung in Tropidin charakterisirt. Das Bromhydrat des letzteren liefert beim Erhitzen mit Brom ein Methyldibrompyridin $C_5H_2Br_2N(CH_3)$.

Atropin und Hyoscyamin sind hiernach Piperidinderivate.

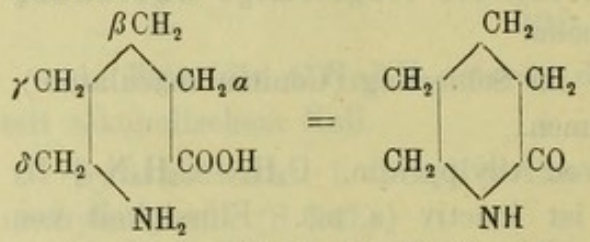
Unter geeigneten Bedingungen vereinigen sich zwei Moleküle Pyridin zu **Dipyridyl** $(C_5H_4N)_2$ von dem mehrere Isomere bekannt sind. Durch Reduction eines bestimmten Dipyridyls entsteht Dipiperidyl $(C_5H_{10}N)_2$ (s. Nikotin).

4. **Nikotin** $C_{10}H_{14}N_2$ ist ein Hexahydrodipyridyl $(C_5H_4N)_2(H_6)$. Findet sich als apfelsaures Salz im Tabak und zwar zu 0,7—4,7 pCt. Die theuren Tabacke enthalten weniger Nikotin als die billigen. Farblose Flüssigkeit, welche — wenn rein — nicht nach Taback riecht. Sdp. 246°. Leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Färbt sich an der Luft braun. Rechtsdrehend. Giebt bei der Oxydation m(β)-Pyridincarbonsäure (Nikotinsäure S. 476), durch Wasserstoffabspaltung (Oxydation S. 35) Dipyridyl $(C_5H_4N)_2$, durch Reduction Dipiperidyl $(C_5H_{10}N)_2$.

Giftig.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: Folia Nicotianae, Tabakblätter (von Nicotiana Tabacum).

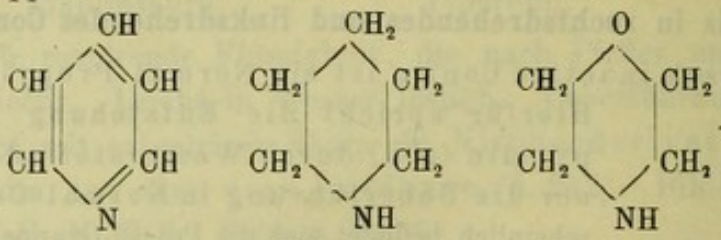
Ein **Oxy-Piperidin** C_5H_9NO entsteht durch Wasserabspaltung aus δ-Amidovaleriansäure.



Diese Reaction führt also aus der Methanreihe in die Pyridinreihe. (Ber. 21, 2243).

5. **Cocain** (s. d.) und sein Spaltungsproduct, das **Ecgonin** (s. d.) sind gleichfalls Derivate des hydrirten Pyridins.

Das hypothetische **Morpholin** C_4H_9ON ist ein tetrahydirtes Pyridin, dessen fünfte CH-Gruppe durch ein Sauerstoff-Atom ersetzt ist.



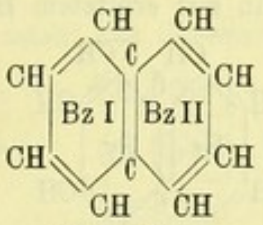
Pyridin. Piperidin. Morpholin.

Ein Methylmorpholin $C_4H_8(CH_3)ON$, das auch synthetisch erhalten wurde, scheint zum Morphin (s. d) in naher Beziehung zu stehen. Ber. **22**, 2090.

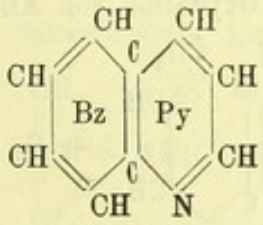
b. Chinolin und Acridin.

(Reissert, Das Chinolin und seine Derivate. 1889.)

Wie durch Zusammentritt zweier Benzolringe (abgekürzt Bz) das Naphtalin $C_{10}H_8$ entsteht, so wird durch Zusammenschweissen von Pyridin (Py) und Benzol das Chinolin C_9H_7N erhalten.



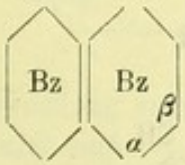
Naphtalin.



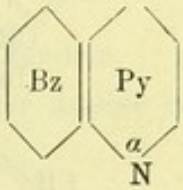
Chinolin.

Man kann also das Chinolin als ein Naphtalin betrachten, in welchem eine CH-(Methin-)Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist.

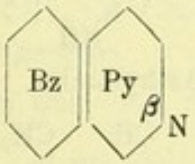
Da sich das N-Atom in der α- oder in der β-Stellung befinden kann (S. 456), lässt die Theorie zwei isomere Chinoline voraussehen. Wirklich ist auch ein **Isochinolin** bekannt, dessen Stickstoff an die Stelle einer CH-Gruppe in der β-Stellung getreten ist.



Naphtalin.



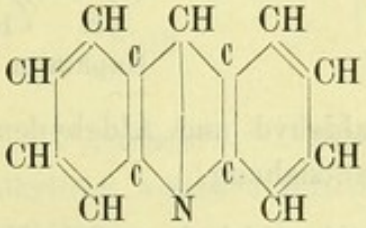
Chinolin.



Isochinolin.

Tritt an das Chinolin ein zweiter Benzolkern heran, so entsteht das

Acridin $C_{13}H_9N$ oder



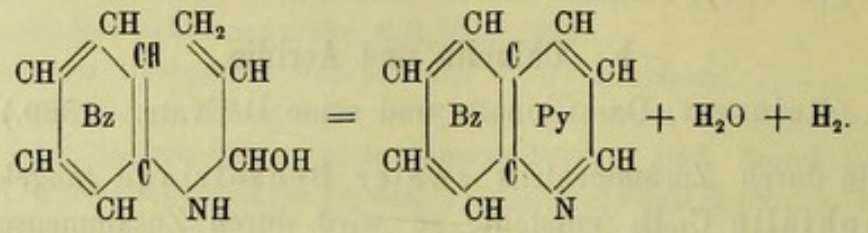
(S. 493).

1. Chinolingruppe.

Das Chinolin und seine Homologen entstehen bei der trocknen Destillation organischer Substanzen. Sie finden sich daher im Steinkohlentheer und im Knochenöl. Auch bei der Destillation von Chinin und Cinchonin mit Kali wird Chinolin gewonnen.

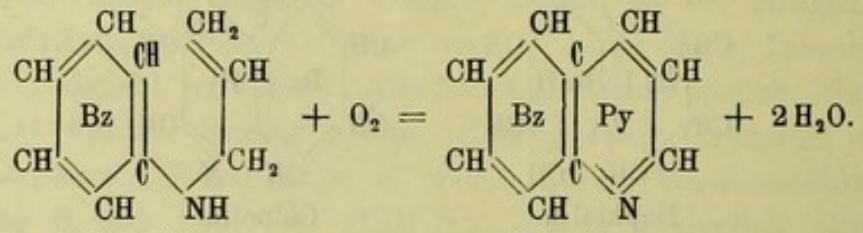
Diese Reaction lässt die Chinaalkaloide als Chinolinderivate erkennen.

Synthesen: **1.** Beim Erhitzen von Acroleïnanilin.



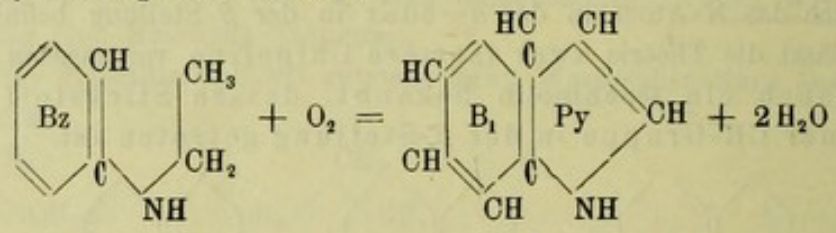
Acroleïnanilin. Chinolin.

2. Bei der Oxydation von Allylanilin mit erhitztem Bleioxyd.

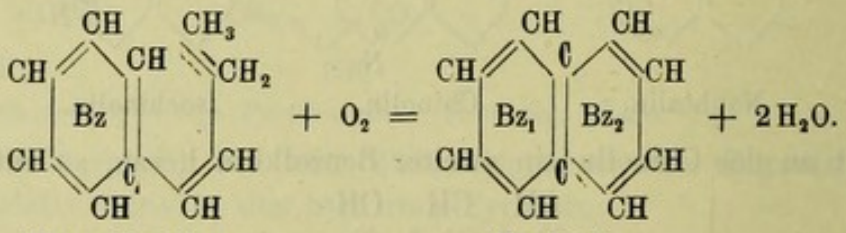


Allylanilin. Chinolin.

In ähnlicher Weise entsteht aus Aethylanilin: Indol (S. 450) und aus Phenylbutylen: Naphtalin (S. 454).



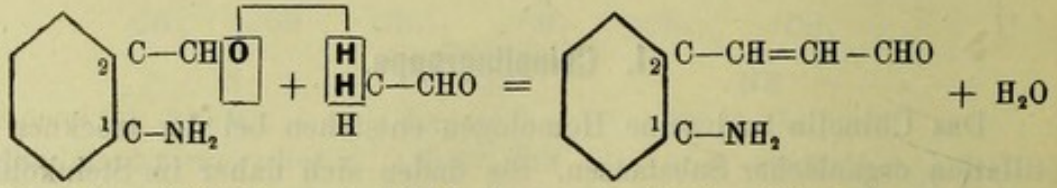
Aethylanilin. Indol.



Phenylbutylen. Naphtalin.

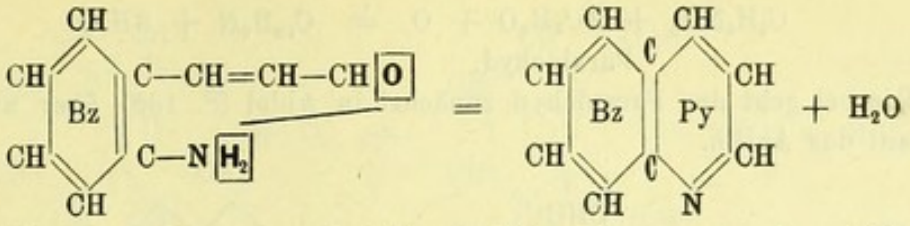
3. Aus o-Amidobenzaldehyd und Aldehyden der Fettreihe, z. B. Acetaldehyd durch Wasserentziehung.

Zuerst vereinigen sich beide Aldehyde zu o-Amidozimmtaldehyd.



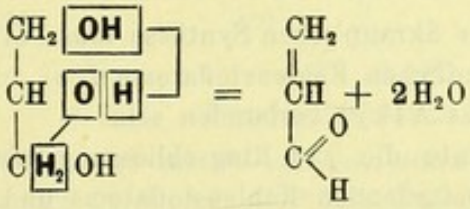
o-Amidobenzaldehyd. Acetaldehyd. o-Amidozimmtaldehyd.

Der o-Amidozimmtaldehyd ist unbeständig und geht durch spontane Wasserabspaltung in Chinolin über.



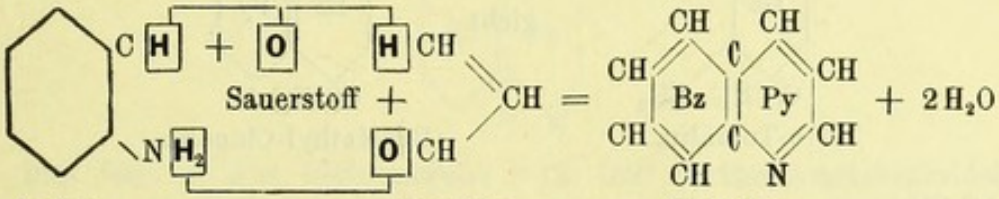
4. Durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin, concentrirter Schwefelsäure und Nitrobenzol. Letzteres wirkt als Oxydationsmittel. *(Skraup'sche Reaction.)*

Zunächst entsteht aus Glycerin und Schwefelsäure Acroleïn.



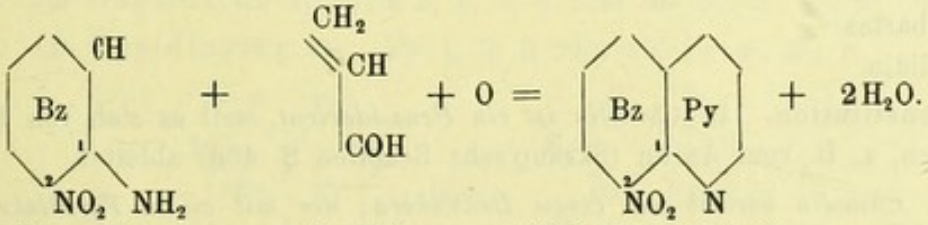
Glycerin. Acroleïn.

Acroleïn bildet dann mit Anilin den Chinolinring. Den nöthigen Sauerstoff liefert das Nitrobenzol.



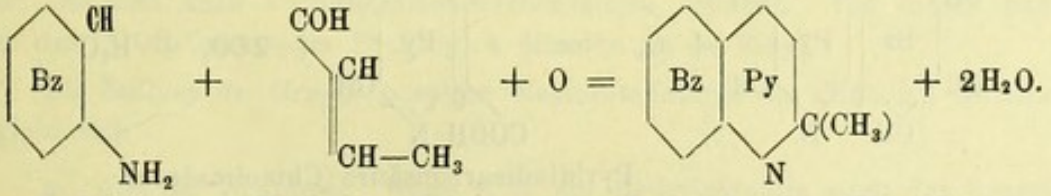
Anilin. Acroleïn. Chinolin.

Bei Anwendung substituirter Aniline entstehen Chinoline, die im Benzolkern substituirt sind.



o-Nitranilin. Acroleïn. (Bz)o-Nitro-Chinolin.

Bei Anwendung alkylirter Aldehyde entstehen die im Pyridinkern alkylirten Chinoline (**Chinaldine**).



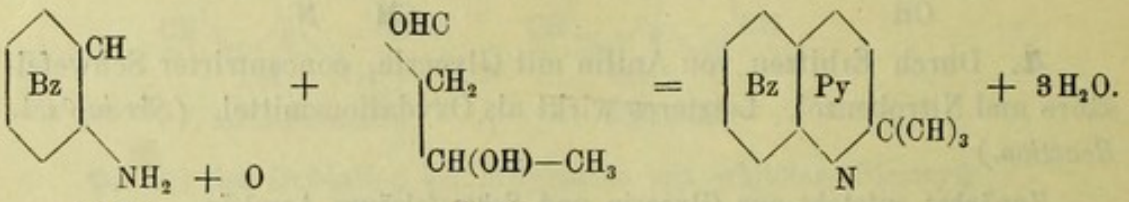
Anilin. Methyl-Acroleïn = Crotonaldehyd. *α*-Methylchinolin (Chinaldin).

Dasselbe *α*-Methylchinolin **(Chinaldin)** entsteht auch aus Anilin, Paraldehyd, Nitrobenzol und Salzsäure.

$$C_6H_5NH_2 + 2C_2H_4O + O = C_{10}H_9N + 3H_2O$$

Paraldehyd.

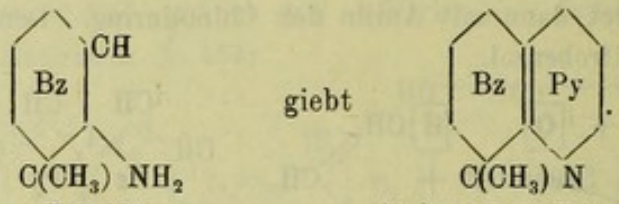
Hierbei geht der Paraldehyd zunächst in Aldol (S. 138) über und wirkt dann auf das Anilin.



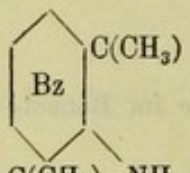
Anilin. Aldol.

Zum Gelingen der Skraup'schen Synthese muss eins der zur NH_2-Gruppe in Ortho-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome frei, d. h. nur mit Wasserstoff, aber nicht mit Alkyl verbunden sein.

Anderenfalls könnte die zur Ringschliessung nöthige Wasserabspaltung zwischen dem H des betreffenden Kohlenstoffatoms und dem OH der Aldehydgruppe nicht stattfinden.



o-Toluidin. (Bz)-Methyl-Chinolin.

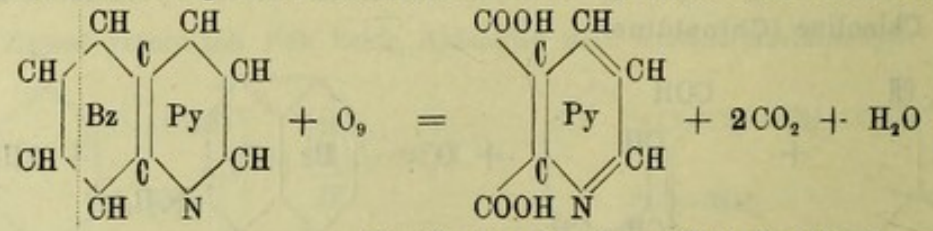


Benachbartes m-Xylidin.

giebt dagegen kein Chinolinderivat, weil die beiden zur NH_2-Gruppe vorhandenen Orthostellungen durch Methyl besetzt sind.

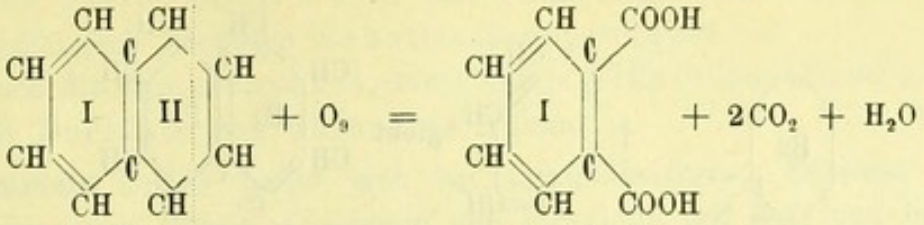
Constitution. 1. *Chinolin ist ein Benzolderivat,* weil es sich von Benzolderivaten, z. B. vom Anilin (Skraup'sche Reaction S. 483) ableitet.

2. *Chinolin besteht aus einem Benzolkern, der mit einem Pyridinkern zusammengeschweisst* (**condensirt**) *ist.* Hierfür spricht, dass Chinolin durch Oxydation unter Zerstörung des Benzolkerns in eine Pyridindicarbonsäure übergeht.

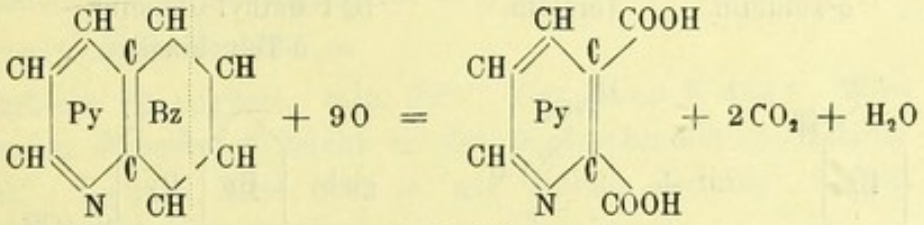


Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure).

Der Uebergang von Chinolin in Pyridindicarbonsäure erinnert an die Entstehung von Benzoldicarbonsäure (o-Phtalsäure) durch Oxydation von Naphtalin (S. 455). *Der Pyridinring im Chinolin nimmt also zum Benzolring dieselbe Stellung ein, wie der erste Benzolring zum zweiten Benzolring im Naphtalin* (*S. 455*).

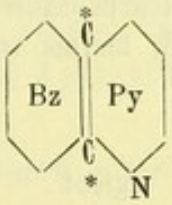


Naphtalin. o-Phtalsäure.



Chinolin. Pyridindicarbonsäure.

3. *Im Chinolin befinden sich die Vereinigungsstellen des Pyridinringes mit dem Benzolring* (im folgenden Diagramm mit * bezeichnet) *zu einander in Orthostellung.*



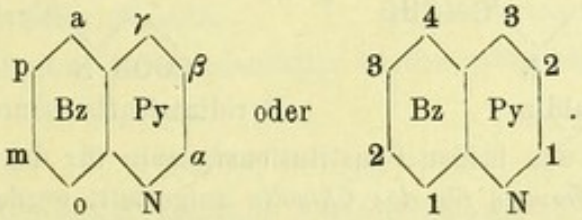
Dies folgt a. Aus Bildungsweise 3 (S. 482) (**Ortho**-Amidobenzaldehyd).

b. Aus der Skraup'schen Synthese (S. 483), welche nur gelingt, wenn eins der zum N in **Orthostellung** befindlichen C-Atome frei ist (S. 484).

Die Wasserstoffatome des Chinolins werden bezeichnet.

a. Im Benzolring als: Bz 1, 2, 3, 4 oder als o-, m-, p-, a- (ana).

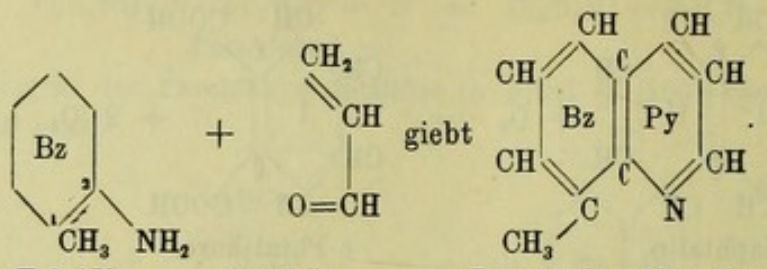
b. Im Pyridinring als: Py 1, 2, 3 oder als Py α-, β-, γ.



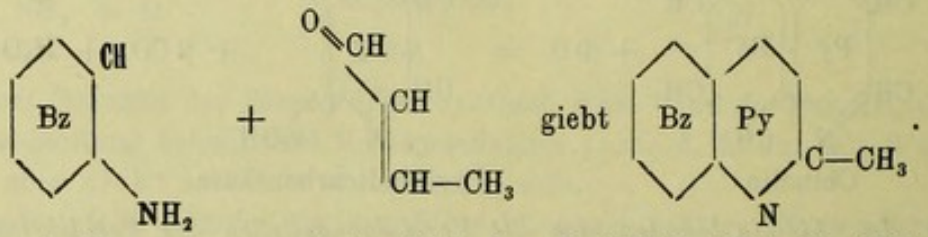
Monosubstitutionsproducte des Chinolins sind der Theorie nach 7 möglich. Es sind auch 7 Chinolinmonocarbonsäuren bekannt. Von diesen haben drei die COOH-Gruppe im Py-Ring, 4 dieselbe im Bz Ring.

Die *Stellung der Gruppen*, welche Wasserstoffatome des Chinolins vertreten ergiebt sich:

a. Aus der Synthese. Wenn z. B. ein Methylchinolin nach der Reaction von Skraup (S. 483) mit Hülfe von **o**-Toluidin gewonnen wurde, muss sich die Methylgruppe im Bz-Ringe befinden. Sie steht dagegen im Py-Ringe, wenn das Methylchinolin aus Anilin und Crotonaldehyd entstand (S. 483).

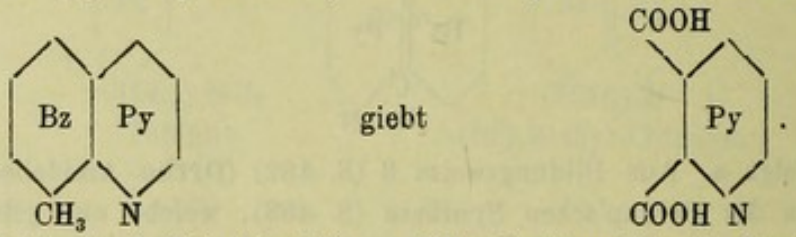


o-Toluidin. Acroleïn. Bz 1-Methyl-Chinolin = o-Toluchinolin.

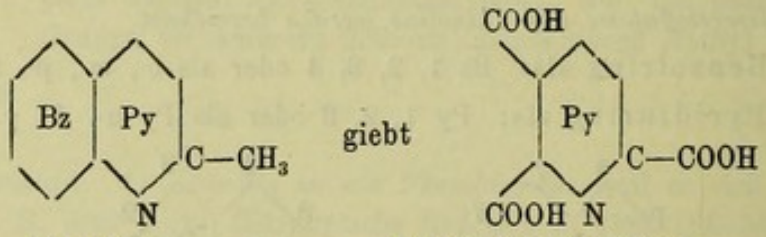


Anilin. Crotonaldehyd. Py 1-Methyl-Chinolin (Chinaldin).

b. Durch Oxydation des betreffenden Körpers. Das B 1-Methylchinolin giebt bei der Oxydation Pyridin**di**carbonsäure (Chinolinsäure S. 477), während das Chinaldin (Py-Methyl-Chinolin) hierbei in Pyridin**tri**carbonsäure übergeht.

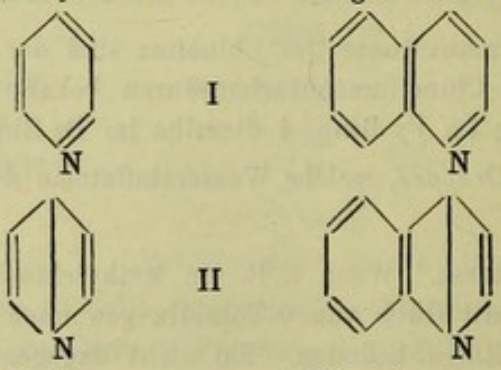


Bz 1-Methylchinolin (o-Toluchinolin). Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure).



Chinaldin. Pyridintricarbonsäure.

Entsprechend den beiden Constitutionsformeln für das Pyridin sind auch *zwei verschiedene Formeln für das Chinolin* aufgestellt worden.



Pyridin. Chinolin.

Vom Chinolin leiten sich durch Austausch von Wasserstoff gegen

Halogene, Alkyle, COOH u. s. w. eine grosse Anzahl zum Theil technisch und medicinisch wichtiger Substitutionsproducte ab.

Auch die Kynurensäure, sowie einige Alkaloide (Chinin u. s. w.) sind als Derivate des Chinolins erkannt.

Chinolin C_9H_7N findet sich im Steinkohlentheer. Entsteht durch Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit Kali und bei der Destillation von Kynurensäure (S. 490) über Zinkstaub.

Synthesen: S. 482 ff.

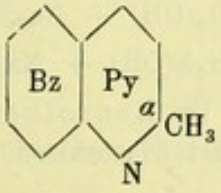
Farblose Flüssigkeit. Sdp. 298°. Oxydation S. 484 [2]. Wird durch nascirenden Wasserstoff leicht in Tetrahydrochinolin (s. Kairin) umgewandelt. Tertiäre Base, da es nur einmal Jodalkyl addirt, z. B. $C_9H_7NCH_3J$ Chinolinjodmethylat.

Bildet mit Säuren Salze. Namentlich das schwer lösliche Chromat $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$ ist charakteristisch. Die Verbindungen des Chinolins mit Säuren vereinigen sich mit den Salzen der Schwermetalle zu crystallinischen Doppelverbindungen: $(C_9H_7N.HCl)_2ZnCl_2$. — Das weinsaure Chinolin (Chinolinum tartaricum) $3C_9H_7N.4C_4H_6O_6$ fand medicinische Anwendung.

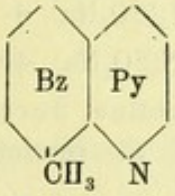
Chinolin ist ein schwaches Antisepticum.

Alkylirte Chinoline.

Alkylirte Chinoline entstehen durch Austausch von Alkyl gegen Wasserstoff. Das Alkyl kann im Benzolring oder im Chinolinring stehen.

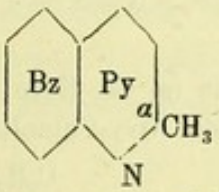


Py α-Methylchinolin.

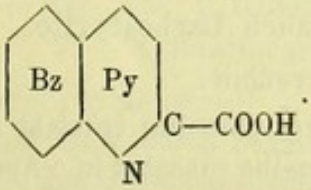


Bz 1-Methylchinolin.

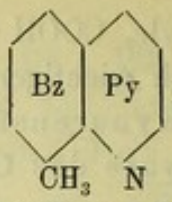
Durch diese Stellungsverschiedenheiten werden zahlreiche Fälle von Isomerie bedingt.

Chinaldin (Py-α-Methylchinolin) $C_9H_6(CH_3)N$ oder 

findet sich im Steinkohlentheer. Synthese S. 488. Flüssig. Sdp. 238—239°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure die entsprechende Chinolincarbonsäure



.

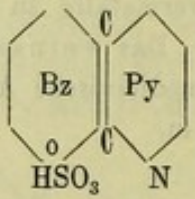
o-Toluchinolin = Bz 1-Methylchinolin oder 

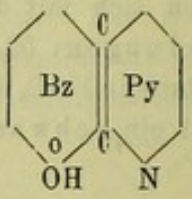
ist mit Chinaldin (s. o.) isomer. Die CH_3-Gruppe sitzt aber im Bz-Ring. Synthese S. 486. Flüssig. Sdp. 247—248°. Giebt bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure). Siehe Chinaldin und S. 477.

Auch mehrfach alkylirte Chinoline, z. B. Dimethyl-, Trimethyl-, Tetramethyl-Chinolin sind bekannt.

Chinolinsulfosäuren und Oxychinoline.

Bekannt sind nur solche **Chinolinsulfosäuren** $C_9H_6N(HSO_3)$, deren HSO_3-Gruppe sich im Bz-Kern befindet. Dieselben gehen durch Schmelzen mit Kali in **Oxy-Chinoline** $C_9H_6N(OH)$ über, deren OH-Gruppe natürlich gleichfalls im Bz-Kern steht.



giebt


o-(Bz 1-)Chinolinsulfosäure. o-(Bz 1-)Oxychinolin.

Diese Reaction entspricht durchaus der Entstehung von Phenol beim Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Natron (S. 323).

$$C_6H_5(SO_3Na) + NaOH = C_6H_5(OH) + Na_2SO_3.$$
$$C_9H_6N(SO_3Na) + NaOH = C_9H_6N(OH) + Na_2SO_3.$$

Die **Oxychinoline, deren OH-Gruppe im Benzolkern steht**, haben Phenol-Charakter. Sie vereinigen sich z. B. mit Diazosalzen zu Azofarbstoffen (S. 352).

$C_6H_5—N=N—Cl + C_6H_5OH = C_6H_5—N=N—C_6H_4OH \,.\, HCl$
Diazobenzolchlorid. Oxyazobenzolchlorhydrat.

$C_6H_5—N=N—Cl + C_9H_6(OH)N = C_6H_5—N=N—C_9H_5OH \,.\, HCl$
Oxychinolin. Benzol-Azo-Oxychinolinchlorhydrat.

Die im Bz-Kern substituirten Oxy-Chinoline entstehen ferner durch Erhitzen der Oxy-Chinolincarbonsäuren (s. d.).

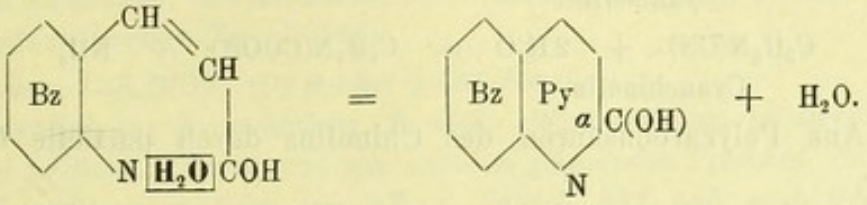
$$C_9H_5N(OH)COOH = C_9H_6N(OH) + CO_2$$
Oxy-Chinolincarbonsäure. Oxychinolin.

Diejenigen Oxychinoline $C_9H_6N(OH)$, deren OH-Gruppe sich im Py-Kern befindet, heissen auch **Carbostyrile.**

Von diesen seien zwei erwähnt:

1. *α*-**Carbostyril** (Py1-Oxy-Chinolin) entsteht durch Reduction von o-Nitrozimmtsäure. Hierbei geht dieselbe zunächst in o-Amidozimmtsäure über (S. 406).

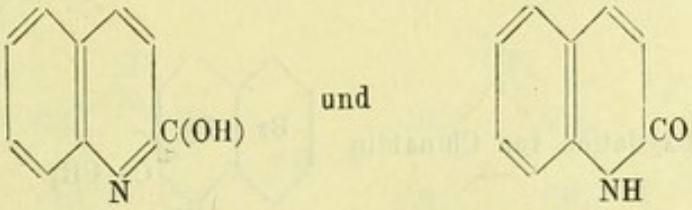
Die o-Amidozimmtsäure $C_6H_4\begin{cases}NH_2\ (1)\\CH{=}CH{-}COOH\ (2)\end{cases}$ spaltet beim Erhitzen Wasser ab und geht in α-Carbostyril $C_9H_6N(OH)$ über.



Amidozimmtsäure. α-Carbostyril.

α-Carbostyril $C_9H_6N(OH)$. Nadeln. Schmp. 73—74°. Sdp. 266°. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. — *Da der Uebergang der o-Amidozimmtsäure in α-Carbostyril glatt (d. h. ohne Nebenreactionen) erfolgt, war diese Synthese für die Constitutionsbestimmung des Carbostyrils und damit des Chinolins von wesentlicher Bedeutung.*

Das α-Carbostyril ist in zwei verschiedenen Formen bekannt. (S. 17 und Phloroglucin S. 370).



Carbostyril. Pseudocarbostyril.

Ein zweites Carbostyril (β- oder γ-Oxy-Chinolin) ist das **Kynurin** (s. Kynurensäure S. 490).

Chinolincarbonsäuren.

Dieselben entstehen durch Austausch von Wasserstoff gegen Carboxyl.

Man kennt Mono- und Polycarbonsäuren des Chinolins.

$C_9H_6N(COOH)$ und $C_9H_5N(COOH)_2$

Chinolinmonocarbonsäuren. Chinolindicarbonsäuren.

Die Monocarbonsäuren entstehen 1. durch Oxydation der alkylirten Chinoline, wie bei Oxydation der alkylirten Benzole Benzolcarbonsäuren gebildet werden (S. 393).

$$\underset{\text{Toluol.}}{C_6H_5(CH_3)} + O_3 = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5COOH} + H_2O$$

$$\underset{\text{Methylchinolin.}}{C_9H_6N(CH_3)} + O_3 = \underset{\text{Chinolincarbonsäuren.}}{C_9H_6NCOOH} + H_2O$$

2. Durch Verseifung der Cyanchinoline.

Die Cyanchinoline entstehen durch Schmelzen der zugehörigen Sulfosäuren mit KCN, ebenso wie aus Benzolsulfosäure Cyanbenzol gebildet wird (S. 393 [1]).

$$C_6H_5SO_3K + KCN = C_6H_5(CN) + K_2SO_3$$

$$C_9H_6N{-}SO_3K + KCN = C_9H_6N(CN) + K_2SO_3$$

$$C_6H_5(CN) + 2H_2O = C_6H_5COOH + NH_3$$

Cyanbenzol.

$$C_9H_6N(CN) + 2H_2O = C_9H_6N(COOH) + NH_3$$

Cyanchinolin.

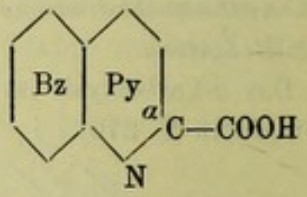
3. Aus Polycarbonsäuren des Chinolins durch partielle CO_2-Abspaltung.

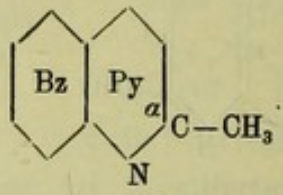
$$C_9H_5N(COOH)_2 = C_9H_6NCOOH + CO_2$$

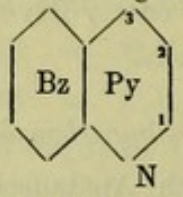
Chinolindicarbonsäure. Chinolinmonocarbonsäure.

$$C_6H_4(COOH)_2 = C_6H_5COOH + CO_2$$

Phtalsäure. Benzoësäure.

1. **Chinaldinsäure** (Py 1-Chinolincarbonsäure) 

entsteht durch Oxydation von Chinaldin 

. — 2. **Cinchoninsäure** (Py 3-Chinolincarbonsäure) 

entsteht durch Oxydation von Cinchonin und anderen Chinaalkaloiden.

Oxychinolincarbonsäuren.

Von diesen seien erwähnt: 1. **Chininsäure** ist Oxymethyl-Chinolincarbonsäure $C_9H_5N(OCH_3)COOH$. Entsteht bei der Oxydation des Chinins (Chinolinderivat!).

2. **Kynurensäure** (Oxychinolincarbonsäure) $C_9H_5N(OH)COOH + H_2O$ wird aus dem Hundeharn durch Salzsäure gefällt. Silberglänzende Nadeln. Schmp. 257—258°. Schwer in heissem Wasser und in Aether, leichter in heissem Alkohol löslich. Geht beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung in Kynurin (s. u.) über. $C_9H_5N(OH)COOH = C_9H_6N(OH)$ (Kynurin) $+ H_2O$. Durch Glühen mit Zinkstaub entsteht Chinolin (S. 487) $C_9H_5N(OH)COOH + H_2 = C_9H_7N + CO_2 + H_2O$. Das Kupfersalz $(C_9H_5N(OH){-}COO)_2Cu + 2H_2O$ und das Silbersalz $C_9H_5N(OH){-}COOAg + H_2O$ sind in Wasser sehr schwer löslich.

Empfindliche Probe auf Kynurensäure. Beim vorsichtigen Verdampfen von Kynurensäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wird ein röthlicher Rückstand von Tetrachloroxykynurin $C_9H_3Cl_4NO_2$ erhalten. Dieser färbt sich beim Anfeuchten mit Ammoniak zuerst braungrün, später intensiv smaragdgrün. *Jaffé's Reaction* (Hp. 7, 399).

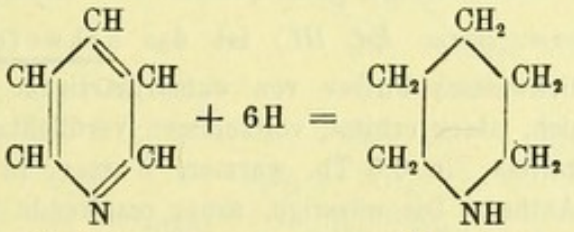
Kynurin $C_9H_6N(OH)$ (Py-β oder γ-Oxychinolin).

Entstehung aus Kynurensäure (S. 490). Wird auch bei der Oxydation von Cinchonin gebildet. Crystallisirt wasserfrei in glänzenden Prismen. Das wasserhaltige Kynurin crystallisirt mit $3H_2O$. Schmp. 52° und nach Verlust des Crystallwassers bei 201°. — **Tetrabromkynurin** $C_9H_3Br_4NO$. Gelbes Crystallpulver. Bildet sich aus Kynurensäure und Bromwasser.

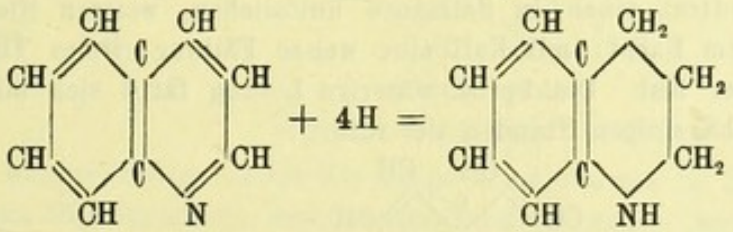
$$C_9H_5N(OH)COOH + Br_8 = C_9H_3Br_4NO + CO_2 + 4HBr.$$

Hydrüre des Chinolins.

Die Hydrüre des Chinolins entstehen durch Behandlung desselben mit nascirenden Wasserstoff. Sie entsprechen dem Pyridin und seinen Derivaten (s. d.).

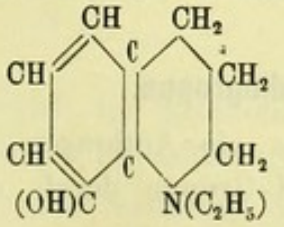


Pyridin. Piperidin.



Chinolin. Tetrahydrochinolin.

Da man im Chinin einen hydrirten Chinolinkern annimmt und die Wirkungen des Chinin auf diesen hydrirten Kern zurückführte, stellte man eine grössere Reihe von Derivaten des hydrirten Chinolins her. Von diesen zeigten namentlich zwei, **Kairin** und **Thallin**, die erwarteten physiologischen Wirkungen. Diese beiden Körper leiten sich von hydrirten Oxychinolinen her.

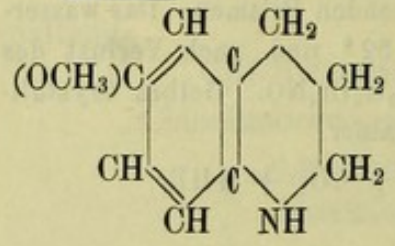
Kairin $C_{11}H_{15}NO.HCl$ ist das salzsaure Salz des n-Aethyl[1]) Bz1 Oxy-Tetrahydrochinolins  , $HCl + H_2O$. Es entsteht durch

1) Die Aethylgruppe sitzt am Stickstoff (n-).

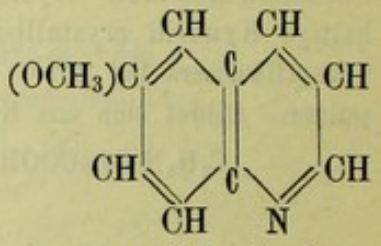
Behandlung des zugehörigen Oxy-Chinolintetrahydrürs mit Jodäthyl („*Aethylirung*“). Tafeln. Schmp. 114°. In Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich.

Erkennung: Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid dunkelbraun, durch mehr Eisenchlorid schwarzbraun gefärbt. Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure giebt mit Natriumnitrit einen gelbrothen Niederschlag. — Fand medicinische Anwendung.

Thallin $C_{10}H_{13}NO$ ist Bz 4-(p-)Methoxy-Tetrahydrochinolin.



Entsteht durch Reduction des nach der Skraup'schen Reaction (S. 483) gewonnenen

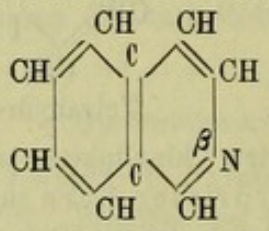


p-Chinanisols.

Prismen. Schmp. 42—43°. Sdp. 283°. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Die wässrige Lösung des Thallinsalzes wird durch Eisenchlorid grün (daher der Name!) gefärbt.

Officinell (*Pharm. Germ. Ed. III.*) ist das schwefelsaure Thallin. Weisses oder gelblichweisses Pulver von cumarinartigem Geruche. Schmilzt über 100°. Muss sich, stark erhitzt, vollkommen verflüchtigen (keine Asche!). Löslich in 7 Th. kaltem, in 0,5 Th. warmem Wasser, in mehr als 100 Th. Alkohol, kaum in Aether. Die wässrige, sauer reagirende Lösung bräunt sich am Lichte, wird durch Gerbsäure weiss, durch Jodlösung braun gefärbt. Giebt mit Baryumnitrat einen in Salzsäure unlöslichen, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; mit Kali eine weisse Fällung (freies Thallin), welche sich in Aether löst. Die 1proc. wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief grün, nach einigen Stunden tief roth.

Das **Isochinolin**



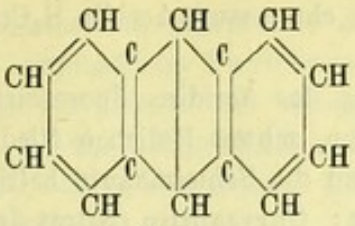
(s. S. 481) findet sich im Steinkohlentheer und wurde auch synthetisch erhalten.

Das **Papaverin** $C_{20}H_{21}NO_4$, Alkaloid, welches sich im Opium findet, ist ein Derivat des Isochinolins.

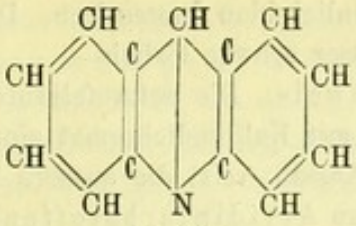
Zu den Chinolinfarbstoffen gehört **Flavanilin**, s. Antifebrin S. 338.

2. Acridingruppe.

Das Acridin $C_{13}H_9N$ kann als ein Anthracen betrachtet werden, dessen eine mittelständige ≡CH-Gruppe durch das gleichwerthige ≡N-Atom ersetzt ist.



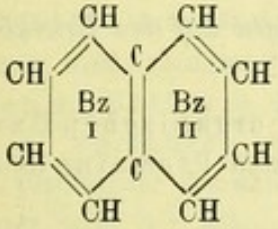
Anthracen.



Acridin.

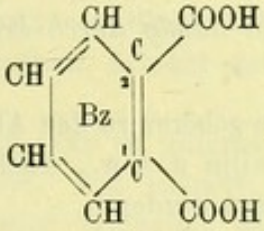
Das Acridin lässt sich ferner auffassen als ein Chinolin (s. d.), welches sich mit Benzol unter Austritt von 2 H condensirt hat. (S. die Constitutionsformeln.)

Constitution: **1.** Da bei der Oxydation des Acridins Acridinsäure gebildet wird, ebenso wie aus Naphtalin unter gleichen Bedingungen Phtalsäure entsteht, so darf man annehmen, dass derjenige Atomcomplex, welcher in die beiden COOH-Gruppen verwandelt wurde, ein Benzolring gewesen sei.



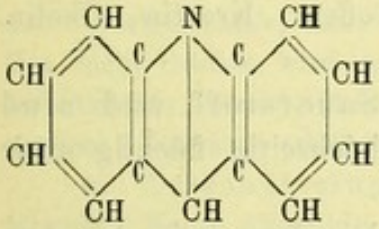
Naphtalin.

giebt



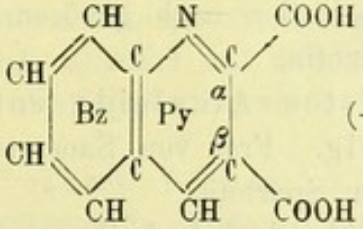
o-Phtalsäure.

$(+ 2CO_2 + H_2O)$



Acridin.

giebt

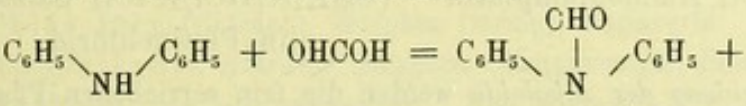


Acridinsäure

(Py-α-β-Chinolindicarbonsäure.

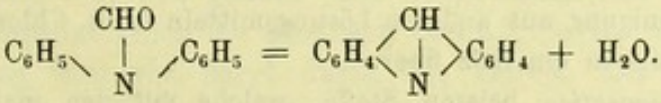
$(+ 2CO_2 + H_2O)$

2. Eine weitere Stütze findet die obige Acridinformel in der Synthese des Acridins aus Diphenylamin, Ameisensäure und Chlorzink, welches Wasser entzieht. Zuerst entsteht Formyldiphenylamin.



Diphenylamin. Ameisensäure. Formyl-Diphenylamin.

Letzteres zerfällt dann weiter in Acridin und Wasser.



Acridin.

Acridin findet sich im Steinkohlentheer und in dem fabrikmässig aus diesem dargestellten Rohanthracen.

Farblose Nadeln oder Blättchen. Schmp. 107—111°. Sdp. über 360°. Sublimirbar. Kaum in Wasser, leicht in Aether, Alkohol u. s. w. löslich. Tertiäre Base, welche mit Säuren meist gelb gefärbte Salze bildet, deren Lö-

sungen grünlich-blau fluoresciren. Das saure chromsaure Acridin H_2CrO_4, $C_{13}H_9N$ ist in Wasser schwer löslich.

Nachweis: Die schwefelsaure Lösung des Acridins fluorescirt blaugrün und giebt mit Kaliumdichromat einen gelben, schwer löslichen Niederschlag.

Das Acridin reizt die äussere Haut und die Schleimhäute heftig.

Zu den Acridinfarbstoffen gehören: **Chrysanilin** (Nitrat des Diamido-Phenylacridins). Färbt Seide und Wolle direct orangegelb, Baumwolle erst nach dem Beizen. **Benzoflavin** (isomer dem Chrysanilin). Färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle hellgelb.

Alkaloide.

Alkaloide nennt man stickstoffhaltige Körper, welche sich meist in den Pflanzen vorfinden und häufig durch kräftige Wirkungen auf den Thierkörper ausgezeichnet sind.

Im weiteren Sinne gehören zu den Alkaloiden alle organischen Basen, wie Trimethylamin, Anilin u. s. w. Auch die sogenannten Ptomaïne (S. 508) können hierher gerechnet werden.

Einige Alkaloide wurden bereits an dem Orte behandelt, an welchen sie ihrer Constitution nach gehören. Siehe Coffeïn, Kreatin, Cholin, Coniin und Nicotin.

Die meisten Alkaloide enthalten Sauerstoff und sind nicht flüchtig. Frei von Sauerstoff und gleichzeitig flüchtig sind: Coniin, Nicotin, Sparteïn.

Die Alkaloide sind Basen. Sie bilden daher wie das Ammoniak mit Säuren Salze und mit Salzen Doppelsalze.

NH_3 Ammoniak.	$C_8H_{17}N$ Coniin.
NH_3,HCl Ammoniumchlorid.	$C_8H_{17}N,HCl$ Salzsaures Coniin.
$(NH_3,HCl)_2PtCl_4$ Ammoniumplatinchlorid.	$(C_8H_{17}N,HCl)_2PtCl_4$ Salzsaures Coniin-Platinchlorid.

Zur *Abscheidung der Alkaloide* werden die fein zerriebenen Pflanzentheile mit schwachen Säuren extrahirt. Aus diesen Extracten fällt man die freien Alkaloide durch Alkalien (Ammoniak, Soda, Kalk u. s. w.) und crystallisirt sie zur weiteren Reinigung aus anderen Lösungsmitteln (z. B. Chloroform) um oder führt sie nochmals in ein Salz über.

Alkaloid-Reagentien heissen Stoffe, welche mit den meisten Alkaloiden charakteristische Reactionen (Fällungen, Farben u. s. w.) eingehen. Hierher gehören: Platinchlorid, Goldchlorid, Sublimat, Phosphorwolframsäure *(Scheibler's Reagens)*, Phosphormolybdänsäure *(Sonnenschein's Reagens)*, Kaliumcadmiumjodid *(Marmé's Reagens)*, Kaliumbichromat, Kaliumquecksilberjodid *(Planta's* oder *Mayer's Reagens)*, Kaliumwismuthjodid *(Dragendorff's Reagens)*, Jodjodkalium *(Bouchardat's Reagens)*, Pikrinsäure, Gerbsäure. *Fröhde's Reagens* (Auflösung

von molybdänsaurem Natrium in concentrirter Schwefelsäure) giebt mit vielen Alkaloiden empfindliche Farbenreactionen, aber keine Niederschläge.

Um kleine Mengen von Alkaloiden aus complicirt zusammengesetzten Gemischen, z. B. aus Leichentheilen, Bakterienculturen, Nahrungsmitteln u. s. w. *abzuscheiden*, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, von denen die folgenden die wichtigsten sind.

1. Verfahren von **Stas und Otto**. Man extrahirt die zu untersuchenden Materialien mit Alkohol unter Zusatz von Weinsäure und schüttelt den beim vorsichtigen Abdampfen verbleibenden Rückstand mit Aether aus. In diesem Extracte findet sich Colchicin. Jetzt wird das vom Aether nicht Gelöste mit Natronlauge alkalisirt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. In dies zweite Aetherextract gehen über: Coniin, Nicotin, Strychnin, Chinin, Atropin u. s. w. Die alkalische, Natron haltige Lösung wird zur Abscheidung von Morphin mit Salmiak versetzt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Amylalkohols bleibt Morphin zurück. Die mit Salmiak versetzte Lösung wird verdampft und mit starkem Alkohol extrahirt. Letzterer löst Solanin, Berberin u. s. w.

2. Verfahren von **Dragendorff**. Die zu untersuchenden Massen werden mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt. Das Extract, welches die schwefelsauren Salze der Alkaloide enthält, wird verdampft und mit Alkohol gefällt. Man filtrirt, verdampft das alkoholische Filtrat. Die saure Lösung wird zuerst mit Petroleumäther, dann mit Benzol, zuletzt mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nicht Gelöste wird mit Ammoniak alkalisirt und nach einander mit Petroleumäther, Benzol, Chloroform und Amylalkohol extrahirt. Auf diese Weise werden 7 Extracte erhalten.

A. Ausschüttelungen aus saurer Lösung: 1. Petroläther-Extract: Keine Alkaloide, aber Carbolsäure, Salicylsäure, Pikrinsäure u. s. w.

2. Benzol-Extract: Cantharidin, Digitalin

3. Chloroform-Extract: Narkotin, Pikrotoxin.

B. Ausschüttelungen aus alkalischer Lösung: 4. Petroläther-Extract: Nicotin, Coniin, Chinin, Strychnin (wenig).

5. Benzol-Extract: Chinin, Atropin, Cocain, Strychnin, Veratrin.

6. Chloroform-Extract: Morphin (wenig), Papaverin.

7. Amylalkohol-Extract: Morphin (Hauptmenge), Solanin, Narceïn.

3. Methode von **Sonnenschein**. Man extrahirt die Objecte mit verdünnter Salzsäure und versetzt die Lösung mit Phosphormolybdansäure. Hierdurch werden alle Alkaloide gefällt. Der Niederschlag wird mit Barythydrat erwärmt. Ins Destillat gehen die flüchtigen Basen. Die vom Barytniederschlag abfiltrirte Lösung wird von Baryt durch CO_2 befreit. Die wässrige Lösung wird dann nach Stas-Otto oder Dragendorff (s. o.) weiter untersucht. — Diese Methode wird selten benutzt, da durch die Barytbehandlung Zersetzungen eintreten können.

4. Verfahren von **Brieger**. Hauptsächlich zur Isolirung der Ptomaïne (s. d.) geeignet. Man führt die Ptomaïne in salzsaure Lösung über und fällt dieselbe, nachdem — falls nöthig — eine Fällung mit Bleiacetat vorhergegangen ist, mit Sublimatlösung. Die meisten Ptomaïne befinden sich im

Niederschlag (Tetanin wird nicht gefällt). Aus den von Quecksilber durch Schwefelwasserstoff befreiten Lösungen werden die einzelnen Ptomaïne durch geeignete Fällungsmittel, z. B. Platinchlorid, Goldchlorid u. s. w. isolirt.

Nachdem die Alkaloide und Ptomaïne isolirt sind, werden sie durch Analyse und durch das Thierexperiment identificirt.

Für gerichtliche Zwecke dient namentlich Dragendorff's Methode.

1. Belladonna-Alkaloide.

Die vier Alkaloide: **Atropin** (= Daturin), **Hyoscyamin, Hyoscin** und **Belladonin** haben, ohne identisch zu sein, die gleiche Formel: $C_{17}H_{23}NO_3$.

1. **Atropin** $C_{17}H_{23}NO_3$ findet sich in allen Theilen der Tollkirsche (Atropa Belladonna), ferner in den Samen des Stechapfels (Datura Stramonium). Vielleicht bildet sich das Atropin erst bei seiner Darstellung aus dem in der Tollkirsche vorhandenen Hyoscyamin, welches durch Alkalien oder mehrstündiges Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in Atropin übergeführt wird. Da das Atropin beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in Tropasäure (S. 424) und Tropin (S. 479) zerfällt und andererseits durch Erhitzen von tropasaurem Tropin regenerirt wird,

$$\underset{\text{Atropin.}}{C_{17}H_{23}NO_3} + H_2O = \underset{\text{Tropin.}}{C_8H_{15}NO} + \underset{\text{Tropasäure.}}{C_9H_{10}O_3} + H_2O$$

so kommt ihm folgende Constitutionsformel zu:

$$C_6H_5—CH\begin{cases}CH_2(OH)\\ CO—O[C_2H_4—C_5H_7{=}N—CH_3]\end{cases}.$$

Atropin ist daher tropasaures Tropin = Tropasäure-Tropinester.

In eckiger Klammer befindet sich der Tropinrest.

Crystallinisch glänzende Nadeln. Schmp. 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. — Atropin ist optisch inactiv. Wenn man jedoch tropasaures Chinin fractionirt crystallisirt, so erhält man eine Rechts- und eine Links-Tropasäure. Führt man diese Tropasäuren durch Behandlung mit Tropin in Atropin über, so erhält man aus der Rechts-Tropasäure das Rechts-Atropin (Schmp. 110—111°), aus der Links-Tropasäure das Links-Atropin (Schmp. 111°). Beide Verbindungen haben also gleichen Schmelzpunkt.

Erkennung: Bewirkt in kleinen Dosen langdauernde Pupillenerweiterung. — Beim Abdampfen von Atropin mit rauchender Salpetersäure im Wasserbad und Uebergiessen des Rückstandes mit wenig KOH in absolutem Alkohol, tritt eine violette, bald in Roth übergehende Farbe auf *(Vitali's Probe)* s a. S. 497.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* ist aufgenommen: Atropinum sulfuricum

Weisse crystallinische, gegen 183° schmelzende Massen, die aus Atropin (Schmp. 115,5°) bereitet werden müssen. Die wässrige Lösung (100 pCt. Atropinsulfat enthaltend) sei farblos und neutral (kein Ueberschuss von Schwefelsäure!). Erkennung durch Salpetersäure s. S. 496. Die wässrige Lösung des Salzes (1 : 60) werde durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak (Belladonnin und andere Opiumalkaloide) getrübt. Das Salz sei in kalter Schwefelsäure ohne Färbung löslich, auch Zusatz von wenig kalter Salpetersäure rufe keine Färbung hervor. Das Salz hinterlasse beim Glühen keinen Rückstand (Asche).

Officinell sind ferner: Folia Belladonnae (von Atropa Belladonna) und Extractum Belladonnae. Ferner Folia Strammonii (von Datura Stramonium, Stechapfel).

Ueber **Tropasäure** s. S. 424.

Tropin $C_8H_{13}NO$ ist wahrscheinlich ein Oxaethyl-Methyl-Tetrahydropyridin $C_5H_3.H_4(C_2H_5OH)N(CH_3)$. Entstehung siehe Atropin (S. 496). Tafeln. Schmp. 61°. Sdp. 229°. Leicht in Wasser löslich. Tertiäre Base.

Homatropin (Oxytoluylatropeïn, Phenylglykolylatropeïn) $C_{16}H_{21}NO_3$ wird aus mandelsaurem Tropin erhalten.

Wirkt gleichfalls pupillenerweiternd. Die Wirkung dauert aber kürzere Zeit als die durch Atropin hervorgerufene.

In die *Pharm. Germ. Ed. III* ist aufgenommen: Homatropinum hydrobromicum (bromwasserstoffsaures H.). Weisses, geruchloses, in Wasser leicht lösliches, crystallinisches Pulver. Die wässrige Lösung (1 : 20) reagire neutral. Das Präparat darf *Vitali's Reaction* (s. Atropin S. 496) nicht zeigen. (Abwesenheit von Atropin.)

2. **Hyoscyamin** $C_{17}H_{23}NO_3$. Vorkommen wie Atropin Ausserdem in den Samen des Bilsenkrauts (Hyoscyamus niger und albus). Kleine Crystalle. Schmp. 108,5°. In Wasser und Alkohol löslicher als Atropin. Linksdrehend. Geht durch Erhitzen auf 110° oder durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge in Atropin über. Wird durch HCl oder Baryt wie Atropin in Tropasäure und Tropin gespalten. Bewirkt Pupillenerweiterung. Das Golddoppelsalz schmilzt nicht in kochendem Wasser (Schmp. 159—160), während das Golddoppelsalz des Atropins unter diesen Verhältnissen schmilzt.

3. **Hyoscin** $C_{17}H_{23}NO_3$ findet sich neben Hyoscyamin in den Samen von Hyoscyamus niger. Crystallisirt nicht. Wirkt pupillenerweiternd. Wird durch Barytwasser in Tropasäure und Pseudatropin gespalten. Das Golddoppelsalz schmilzt bei 196—198°.

Duboisin ist unreines Hyoscyamin und Hyoscin.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* ist aufgenommen: Hyoscinum hydrobromicum (bromwasserstoffsaures H.). Farblose rhombische Crystalle, die sich in Wasser leicht zur farblosen, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit lösen. In Aether und Chloroform schwer löslich. Die wässrige Lösung (1 : 60) wird durch

Silbernitrat gelblich, durch Natronlauge weisslich, durch Ammoniak nicht gefällt. Giebt *Vitali's Reaction* (s. Atropin S. 496). Es hinterlasse beim Glühen keinen Rückstand.

Officinell sind ferner: Herba Hyoscyami (von Hyoscyamus niger, Bilsenkraut), Extractum Hyoscyami und Oleum Hyoscyami.

4. ?**Belladonnin** findet sich neben Atropin im Roh-Atropin.

2. *Chinaalkaloide.*

Die Chinaalkaloide finden sich in den echten China- (Cinchona-) Rinden. Eine echte Chinarinde entwickelt beim Erhitzen im Reagenzrohr rothen Dampf, der sich zu rothem Oel verdichtet.

Die Chinalkaloide sind Derivate des Chinolins (S. 481), da einige von ihnen bei der Destillation mit Kali Chinolin geben.

Die wichtigsten derselben heissen: **Chinin, Conchinin, Cinchonin, Cinchonidin.**

1. **Chinin** $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$. In vielen Cinchona-Arten. Die Rinden werden mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und die Lösungen mit Kalk gefällt. Der in Alkohol gelöste Niederschlag wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Es fällt Chininsulfat (s. u.) aus, welches weiter gereinigt werden muss. Das Chininhydrat mit 3 Mol. H_2O schmilzt bei 57° und ist in Wasser schwer löslich, das schwierig zu erhaltende wasserfreie Chinin schmilzt bei 173°. In Aether ist es leicht löslich, ebenso in Alkohol, aber schwer in Benzol. Linksdrehend. — Die Lösungen in verdünnter Schwefelsäure zeigen blaue Fluorescenz. Dieselbe wird durch HCl, HBr, HJ u. s. w. aufgehoben. Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 180—190° Chinolin. Durch Oxydation werden Pyridintricarbonsäure (S. 477) und Pyridindicarbonsäure (S. 477) erhalten.

Diese Reactionen beweisen die Verwandtschaft des Chinins mit dem Chinolin und Pyridin.

Erkennung s. u. Chininum sulfuricum und Herapathit S. 499.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind folgende Chininsalze aufgenommen:

1. Chininum sulfuricum $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$. Weisse, bitter schmeckende Crystallnadeln. Löslich in 800 Th. kaltem, in 25 Th. siedendem Wasser, in 6 Th. siedendem Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt neutral und zeigt keine Fluorescenz (Abwesenheit freier Schwefelsäure). In der wässrigen Lösung ruft verdünnte Schwefelsäure blaue Fluorescenz hervor. Chlorwasser bewirkt in der wässrigen Lösung nach Zusatz eines Ueberschusses von Chlorwasser Grünfärbung. Die mit Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung muss chlorfrei sein (Prüfung mit Silbernitrat). Auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zum trocknen Salz trete nur eine geringe Färbung auf (fremde Alkaloide, Salicin, Zucker). Zur Prüfung auf fremde Chinabasen (Chini-

din, Cinchonin, Cinchonidin) versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Ammoniak. Der entstandene Niederschlag (freies Chinin) muss sich in einer weiteren, nicht zu grossen Menge Ammoniak klar lösen [Die oben genannten Chinabasen sind in Ammoniak schwerer als Chinin löslich. (*Kerner's Prüfungsmethode*)]. 1 g des Salzes löse sich in 7 ccm eines Gemisches von 2 Vol. Chloroform + 1 Vol. absoluten Alkohol nach kurzem Erwärmen auf 40—50° klar auf. (Ein Rückstand deutet auf anorganische Salze, Zucker und fremde Alkaloide). — *Lichtempfindlich.*

2. Chininum hydrochloricum $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl + 2H_2O$. Weisse, nadelförmige Crystalle, die mit 3 Th. Alkohol und 34 Th. Wasser farblose, neutrale, nicht fluorescirende Lösungen (Abwesenheit freier Säure) geben. Reaction mit Chlorwasser und Prüfung auf fremde Chinaalkaloide mit Ammoniak nach Kerner, s. Chininsulfat. (Das Hydrochlorid muss für letzteren Zweck erst durch Umsetzung mit Natriumsulfat in Chininsulfat übergeführt werden.) 3. Chininum tannicum. 4. Chininum ferro-citricum. *Lichtempfindlich.*

Die *Pharm. Germ. Ed. III.* hat ferner folgende, hierher gehörige Präparate aufgenommen: Cortex Chinae (vorzugsweise von Cinchona succiruba), Extractum Chinae aquosum und spirituosum, Tinctura Chinae (Extract aus 1 Th. Cortex Chinae mit 5 Th. verdünntem Alkohol), Tinctura Chinae composita. (Enthält das Extract von 6 Th. Cortex Chinae, 2 Th. Pomeranzenschalen, 2 Th. Enzianwurzel, 1 Th. Zimmt mit 50 Th. verdünntem Alkohol.)

Herapathit entsteht durch Versetzen einer essigsauren Chininsulfatlösung mit alkoholischer Jodlösung und Alkohol als ein crystallinischer Niederschlag von grünen goldglänzenden Tafeln und Blättchen:

$$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_4\ 3H_2SO_4\ 2HJ.J_4 + 6H_2O.$$

Im durchfallenden Licht sind die Tafeln olivengrün, fast farblos. Die Crystalle verhalten sich gegen polarisirtes Licht wie eine Turmalinplatte. Schwer löslich in Alkohol. Durch Wasser zersetzt.

Ueber weitere China-Alkaloide siehe die folgende Tabelle.

	Conchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$.	**Cinchonin** $C_{19}H_{22}N_2O$.	**Cinchonidin** $C_{19}H_{22}N_2O$.
Schmelzpunkt	171,5°.	255,4°.	207°.
Wirkung auf polarisirtes Licht	rechtsdrehend.	rechtsdrehend.	linksdrehend.
Saure Lösungen fluorescirend	blau.	nicht.	nicht.

	Conchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$.	Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$.	Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$.
Reaction mit Chlorwasser + NH_3	ja	nein.	nein.
In Chinin überführbar	ja.	nein.	nein.

3. Opiumalkaloide.

Der eingedickte Milchsaft von Papaver somniferum (Mohn), welcher kurz vor der Reife der Mohnköpfe aus diesen beim Anritzen herausquillt, wird als Opium bezeichnet. Man importirt ihn namentlich aus der Levante, aber auch von der Balkanhalbinsel und von Aegypten her.

Gutes Opium enthält (lufttrocken) bis zu 10 pCt. Morphin, meist aber aber nur 3—5 pCt. Daneben finden sich noch mehrere andere Basen, z. B. **Codeïn, Thebaïn, Mekonin, Narkotin, Narceïn,** welche nur zum Theil ähnliche physiologische Wirkungen wie das Morphium besitzen. — Die Alkaloide sind im Opium an Schwefelsäure oder Meconsäure gebunden.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: 1. Fructus Papaveri immaturi von Papaver somniferum. 2. Semen Papaveris (somniferi). 3. Sirupus und 4. Oleum Papaveris, das aus den Mohnsamen gepresste Oel. 5. Opium, der durch Einschnitte in die Kapsel von Papaver somniferum gewonnene und an der Luft getrocknete Milchsaft. Braune, spröde Masse. 100 Th. Opiumpulver müssen mindestens 10 Th. Morphin geben. 6. Extractum Opii (2 Th. gepulvertes Opium werden mit 15 Th. Wasser extrahirt). Das Extract wird eingedampft. Es muss ca. 17 pCt. Morphin enthalten. 7. Tinctura Opii simplex. Extract von 1 Th. Opium mit 5 Th. verdünntem Alkohol und 5 Th. Wasser. Die Lösung enthält annähernd 1 pCt. Morphin. 8. Tinctura Opii benzoica. Zu bereiten aus 1 Th. Opium, 1 Th. Anisöl, 2 Th. Kampher, 4 Th. Benzoësäure, 192 Th. verdünntem Alkohol. Das Präparat enthält ca. 0,05 pCt. Morphin. 9. Tinctura Opii crocata. Zu bereiten aus 15 Th. Opium, 5 Th. Saffran, 1 Th. Gewürznelken, 1 Th. Zimmt, 75 Th. verdünntem Alkohol und 75 Th. Wasser Enthält ca 1 pCt. Morphin. 10. Pulvis Ipecacuanhae opiatus (= Pulvis Doveri). Enthält 1 Th. Opium, 1 Th. Radix Ipecacuanhae, 8 Th. Milchzucker (s. Emetin S. 506).

1. **Morphin** $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{17}NO(OH)_2$. Zur Darstellung kocht man Opium mit Wasser aus und versetzt das wässrige

Extract mit Kalkmilch. Aus dem heissen Filtrat setzt sich beim Erkalten das Morphin ab. — Rhombische Säulen. Schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Chloroform. Durch Alkalien (nicht durch Ammoniak) wird Morphin leicht gelöst. Linksdrehend. Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Phenanthren, neben Pyridin, Pyrrol, Trimethylamin und Ammoniak (s. Morpholin S. 480). Enthält zwei Hydroxylgruppen, wie die nachfolgenden Derivate beweisen: Acetylmorphin $C_{17}H_{18}(CH_3CO)NO_3$ und Diacetylmorphin $C_{17}H_{17}(CH_3CO)_2NO_3$, welche sich bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Morphin bilden. S. auch Morphinschwefelsäure.

Erkennung: 1. Morphin scheidet auf Zusatz von Jodsäure freies Jod ab. 2. Eisenchlorid färbt Morphin oder Morphinsalz durch Oxydation vorübergehend blau. S. Oxydimorphin. 3. Die Lösung von Morphin in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) carmoisinroth gefärbt. S. a unter Morphinum hydrochloricum.

Verhalten im Thierkörper: Hp. 8, 235.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* ist aufgenommen Morphinum hydrochloricum (salzsaures M.) $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + 3H_2O$. Weisse, seidenglänzende Crystallnadeln, in 25 Th. Wasser, sowie in 50 Th. Alkohol zu farbloser, neutraler Flüssigkeit löslich. Das Salz färbt sich beim Befeuchten mit Salpetersäure roth. Es muss beim Glühen, ohne Asche zu hinterlassen, verbrennen. Es muss durch Schwefelsäure farblos gelöst werden (Färbung deutet z. B. auf Zucker, Codein, Narcotin). Die wässrige Lösung (1 : 30) muss auf Zusatz von Kaliumcarbonatlösung weisse Crystalle von Morphin ausscheiden, darf sich an der Luft nicht färben (Apomorphin S. 502) und auch, mit Chloroform geschüttelt, dieses nicht färben (Apomorphin). Auf Zusatz von Ammoniak zur wässrigen Lösung (1 : 30) entstehe ein Niederschlag, der leicht in Natronlauge, schwer in Ammoniak löslich ist (Narcotin bliebe ungelöst).

Morphinschwefelsäure $C_{17}H_{18}NO_2-O-SO_3H + 2H_2O$. Entsteht aus Morphin und $K_2S_2O_7$ (s. Phenolätherschwefelsäure S. 372). Nadeln. Weniger giftig als Morphin. Bewirkt Narcose und tetanische Krämpfe. Hp. 8, 234.

Oxydimorphin (Pseudomorphin, Dehydromorphin) $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$. Findet sich im Opium und entsteht durch Oxydation von Morphin, z. B. mit Eisenchlorid oder rothem Blutlaugensalz.

2. **Codein** $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$ = Monomethyläther des Morphins $C_{17}H_{17}(OH)(OCH_3)NO$ findet sich im Opium und entsteht aus Morphin durch Methylirung. Rhombische Crystalle. Schmp. 153°. Linksdrehend.

Erkennung: S. Codeinum phosphoricum.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* wurde aufgenommen Codeinum phosphoricum $C_{18}H_{21}NO_3, H_3PO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine, weisse, bitter schmeckende, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bleibe die Lösung farb-

los (kein Narcotin). Auf Zusatz von wenig Eisenchlorid zur farblosen Lösung in concentrirter Schwefelsäure erfolgt Blau- oder Violettfärbung. Die Lösung eines Körnchens von rothem Blutlaugensalz in 10 ccm Wasser mit 1 Tropfen Eisenchlorid versetzt, werde durch 1 ccm der Codeinphosphatlösung (1 : 100) nicht sofort blau gefärbt. (Morphin S. 500 färbt sich hierbei durch Bildung von Oxydimorphin (S. 501) sofort blau).

3. **Apomorphin** $C_{17}H_{17}NO_2$ entsteht aus Morphin oder Codein durch Erhitzen mit Salzsäure. Amorphe Masse, die sich an der Luft schnell grün färbt. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Chloroform.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* ist aufgenommen: Apomorphinum hydrochloricum $C_{17}H_{17}NO_2$, HCl. Weisse oder grauweisse Cryställchen, die mit etwa 40 Th. Wasser eine neutrale Lösung geben. Kaum löslich in Aether und Chloroform. Das Salz färbt sich an feuchter Luft und bei Lichtzutritt allmälig grün. [Derartige Präparate und ihre wässrigen Lösungen sind, wenn smaragdgrün gefärbt, zu verwerfen.] Durch Salpetersäure entsteht eine blutrothe, durch Natronlauge bei Luftzutritt eine purpurrothe, dann schwarze Lösung. Die wässrige Lösung wirkt bei Gegenwart von Ammoniak auf Silberlösung sofort reducirend. Aether darf sich beim Schütteln mit dem Präparate höchstens blassröthlich färben. Es darf beim Glühen keinen Rückstand (Asche) hinterlassen. — *Brechmittel.*

4. **Narkotin** $C_{22}H_{23}NO_7 = C_{19}H_{14}(CH_3)_3NO_7$ findet sich im Opium zu 4—8 pCt. Nadeln. Schmp. 176°. Unlöslich in Wasser. Löslich in Benzol In neutraler Lösung linksdrehend, in saurer rechtsdrehend. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure tritt Spaltung in Opiansäure (S. 427) und Cotarnin ein. $C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{12}H_{13}NO_3$ (Cotarnin) $+ C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure). Narkotin ist wahrscheinlich ein Derivat des Isochinolins (S. 481).

Weniger wirksam als Morphin.

5. **Papaverin** $C_{20}H_{21}NO_4$ siehe Isochinolin (S 492).

4. *Strychnos-Alkaloide.*

1. **Strychnin** $C_{21}H_{22}N_2O_2$ findet sich in den Samen verschiedener Strychnus-Arten, z. B. den Krähenaugen von Str. nux vomica, Ignatiusbohnen (Str. Ignatii), im Pfeilgift Upas Tieuté (Str. Tieuté). Rhombische Säulen. Schmp. 284°. Linksdrehend. Schwer löslich in kaltem Wasser. Ist als Pyridinderivat erkannt, da es schon beim Erhitzen mit Kali Indol (S. 450) entwickelt. Beim Glühen von salzsaurem Strychnin mit Kalk entstehen β-Pikolin $C_5H_4(CH_3)N$ (S. 475) und Skatol (S. 453)

Erkennung: Bewirkt beim Frosch in kleinster Dosis tetanische Krämpfe (charakteristisch); s. weiteres unter Strychninum nitricum.

Unterscheidung von Brucin (S. 503). Dieses färbt sich mit Salpetersäure roth, Strychnin aber gelblich.

Sehr giftig. Wirkt krampferregend.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: 1. Semen Strychni von Strychnos Nux vomica; 2. Extractum und 3. Tinctura Strychni; 4. Strychninum nitricum $C_{21}H_{22}N_2O_2, HNO_3$. Farblose Crystallnadeln, welche mit 90 Th. kaltem, 3 Th. siedendem Wasser, sowie mit 70 Th. kaltem und 5 Th. siedendem Alkohol neutrale Lösungen geben. Unlöslich in Aether und in Schwefelkohlenstoff. Die Crystalle färben sich beim Kochen mit Salzsäure roth. Die wässrige Lösung giebt mit Kaliumbichromat einen rothgelben crystallinischen Niederschlag von Strychnindichromat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2, H_2Cr_2O_7$, der durch Schwefelsäure vorübergehend blau bis violett gefärbt wird. Mit Salpetersäure zerrieben, färbt es sich gelblich, nicht roth (Gehalt an Brucin).

Von den *Derivaten des Strychnins* wirken **Bromstrychnin** $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$, **Chlorstrychnin** $C_{21}H_{21}ClN_2O_2$, **Nitrostrychnin** $C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2$, **Dinitrostrychnin** $C_{21}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2$ und **Amidostrychnin** $C_{21}H_{21}(NH_2)N_2O_2$ wie Strychnin.

Dagegen ist **Methylstrychnin** $C_{21}H_{21}(CH_3)N_2O_2$ viel schwächer und die **Strychninsulfosäure** $C_{21}H_{21}(HSO_3)N_2O_2$ kaum mehr giftig.

2. **Brucin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$ findet sich neben Strychnin in den Samen der Strychnos-Arten. Ist in Wasser und Alkohol leichter als Strychnin löslich. Tafeln. Unlöslich in Aether und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Schmp. des wasserfreien Präparates 178°. Linksdrehend. Giebt bei der Destillation mit Kali Basen aus der Pyridinreihe (β-Lutidin, α- und β-Collidin) neben wenig Chinolin.

Erkennung: 1. Löst sich in Salpetersäure mit rother Farbe. [Umkehr der Reaction zum Nachweis kleiner Mengen Salpetersäure. Man übergiesst einen Brucincrystall mit concentrirter Schwefelsäure und fügt einen Tropfen der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit hinzu]. Salpetrige Säure bewirkt unter diesen Bedingungen mit Brucin keine Farbenreaction.

2. Die gelbe Lösung von Brucin in Salpetersäure (1 : 4) wird durch Reductionsmittel (Zinnchlorür) violett. — *Giftig.*

5. Weitere Alkaloide in alphabetischer Ordnung.

1. Aconitin $C_{33}H_{43}NO_{12}$ in den Wurzeln von Aconitum Napellus (Eisenhut). Tafeln. Schmp. 183—184°. Linksdrehend. Sehr leicht zersetzlich.

Sehr giftig.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: Tubera Aconiti (Aconitknollen von Aconitum Napellus und Tinctura Aconiti. — Neben Aconitin enthalten die Aconitumarten noch folgende Alkaloide: **Pikroaconitin, Pseudoaconitin, Japaconitin** und **Lycaconitin.**

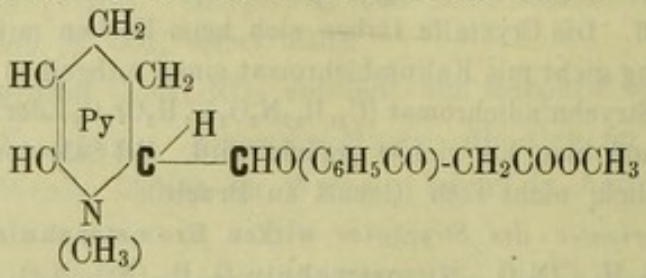
2. Aspidospermin $C_{22}H_{30}N_2O$, **Quebrachin** $C_{21}H_{26}N_2O_3$ finden sich neben anderen Alkaloiden in der Rinde von Aspidosperma Quebracho, welche medicinische Anwendung findet.

3. Berberin $C_{20}H_{17}NO_4 + 4^1/_2H_2O$, in der Wurzel von Berberis vulgaris und Hydrastis canadensis. Gelbe Nadeln. Schmp. 120°. Liefert beim Schmelzen

mit Kali u. a. Chinolin, ist also ein Chinolinderivat (S. 487). Eine Abkochung der Berberitzenwurzel färbt Seide und Wolle direct gelb, Baumwolle erst nach dem Beizen mit Tannin.

4. Cocain $C_{17}H_{21}NO_4$ ist Benzoylecgoninmethylester

$C_5H_4N(CH_3)H_3CHO(COC_6H_5)—CH_2COOCH_3$ oder



Die fettgedruckten C-Atome sind asymmetrische (S. 45). Py = Pyridinkern.

Es sind zwei Cocaïne, ein **Rechtscocaïn** und ein **Linkscocaïn** bekannt. Letzteres kommt in den Cocablättern vor und ist officinell. Ein Spaltungsproduct des Linkscocaïn, das **Linksecgonin** (s. d.) geht durch Behandlung mit Kali in **Rechtsecgonin** über. Aus letzterem lässt sich nach synthetischen Methoden (s. u.) das Rechtscocaïn gewinnen. Ber. **23**, 469 und 979.

Die Regel von J. van'tHoff und le Bel (S. 45), dass optisch active Körper ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten (s. o.), stimmt auch für das Cocaïn.

Linkscocain. In den Blättern von Erythroxylon Coca neben anderen Alkaloiden. Prismen. Schmilzt wasserfrei bei 98°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Cocain zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Benzoësäure, Ecgonin (s. d.) und Methylalkohol.

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_6H_5COOH + C_9H_{15}NO_3 + CH_3OH$$

Benzoësäure. Ecgonin. Methylalkohol.

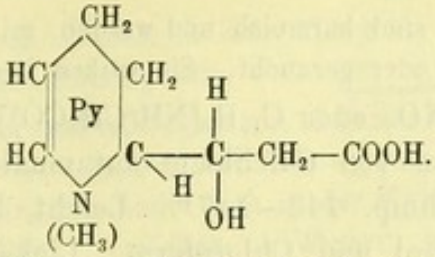
Synthese aus Ecgoninmethylester (s. u.) und Benzoylchlorid.

$$C_9H_{14}(CH_3)NO_3 + C_6H_5COCl = C_9H_{13}(CH_3)(C_6H_5CO)NO_3 + HCl.$$

Erkennung s. Cocaïnum hydrochloricum.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* ist aufgenommen: Cocainum hydrochloricum $C_{17}H_{21}NO_4$, HCl (salzsaures Coc.). Farblose, durchscheinende Crystalle, die mit Wasser und Alkohol neutrale Lösungen geben. Die Lösungen schmecken bitter und anästhesiren die Zunge. In der wässrigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung rufen hervor: Quecksilberchlorid einen weissen, Jodlösung einen braunen, Kalilauge einen weissen, in Aether und Alkohol leicht löslichen Niederschlag. 0,1 des Salzes gebe mit 1 ccm Schwefelsäure oder 1 ccm Salpetersäure eine klare, nicht gefärbte Lösung. 0,1 des Salzes in 5 ccm Wasser + 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gebe eine Lösung, welche durch 1 Tropfen einer 1 proc. Lösung von Kaliumpermanganat violett gefärbt wird. Die Farbe der vor Staub geschützten Lösung nehme während einer halben Stunde wenig ab. — *Anästheticum.*

Linksecgonin $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$ ist Methyl-Tetrahydro-Pyridyl β-Oxypropionsäure oder $C_5H_4N(CH_3)H_3CH(OH)—CH_2COOH$ oder



(Die fett gedruckten C-Atome sind asymmetrische S. 45) Entsteht durch Spaltung des Cocaïns (S. 504) und beim Erhitzen der in den Cocablättern enthaltenen Nebenalkaloide mit Salzsäure. Dient zur Herstellung des *synthetischen Cocaïns* (S. 504). Prismen. Schmp. 198°. Geht beim Erhitzen mit Salzsäure unter Wasserabspaltung in Anhydroecgonin (s. u.) über.

Benzoylecgonin $C_9H_{13}NO_4$ oder $C_5H_4N(CH_3)H_3C(OH)(C_6H_5CO)CH_2COOH$. Siehe Linksecgonin. Findet sich in den Cocablättern und entsteht beim längeren Kochen von Linkscocaïn mit Wasser.

Anhydroecgonin $C_9H_{13}NO_2$ oder $C_5H_4N(CH_3)H_3CH{=}CH{-}COOH$ ist Methyl-Tetrahydro-Pyridyl-Acrylsäure. Entsteht durch Wasserabspaltung aus Linksecgonin (S. 504) und geht durch Behandlung mit übermangansaurem Kali unter Aufnahme von Wasser in Linksecgonin (S. 504) über.

$C_5H_4N(CH_3)H_3CH{=}CH{-}COOH + H_2O = C_5H_4N(CH_3)H_3CH(OH){-}CH_2COOH$.

Crystalle. Schmp. 235°.

Ueber **Rechtscocaïn** (Schmp. des Chlorhydrats: 205°, während die entsprechende Linksverbindung bei 181,5° schmilzt) und **Rechtsecgonin** (Schmp. des Chlorhydrats 254°, die Linksverbindung schmilzt bei 198°) s. S. 504. Rechtscocaïn wirkt anästhesirend wie Linkscocaïn. Die Wirkung des Rechtscocaïns geht aber schneller vorüber, als die des Linkscocaïns Ber. **23**, 474.

Constitution des Cocaïns: 1. Ecgonin (S. 504), das Spaltungsproduct des Cocaïns (S. 504) liefert durch Wasserabspaltung Anhydroecgonin (s. o.). Letzteres enthält eine ungesättigte Seitenkette — den Rest der Acrylsäure — da es 2Br addirt. 2. Im Ecgonin ist eine Methylgruppe an Stickstoff gebunden. Dasselbe gilt natürlich auch vom Anhydroecgonin. 3. Ecgonin und Anhydroecgonin enthalten eine Carboxylgruppe, da sie Ester bilden. 4. Die Bildung von Ecgonin aus Anhydroecgonin durch Wasseraufnahme findet ihre einfachste Erklärung darin, dass der Acrylsäurerest (s. o.) hierbei in den Rest der β-Oxypropionsäure $-CH(OH)-CH_2-COOH$ verwandelt wurde. 5. Auch die Anwesenheit des hydrirten Pyridinringes $(CH_3)NC_5H_4.H_3$ (Cocayl genannt) im Ecgonin — und daher im Cocaïn — wurde wahrscheinlich gemacht. 6. Schliesslich lässt sich die oben angenommene Constitutionsformel am einfachsten durch die Synthese aus Ecgoninmethylester und Benzoylchlorid erklären.

Isatropylcocain (Truxillin) $C_{19}H_{23}NO_4$ findet sich gleichfalls in den Cocablättern. Es liefert bei der Spaltung neben Ecgonin mehrere polymere Zimmtsäuren (Truxillsäuren) $C_9H_8O_2$.

Giftig.

5. Die Alkaloide von Cannabis indica sind wenig untersucht.

Haschisch besteht aus den getrockneten Zweigspitzen der weiblichen

Cannabis-Pflanze. Dieselben sind harzreich und werden mit Tabak oder Opium gemischt, als Pasten gekaut oder geraucht. Sie wirken berauschend.

6. Colchicin $C_{22}H_{25}NO_6$ oder $C_{15}H_9[NH(CH_3CO)](COOCH_3)(OCH_3)_3$ findet sich in den Samen von Colchicum autumnale (Herbstzeitlose). Nicht crystallinisch. Schmp. 143—147°. Leicht löslich in kaltem Wasser, ebenso im Alkohol und Chloroform. Linksdrehend. Mit HJ werden vier Methylgruppen als CH_3J abgespalten (s. o. Constitutionsformel).

Erkennung: Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid granatroth, die Lösung in wässriger Salzsäure durch dasselbe Reagens grün gefärbt.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: Semen Colchici (von Colchicum autumnale), Tinctura und Vinum Colchici. Schmeckt stark bitter.

Sehr giftig.

7. Coniin und Herba Conii siehe S. 479.

8. Curarin ? $C_{18}H_{35}N$ findet sich an Schwefelsäure gebunden im Curare, dem Pfeilgift der Indianer, welches durch Auskochen verschiedener Strychnosarten gewonnen wird. — Amorph. Färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure roth. *Giftig.*

9. Emetin ? $C_{30}H_{44}N_2O_4$ findet sich in der Wurzel von Cephaleïs Ipecacuanha (Brechwurz). Crystallisirt schwierig. Schmp. 62—65°. Schmeckt bitter. Wirkt brechenerregend. *Giftig.*

Die *Pharm. Germ. Ed. III.* hat aufgenommen: 1. Radix Ipecacuanhae s. o. 2. Sirupus Ip. 3 Vinum Ip 4 Pulvis Ipecacuanhae opiatus S. 500.

10. Eserin (Physostigmin) $C_{15}H_{21}N_3O_2$ findet sich in den Samen von Physostigma venenosum (Calabarbohne). Nicht crystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geschmacklos. Giftig. Bewirkt Verengerung der Pupille.

Die meisten Salze des Eserins crystallisiren schlecht.

Erkennung: S. Physostigminum salicylicum.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: 1. Physostigminum salicylicum $C_{15}H_{21}N_3O_2, C_7H_6O_3$. Crystalle, welche sich in 150 Th. Wasser und 12 Th. Alkohol zu neutraler Flüssigkeit lösen. Die wässrige oder alkoholische Lösung färbt sich am Licht schnell röthlich. Die wässrige Lösung giebt 1. mit Eisenchlorid: violette Färbung; 2. mit Jodlösung: Trübung. In Schwefelsäure löst sich das Salz zunächst farblos, später tritt Gelbfärbung auf. Beim Erwärmen mit Ammoniak erfolgt Lösung und Gelbfärbung. Die gelbroth gefärbte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen einen blauen oder blaugrauen, in Alkohol mit blauer Farbe löslichen Rückstand. Die hierbei erhaltene alkoholische Lösung wird durch Essigsäure roth gefärbt und fluorescirt. Der blaugraue Verdampfungsrückstand (s o) löst sich in wenig Schwefelsäure unter Grünfärbung,

welche auf Zusatz von Alkohol in roth übergeht. — Das Salz muss beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein. — 2. Ph. sulfuricum. An der Luft zerfliessliches in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Die Lösungen müssen neutral reagiren. *Hygroskopisch und lichtempfindlich.*

11. Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$ findet sich in der Wurzel von Hydrastis canadensis. Prismen. Schmp 135°. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Chloroform löslich. Wird durch verdünnte Salpetersäure in Opiansäure (S. 427) und Hydrastinin gespalten. Ist vielleicht ein Derivat des Isochinolins (S. 481).

Die *Pharm. Germ. Ed. III.* hat aufgenommen: Rhizoma Hydrastis (von Hydrastis canadensis) und Extractum Hydrastis fluidum.

12. Jaborin? $C_{22}H_{32}N_2O_4$. Zersetzungsproduct des Pilocarpins s. u., welches sich in den wahren (von Pilocarpus paimatifolius) und den falschen Jaborandiblättern (von Piper reticulatum) findet.

Die *Pharm. Germ. Ed. III.* hat aufgenommen: Folia Jaborandi (von Pilocarpus pennatifolius).

13. Lobelin, Vorkommen s. unten. Chemisch kaum untersucht.

Die *Pharm. Germ. Ed. III.* hat aufgenommen: 1. Herba Lobeliae (von Lobelia inflata). 2. Tinctura Lobeliae Alkoholisches Extract von No. 1.

14. Die wirksamen Bestandtheile des **Mutterkorns** (Secale cornutum) sind nicht mit Sicherheit bekannt.

Aus demselben wurden die folgenden Körper isolirt:

Ergotinin ist unwirksam, dagegen sollen **Cornutin**, **Sclerotinsäure** (**Ergotinsäure**) und **Sphacelinsäure** wirksam sein.

Die *Pharm. Germ. Ed. III.* hat aufgenommen: 1. Secale cornutum Der in der Ruheperiode seiner Entwicklung gesammelte Pilz: Claviceps purpurea, welcher vorzugsweise die Aehren des Roggens, aber auch andere Gräser befällt.

Das Präparat ist bei jeder Verordnung frisch zu pulvern.

2. Extractum Secalis cornuti. Alkoholisch-wässriger, dann eingedampfter, in Wasser löslicher Auszug. 3. Extr. Secalis corn. fluidum. Mit Alkohol und verdünnter Salzsäure bereiteter Auszug.

15. **Pilocarpin** $C_{11}H_{16}N_2O_2$ findet sich in den Jaborandi-Blättern (von Pilocarpus pennatifolius). Crystallinisch. Rechtsdrehend. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Trimethylamin und m-Pyridinmilchsäure.

$$C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O = N(CH_3)_3 + C_5H_4N{-}\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}(HO) \text{ (Pyridinmilchsäure).}$$

Ist daher ein Pyridinderivat und seine Constitution wahrscheinlich

$$C_5H_4N{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CO{-}O}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}N(CH_3)_3.$$

Bewirkt Speichelfluss und Schweisssecretion. *Giftig.* (Antidot: Atropin).

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* ist aufgenommen: Pilocarpinum hydrochloricum $C_{11}H_{16}N_2O_2$, HCl. Weisse, hygroskopische Crystalle, leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Chloroform löslich. Schwefelsäure bewirkt farblose Lösung, rauchende Salpetersäure Grünfärbung. Die wässrige Lösung (1 : 100) reagirt schwach sauer. Sie giebt 1. mit Jodlösung, Bromwasser, Quecksilberchlorid, Silbernitrat reichliche Niederschläge. 2. Mit Ammoniak oder Kaliumcarbonat keine Veränderung 3. Mit Natronlauge nur in concentrirter Lösung eine Trübung. Darf beim Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen.

16. Spartein $C_{15}H_{26}N_2$ im Besenginster (Spartium scoparium). Farblose Flüssigkeit. Sdp. 288°. Giebt beim Glühen mit Kalk γ-Methyl-Pyridin (γ-Pikolin) neben Pyridin. — *Giftig.*

Das in Wasser leicht lösliche Sulfat $C_{15}H_{26}N_2, H_2SO_4$ hat therapeutische Anwendung gefunden.

17. Veratrin (jetzt als Cevadin bezeichnet) $C_{32}H_{49}NO_9$ wird aus Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla) dargestellt, ist aber auch in kleiner Menge im Veratrum album enthalten. Nadeln. Schmp. 205°. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser. Löslich in Alkohol und Aether.

Erkennung: Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt grüngelbe Fluorescenz, später Rothfärbung. Setzt man zu dieser Lösung Zucker, so färbt sie sich erst gelb, dann grün, zuletzt blau — *Sehr giftig.*

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: 1. Rhizoma Veratri Wurzelstöcke von Veratrum album (weisser Niesswurz). 2. Tinctura Veratri. 3. Veratrinum (= Cevadin). Lockeres Pulver oder amorphe Masse, deren Staub zum Niessen reizt. Löslichkeit s. o. Die wässrige Lösung schmeckt bitter und reagirt schwach alkalisch. Reaction mit Schwefelsäure s. o. unter Erkennung. Es muss beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein. Seine alkoholische Lösung werde durch Platinchlorid nicht gefällt.

Ptomaïne.

L. Brieger, Ptomaïne Heft 1—3 und Virchow's Arch **115**, *484. Ferner: Centbl. f. Bakter.* **9**, *107. Gauthier, Bull. de l'Acad. de Med. Paris 1886.*

Durch die Lebensthätigkeit der Zellen, also auch der Mikroorganismen entsteht eine grosse Anzahl stickstoffhaltiger, meist stark basischer Körper, die man **Ptomaïne**[1]) oder **Leichenalkaloide** nennt, weil sie zuerst in faulenden Leichentheilen aufgefunden wurden. Einige von ihnen sind giftig (**Toxine**). Als **Leukomaïne** werden diejenigen Ptomaïne bezeichnet, welche von den lebenden Zellen im Verlaufe des normalen Stoffwechsels erzeugt werden. Die Ptomaïne besitzen ein doppeltes

1) Von πτῶμα, Leichnam.

medicinisches Interesse. Zunächst zeigen einige von ihnen eine so nahe Verwandtschaft zu den pflanzlichen Alkaloiden (z. B. das Muscarin-ähnliche Ptomaïn aus faulendem Fischfleisch), dass es in gerichtlichen Fällen ohne Kenntniss der thierischen Ptomaïne bisweilen schwer fallen würde zu entscheiden, ob eine absichtliche Vergiftung oder nur eine durch Mikroorganismen („Fäulniss") bewirkte Ptomaïnbildung vorliegt. — Ferner aber hat man die Symptome einiger Infectionskrankheiten (s. u. Tetanin, Typhotoxin) auf die Bildung von Ptomaïnen durch die in den Körper eingewanderten Mikroorganismen zurückzuführen gesucht. Dieser Beweis kann aber bisher in keinem Falle für erbracht gelten.

Ueber den Nachweis der Ptomaïne s. S. 494 ff.

Die Ptomaïne zeigen die allgemeinen Alkaloidreactionen S. 494 ff.

Im folgenden sind die genauer bekannten Ptomaïne aufgeführt.

Dimethylamin S. 246, **Triaethylamin** S. 246, **Propylamin** S. 246. Die **Schreiner'sche Base** (Spermin, ein Leucomaïn? s. o.) S. 247 ist nicht identisch mit Diaethylendiimin (**Piperazin**) Ber. **24**, 241. Statt Aethylenimin S. 247 unter Spermin ist **Diaethylendiimin** $NH\langle^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle NH$ zu setzen.

Putrescin (Tetramethylendiamin) und **Cadaverin** (Pentamethylendiamin) S. 247. **Neuridin** S. 248 **Methylguanidin** S 273. **Neurin** S. 247. **Cholin** S. 107. **Betain** S. 166. **Muscarin** $C_5H_{15}NO_3$ (S. 166), Muscarin-ähnliches Ptomaïn aus faulendem Fischfleisch. **Tetanotoxin** $C_5H_{11}N$, aus Culturen des Bac. Tetani. **Tetanin** $C_{14}H_{30}N_2O_4$, aus Culturen des Bac. Tetani. **Typhotoxin** $C_7H_{17}NO_2$, aus Culturen des Typhusbacillus. **Mytilotoxin** $C_6H_{15}NO_2$, aus giftigen Miessmuscheln. **Collidin** $C_8H_{11}N$ entsteht bei der Fäulniss des Leims. **Hydrocollidin** $C_8H_{15}N$ aus faulendem Pferdefleisch. **Tyrotoxicon** in giftigem Käse. Maly, Jahresber. **18.** 309.

Samandarin $?C_{68}H_{62}N_2O_{10}$, das basische Gift des Salamanders. S. *Hoppe-Seyler*, Med.-chem. Unters. **1.** 109

Ueber **Leukomaine** siehe Gauthier's oben citirte Schrift.

Ueber **giftige Eiweisskörper, Toxalbumine, Albumosen, Toxopeptone, Toxomucin** s. Gewebebildende Substanzen.

Terpene und Campherarten.

(Wallach, Liebig's Annalen, Bd. 246 und vorhergehende, ferner Ber. d. deutschen chem. Ges. 1891.)

Terpene und Campherarten finden sich in den Pflanzen weit verbreitet.

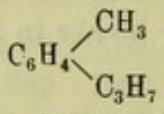
Die Terpene sind Kohlenwasserstoffe und entsprechen einem vielfachen der Formel C_5H_8, während die Campherarten Sauerstoff enthalten.

Beide Körperklassen sind untereinander nahe verwandt, da einige Campherarten durch Wasserentziehung in Cymol $C_{10}H_{14}$ übergehen und aus den Terpenen durch Oxydation mit Jod der gleiche Körper gewonnen wird.

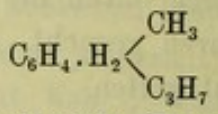
A. Terpene $(C_5H_8)_n$.

1. Die Terpene sind Kohlenwasserstoffe, welche durch **Oxydation in Cymol** übergeführt werden. $C_{10}H_{16} + O = C_{10}H_{14}$ (Cymol) $+ H_2O$.

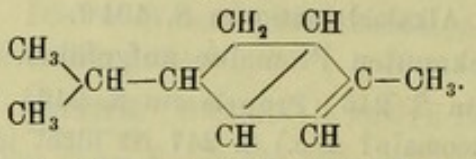
Sie lassen sich deshalb als die Wasserstoffadditionsproducte (Hydrüre) von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe (S. 306) betrachten.



Cymol.



Cymolhydrür (Terpen).

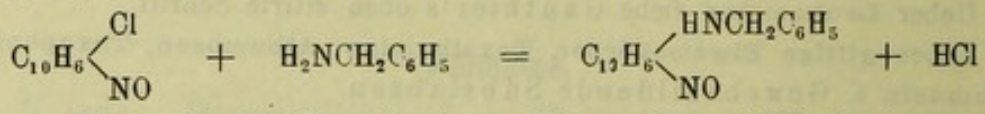


Constitutionsformel des Pinens $C_{10}H_{16}$.

Durch Wasserstoffzufuhr (Reduction) zum Cymol wird kein Terpen gebildet.

2. Sie haben ferner die Eigenschaft, ein oder zwei Molecüle einer **Haloidsäure** (HCl, HBr, HJ) **zu addiren.** Man zählt sie deshalb zu den ungesättigten Verbindungen (S. 32) und nimmt in ihnen eine resp. zwei doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen an, je nach dem sie sich mit einem oder mit zwei Molecülen Haloidsäure verbinden.

3. Charakteristisch sind die **Verbindungen** mancher Terpene **mit salpetriger Säure** (Nitrosite oder Nitroso-Nitrite genannt), z. B. $C_{10}H_{16}N_2O_3$ Terpinen-Nitrosit (Schmp. 155°). Sie sind crystallinisch und lassen sich zur Abscheidung und Unterscheidung vieler Terpene benutzen. Die meisten Terpene verbinden sich ferner mit Nitrosylchlorid. Diese **Nitrosochlorid-Terpene** sind crystallinische Körper, welche sich mit organischen Basen wie Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$ (S. 336) und Piperidin $C_5H_{11}N$ (S. 478) zu **Nitrolaminen** umsetzen.



Limonen-Nitrosochlorid. Benzylamin. Limonen-Benzyl-Nitrolamin.

4. Einige Terpene bilden mit Wasser crystallinische **Hydrate,** z. B. Terpinhydrat $C_{10}H_{16}(H_2O)_2 + H_2O$. Dies geschieht namentlich bei Gegenwart von verdünnter Salpetersäure und Alkohol (s. Terpinhydrat S. 512).

5. Die Terpene **polymerisiren** sich durch Erhitzen unter Druck oder beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure.

Aehnlich wie Schwefelsäure wirkt Chlorzink, Chlorcalcium, namentlich aber Fluorbor, welches Terpentin sofort in Polyterpene $(C_5H_8)_x$ (s. d.) überführt.

So entstehen aus $C_{10}H_{16}$ durch Polymerisation $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ u. s. w.

Als Muttersubstanz der Terpene kann der ungesättigte Kohlenwasserstoff C_5H_8 Isopren gelten, da dieser sich zu Terpenen $(C_5H_8)_x$ polymerisiren lässt (s. o.).

6. Viele Terpene sind **optisch activ.** Häufig existirt eine linksdrehende und eine rechtsdrehende Modification, durch deren Mischung optisch inactive Terpene erhalten werden.

7. Die Terpene, Campher und ätherischen Oele (s. u.) wirken **antiseptisch.**

Eintheilung der Terpene:

1. **Terpene** $(C_5H_8)_2 = C_{10}H_{16}$. 2. **Sesquiterpene** $(C_5H_8)_3 = C_{15}H_{24}$. 3. **Diterpene** $(C_5H_8)_4 = C_{20}H_{32}$. 4. **Polyterpene** $(C_5H_8)_x$.

1. Terpene $(C_5H_8)_2 = C_{10}H_{16}$.

Aus verschiedenen Pinus-Arten (P. sylvestris, Ledeburii, australis u. s. w.), ferner aus Larix europaea (Lärche) wird der Terpentin gewonnen. Wenn man Terpentin mit Wasser destillirt, geht in das Destillat das sogenannte **Terpentinöl** (Terebenten) über, während in der Retorte **Colophonium** (Geigenharz) zurückbleibt.

Die Terpentinöle zeigen je nach der Herkunft verschiedene Eigenschaften. Linksdrehend ist französisches, deutsches und venezianisches Terpentinöl, rechtsdrehend russisches und australisches. Schottisches Terpentinöl ist ein Gemisch von rechts- und linksdrehendem Oel.

Die einzelnen Terpentinöle sind aber wiederum meist Gemische verschiedener Terpene. Der Hauptbestandtheil der meisten Terpentinöle ist das Pinen, während z. B. im schwedischen und russischen Oele daneben Dipenten (Cinen) vorkommt.

Die verschiedenen Terpentinöle sieden bei 155—160°, sind in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Sie absorbiren leicht Sauerstoff. Hierbei entsteht kein Ozon, aber Wasserstoffsuperoxyd. Das mit Sauerstoff beladene („activirte") Oel besitzt daher die Fähigkeit Guajaktinctur zu bläuen, aus KJ Jod freizumachen und aus Bleisalzen Bleisuperoxyd abzuscheiden. Durch Kochen wird das activirte Oel optisch inactiv. Bei Oxydation durch starke Salpetersäure entzündet es sich. Bei gemässigter Oxydation werden Säuren der aliphatischen (Methan-) Reihe, wie Dimethylfumarsäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Oxalsäure, daneben aber auch Säuren der Benzolreihe wie Terephtalsäure und p-Toluylsäure gebildet. Durch Erhitzen mit Brom oder Jod entsteht Cymol (s. d.) $C_6H_4\begin{cases}CH_3\ (1)\\ C_3H_7\ (4)\end{cases}$.

Durch allmälige Einwirkung starker Schwefelsäure auf Terpentinöl und nachfolgende Destillation im Wasserdampfstrom wird eine nach Thymian

riechende Flüssigkeit, das **Tereben**, erhalten, welches wegen seines angenehmen Geruches jetzt vielfach an Stelle des Terpentinöls medicinische Anwendung findet.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: 1. Terebinthina (Terpentin). Harzsaft der Abietineen, namentlich von Pinus Pinaster und Pinus Laricis. Dickflüssiges Gemenge von 70–85 Th Harz und 30—15 Th. Terpentinöl. 2. Oleum Terebinthinae (Terpentinöl). Aetherisches Oel der Terpentine, namentlich von Pinus Pinaster, australis und Taeda. Sdp. 150 bis 160°. Spec. Gewicht 0,855—0,865. 3. Oleum Terebinthinae rectificatum. Ein Theil Ol. Terebinthinae (No 2) wird mit 6 Th. Kalkwasser geschüttelt und destillirt. Das Destillat muss farblos sein und neutral reagiren. Sdp. 160°. Spec. Gew. 0,855–0,865.

Die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale der Terpene ergeben sich aus ihren Schmelz- und Siedepunkten, ferner aus dem Verhalten ihrer Additionsproducte (S. 510, **3.**).

1. **Pinen** $C_{10}H_{16}$. Der Hauptbestandtheil des Terpentinöls (S. 511). Flüssig. Sdp. 160°. Verbindet sich mit 1 Mol. HCl zu Terpinhydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (s. d.) und mit Wasser zu Terpinhydrat $C_{10}H_{22}O_3$ (s. d.).

Terpinhydrat $C_{10}H_{22}O_3 = C_{10}H_{16} + 3H_2O$ entsteht, wenn Terpentinöl längere Zeit mit Wasser stehen bleibt, schneller bei Gegenwart von Salpetersäure und Alkohol. Harte, in heissem Wasser leicht lösliche Crystalle von etwas bittrem, gewürzigem Geschmack. Schmp. 116 bis 117° unter Abspaltung von Wasser. Geht beim Trocknen über Schwefelsäure unter Wasserverlust in Terpin [$C_{10}H_{20}O_2 = C_{10}H_{16}$ (Terpin) + $2H_2O$] über und schmilzt dann bei 102°. Wird therapeutisch benutzt.

Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* zeigt die oben angegebenen Eigenschaften. Löslich in 250 Th. kaltem und 32 Th. siedendem Wasser, in 10 Th. kaltem und 2 Th. siedendem Weingeist. Das Präparat darf nicht nach Terpentin (S. 511) riechen und in heisser wässriger Lösung Lackmuspapier nicht verändern.

Das sauerstoffhaltige **Terpineol**, ein Gemisch verschiedener Terpene, entsteht durch Destillation von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure. Nach Hyacinthen riechendes Oel, welches therapeutische Anwendung findet.

Terpinhydrochlorid („künstlicher Campher")

$$C_{10}H_{17}Cl = ?C_{10}H_{16}HCl.$$

Entsteht beim Sättigen von Terpentinöl mit Salzsäuregas. Nach Campher riechende Crystalle. Schmp. 125°, Sdp. 210°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Reagirt neutral und giebt mit Silbernitrat keinen Niederschlag. (Das Chlor ist also fest gebunden.) Beim Erhitzen mit Seife tritt Umsetzung ein. Hierbei entstehen Camphen (s. d.), Kochsalz und freie Fettsäure.

Man kennt auch Terpinhydrobromid und -hydrojodid.

2. **Camphen** $C_{10}H_{16}$ entsteht bei der Zersetzung von Terpinhydrochlorid (S. 512) mit Seife.

3. **Limonen** $C_{10}H_{16}$ (Carven, Citren, Hesperiden) findet sich in vielen ätherischen Oelen (z. B. Citronenöl, Bergamottöl). Flüssig. Sdp. 175 bis 177°. Rechtsdrehend.

4. **Cinen** $C_{10}H_{16}$ in manchen Terpentinölen, im Campheröl. Wird synthetisch durch Erhitzen von Terpentinöl auf 300° erhalten. Flüssig. Sdp. 181—182°.

5. **Sylvestren** $C_{10}H_{16}$. Im schwedischen Terpentinöl. Flüssig. Sdp. 176 bis 177°.

2. Sesquiterpene $C_{15}H_{24} = (C_5H_8)_3$. Sdp. 250—260°.

Derartige Terpene finden sich im Cubebenöl und Patschouliöl. Aehnliche Körper werden auch synthetisch durch Erhitzen von Valerylen C_5H_8, eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, auf 250—260° unter Druck oder durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure erhalten. Sie sind alle flüssig.

3. Diterpene $C_{20}H_{32} = (C_5H_8)_4$.

Sdp. über 300°. Sie finden sich im Copaivabalsam und entstehen auch durch Ueberhitzung von Terpentinöl. Es sind ölige Flüssigkeiten. Hierher gehört das **Colophen**.

4. Polyterpene $(C_5H_8)_x$ $(x>4)$.

Polyterpene werden z. B. aus Terpentinöl durch Einwirkung von Antimontrichlorid erhalten. Sdp. über 250°. Linksdrehend. — Hierher gehören wahrscheinlich auch die **Terpene des Kautschuks** und der **Guttapercha**. Kautschuk bildet sich beim Erstarren des Milchsaftes tropischer Pflanzen, namentlich der Euphorbiaceen, Asclepiadeen und Apocyneen. Der Kautschuk absorbirt an der Luft Sauerstoff und wird hierdurch brüchig und spröde.

Durch Behandlung mit Schwefel (**Vulkanisirung**) bleibt der Kautschuk auch bei höherer Temperatur elastisch und wird in den Lösungsmitteln des nicht vulkanisirten Kautschuks, also in Schwefelkohlenstoff und Benzol unlöslich. — **Guttapercha** scheidet sich aus dem Milchsafte tropischer Sapotaceen ab. Verhält sich gegen Sauerstoff wie Kautschuk. — Beide Stoffe werden in grossem Umfange für die Technik und Medicin benutzt

B. Campherarten.

Die Campherarten enthalten Sauerstoff.

Ueber ihre Verwandtschaft zu den Terpenen und zum Cymol siehe S. 510. Sie enthalten eine Hydroxylgruppe, wie aus ihrer Vereinigung mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern hervorgeht.

$$\underset{\text{Menthol.}}{C_{10}H_{19}OH} + CH_3COOH = \underset{\text{Menthol-Acetat.}}{C_{10}H_{19}O{-}(CH_3CO)} + H_2O$$

Sie zerfallen — wie die tertiären Alkohole der Fettreihe — durch wasserentziehende Mittel in Kohlenwasserstoff und Wasser.

$$C_{10}H_{19}OH = C_{10}H_{18} + H_2O$$

Menthol. Menthen.

a) Campher $C_nH_{2n}O$.

Menthol (Pfeffermünzkampher) $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}OH$ wird durch Destillation des frischen Krautes der Menthe (Mentha piperita) mit Wasser und durch Auscrystallisiren von japanischem Pfefferminzöl erhalten.

Säulen, die erfrischend nach Pfefferminzöl riechen. Schmp. 36°. Sdp. 210°. Linksdrehend. Kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. löslich. Spaltung durch Wasserentziehung s. o.

Das Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.* schmilzt bei 43°, siedet bei 212°. Wird zur Herstellung der **Migrainestifte** benutzt.

b) Campher $C_nH_{2n-2}O$.

Borneol $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}(OH)$. Als Ameisensäure- und Essigsäureester im Oele der Baldrianwurzel und in den Markhöhlen des Holzes von Dryobalanops Camphora (Borneo).

Synthetisch (neben Linksborneol) aus Laurineencampher (s. u.) und Natrium. $2C_{10}H_{16}O + Na_2 = C_{10}H_{17}ONa + C_{10}H_{15}ONa$. Blättchen, die nach Campher und Pfeffer riechen. Schmp. 206—207°. Sdp. 212°. Rechtsdrehend. Leicht in Alkohol löslich. Giebt bei der Oxydation Camphersäure. Zerfällt durch Wasserentziehung mit P_2O_5 in Camphen (s. d.) und Wasser. $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{16} + H_2O$.

Eucalyptol (Cineol) $C_{10}H_{18}O$ im Eucalyptusöl. Flüssigkeit. Sdp. 176° Wird therapeutisch angewendet — Das sogenannte **Myrtol**, ein Gemisch von Pinen und Eucalyptol, wird gleichfalls in der Medicin benutzt.

c) Campher $C_nH_{2n-4}O$.

Laurineencampher $C_{10}H_{16}O$. Wird durch Destillation des Holzes von Laurus Camphora (Cinnamomum Camphora) gewonnen. Findet sich ferner im Lavendelöl, im Salbeiöl u. s. w.

Synthetisch durch Oxydation von Borneol und von Camphen S. 513. $C_{10}H_{18}O$ (Borneol) $+ O = C_{10}H_{16}O + H_2O$. Hexagonale Crystalle von charakteristischem Geruch. Schmp. 175°. Sdp. 204°. Leicht sublimirbar. Rechtsdrehend.

Der natürliche Campher hat ein anderes Drehungsvermögen, als der künstliche. Der aus Camphen entstehende Campher ist linksdrehend, wenn das Camphen linksdrehend war, rechtsdrehend aber, wenn das Camphen rechts drehte.

Durch Wasserabspaltung mit P_2O_5 entsteht Cymol.

$$C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O.$$

Der Sauerstoff des Laurineencamphers ist wahrscheinlich als Ketonsauerstoff — CO — vorhanden, da sich dieser Körper leicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet.

$$C_{10}H_{16}O + NH_2(OH) = C_{10}H_{16}{=}N(OH) \text{ (Campheroxim)} + H_2O.$$

$$C_{10}H_{16}O + NH_2{-}NH(C_6H_5) = C_{10}H_{16}{=}N{-}NH(C_6H_5) + H_2O$$

Campher-Osazon.

Campherstückchen rotiren lebhaft auf Wasser. Ist gleichzeitig ein Fett vorhanden, so hört die Bewegung auf.

Hunde scheiden Campher als α- und β-**Camphoglykuronsäure** $C_{16}H_{24}O_8$ und ?Uramidocamphoglykuronsäure aus. Hp. 3, 422. Siehe S. 202.

Campherol $C_{10}H_{16}O_2$ entsteht beim längeren Kochen von Camphoglykuronsäure mit Salzsäure neben Glykuronsäure (S. 202). Crystalle. Schmp 197 bis 198°. Löslich in Aether.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: 1. Camphora (Laurineencampher S. 514) 2 Oleum camphoratum. Filtrirte Lösung von 1 Th. Campher in 9 Th. Olivenöl. 3. Spiritus camphoratus. Lösung von 1 Th. Campher in 7 Th. Alkohol + 2 Th. Wasser. Klare Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser Campher in Flocken gefällt wird. 4 Vinum camphoratum. Einer Lösung von 1 Th. Campher in 1 Th. Alkohol werden unter Umschütteln 3 Th. Gummischleim (S. 241) und 45 Th. Weisswein zugefügt. 5. Linimentum ammoniato-camphoratum (Flüchtiges Campherliniment). 3 Th. Campheröl (No. 2), 1 Th. Mohnöl, 1 Th. Ammoniakflüssigkeit werden unter Umschütteln gemischt. Dickflüssig. 6. Unguentum Cerussae camphoratum S. 191.

Vom Campher leiten sich ab:

Mono- und Di-Brom-(Chlor)-Campher $C_{10}H_{15}BrO$, $C_{10}H_{14}Cl_2O$, **Nitrocampher** $C_{10}H_{15}(NO_2)O$, **Amidocampher** $C_{10}H_{15}(NH_2)O$

Im Fenchelöl findet sich das **Fenchon**, ein dem Laurineencampher isomerer Körper.

Dem Campher verwandt ist das **Alantol** (in der Wurzel des Atlants [Inula Hellenium]) und das **Apiol** $C_{12}H_{14}O_4$ (Petersilien-Campher). Beide therapeutisch benutzt.

Im Maticoöl, aus den Blättern von Piper angustifolium, findet sich der **Maticocampher** $C_{12}H_{26}O$, im Cubebenöl (aus den Früchten von Piper Cubeba) der **Cubebencampher** $C_{15}H_{26}O$. Beide therapeutisch benutzt.

Die Cholesterine.

Den Terpenen und Campherarten scheinen die **Cholesterine,** eine in Thier und Pflanze weit verbreitete Körperklasse, nahe verwandt zu sein.

1. Das am genauesten bekannte Glied dieser Reihe ist das *gewöhnliche* oder **Gallenstein-Cholesterin,** $C_{26}H_{44}O + H_2O$ (vielleicht $C_{25}H_{42}O$

+ H_2O). Findet sich in den Gallensteinen, in den Eiern, im Sperma und in der Nervensubstanz, ferner in den meisten thierischen Organen und Secreten, wenn auch zumeist nur in geringer Menge.

Synthese und Entstehung im Organismus unbekannt, ebenso wie seine physiologische Function.

Zur Darstellung filtrirt man das heisse alkoholische Extract gepulverter menschlicher Gallensteine. Beim Erkalten scheidet sich das Cholesterin crystallinisch ab.

Crystallisirt aus Alkohol oder Aether in weissen Blättchen oder monoklinen Tafeln mit 1 Mol. Crystallwasser, aus Chloroform wasserfrei. Schmilzt wasserfrei bei 145°. Im Vacuum unzersetzt flüchtig. Leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol löslich. Unlöslich in Wasser. Linksdrehend. Zerfällt mit Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in α-, β- und γ-**Cholesterilen**, mit Phosphorsäure in α- und β-**Cholesteron**.

Enthält eine Hydroxylgruppe $C_{26}H_{43}(OH)$, *da es sich mit Säuren zu Estern (S. 175) vereinigt (s. u.).*

Erkennung: H. Burchard, Diss inaug. Rostock 1889 und Hp. **14**, 522.

1. *Moleschott's Probe.* Die Crystalle färben sich beim Uebergiessen mit einer Mischung von 1 Th. Wasser und 5 Th. concentrirter Schwefelsäure vom Rande her erst carminroth, dann violett.

2. *Probe von Merkel und Virchow.* Man fügt zu den mit Schwefelsäure (s. No. 1) behandelten Crystallen etwas Jodlösung. Die Crystalle färben sich violett, dann bläulichgrün, zuletzt blau. — *Probe 1 und 2 eignen sich für mikroskopische Zwecke.*

3 *Salkowski's Probe.* Man löst Cholesterin in Chloroform und giebt das gleiche Volum concentrirter Schwefelsäure hinzu. Beim Umschütteln färbt sich die Chloroformlösung blutroth, dann violettroth, zuletzt purpurn. Die Schwefelsäure zeigt grüne Fluorescenz. Die rothe Chloroformlösung färbt sich, in eine Schale ausgegossen, erst blau, dann grün, zuletzt gelb. (S. Isocholesterin S. 517).

4. *Liebermann's Cholestol-Probe.* Man löst Cholesterin in heissem Essigsäureanhydrid und fügt zu der erkalteten Lösung einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Es entsteht eine dauerhafte Blaufärbung. Man kann auch zur Lösung von Cholesterin in Chloroform erst Essigsäureanhydrid, dann Schwefelsäure fügen. (S. Isocholesterin S. 517).

5. Ueber die *Farbenreactionen der Cholesterin-Ester* s. Pflügers Arch. 1889, 556.

Derivate des Cholesterins. 1. **Cholesterilene und Cholesterone** s. o. 2. **Cholesterinbromid** $C_{26}H_{44}OBr_2$ bildet sich durch Addition von Brom an Cholesterin in Schwefelkohlenstoff. Cholesterin gehört also zu den ungesättigten Verbindungen (S. 32). 3. **Dinitrocholesterin** $C_{26}H_{42}(NO_2)_2O$. 4. Die **Ester des Cholesterins** entstehen durch Einwirkung von organischen Säuren oder ihrer Anhydride auf Cholesterin bei hoher Temperatur z. B. **Cholesterylbutyrat** $C_4H_7O-O-C_{26}H_{43}$, **Cholesterylstearat** $C_{18}H_{35}O-O-C_{26}H_{43}$, **Cholesterylbenzoat** $C_6H_5CO-O-C_{26}H_{43}$. Blättchen. (S Isocholesterin).

Im **Wollfett** (Lanolin) finden sich neben freiem Cholesterin und Isocholesterin (s. u.) auch deren Ester, z. B. Cholesteryl-Oleat, Stearat und Palmitat. Dieselben sind nur schwierig verseifbar (S. 183).

2. Phytocholesterin $C_{26}H_{44}O + H_2O$, in vielen Pflanzen. Schmp. 132 bis 133°. Linksdrehend. **3. Isocholesterin** $C_{26}H_{44}O$. Als Ester (S. 175) neben Cholesterin und dessen Estern (S. 516) im Wollfett (Lanolin). Bildet beim Umcrystallisiren aus Alkohol eine Gallerte. Crystallisirt aus Aether in Nadeln. Schmp. 137—138°. Rechtsdrehend. Giebt nicht *Salkowski's Probe* S. 516 und färbt sich mit Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure nur gelb, nicht blau. Das Benzoat bildet Nadeln (s. Gallenstein-Cholesterin S 515). **4. Paracholesterin** $C_{26}H_{44}O + H_2O$ im Aethalium septicum = Gerberlohe (Myxomycete). Schmp. 134°. Linksdrehend Giebt *Salkowski's Probe* (S. 516). **5. Caulosterin** $C_{26}H_{44}O + H_2O$. In etiolirten Lupinen. Schmp. 158—159°. Linksdrehend. Giebt *Salkowski's Probe.*

Cholesterinartige Körper scheinen in der **Ambra**, die auf den Meeren der Tropen in Stücken umherschwimmt (Herkunft unbekannt) und in dem *früher officinellen* **Castoreum**, den „Beuteln" des canadischen Bibers, vorzukommen Vielleicht sind auch die **Gallensäuren** (s. d) den Cholesterinen verwandt.

Aetherische Oele [1]).

Bei der Destillation der Blüthen und Früchte vieler Pflanzen mit Wasserdämpfen gehen in das Destillat Stoffe von meist charakteristischem Geruche über: die ätherischen Oele.

Diese Oele pflegen Gemische verschiedener chemischer Individuen zu sein, welche verschiedenen Körperklassen angehören. Am reichlichsten sind in ihnen vertreten: Terpene und Campherarten (s. d.). Neben diesen finden sich organische Säuren (z. B. Essigsäure und Ameisensäure im Cardamomöl), zusammengesetzte Aether (Essigsäure- und Isovaleriansäure-Aether des Borneols im Baldrianöl), Phenole (Thymol im Thymianöl), seltener Aldehyde und Ketone.

Beim längerem Stehen, schneller durch starke Abkühlung scheiden sich aus manchen — namentlich sauerstoffhaltigen — Oelen feste crystallinische Körper ab: die **Stearoptene**. In Lösung bleiben die flüssigen Antheile: **Elaeoptene** genannt.

Der Siedepunkt der ätherischen Oele liegt nicht unterhalb 155 bis 160°. Trotzdem gehen gewisse Bestandtheile derselben, namentlich die Terpene und Campher mit den Wasserdämpfen über.

Durch Sauerstoffaufnahme **verharzen** die ätherischen Oele leicht und färben sich hierbei. Ein Zusatz von Alkohol macht sie haltbarer. Auch das Licht spielt bei der Verharzung eine Rolle. — Ihr specifisches Gewicht ist meist geringer als das des Wassers (0,85—0,95).

---

1) Fette Oele siehe unter Fette S. 181.

Sie sind häufig optisch activ. Manche ätherischen Oele, z. B. Terpentinöl, Citronenöl, sind in einer rechtsdrehenden und in einer linksdrehenden Modification bekannt. In Wasser sind sie kaum löslich, leicht dagegen in starkem Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol und in Fett (s. u.). Auf Papier bringen sie einen durchscheinenden, bald verschwindenden Fleck hervor, während Fette und fette Oele einen bleibenden „Fett"-Fleck bewirken.

Besonders reich an ätherischen Oelen sind die Aurantiaceen (Citronen-, Orangenöl), Coniferen (Terpentinöl), Labiaten (Salbeiöl, Lavendelöl, Pfefferkrautöl [Satureja hortensis]) und Umbelliferen (Kümmelöl, Heracleumöl). Das Oel der Cruciferen enthält häufig Schwefel.



Gewinnung der ätherischen Oele. **1.** Durch Destillation mit Wasserdampf (s. o.) Als Vorlage benutzt man Flaschen mit einem am Boden derselben beginnenden, bis zur Mündung der Flasche aufsteigendem Ableitungsrohre (Florentiner Flaschen). (Siehe Figur). Die specifisch leichteren Oele sammeln sich über dem Wasser an. Letzteres fliesst durch das gebogene Rohr ab.

2. Einige ätherische Oele (z. B. Citronenöl) werden durch Auspressen der Pflanzentheile gewonnen. Diese Methode kann nur Anwendung finden, wenn die Pflanzen reich an Oel sind.

3. Andere Oele, die sich nur in geringer Menge in den betreffenden Pflanzen finden oder sich bei der Destillation im Dampfstrome zersetzen, werden durch Extraction mittels Fett gewonnen. Dies geschieht auf dreifache Weise.

a. Beim *Infusionsverfahren* bringt man die Pflanzentheile mit flüssigem, erwärmtem Fett zusammen Die Extracte werden nach dem Erkalten und Absetzen, wobei Klärung erfolgt, mit hydraulischen Pressen ausgepresst und als **Pomaden** in den Handel gebracht. (Billige Pomaden bestehen aus Fett, dem man beliebige Parfüms oder ätherische Oele zugesetzt hat)

b. Bei der *Enfleurage* presst man die Blüthen zwischen mit Fett überzogenen Glasplatten. Die Parfüms werden durch das Fett aufgenommen. Die geschmolzenen Fettüberzüge der Platten werden vereinigt und mit Alkohol extrahirt. Die Parfüms gehen neben wenig Fett in den Alkohol. Die so bereiteten Auszüge kommen als Extraits in den Handel.

c. Selten benutzt man zur *Extraction* leicht flüchtige Lösungsmittel, wie Aether, Aethylchlorid und Methylchlorid. Dies geschieht nur bei kostbaren Parfüms.

Angewandt werden die ätherischen Oele in der Parfümerie und Medicin.

Die *Pharm. Germ Ed. III.* hat eine grosse Anzahl von Präparaten, welche ätherische Oele enthalten, aufgenommen. Von diesen seien nur die folgenden erwähnt[1]).

---

1) Hierbei sind auch einige officinelle Drogen und Präparate aufgeführt, welche neben Terpenen und Campherarten auch Bitterstoffe u. s. w. enthalten.

Acetum aromaticum S. 148. Fructus, Oleum und Aqua Foeniculi, von Foeniculum capillaceum (Umbelliferae) enthält Fenchon S. 515. Folia, Oleum, Aqua, Rotulae (S. 234), Spiritus, Sirupus Menthae piperitae, von Mentha piperita, Pfefferminz (Labiatae). Flores, Oleum, Aqua Rosae von Rosa centifolia. Mel rosatum (S. 235). Cortex Aurantiae Fructus (Pommeranzenschale), Sirupus, Tinctura von Citrus vulgaris. Elixir Aurantiorum compositum enthält ätherisches Oel der Pommeranzenschalen nebst verschiedenen Bitterstoffen (z. B. Enzianextract) gelöst in Xereswein. Cortex und Extractum Cascarillae von Croton Eluteria (Euphorbiaceae) enthalten neben Terpenen das bitter schmeckende Cascarillin $C_{12}H_{18}O_4$. Cortex Citri Fructus (Citronenschalen) und Oleum Citri aus den Schalen von Citrus Limonum. Cubebae und Extractum Cubebarum aus den Früchten der Cubeba officinalis (Piperaceae). Enthalten auch das Cubebin $C_{10}H_{10}O_3$, einen Bitterstoff. Elaeosacchara S. 234. Elixir amarum enthält Terpene und Bitterstoffe wie das Extractum Absynthii und Tinctura Absynthii, die aus Herba Absynthii von Artemisia Absynthium, Wermuth (Compositae) gewonnen werden. Flores und Tinctura Arnicae von Arnica montana (Compositae) enthalten neben wenig ätherischem Oel viel eines Bitterstoffes (Arnicin) Flores Chamomillae von Matricaria Chamomilla (Compositae). Flores, Oleum, Spiritus Lavandulae von Lavandula vera (Labiatae). Folia Melissae von Melissa officinalis (Labiatae) Folia Salviae von Salvia officinalis (Salbei, Labiatae). Oleum, Fructus Anisi von Pimpinella Anisum (Umbelliferae). Liquor Ammonii anisatus enthält 1 Th. Anisöl, 5 Th. Ammoniak, 24 Th Alkohol. Klare, gelbliche Flüssigkeit. Fructus, Oleum Lauri (von Laurus nobilis). Gutta Percha s. S. 513. Herba, Oleum Thymi von Thymus vulgaris (Labiatae). Mixtura oleoso-balsamica Hoffmann'scher Lebensbalsam ist eine Lösung verschiedener ätherischer Oele und von Perubalsam in Spiritus. Fructus Carvi von Carum Carvi (Umbelliferae). Das Oleum Carvi (Karvol) enthält einen ketonartigen Körper das Carvol $C_{10}H_{14}O$. Flüssig. Sdp. 227 bis 228°, das sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet. Ist dem Cymolphenol $C_6H_3(CH_3)(OH)(C_3H_7)$ isomer. Caryophylli und Oleum Caryophyllorum von Eugenia caryophyllata = Caryophyllus aromatica (Caryophyllaceae). Fructus, Oleum, Spiritus, Succus inspissatus Juniperi von Juniperus communis, Wacholder (Taxaceae). Oleum Terebinthinae s. S. 512, Unguentum Terebinthinae s. S. 191. Campherpräparate s. S. 515.

Harze.

Harze sind Pflanzenstoffe von unbekannter chemischer Constitution. Sie enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und sind meist frei von Stickstoff. Sie werden entweder durch Extraction mit Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln aus den zerkleinerten Pflanzentheilen (z. B. Holz) gewonnen, oder sie gelangen freiwillig, bisweilen auch erst durch künstliche Einschnitte auf die Oberfläche des Holzes oder der Rinde. Hier pflegen dieselben — vielleicht unter der Mitwirkung des Luftsauerstoffs — zu erhärten.

Die meisten Harze sind spröde, zeigen muschligen nicht crystallinischen Bruch. Sie pflegen in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich zu sein und durch beigemengte ätherische Oele (S. 517) einen charakteristischen Geruch zu zeigen. Sie sind nicht unzersetzt flüchtig und tragen häufig den Charakter von Säuren (**Harzsäuren**). In diesem Falle lösen sie sich in Alkalien, um mit diesen sogenannte **Harzseifen** zu bilden.

Derartige Harzseifen sind in manchen **Creolinen** und im **Lyssol** enthalten. Sie werden als Desinficientien, zum Leimen des Papiers und zur Verfälschung der wahren Seifen benutzt.

Die Harze sind ferner charakterisirt durch eine Anzahl von meist der Benzolreihe angehörigen Zersetzungsprodukten, welche aus fast allen Harzen unter gleichen Bedingungen gewonnen werden. Durch heisse Salpetersäure entstehen: Pikrinsäure, Phtalsäure, zuletzt Oxalsäure. Durch schmelzendes Kali: Protocatechusäure, Paroxybenzoësäure, Orcin, Phloroglucin, Brenzcatechin, Resorcin, Benzoësäure. Durch kräftige Reduction (Destillation über Zinkstaub) Methylanthracen, Methylnaphtalin, Xylol, Toluol.

Harzartige Körper lassen sich künstlich herstellen, z. B. durch Behandlung der Aldehyde mit Kali (Aldehydharz) und aus Terpenen durch Ueberhitzung oder längeres Kochen mit alkoholischem Kali.

1. **Hartharze**, die reinsten Harze, sind meist frei von ätherischen Oelen (s. Balsame).

Fichtenharz (Galipot) ist der erhärtete Harzsaft von Pinus Arten. Derselbe enthält verschiedene Harzsäuren (s. o.), wie **Pimarsäure** $C_{20}H_{30}O_2$, welche in mehreren Modificationen existirt. **Colophonium** (Geigenharz) wird dargestellt, indem man das Terpentinöl (S. 511) durch Destillation von ätherischem Oel völlig befreit. **Benzoë** s. S. 396. **Guajakharz** wird aus dem Holz von Guajacum officinale durch Auskochen hergestellt. Liefert bei trockner Destillation das **Guajacol** (S. 367). Die alkoholische Lösung des Guajakharzes färbt sich mit oxydirenden Stoffen (wie Luft, Ozon, Eisenchlorid) blau. (Die

Anwendung der **Tinctura Guajaci** zum Nachweis von Blausäure oder Ozon ist trügerisch). **Mastix** fliesst aus der Rinde von Pistacia lentiscus· **Schellack** wird aus Pisangblättern gewonnen. Weitere Hartharze s. u. unter den officinellen Harzen.

2. **Balsame** oder Weichharze sind die zähflüssigen Gemenge von Harzen mit ätherischen Oelen.

Siehe die officinellen Balsame unten. — **Canadabalsam** stammt von nordamerikanischen Nadelhölzern (Abies canadensis und balsamica). **Storax** (Styrax liquidus) s. S. 405.

3. **Gummiharze** oder Schleimharze enthalten neben Harzen und ätherischen Oelen auch Pflanzenschleim. Siehe unten die officinellen Präparate.

4. **Fossile Harze.**

Bernstein, das Harz vorweltlicher Coniferen, wird besonders an der Küste Ostpreussens gewonnen. **Asphalt** (Erdharz) findet sich schwimmend auf dem todten Meere und im Pechsee von Trinidad. Kommt auch eingesprengt in Gebirgsarten (z. B. im schwarzen Jura) vor. Die Harze finden ausgedehnte Anwendung in der Technik und Medicin.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* haben folgende Harze, Balsame u. s. w. Aufnahme gefunden: Ammoniacum, Gummiharz von Peucedanum Ammoniacum (Umbelliferae), Asa foetida, Gummiharz von Peucedanumarten (Umbelliferae). Benzoë s. S. 396. Colophonium, Harz von Pinus australis und Taeda (Coniferae). Euphorbium, Gummiharz von Euphorbia resinifera (Euphorbiacee). Galbanum, Gummiharz von Peucedanum galbanifluum u. s. w. (Umbelliferae). Gutti, Gummiharz von Garcinia Morella (Clusiacee). *Drasticum.* Myrrha, Gummiharz von Balsamodendron Myrrha (Bursaceae). Daraus: Tinctura Myrrhae. Resina Dammar von Dammararten (Coniferae). Resina Jalapae, alkoholisches Extract der Knollen (Tubera Jalapae) von Ipomaea Purga (Convolvulaceae). Daraus Pilulae Jalapae, welche 1 Th. gepulverte Jalapenknollen und 3 Th. Jalapenseife (S. 185) enthalten. Podophyllin, Harz aus den Wurzeln von Podophyllum peltatum (Berberidae). Balsamum Copaivae aus südamerikanischen Copaifera-Arten. Balsamum Nucistae wird durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Cera flava (S. 180) und 6 Th. Muskatbutter (Oleum Nucistae S. 190) mit 2 Th. Olivenöl hergestellt. Bals. peruvianum aus der Rinde von Toluifera Pereira (Papilionaceae). Bals. tolutanum, Harz von Toluifera Balsamum (Papilionaceae).

Glykoside

(O. Jacobsen, Die Glykoside. 1887.)

Glykoside (Glukoside) nennt man Stoffe, welche fast ausschliesslich dem Pflanzenreiche angehören (s. Cerebrin S. 523), hier sehr verbreitet sind und durch verdünnte Säuren oder Fermente (z. B. durch Emulsin oder Myrosin) in mehrere Componenten zerfallen, deren eine Zucker (Glykose) zu sein pflegt.

$$\underset{\text{Coniferin.}}{C_{16}H_{22}O_8} + H_2O = \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Coniferylalkohol.}}{C_{10}H_{12}O_3}$$

Bei einigen Glykosiden entsteht an Stelle der Glykose eine andere Zuckerart. So zerfällt das Chinovin in Chinovasäure und Chinovit, das Quercitrin in Quercetin und Isodulcit.

Zu den Glykosiden zählt man auch diejenigen Gerbsäuren, welche wie Eichengerbsäure, Chinagerbsäure, Kaffeegerbsäure beim Kochen mit Säuren Zucker abspalten.

Einzelne Glykoside sind **synthetisch** erhalten worden. So entsteht durch Einwirkung von Acetochlorhydrose (s. u.) auf die Kaliumverbindung des Salicylaldehyds in alkoholischer Lösung das Helicin.

$$\underset{\text{Acetochlorhydrose.}}{C_6H_7O\begin{cases}Cl\\(OCH_3CO)_4\end{cases}} + \underset{\text{Kaliumverbindung des Salicylaldehyds.}}{C_6H_4\begin{cases}OK\ (1)\\COH\ (2)\end{cases}} + 4C_2H_5OH$$

$$= \underset{\text{Helicin.}}{C_6H_7O\begin{cases}(1)\quad(2)\\O{-}C_6H_4{-}COH\\(OH)_4\end{cases}} + KCl + \underset{\text{Aethylacetat.}}{4CH_3COOC_2H_5}$$

Die Acetochlorhydrose wird durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glykose gewonnen.

$$\underset{\text{Glykose.}}{C_6H_7O\begin{cases}(OH)\\(OH)_4\end{cases}} \qquad \underset{\text{Acetochlorhydrose.}}{C_6H_7O\begin{cases}Cl\\(OCH_3CO)_4\end{cases}}$$

Es ist ferner gelungen aus Aldehydglykosiden durch Condensation mit Acetaldehyd zu kohlenstoffreicheren Glykosiden zu gelangen (Ber. **18**, 3481).

Ueber das Verhalten der Glykoside im Thierkörper s. H. Grisson, Diss. inaug. Rostock 1887.

Glykoside in alphabetischer Reihenfolge.

1. **Acorin** (? Glykosid) ist in der *officinellen* Kalmuswurzel, Rhizoma Calami von Acorus Calamus enthalten. Aus derselben werden ferner folgende Präpa-

rate der *Pharm. Germ. Ed. III.* hergestellt: Extractum, Tinctura, Oleum Calami.

2. **Amygdalin** $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$ findet sich in den bitteren Mandeln und in den Obstkernen. Säulen, linksdrehend. Schmp. 200°. Leicht in heissem Wasser löslich. Zerfällt durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder durch das im wässrigen Auszuge süsser Mandeln enthaltene Ferment Emulsin in Benzaldehyd, Zucker und Blausäure.

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = CNH + 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_5COH.$$

3. **Aeskulin** $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$ in der Rinde der Rosskastanie (Aesculus Hippocastanum). Prismen. Schmp. 160°. Schmeckt bitter. Zerfällt durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Emulsin in Glykose und Aesculetin (= Dioxycumarin S. 418).

$$C_{15}H_{26}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4 \text{ (Aesculetin).}$$

4. **Arbutin** $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ in den Blättern von Pyrola umbellata (Wintergrün) und Arbutus uva ursi (Bärentraube s. u.). Seidenglänzende Nadeln. Schmp. 170°. In Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich Schmeckt bitter. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Emulsin in Glykose und Hydrochinon $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_4(OH)_2 + C_6H_{12}O_6$. Färbt sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid blau — Therapeutisch benutzt. Ein Theil des zugeführten A. erscheint im Harn unverändert. — Die Folia Uvae ursi von Arctostaphylos (Arbutus) uva ursi sind *officinell.*

5. **Carminsäure** $C_{17}H_{18}O_{10}$, ist in der Cochenille, den Weibchen der Schildlaus (Coccus cacti coccionelliferi), welche in Ost- und Westindien gezüchtet wird, enthalten. Amorphe, purpurrothe, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, die beim Kochen mit Säuren in Carminroth $C_{11}H_{12}O_7$ und einen Zucker $C_6H_{10}H_5$ zerfällt. Verbindet sich mit Metallbeizen zu Lacken (S. 467). Der Thonerdelack ist roth, der Eisenlack violett gefärbt.

Carmin ist eine feine, aus der Cochenille (s. o.) bereitete Malerfarbe Wird auch zum Färben von Backwaaren, Früchten und in der Mikroskopie benutzt. Früher auch in der Wollfärberei (als Zinnoxydlack) angewandt.

6. **Cerebrin** (vielleicht existiren mehrere verschiedene Cerebrine) enthält C 68—70 pCt., H 10,9—11,6 pCt., N 1,7—4,5 pCt., O 15—17 pCt. Findet sich in der Nervensubstanz, in den elektrischen Organen und im Eiter. Lockeres Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, in verdünnten Alkalien, in kaltem Alkohol und Aether. Löslich in heissem Alkohol und Aether. Mit heissem Wasser bildet es eine kleisterartige Masse. Spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galactose (= Cerebrose S. 232) ab.

Homocerebrin und **Encephalin** sind dem Cerebrin verwandt Journ. f. prakt Chemie. **24.** 310. (1881.)

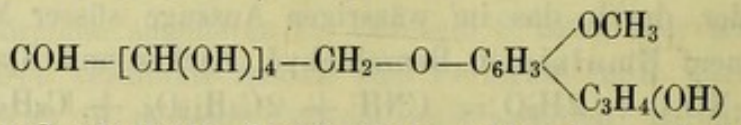
7. **Chitin** $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$ bildet den Panzer der Crustaceen. Amorph.

Löst sich nur in concentrirten Mineralsäuren. Zerfällt beim Kochen mit starker Salzsäure in Glykosamin (S. 230) und Essigsäure.

$$2C_{15}H_{26}N_2O_{10} + 6H_2O = 4C_6H_{13}NO_5 \text{ (Glykosamin)} + 3C_2H_4O_2.$$

Glykosamin s. S. 230, **Isoglykosamin** S. 231.

8. **Coniferin** $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ oder



findet sich im Cambialsafte der Coniferen und in den verholzten Gewebstheilen der Zuckerrübe. Nadeln. Schmp. 185°. Löslich in heissem Wasser. Linksdrehend. Wird durch Emulsin in Glykose und Coniferylalkohol (S. 383) gespalten. Geht durch Oxydation in Vanillin (S. 387) über.

9. **Digitalin.** Aus den Blättern der wilden Digitalis purpurea (Fingerhut), die als Folia Digitalis *officinell* sind, lassen sich Stoffe isoliren welche die Herzthätigkeit verlangsamen. Das **deutsche Digitalin** ist amorph, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, während das **französische Digitalin** (von Homolle und Nativelle) in Wasser und in Alkohol schwer löslich ist und in krystallinischer Form gewonnen werden kann. Aus dem französischen Digitalin wurde das **Digitoxin** $C_{21}H_{33}O_7$ isolirt. Crystalle. Zeigt sehr starke Wirkungen auf das Herz. Es löst in kochender Salzsäure mit gelbgrüner Farbe. **Digitonin** $C_{31}H_{52}O_{17}$ ist aus dem deutschen Digitalin isolirt worden. Amorph. Löst sich in kochender Salzsäure zunächst farblos, dann mit granatrother Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Zucker und **Digitoresin** und **Digitoneïn**, welche beide amorph sind. — *Officinell* ist ferner (s. o.) die Tinct. Digitalis.

10. **Glycyrrhizinsäure** (Glycyrrhizin) $C_{44}H_{63}NO_{18}$ findet sich in der Wurzel von Glycyrrhiza glabra (Süssholzwurzel) als primäres Ammoniumsalz $C_{44}H_{62}(NH_4)NO_{18}$. Dieses bildet gelbliche Blättchen, die freie Säure eine Gallerte, welche sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löst. Das Ammonium- und Kalisalz schmecken süss. Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Parazuckersäure $C_6H_{10}O_8$ und Glycyrrhetin $C_{32}H_{47}NO_4$, dessen Constitution unbekannt ist. In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: Radix Liquiritiae von Glycyrrhiza glabra. Succus Liquiritiae. Süssholzsaft (Lakritzensaft). Wird durch Auskochen und Auspressen der Radix Liquiritiae erhalten. Das Extract wird eingedampft und in Stangenform in den Handel gebracht. Succus Liq. depuratus wird durch Extraction der Süssholzwurzel in der Kälte erhalten. Sirupus Liq. enthält das Ammoniaksalz des Glycyrrhizins (s. o.).

11. **Hesperidin** $C_{22}H_{26}O_{12}$ in Apfelsinen und einigen Citrus-(Citronen-) Arten. Giebt bei der Spaltung mit Säuren Glykose, Isodulcit und Hesperitin.

12. **Indican** (Pflanzenindican) in der Isatis tinctoria (Waid). Giebt beim Kochen mit Säuren einen Zucker und Indigblau (S. 443). Siehe auch Indoxylschwefelsäure (Harnindican) S. 449.

13. **Menyanthin** $C_{30}H_{46}O_{14}$ ist im Bitterklee, Menyanthes trifoliata (Gentianeae) enthalten. In die *Pharm. Germ. Ed. III.* sind aufgenommen: Folia Trifolii fibrini und das aus diesen bereitete wässrige Extractum Trifolii fibrini.

14. **Myronsäure** $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$ im schwarzen Senf als Kalisalz enthalten. Die freie Säure ist wenig beständig. Das Kalisalz $C_{10}H_{18}KS_2NO_{10}$ bildet seidenglänzende Nadeln. Dasselbe zerfällt durch ein Ferment, das Myrosin, welches sich hauptsächlich im weissen Senf findet, in Glykose, Allylsenföl und primäres Kaliumsulfat.

$$C_{10}H_{18}NS_2O_{10}K = C_6H_{12}O_6 + KHSO_4 + C_3H_5(NCS) \text{ Senföl.}$$

15. **Phloridzin** $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$ in der Wurzelrinde der Obstbäume (Pflaumen, Aepfel, Kirschen). Seidenglänzende Nadeln. Schmilzt bei 106—108°, verliert hierbei Wasser, wird bei 130° wieder fest und schmilzt zum zweiten Male bei 170—171°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Leicht in Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Linksdrehend. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glykose und Phloretin (s. d.). Färbt sich mit Eisenchlorid braunroth. Wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker gefällt. — Bewirkt Meliturie (Phloridzin-Diabetes).

Phloretin $C_{15}H_{14}O_5$. Spaltungsproduct des Phloridzins (s. o.). Blättchen. Schmp. 253—255°. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser. Leicht in Alkohol löslich.

16. **Ruberythrinsäure** $C_{26}H_{28}O_{14} = C_{12}H_{14}O_3(OH)_7—O—C_{14}H_6O_2(OH)$ in der Krappwurzel (Rubia tinctorum). Gelbe Prismen. Schmp. 258—260°. Zerfällt durch verdünnte Säuren in Dextrose und Alizarin (S. 466).

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 \text{ (Alizarin)} + 2C_6H_{12}O_6.$$

17. **Salicin, Populin, Helicin.**

1. **Salicin** $C_{13}H_{18}O_7$ oder $C_6H_{11}O_5—O—C_6H_4CH_2OH$ in den Weidenrinden (Salixarten). Entsteht durch Reduction von Helicin (s d.). Schmp. 198°. Linksdrehend. Zerfällt durch Emulsin oder verdünnte Säuren in Dextrose und Saligenin, o-Oxy-Benzylalkohol $C_6H_4\begin{cases}OH\ (1)\\CH_2OH\ (2)\end{cases}$.

2. **Populin** ist Benzoyl-Salicin $C_{13}H_{17}(C_6H_5CO)O_7 + 2H_2O$. Wird durch Benzoylchlorid *(Benzoylirung)* aus Salicin (s. o.) erhalten und findet sich in Blättern und Rinde der Pappel (Populus tremula). Schwer löslich in kaltem Wasser. Linksdrehend. Schmp. 180°. Zerfällt durch verdünnte Säuren in Saligenin (o-Oxy Benzylalkohol), Dextrose und Benzoësäure.

3. **Helicin** $C_{13}H_{16}O_7 + {}^3/_4H_2O$ oder $C_6H_{11}O_5—O—C_6H_4C\begin{cases}O\\H\end{cases}$. Synthetisch aus Acetochlorhydrose und Salicylaldehyd (S. 387). Zerfällt durch Emulsin

oder verdünnte Säuren in Dextrose und Salicylaldehyd (S. 387). Geht durch Reduction in Salicin (s. o.) über.

$$C_6H_{11}O_5—O—C_6H_4C\overset{O}{\underset{H}{<}} + H_2 = C_6H_{11}O_5—O—C_6H_4—CH_2(OH).$$

18. **Saponin** (Senegin) $C_{19}H_{30}O_{10}$ findet sich in vielen Pflanzen z. B. Saponaria officinalis, Seifenwurzel (Silenaceae), ferner in der *officinellen* Radix Senegae von Polygala Senega (Polygalaceae) und in der gleichfalls *officinellen* Cortex Quillajae (Seifenrinde) von Quillaja Saponaria. Pulver, welches in unreinem Zustande zum Niesen reizt. Leicht in Wasser zu einer wie Seife schäumenden Flüssigkeit löslich. Die alkoholische Lösung schäumt nicht. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Zucker und Sapogenin $C_{14}H_{22}O_2$, welches crystallisirt und in Wasser unlöslich ist.

Hierher gehört ferner das folgende Präparat der *Pharm. Germ. Ed. III.*: Sirupus Senegae. Die Saponin-haltenden Stoffe, namentlich die Quillajarinde werden wie die gewöhnlichen Seifen angewandt.

19. **Scillain** aus der Meerzwiebel (Bulbus Scillae) von Scilla maritima (Urginea maritima) ist in folgenden Präparaten der *Pharm. Germ. Ed. III.* enthalten: Acetum Scillae (alkoholisch-essigsaures Extract von Bulbus Scillae), Oxymel Scillae (S. 235) und Tinctura Scillae. Das Scillain ist wenig untersucht.

20. **Smilacin** (= Pariglin, Sarsaparilla-Saponin) $C_{40}H_{70}O_{18} + xH_2O$ findet sich in der *officinellen* Radix Sarsaparillae von mittelamerikanischen Smilax-Arten Aus derselben wird das *officinelle* Decoctum Sarsaparillae hergestellt. Das Smilacin ist wenig untersucht.

21. **Solanin** $C_{42}H_{75}NO_{15}$ in Solanum- (Nachtschatten-) Arten, auch in den Kartoffelkeimen. Nadeln Schmp. 235°. Sehr schwer in Wasser, leichter in heissem Alkohol löslich. Wird durch verdünnte Säuren in Dextrose und Solanidin gespalten.

22. **Xanthorhamnin** (Rhamnin, Rhamnegin) $C_{48}H_{66}O_{29} + xH_2O$ findet sich in den Gelbbeeren (Avignonkörner) von Rhamnus tinctoria und cathartica. (Die Fructus Rhamni catharticae sind *officinell.*) Gelbe Nadeln. Leicht in Wasser und in Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Reducirt Fehling'sche Lösung (S. 223). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Isodulcit $C_6H_{14}O_6$ (sechsatomiger Alkohol) und **Rhamnetin** $C_{48}H_{66}O_{29} + 5H_2O = 4C_6H_{14}O_6 + 2C_{12}H_{10}O_5$ (Rhamnetin).

Thier- und Pflanzenstoffe[1]) unbekannter Constitution.

1. Agaricin der *Pharm. Germ. Ed. III.* wird aus dem Lärchenschwamm (Agaricin oder Boletus laricis) bereitet. Weisses, in kaltem Wasser lösliches Pulver. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Unlöslich in Chloroform, leicht löslich in heissem Alkohol. Verkohlt beim Erhitzen unter Verbreitung des Caramelgeruches.

2. Alkannin $C_{15}H_{14}O_4$ in der Wurzel von Anchusa tinctoria (Borragineen). Braunrother Teig mit Metallreflex. Wird durch Alkalien geblaut. Beim Glühen mit Zinkstaub (Reduction) entsteht Methylanthracen $C_{14}H_9(CH_3)$.

3. Aloin $C_{17}H_{18}O_7 + {}^1/_2H_2O$. Vorkommen s. u. Nadeln. Schmeckt bitter. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen $C_{14}H_{10}$. Die Benzollösung des Aloins giebt an Ammoniak einen Körper ab, der sich beim Erwärmen mit Ammoniak rothviolett färbt. Hierher gehören folgende Präparate der *Pharm. Germ. Ed. III*: Aloë, der eingekochte Saft der Blätter von Aloëarten des Caplandes. Dunkelbraune Masse, die sich theilweise in kaltem Wasser löst. Alkohol löst das Präparat leicht. Extractum Aloës, das heisse, wässrige Extract der Aloë, welches von dem in der Kälte entstandenen Niederschlage (Harz) abgezogen wurde. Pilulae Aloëticae ferratae enthalten gleiche Theile von gepulverter Aloë und wasserfreiem schwefelsaurem Eisenoxydul. Die Mischung wird mit Seifenspiritus (S. 186) zur Pillenmasse geformt. Tinctura Aloës composita wird hergestellt aus 6 Th. gepulverter Aloë (s. o.), 1. Th. pulvrisirter Rhabarberwnrzel, 1 Th. Enzianwurzel, 1 Th. Rhizoma Zeodariae (Zitwerwurzel), 1 Th Safran (Narben von Crocus Sativus) und 200 Th. verdünntem Alkohol.

4. Die **Bakterienfarbstoffe** (z. B. von Micrococcus prodigiosus, Bacillus der blauen Milch, Spirillum rubrum, gelbe, orange, rothe Sarcine, Aspergillus niger u. s. w. sind kaum untersucht.

Ueber **Pyocyanin** $?C_{14}H_{14}N_2O$, den Farbstoff des blauen Eiters, welchen der Bacillus pyogenes producirt, s. Deutsch. Zeitschr. f. Chirurg. **28.** 201.

5. Bixin $C_{28}H_{34}O_5$ in den Früchten von Bixa Orelana (Orlean). Rothe Blättchen. Schmp. 175—176°. Färbt die Thier- und Pflanzen-Faser ohne Beize gelb. Dient auch zum Gelbfärben von Nahrungsmitteln (Butter, Käse etc.).

6. Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$ im Rothholz (Brasilienholz von Caesalpiniaarten). Gelbe Krystalle. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin $C_6H_4(OH)_2$. Die Lacke (S. 467) des Brasilins dienen zum Färben von Wolle und Baumwolle.

---

1) z. B. Bitterstoffe, Farbstoffe.

7. Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$. Vorkommen s. u. Tafeln. Schmp. 218°. Giebt beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid: o-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$. Wirkt blasenziehend. *Sehr giftig.* Beim Erhitzen von Cantharidin mit Alkalien entsteht unter Wasseraufnahme die unbeständige **Cantharidinsäure** $C_{10}H_{14}O_5$ oder $C_8H_{13}O_2—CO—COOH$, eine Ketonsäure (S. 203), deren Kaliumsalz $C_{10}H_{12}K_2O_5 + H_2O$ medicinische Anwendung findet. Sehr giftig.

In die *Pharm. Germ. Ed. III* sind aufgenommen: 1. Cantharides, Spanische Fliegen (Lytta vesicatoria). Sie dürfen nicht mehr als 8 pCt. Asche hinterlassen 2. Tinctura Cantharidum. 1 Th. Cantharides werden mit 10 Th. Alkohol extrahirt. 3. Oleum cantharidatum. 3 Th. Cantharides werden mit 10 Th. Olivenöl in der Wärme extrahirt. 4. und 5. Emplastrum Cantharidum ordinarium und perpetuum S 188. 6. Unguentum Cantharidum S 191. 7. Collodium cantharidatum S. 237.

8. Chlorophyll, Sammelname für die grünen Blutfarbstoffe. Krystallinisch ist das aus dem Chlorophyl gewonnene **Chlorophyllan**. Seine alkoholische Lösung ist gelb und zeigt rothe Fluorescenz und ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Giebt bei der Reduction Chlorophyll und zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Chlorophyllansäure, Cholin (s. d.) und Glycerinphosphorsäure (s. d.)

9. Colocynthin (?Glykosid). Wenig untersucht. Findet sich in folgenden Präparaten der *Pharm. Germ. Ed. III*: Fructus Colocynthidis (Früchte von Citrullus Colocynthidis), Extractum und Tinctura Colocynthidis.

10. Columbin. $C_{21}H_{22}O_7$ findet sich in der *officinellen* Radix Colombo (von Menispernum palmatum). Crystalle. Schmp. 182°. Schmeckt bitter. Löslich in heissem Alkohol.

11. Curcumin. $C_{14}H_{14}O_4$ in der Wurzel von Curcuma-Arten. Gelbe Prismen mit blauem Reflex. Schmp 178°. Die alkalische Lösung ist rothbraun gefärbt (Indicator für Alkalien). Borsäure färbt Curcuma Papier auch bei Gegenwart von Salzsäure braun. Nach dem Trocknen führen Alkalien die braune Farbe in Blau, dann in ein schmutziges Grau über.

12. Gallenfarbstoffe. Dieselben finden sich hauptsächlich in der Galle und in den Gallensteinen. Im folgenden werden nur zwei der wichtigsten Gallenfarbstoffe: Bilirubin und Biliverdin besprochen.

1. **Bilirubin.** $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Lässt sich auch crystallinisch gewinnen. Die Bilirubinkrystalle bilden rothe, etwas gelbliche Tafeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform. Wird durch nascirenden Wasserstoff in Hydrobilirubin $C_{32}H_{40}N_4O_7$ übergeführt, welches vielleicht mit einem Harnfarbstoff, dem Urobilin, identisch ist. Wird in alkalischer Lösung durch Oxydation leicht, z. B. schon durch den Luft-

sauerstoff in Biliverdin (s. u.) verwandelt. In den Gallensteinen ist das Bilirubin als Bilirubinkalk enthalten. Es stammt wahrscheinlich vom Hämatin (s. d.) ab. Erkennung s. u.

2. **Biliverdin.** $C_8H_9NO_2$. Nicht immer in der Galle vorhanden. Entstehung s. o. Wird durch Reduction in Hydrobilirubin verwandelt. Die alkalische Lösung ist bräunlichgrün gefärbt. Erkennung s. u.

Erkennung der Gallenfarbstoffe: 1. *Gmelin's Probe.* Beim Ueberschichten von Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, mit einer Lösung von Galle oder Gallenfarbstoff entstehen an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten Farbenringe, welche allmälig von oben nach unten in folgender Reihenfolge erscheinen: grün, bläulich, violett, roth, gelbroth 2. *Huppert's Probe.* Eine Lösung von Bilirubinalkali wird durch Kalkmilch oder Chlorcalcium + Ammoniak als Bilirubinkalk (s. o.) gefällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol + Schwefelsäure gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich bei Anwesenheit von Gallenfarbstoff grünlich oder bläulich-grün. — Mit Hülfe vorstehender Reactionen können die Gallenfarbstoffe auch im Harn — bei Icterus — erkannt werden.

13. Die **Gallensäuren** finden sich in der Galle und unter pathologischen Verhältnissen auch im Harn. Die Gallensäuren der verschiedenen Thiere sind nicht identisch. Sie lassen sich aber alle durch geeignete Agentien namentlich aber beim Kochen mit Alkalien oder durch Bakterienwirkung (Fäulniss) spalten. Hierbei entsteht entweder Taurin (S. 121) + Cholalsäure oder Glykokoll (S. 163) + Cholalsäure.

Die Verschiedenheit der Gallensäuren lässt sich auf die Verschiedenheit der bei der Spaltung entstandenen Cholalsäure zurückführen.

$$\underset{\text{Glycocholsäure}}{C_{26}H_{43}NO_6} + H_2O = \underset{\text{Cholalsäure}}{C_{24}H_{40}O_5} + \underset{\text{Glycocoll}}{CH_2(NH_2)COOH}$$

$$\underset{\text{Taurocholsäure}}{C_{26}H_{45}NSO_7} + H_2O = C_{24}H_{40}O_5 + \underset{\text{Taurin}}{C_2H_4(HSO_3)(NH_2)}$$

Zur Darstellung der Gallensäuren aus Galle verdampft man diese, zieht den Rückstand mit Alkohol aus und fällt das alkoholische Filtrat mit Aether. Es krystallisiren die gallensauren Alkalien heraus (Plattner's krystallisirte Galle).

Die Alkalisalze der Gallensäuren sind leicht löslich und wie die freien Säuren rechtsdrehend. Sie färben sich beim vorsichtigen Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und wenig Rohrzucker kirschroth (*Pettenkofer's Probe auf Gallensäuren).*

Diese Reaction beruht auf der Entstehung von Furfurol (S. 293) aus Rohrzucker + Schwefelsäure. Man kann deshalb auch die Probe statt mit Rohrzucker mit Furfurolwasser + Schwefelsäure anstellen (*Mylius' Probe*). Hp. **11**, 492.

Glycocholsäure. $C_{26}H_{43}NO_6$ in der Galle von Mensch und Rind. Spaltung in Cholalsäure und Glycocoll s. S. 529. Feine Nadeln oder Prismen. Schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Alkohol löslich, kaum löslich in Aether.

Taurocholsäure. $C_{26}H_{45}NSO_7$ in der Galle von Mensch, Rind, Schaf und Fleischfressern. In der Hundegalle ausschliesslich enthalten. Spaltung in Cholalsäure und Taurin s. S. 529. Feine Nadeln. Leicht in Wasser löslich (Unterschied gegen Taurocholsäure).

Aus der Schweinegalle hat man die Hyoglycocholsäure $C_{27}H_{43}NO_5$, aus der Gänsegalle die Chenoglykocholsäure $C_{29}H_{49}NSO$ abgeschieden.

Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$ oder $?C_{20}H_{31}(COOH)[CH(OH)][CH_2(OH)]_2$ das Spaltungsprodukt der Taurocholsäure und Glykocholsäure s. o. Crystallisirt aus Alkohol in Octaëdern oder Tetraëdern mit 1 Mol. Crystallalkohol; aus Wasser in Prismen oder Tafeln mit 1 Mol. Crystallwasser. Sehr schwer in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich. Schmp. 195°. Das Natriumsalz ist rechtsdrehend. Durch Oxydation entsteht Dehydrocholalsäure $C_{24}H_{34}O_5$, dann Biliansäure $C_{24}H_{34}O_8$. Bei der Fäulniss wird Desoxycholalsäure $C_{24}H_{40}O_4$ gebildet.

Neben der gewöhnlichen Cholalsäure (s. o.) lassen sich Choleïnsäure $C_{25}H_{42}O_4$ aus der Rindergalle, Fellinsäure $C_{23}H_{40}O_4$ aus der Menschengalle darstellen.

Ueber Glycocoll s. S. 165, über Taurin S. 121.

Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$, Anhydrid der Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$ (Cholalsäure) $- 2H_2O = C_{24}H_{36}O_3$ entsteht beim längeren Kochen der Cholalsäure (s. o.) mit verdünnten Säuren. Amorphe, gelblichbraune, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Masse (daher der Name), welche sich beim Kochen mit Alkalien auflöst und hierbei unter Wasseraufnahme in cholalsaures Alkali übergeht. Den verschiedenen Cholalsäuren entsprechen verschiedene Dyslysine.

14. Gentisin (Gentianin) $C_{14}H_{10}O_5$. Vorkommen: s. u. Gelbe Nadeln. Sehr schwer in Wasser und Alkohol löslich. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Schmeckt nicht bitter. Reducirt Silberlösung.

Die *Pharm. Germ. Ed. III.* hat aufgenommen: Radix Gentianae (von Gentiana lutea, purpurea, punctata und pannonica). Extractum Gentianae, das eingedampfte wässrige Extract der Radix Gentianae. Tinctura Gentianae, das Extrakt von 1 Th. Radix Gentianae mit 5 Th. Spiritus. Diese Tinctur ist neben den alkoholischen Auszügen von Herba Centaurii (von Erythraea Centaurium, Gentianaceae) Pommeranzenschaalen, Pommeranzen und Rhizoma Zeodariae (Zitwerwurzel von Curcuma Zeodariae, Curcubitaceae) in der Tinctura amara enthalten.

15. Haematoxylin $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ im Blauholz (Campêcheholz). Farblose

Säulen, die sich an der Sonne röthen. Schmeckt süss. Reducirt Fehling'sche Lösung. Rechtsdrehend. Wird durch Ammoniak purpurfarbig (Indicator). — Das Blauholzextract färbt Tuch bei Gegenwart von Kaliumbichromat schwarz. Dient auch zur Herstellung von Tinte und für microscopische Zwecke.

16. Jecorin enthält C, H, O, N, S und P und besitzt wahrscheinlich ein hohes Moleculargewicht, Findet sich in der Leber, Milz, Muskeln, Gehirn und Blut. Löslich in Aether, unlöslich in Alkohol. Giebt mit Wasser eine schleimige, in viel Wasser lösliche Masse. Reducirt Fehling'sche Lösung. Erstarrt nach dem Kochen mit Natronlauge wie Seifenleim. Die Gallerte entwickelt auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff. Journ. f. prakt. Chemie **33**, 425 und du Bois' Arch. (Physiolog. Abthlg.) 1887. Supplementbd.

17. Kawain (Methysticin) $C_{16}H_{18}O_5$ in der Kawawurzel (von Piper Methysticum). Krystalle. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure.

18. Der von den Früchten des Mallotus philippinensis abgeriebene Ueberzug ist als Kamala in die *Pharm. Germ. Ed. III.* aufgenommen worden. Bandwurmmittel. Man hat aus demselben das Rottlerin (Mallotoxin), welches wenig untersucht ist, dargestellt.

19. Kosin $C_{31}H_{38}O_{10}$ findet sich im Koso oder Kusso, den weiblichen Blüthen von Hagenia abyssinica (Rosaceae), welche als Flores Koso *officinell* sind. Gelbe Crystalle. Schmp. 142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

20. Lackmus entsteht bei der Gährung von farblosen Stoffen, welche in gewissen Flechten (Lecanora und Roccella-Arten) enthalten sind. (S. 368). Die Gährung wird durch faulenden Harn, resp. durch die in diesem enthaltenen Microorganismen eingeleitet. Lackmuslösung wird durch Säuren roth, durch Alkalien blau gefärbt. Dient als Indicator. — Der Farbstoff stammt wahrscheinlich vom Orcin $C_6H_3\overset{CH_3}{(OH)_2}$ (S. 368) ab. — Lacmoid (Resorcinblau) entsteht durch Oxydation von Resorcin mit Wasserstoffsuperoxyd. Wird durch Säuren und Alkalien wie Lackmus verändert.

21. Protagon $?C_{160}H_{308}N_5PO_{35}$ findet sich im Gehirn. Löslich in warmem Alkohol. Scheidet sich beim Erkalten aus der alkoholischen Lösung in feinen Crystallen ab. Quillt in Wasser auf und giebt die sogenannten Myelinformen. Zersetzt sich beim Kochen mit Barytwasser in Cerebrin (S. 523) und die Spaltungsprodukte des Lecithins (S. 191), nämlich höhere fette Säuren (z. B. Stearinsäure), Glycerinphosphorsäure (S. 108) und Neurin (S. 247).

22. Protamin $?C_9H_{20}O_2N_5(OH)$ findet sich im Lachssperma. Hier vielleicht an Nucleïn (s. d.) gebunden. Die freie Base löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction und ist in Alkohol und Aether unlöslich. Ber. 7,1714 b

23. Santalin (Santalsäure) $C_{15}H_{14}O_5$. Im Sandelholze. Rothe Prismen. Schmp. 104°, die sich in Alkohol mit rother Farbe lösen.

24. Strophantin (? Glykosid) ist kaum untersucht. Findet sich in den *officinellen* Semen und Tinctura Strophanti (von Strophantus hispidus).

25. Die blauen und rothen **Farbstoffe der Weintrauben** (Oenolin) sind säureartige Körper, welche Eisen als Oxydul enthalten. Sie sollen sich durch Oxydation der Gerbstoffe bilden, die in den Trauben enthalten sind, und werden für die Zwecke der Weinfärbung aus Trauben- oder Weinhefe dargestellt. Ihre Kalkverbindungen sind unlöslich.

Gewebebildende Substanzen.

Als gewebebildende Stoffe (**Proteïnstoffe**) lassen sich die Eiweisskörper und die eiweissähnlichen Substanzen zusammenfassen, weil dieselben bei dem Aufbau der thierischen Gewebe und Organe wesentlich betheiligt sind.

Proteïnkörper werden dieselben genannt, weil den einzelnen Gliedern dieser Gruppe dasselbe chemische Radical, nämlich das Proteïn, zu Grunde liegen sollte.

Die gewebebildenden Substanzen enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, einige von ihnen auch Phosphor (s. Nucleine S. 547) *und Eisen* (s. Nucleoalbumine S. 546 und Blutfarbstoffe S. 550). Ob Kalk und Magnesia, welche sich in der Asche der Eiweissstoffe zu finden pflegen, einen essentiellen Bestandtheil des Eiweissmolecüls bilden, ist unentschieden (s. aschefreies Albumin S. 541). Sie sind optisch activ und zwar linksdrehend.

Ihre **Zusammensetzung** schwankt, wie die folgenden Zahlen zeigen, innerhalb weiter Grenzen.

C	50.6—54.5	pCt.
H	6.9—7.3	„
N	15.2—17.6	„
S	?0—0.3—2.2	„
O	20.9—23.5	„
P	?0—0.42—0.85	„

Die eigentlichen Eiweissstoffe (s. u.) sind im allgemeinen reicher an C, H, N und ärmer an S als eiweissähnliche Körper.

Die Eiweissstoffe lassen sich meist nur als amorphe Pulver gewinnen. Indessen wurden einige derselben auch in crystallinischer Form (z. B. das Vitellin der Paranüsse und das Eieralbumin) abgeschieden.

Ueber krystallinische Eiweissstoffe s. Hp. **1**, 205 und **14**, 165.

Das Moleculargewicht der gewebebildenden Stoffe ist wahrscheinlich sehr gross, ihre Constitution unbekannt. Jedenfalls beweist das Studium der Zersetzungsprodukte, dass ihr Molecül einen sehr verwickelten Bau besitzen muss.

Vielleicht spielt die Polymerisation (S. 16) eine Rolle bei dem Aufbau des Eiweissmolecüls.

Der Schwefel ist im Eiweissmolecül mindestens in zwei verschiedenen Formen enthalten. Ein Theil desselben wird beim Kochen mit Alkali als Schwefelalkali abgespalten, während der Rest hierbei nicht angegriffen wird, und erst durch Schmelzen mit Soda und Salpeter als schwefelsaures Alkali nachgewiesen werden kann.

Auch der Stickstoff ist im Eiweissmolecül mindestens in zwei Formen enthalten, da er nur theilweise — und zwar als Ammoniak — beim Kochen mit Baryt entweicht. Das ist der sogenannte locker gebundene Stickstoff. Der fest gebundene Stickstoff wird durch Alkali nicht in Freiheit gesetzt.

Die pflanzlichen Eiweissstoffe verhalten sich den thierischen vielfach ähnlich, ohne dass ihre Identität nachgewiesen wäre.

Ueber *pflanzliche Eiweissstoffe* vergl. Ritthausen: Die Eiweissstoffe der Getreidearten. Bonn 1872 und die weiteren Arbeiten desselben Verfassers.

Die Anzahl von constant zusammengesetzten Verbindungen der gewebebildenden Stoffe mit Metallen und dergl. ist wenig zahlreich. Ueber Benzoylester der Eiweissstoffe s. Ber. **22**, 1950b.

Eine *Synthese eiweissartiger Producte* gelang durch Zusammenschmelzen der Leuceïne [Amidokörper (S. 165), welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Erhitzen mit Baryt entstehen] mit Harnstoff und Phosphorsäureanhydrid, welches wasserentziehend wirkt, auf 125°. Compt. rend. de l'Acad. de Sc. **112**, 198.

Zersetzungsprodukte und Verdauung.

1. Bei der *trocknen Destillation* werden neben Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfid und Cyanammonium Anilin und Pyridinbasen (S. 472) gebildet.

2. Durch *Oxydation* entstehen je nach Wahl des Oxydationsmittels, Dauer der Einwirkung u. s. w. verschiedene Produkte.

a) Durch übermangansaures Kali in saurer Lösung wird aus Eiweiss die **Oxyprotsufosäure**, welche in Zusammensetzung und Verhalten noch an die Muttersubstanz erinnert, gebildet. Durch weitere Oxydation derselben entsteht die Peroxyprotsäure, die gleichfalls dem Eiweiss nahe steht.

Das Verhältniss von Eiweiss zu Oxyprotsäure und Peroxyprotsäure zeigen die nachfolgenden Zahlen. Monatshefte f. Chem. 6 und 9.

	Eiweiss	Oxyprotsäure	Peroxyprotsäure
C%	52.9	51.2	46.2
H%	7.1	6.9	6 4
N%	15.7	14.6	12.3
S%	1.8	1.8	0.9
O%	22.4	25 5	34.1

Ueber Guanidin (S. 273) aus Eiweiss mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung s. Journ. f. prakt. Chemie **4**, 408 N. F.

b) Bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehen Nitroprodukte wie Xanthoproteïnsäure und Trinitroalbumin. Durch Chromsäure oder Königswasser wird das Eiweissmolecül unter Bildung von Benzoësäure, Fumarsäure, Oxalsäure und Kohlensäure zerstört.

3. Durch *schmelzendes Kali* entstehen Leucin (S. 167), Ammoniak, Valeriansäure, Essigsäure, ferner Indol (S. 450) und Skatol (S. 453).

4. Durch *Einwirkung von Baryt* unter Druck entstehen Ammoniak, Kohlensäure und gleichzeitig Amidosäuren (S. 163) wie Leucin (S. 167) und Tyrosin (S. 413).

Ueber die Constitution des Leucins aus pflanzlichem Eiweiss [=α-Amidoisobutylessigsäure $(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH(NH_2)COOH], s. Ber. **24**, 669.

5. Am genauesten sind die durch *verdünnte Säuren* (Schwefelsäure oder Salzsäure [bei Gegenwart von Zinnchlorür]) entstehenden Spaltungsprodukte untersucht. Hierbei werden gebildet:

Körper der	
Methanreihe	Benzolreihe
Leucin (S. 167)	Tyrosin (S. 413)
Asparaginsäure (S. 168)	Phenylamidopropionsäure (S. 403)
Glutaminsäure (S. 169)	
Furfurol (S. 293)	

Ueber Lysatin und Lysatinin aus Eiweiss s. Ber. **23**, 3098 und **24**, 418.

6. Bei der durch Fäulnissorganismen bewirkten Eiweisszersetzung (*Eiweissfäulniss*) wird das Eiweissmolecül mit überraschender Schnelligkeit in einfachere Molecüle zerlegt („abgebaut").

Es entstehen:

Körper der

Methanreihe	Benzolreihe
Albumosen (S. 544).	Tyrosin (S. 413)
Peptone (S. 544).	Paroxyphenylpropionsäure (S. 413).
Leucin (S. 167).	Paroxyphenylessigsäure (S. 413).
Asparaginsäure (S. 168).	Phenylpropionsäure (S. 403).
Glutaminsäure (S. 169).	Phenylessigsäure (S. 402).
Methylmercaptan (S. 112).	Parakresol (S. 365).
Ammoniak.	Phenol (S. 362).
Schwefelwasserstoff.	Skatol (S. 453).
	Indol (S. 450).

Leim giebt bei der Fäulniss kein Tyrosin, aber Glycocoll (S. 165). Die Rolle, welche den einzelnen Fäulnisserregern in Reincultur bei diesen Fäulnissprocessen zukommt, bedarf noch der näheren Feststellung. Die Anaëroben veranlassen häufig stinkende Fäulniss. Fäulnissprocesse finden unter physiologischen Verhältnissen namentlich im Darm statt.

Ueber die Spaltung des Eiweissmolecüls durch Reinculturen s. Zeitschr. f. Hygiene 8, 409 und mehrere Arbeiten in Monatsh. f. Chem. 10.

7. Bei der *Magenverdauung* der Eiweissstoffe durch Pepsin und Salzsäure werden Albumosen und Peptone gebildet.

Inwieweit bei der **Pankreasverdauung** Microorganismen betheiligt sind, ist noch ungewiss.

Durch die **Magenverdauung** mit Pepsin (S 537) und Salzsäure werden die wahren Eiweisskörper (S. 541) in Peptone (S. 544) übergeführt, während die Nucleoalbumine hierbei in unlösliches Nuclein (S. 547) und lösliche Peptone zerfallen. Der Uebergang von Eiweiss in Pepton vollzieht sich aber nicht in so einfacher Weise, als man früher annahm. Wahrscheinlich zerfällt das Eisenmolecül vielmehr durch Pepsin und HCl oder durch Sieden mit verdünnter Schwefelsäure zunächst in zwei Produkte: *Antigruppe* und *Hemigruppe* genannt. Jede dieser Gruppen liefert dann eine Anzahl von Zwischenproducten — die *Albumosen*, um weiterhin in wahre Peptone — *Antipeptone* und *Hemipeptone* — überzugehen. Das Gemisch der Anti- und Hemipeptone heisst *Amphopepton*. Bei der Magenverdauung entsteht wenig wahres Pepton, dagegen viel Albumose, bei der Pankreasverdauung findet das Umgekehrte statt. Man kennt mehrere Albumosen (Dys-, Hetero-Prot-, Deutero-Albumosen) Die Trennung von Albumosen und Peptonen wird durch Sättigung mit schwefelsaurem Ammoniak erreicht, durch welches die Albumosen gefällt werden. Man unterscheidet die Albumosen ferner nach ihrer Abstammung als Vitellosen (aus Vitellin), Myosinosen (aus Myosin) und Caseosen (aus Casein). Durch energische Pankreasverdauung

soll Hemipepton weiter in Amidosäuren wie Tyrosin und Leucin zerfallen. Die oben geschilderten Verhältnisse mag nachfolgende Tabelle erläutern.

Eiweiss

Antigruppe		Hemigruppe	
Antialbumosen	Antipepton (+)	Hemipepton	Hemialbumose

durch die Pankreasverdauung

Antipepton:	Hemipepton giebt:
unverändert.	Tyrosin, Leucin etc.

Neuere Arbeiten über Verdauung s. Zeitschr. f. Biologie von Bd. 19 an.

Fermente und Enzyme.

Ad. Mayer (Wageningen): Die Lehre von den chemischen Fermenten. Heidelberg 1882.

Fermente werden Stoffe genannt, von denen geringe Mengen im Stande sind grosse Mengen anderer Stoffe chemisch zu verändern. Man unterscheidet belebte (organisirte) und nicht belebte Fermente. Letztere werden als Enzyme bezeichnet, während die belebten Fermente auch Gährungs- und Fäulnisserreger heissen. Zu den organisirten Fermenten gehören z. B. die *Hefearten*, die *Erreger der Essigsäure* und *Milchsäure-Gährung*, viele *Anaëroben* und *alle diejenigen Microorganismen, welche die Gelatine verflüssigen*. *Enzyme* sind z. B. *Pepsin*, *Trypsin*, *Labferment*, *Diastase*, *Invertin*, *Emulsin* und *Myrosin*.

Eine gewisse Verwandtschaft zu den Fermentwirkungen zeigen die sogenannten *Contactwirkungen*. Es sind das chemische Vorgänge, zu deren Einleitung und Fortführung nur eine kleine Menge Substanz gehört, welche bei den chemischen Processen nicht verbraucht wird. Hierher gehört die Rolle, welche die Schwefelsäure bei der Herstellung des Aethyläthers (S. 114) spielt, ferner die Bedeutung des Stickstoffoxyds bei der Gewinnung von Schwefelsäure. Bei diesen „Contactwirkungen“ handelt es sich aber vielmehr um *continuirliche Reactionen*. In den oben erwähnten Beispielen verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Aethylalkohol zu Aethylschwefelsäure, um dann bei Aufnahme eines zweiten Molecüls Alkohol unter Bildung von Aethylaether regenerirt zu werden. In dem zweiten Beispiele oxydirt sich das Stickstoffoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser zu Salpetersäure. $2NO + 3O + H_2O = 2HNO_3$. Die entstandene Salpetersäure kann zugeführtes Schwefligsäure-Anhydrid zu Schwefelsäure oxydiren und wird hierbei zu Stickstoffoxyd reducirt.

$$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Das entstandene Stickstoffoxyd oxydirt sich wiederum zu Salpetersäure u. s. w. Man begreift also, dass kleine Mengen Stickoxyd grosse Mengen Schwefelsäure und kleine Mengen Schwefelsäure grosse Mengen Aethyläther erzeugen

können. Eine befriedigende Theorie der Fermentwirkungen fehlt. Fermentwirkungen und continuirliche Reactionen bieten aber vielerlei Vergleichspunkte dar.

Darstellung der Enzyme: **1.** Man extrahirt die betreffenden Organe oder Gewebe mit Wasser oder mit Glycerin bei Gegenwart oder Abwesenheit verdünnter Säuren oder Alkalien. Die Extracte werden zur Reinigung mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag, welcher die Enzyme enthält, wird in Wasser oder Glycerin gelöst. **2.** Durch voluminöse Niederschläge, z. B. von Calciumphosphat, welche man in enzymhaltigen Flüssigkeiten hervorruft, werden die Enzyme mechanisch mitgerissen und lassen sich dann den Niederschlägen durch Lösungsmittel entziehen. — Bisweilen sind die Enzyme in den Organen u. s. w. nicht als solche, sondern als **Zymogene** (s. Pepsin, Trypsin) enthalten.

Sämmtliche Enzyme enthalten C, H, O, N, wahrscheinlich auch Schwefel. Ihre Reindarstellung ist bisher nicht geglückt.

Im Folgenden sollen nur die Enzyme und ihre Wirkungen kurz besprochen werden. Ueber die chemischen Umsetzungen von Reinculturen organisirter Fermente muss auf diejenigen Handbücher der Bakteriologie verwiesen werden, welche wie „*Flügge, Die Mikroorganismen*“ bakteriochemische Vorgänge berücksichtigen.

Die Enzyme zerfallen nach der Art ihrer Wirkung in folgende Gruppen:

a) *Peptonisirende*, b) *Coagulirende*, c) *Saccharificirende*, d) *Invertirende*, e) *Glycosid-spaltende*, f) *Fettspaltende*, g) *Ammoniak bildende* Enzyme.

Die unter f) und g) erwähnten Wirkungen werden vielleicht nicht durch Enzyme, sondern durch organisirte Fermente hervorgerufen.

a) Peptonisirende Enzyme.

1. **Pepsin.** In der Magenschleimhaut als Pepsinogen (pepsinbildende Substanz, Propepsin). Wirkt nur in saurer Lösung (0,1—0,2 pCt. HCl) auf Eiweiss, schwerer auf Leim, Mucin und Elastin. Siehe Magenverdauung S. 535. Nicht diffusibel, wird durch Abkühlen auf — 5° nicht geschwächt und kann — wenn völlig trocken — bis über 100, allerdings unter Abnahme seiner peptischen Energie erhitzt werden. Optimum seiner Wirkung 38—45°.

Das Pepsinum der *Pharm. Germ. Ed. III.* ist ein weisses Pulver, dessen 1proc. wässrige Lösung kaum sauer reagirt. 10 g von coagulirtem Eiereiweiss in 100 ccm Wasser + 10 Tropfen Salzsäure von 25 pCt. HCl (1,124 spec. Gew.) + 0,1 Pepsin müssen bei 45° nach einer Stunde bis auf einen geringen Rest verdaut sein.

Papaïn (Papayotin) wird ein peptisches Ferment genannt, welches sich

im Milchsaft von Carica Papaya (Papayaceae) findet. Wirkt in neutraler Lösung besser als in saurer.

Peptische Fermente scheinen im Pflanzenreich, z. B. in dem Secrete der insectenfressenden Pflanzen vielfach vorzukommen.

2. **Trypsin** (Pankreatin). Im Pankreas als Zymogen [Trypsinogen, Muttersubstanz des Trypsins], aus welchem erst bei der Secretion der Bauchspeicheldrüse das Trypsin entsteht. Wirkt bei neutraler oder schwach alkalischer Reaction auf Eiweiss am besten bei Bluttemperatur. Zunächst wird hierbei ein Globulin (s. d.) gebildet, dann entstehen Albumosen, Peptone, später Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Ammoniak. Leim wird durch Trypsin in Leimpepton verwandelt, hyaliner Knorpel (s. d.) und elastisches Gewebe (s. d.) lösen sich auf.

b) Coagulirende Enzyme.

1. **Labferment** (Chymosin), ist in der Magenschleimhaut als Zymogen (s. o. Trypsin) enthalten. Bringt Milch oder kalkhaltige Caseinlösungen bei neutraler oder schwach alkalischer Reaction zur Gerinnung. Wird durch Säuren unwirksam.

Das durch Labferment ausgefällte Caseïn geht hierbei zum Theil in Paracaseïn (Käse) über.

2. **Fibrinferment,** vielleicht ein Zerfallsprodukt der weissen Blutkörperchen, führt Fibrinogen (s. d.) bei Gegenwart von Neutralsalz in Fibrin (s. d.) über.

3. Das hypothetische **Kleberferment** führt die Eiweissstoffe des Mehls in Kleber über. Ber. **13.** 367.

c) Saccharificirende Enzyme.

Dieselben sind im Thier- und Pflanzenreich sehr verbreitet.

1. **Diastase** ist in der keimenden Gerste (Malz) enthalten. Führt fein gepulverte Stärke oder Stärkekleister in Dextrin (S. 241) (Achroodextrin) und Maltose (S. 236) über. Daneben entsteht etwas Glykose (Traubenzucker S. 226). Glykogen (S. 240) wird in ähnlicher Weise verändert.

Optimum der Wirkung bei 50—55°. Die auf 75° erhitzte wässrige Lösung ist unwirksam, kann trocken auf 100° erhitzt werden.

2. **Ptyalin** (Speicheldiastase) wirkt wie Diastase (s. o.). Optimum bei 40°, also nicht mit Diastase identisch.

3. **Pankreasdiastase** wirkt wie Ptyalin. Identisch mit diesem?

d) Invertirende Enzyme

Invertin (Zymase) geht in das Wasserextract gewisser Hefearten über und lässt sich aus diesem als feines Pulver durch Alkohol fällen.

Zusammensetzung C = 43,9 pCt. H = 8,4 N = 6; S = 0,63; O = 41,17. Spaltet Rohrzucker in ein äquimoleculares Gemisch von Dextrose und Lävulose (S. 233 ff.). Optimum je nach der zur Darstellung benutzten Hefe bei 31—50—56°. Das Ferment wird beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung auf 70° unwirksam. Trockenes Invertin kann ohne seine invertirende Kraft zu verlieren auf 160° erhitzt werden.

Man kennt auch Fermente, welche den Milchzucker in Dextrose und Galactose spalten.

e) Glykosidspaltende Enzyme.

1. **Emulsin** (Synaptase) ist in den bittren Mandeln enthalten.

Spaltet Amygdalin (S. 523) in Dextrose, Blausäure und Benzaldehyd, Salicin in Dextrose und Saligenin, Coniferin in Coniferylalkohol und Dextrose.

$$\underset{\text{Amygdalin.}}{C_{27}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure.}}{CNH} + \underset{\text{Dextrose.}}{2C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2} + C_6H_{12}O_6$$

$$\underset{\text{Coniferin.}}{C_{16}H_{22}O_8} + H_2O = \underset{\text{Coniferylalkohol.}}{C_{10}H_{12}O_3} + C_6H_{12}O_6$$

Wirkt in ähnlicher Weise auf Helicin, Phlorizin, Aesculin u.s.w. Optimum 20—30°. Wird schon durch verdünnte Säuren unwirksam gemacht.

2. **Myrosin** ist in den Samen des schwarzen und weissen Senfs, sowie in den Samen anderer Cruciferen (Hp. **12**, 419) enthalten. Spaltet das myronsaure Kalium, welches sich in den schwarzen Senfsamen findet, in Zucker, Senföl (S. 290) und primäres Kaliumsulfat.

$$\underset{\text{Myronsaures Kalium}}{C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}} = \underset{\text{Senföl}}{C_4H_5NS} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + KHSO_4$$

Durch Erwärmen über 60° wird das Enzym zerstört.

Das **Histozym**, welches sich in der Niere findet, spaltet Hippursäure (S. 398) in Benzoësäure und Glykokoll. Archiv f. exper. Pathol. **14**. 382.

f) Fettspaltende Enzyme.

Dieselben wirken verseifend. (S. 183). Von besonderer Wichtigkeit ist das **fettspaltende Enzym des Pankreas.** Es spaltet wie die Fette auch das Lecithin (S. 191) und zwar letzteres in Fettsäure, Glycerinphosphorsäure und Cholin. Bei Bluttemperatur und schwach alkalischer Reaction wirkt dasselbe am besten.

g) Ammoniakbildende Enzyme.

Dieselben finden sich in faulenden Flüssigkeiten (z. B. Harn) und gehören wahrscheinlich zu den organisirten Fermenten (S. 536). Sie führen z. B. Harnstoff in kohlensaures Ammoniak über.

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O = CO_3(NH_4)_2$$

Eintheilung der gewebebildenden Substanzen.

Da die Constitution der gewebebildenden Substanzen unbekannt ist, lässt sich eine befriedigende Eintheilung dieser Stoffe zur Zeit noch nicht geben. Das nachstehende Schema ist also nur als ein vorläufiges zu betrachten.

A. Wahre Eiweisskörper.

1. Albumine, 2. Globuline, 3. Alkalialbuminate und Acidalbumine, 4. Coagulirte Eiweisskörper, 5. Albumosen und Peptone.

B. Nucleoalbumine.

C. Proteide.

a. Glykoproteide.

1. Mucine und Mucoide, 2. Hyalogene.

β. Chromoproteïde.[1])

Hämoglobine.

D. Albuminoide.

1. Keratin, 2. Collagen (Leim), 3. Elastin, 4. Amyloid.

Eiweissreactionen.

Aus der grossen Zahl beschriebener Eiweissreactionen seien nur die folgenden erwähnt.

1. Farbenreactionen.

a. *Xanthoproteinreaction.* Die Eiweissstoffe färben sich mit starker Salpetersäure namentlich in der Wärme gelb.

b. *Adamkiewicz' Reaction.* Eiweiss färbt sich mit einem Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Eisessig namentlich in der Wärme violettroth. Leim zeigt die Probe nicht.

---

1) Von *χρωμα* Farbe, weil sie als Zersetzungsproducte Farbstoffe liefern.

c. *Millon's Probe.* Rothfärbung beim Kochen mit Millon's Reagens [1]) Diese Färbung deutet auf die Anwesenheit einer hydroxylirten Phenylgruppe $-C_6H_4OH$ im Eiweiss hin. Siehe Tyrosin S. 413.

d. *Biuret-Probe.* Viele Eiweisskörper geben schon in der Kälte mit Natronlauge und einigen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung eine rothviolette Lösung (Peptonreaction). Bei anderen Stoffen muss erst mit Natronlauge gekocht werden.

2. Fällungsreactionen.

a. Schwach saure, namentlich essigsaure Eiweisslösungen gerinnen beim Kochen. Die Gerinnung wird durch Gegenwart von Salzen z. B. NaCl beschleunigt. Die Gerinnungstemperatur (Coagulationspunkt) ist für verschiedene Eiweissstoffe verschieden und kann deshalb zu ihrer Erkennung und Abscheidung benutzt werden.

b. auf Zusatz verdünnter Salpetersäure geben Eiweisskörper einen Niederschlag von sogenannter Xanthoproteinsäure (S 534). Siehe Hemialbumose S. 545. Peptone zeigen diese Reaction nicht. Ueberschüssige Essigsäure sowie Mineralsäuren lösen Eiweissstoffe. Mucin und mucinähnliche Körper sind im Ueberschusse der Essigsäure unlöslich, werden aber durch Mineralsäuren meist gelöst.

c. Fällbarkeit durch Ferrocyankalium bei Gegenwart eines Ueberschusses **verdünnter** Essigsäure.

d. Fällbarkeit aus essigsaurer Lösung durch Sättigung mit Kochsalz.

e. Fällbarkeit durch viele der auf Seite 484 angeführten Alkaloidreagentien. Siehe auch Trichloressigsäure S. 163 und Diazoreaction S. 126.

A. Wahre Eiweissstoffe.

Frei von Phosphor oder Phosphor nur als Phosphat (Calciumphosphat) enthaltend. Leicht peptonisirbar (Ausgenommen: Peptone). *Liefern bei der Zersetzung durch Säuren oder durch Fäulniss: Amidosäuren, darunter Tyrosin. Löslich in verdünnten Alkalien und Säuren* (Ausgenommen: Coagulirte Eiweissstoffe).

Vorkommen: In thierischen und pflanzlichen Geweben und Flüssigkeiten.

Ueber das Vorkommen von Eiweiss im normalen Harn s. Hp. **15**, 189.

1. Albumine.

Löslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Die wässrige Lösung gerinnt beim Erwärmen, falls sie Neutralsalze wie NaCl, $MgSO_4$

[1]) Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält.

u. s. w. enthält. Aschefreie (Salzfreie) Albuminlösungen (s. w.) gerinnen beim Kochen nicht. Die Lösung wird durch Sättigen mit schwefelsaurem Ammoniak oder durch Sättigen mit Kochsalz und Zusatz von Essigsäure vollständig gefällt.

Aschefreies Albumin gewinnt man aus der unlöslichen Kupferverbindung durch starke Kalilauge. Dasselbe ist eine in Wasser lösliche Säure, welche beim Kochen nicht gerinnt und durch Alkohol nicht gefällt wird. Ber. **23,** 3745 und Pflüger's Arch. **48,** 127.

Man unterscheidet: **Serumalbumin** (Blutserum) Cgp.[1]) je nach dem Lösungsmittel 50—90°, verschiedene **Muskelalbumine** Cgp. circa 47°, **Eieralbumin** (im weissen Dotter) Cgp. 56°, **Milchalbumin** Cgp. 72—84°.

In die *Pharm. Germ. Ed. III* ist aufgenommen: Albumen Ovi siccum (Trockenes Hühnereiweiss). Hornartige Masse oder gelbliches Pulver, das sich in Wasser zur trüben, neutralen Flüssigkeit löst.

2. Globuline.

Unlöslich in Wasser, löslich in den verdünnten Lösungen von Neutralsalzen (NaCl, NH_4Cl, Na_2SO_4). Die Lösungen coaguliren beim Kochen und werden beim Sättigen mit schwefelsaurem Ammoniak vollständig gefällt. Sie zerfallen nach ihrem Verhalten beim Sättigen mit Kochsalz in zwei Gruppen.

a. Die neutralen Lösungen werden beim Sättigen mit Kochsalz nicht gefällt.

1. Vitellin (Ovovitellin).

Zur Darstellung wird Eigelb mit Aether in der Kälte extrahirt. Den weissen Rückstand, welcher durch Aether nicht gelöst wurde, löst man in 10 pCt. NaCl-Lösung und fällt die filtrirte Lösung mit viel Wasser. Der Niederschlag wird durch mehrmaliges Lösen in NaCl und Fällen mit Wasser gereinigt.

Zusammensetzung C 52.3, H 6.9, N 15.3, S 1.9 pCt. Linksdrehend. Cgp. in 10 pCt. NaCl 56°.

Ist schwer von Phosphor, der einer organischen Verbindung (?Lecithin) angehört, zu reinigen und muss daher vielleicht als eine Verbindung eines Eiweissstoffes mit Lecithin angesehen werden. -- Da aus Vitellin durch Einwirkung von Pepsin + HCl ein Nuclein (S. 547) abgespalten wird, gehört es vielleicht zu den Nucleoalbuminen (S. 546).

Dem Vitellin scheinen verwandt zu sein: Die **pflanzlichen Vitelline** aus den Erbsen (**Legumin**), Bohnen, Kürbissamen und vielleicht auch die **Aleuronkrystalle** aus der Paranuss und die **Dotterplättchen** von Schildkröten und Fischen (Emydin, Ichthin u. s. w.). Ueber **Haematogen** siehe S. 548.

---

1) Cgp = Coagulationspunkt.

2. **Crystallin** in der Linse des Auges.

b) Die neutralen Lösungen werden beim Sättigen mit Kochsalz (z. Th. unvollständig) gefällt.

1. **Myosin** bildet sich bei der Gerinnung des Muskelplasmas. Cgp. in 10 proc. NaCl-Lösung bei 55—56°.

Muskulin, eine dem Myosin verwandte Globulinsubstanz, findet sich gleichfalls im todtenstarren Muskel.

Man kennt auch myosinartige Körper aus Pflanzen (**Pflanzenmyosin.**)

2. **Fibrinogen** findet sich im Blutplasma und bisweilen in Transsudaten. Bildet mit dem Fibrinferment (S. 538) bei Gegenwart von Neutralsalzen Fibrin. Cgp. in 10 proc. NaCl-Lösung 53—55°.

3. **Serumglobulin** (Paraglobulin, fibrinoplastische Substanz, Serumcasein). Im Blutplasma und Blutserum. Bisweilen in Transsudaten. Durch Sättigen mit Kochsalz unvollständig fällbar. Cgp. in 10 proc. NaCl-Lösung 75°.

Ueber ein gegen Milzbrand immunisirendes Globulin s. Centralblatt f. Bakteriologie. **9.** No. 10.

3. Alkalialbuminate und Acidalbuminate (Syntonine).

Die Eiweissstoffe werden durch Säuren, beziehentlich Alkalien je nach der Dauer der Einwirkung oder der Concentration des Reagens langsamer oder schneller in Alkalialbuminate resp. in Acidalbuminate (Syntonine) übergeführt.

Die **Acidalbuminate** bilden Gallerten, welche sich nicht in reinem Wasser, wohl aber in angesäuertem Wasser, namentlich bei 30—40° leicht lösen. Diese sauren Lösungen coaguliren beim Kochen nicht, werden aber bei der Neutralisation sowie durch Eintragen von Neutralsalzen (NaCl, Na_2SO_4 u. s. w.) gefällt.

Syntonin wird das aus Muskeln mit Hülfe von 0.1 pCt. Salzsäure darstellbare Acidalbuminat genannt.

Die **Alkalialbuminate** unterscheiden sich in ihrer procentischen Zusammensetzung von demjenigen Eiweisskörper, aus welchem sie durch Alkalieinwirkung entstanden, viel mehr als die aus demselben Eiweissstoffe durch Säurewirkung gebildeten Acidalbuminate. Es findet nämlich bei Einwirkung von Alkali auf Eiweiss eine Abspaltung von Stickstoff als Ammoniak und gleichzeitig eine Schwefelentziehung unter Bildung von Schwefelalkali statt.

Uebrigens sind die bisher bekannten Reaktionen der Alkalialbumi-

nate mutatis mutandis die gleichen, welche S. 543 für die Acidalbuminate angegeben sind.

Lieberkühn's Alkalialbuminat ist eine in reinem Wasser unlösliche, in verdünntem Alkali lösliche Gallerte, welche sich durch Einwirkung starker Kalilauge auf Eiereiweiss bildet.

4. Coagulirte Eiweisskörper.

Dieselben bilden sich durch Erhitzen der neutralen oder schwach sauren Lösungen von Albuminen und Globulinen. Auch das Fibrin und der Kleber, die durch fermentative Processe (S. 538) entstehen, gehören hierher. Durch längere Einwirkung von starkem Alkohol findet gleichfalls Coagulation statt.

Die coagulirten Eiweissstoffe sind in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Durch Pepsin-Chlorwasserstoffsäure werden sie unter Peptonbildung (S. 545 ff.) gelöst. Auch starke Säuren und Alkalien wirken lösend, allerdings unter Veränderung der molecularen Structur.

Von der Coagulation ist die Ausfällung der Eiweissstoffe zu unterscheiden. Bei der Ausfällung, z. B. einer Lösung von Alkalialbuminat durch Neutralisation, bewahrt der gefällte Körper die Eigenschaften, welche er in Lösung besass. Bei der Coagulation dagegen tritt ein neues chemisches Individuum auf, welches sich in die Muttersubstanz nicht zurückverwandeln lässt.

Die bei der Coagulation stattfindenden chemischen Processe sind unbekannt. Man kann an eine Polymerisation (S. 126) denken.

Fibrin (Faserstoff) entsteht bei der Gerinnung von Blut, Lymphe und gewissen Transsudaten.

Synthese: Durch Einwirkung von Fibrinferment auf Fibrinogen. Zusammensetzung des Fibrins aus Pferdeblut in Procenten C 52.7, H 6.8, N 16.9, S 1.1, O 22.5. Die Zusammensetzung scheint mit der Blutart zu wechseln.

Kleber entsteht vielleicht durch Einwirkung eines Enzyms (s. Kleberferment S. 538) auf die Globulinsubstanzen des Mehls.

Man hat aus dem Kleber folgende *Kleberproteïnstoffe* isolirt: **Glutenfibrin**, **Gliadin** (Pflanzenleim) und **Mucedin**.

5. Albumosen und Peptone.

Bei der Einwirkung von Pepsinchlorwasserstoffsäure (S. 537) werden die Eiweissstoffe peptonisirt. Derselbe Vorgang vollzieht sich schneller durch Trypsin (S. 538) in alkalischer Lösung.

Wird die erhaltene Peptonlösung durch Coagulation und Neutralisation von unverändertem Eiweiss befreit, so kann aus dem Filtrat das Gemisch der Albumosen (S. 535) durch Sättigung mit schwefelsaurem Ammoniak ausgefällt werden, während in der von den Albumosen abfiltrirten Lösung die Peptone enthalten sind.

Ueber die zur *Unterscheidung der Albumosen und Peptone* benutzten Reagentien siehe die folgende Tabelle.

	Albumosen.	Peptone.
Biuretprobe (S. 541).	Ja.	Ja.
Durch Kochen der neutralen oder schwach sauren Lösung.	Keine Coagulation.	Keine Coagulation.
Zusatz von Salpetersäure zur kochenden Lösung.	Gelbfärbung und beim Erkalten: Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löst.	Keine Veränderung.
Essigsäure + Ferrocyankalium.	Niederschlag.	Kein Niederschlag.
Fällbar durch schwefelsaures Ammoniak.	Ja.	Nein.
Die essigsaure Lösung giebt beim Eintragen von NaCl bis zur Sättigung.	Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst.	Kein Niederschlag.

Die Existenz verschiedener Albumosen (Dys-, Hetero-, Prot-, Deutero-Albumose) wird bestritten. Monatsh. f. Chemie **5**, 266. Zeitschrift f. Biologie **24**, 267.

Hemialbumose oder **Propepton** sind Sammelnamen für die verschiedenen Albumosen.

Die procentische Zusammensetzung der Eiweissstoffe und der aus ihnen entstehenden Albumosen und Peptone ist annähernd die gleiche.

Einige Autoren betrachten die Peptone als Hydrationsproducte der Eiweissstoffe, andere als depolymerisirte Eiweissstoffe. Für

die erstere Anschauung wird die Beobachtung ins Feld geführt, nach welcher Pepton durch Essigsäureanhydrid in einen Eiweisskörper zurückverwandelt werden soll.

Die Albumosen sollen beim Zustandekommen der Immunität gegen gewisse Infectionskrankheiten betheiligt sein.

Ueber das Verhalten von Albumosen und Peptonen im Organismus s. Zeitschr. f. Biologie **24**, 272.

Albumosen und Peptone erscheinen bisweilen in Transsudaten und im Harn. (Peptonurie). Sie werden hier mittels der Reactionen erkannt, welche Tabelle S. 545 angiebt. Ricin wird ein giftiger Eiweissstoff (? Enzym) aus den Samen von Ricinus communis genannt.

Toxopepton heisst eine giftige aus Cholerakulturen isolirte Substanz. Arbeiten aus dem Kais. Gesundh.-Amte 1890. Bd. VI und Berl klin. Wochenschr. 1891, 933. Toxalbumin ist ein Sammelname für Stoffe, die aus Bacterienculturen durch Alkohol gefällt werden; einige von ihnen scheinen toxische Wirkungen auszuüben. (Berlin. klin. Wochenschr. 1890 No. 11.)

Auch das Cobragift (von Naja tripudians) soll eine giftige Albumose enthalten. Durch Einwirkung von 0,5proc. Kalilauge auf „Fäulnissbakterien" wurde das **Mykoprotein** ein schwefel- und phosphorfreier Eiweissstoff erhalten. Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **20.** 443. **Anthraxprotein**, gleichfalls schwefelfrei, lässt sich auf ähnliche Weise aus Milzbrandbacillen isoliren. Ber. **17.** 2607 b. Ueber **Bakterienproteïne** s. Centralbl. f. Bakteriolog. **8.** 321, **9.** 416.

B. Nucleoalbumine.

Enthalten Phosphor, bisweilen auch Eisen. Werden bei der künstlichen Magenverdauung in Peptone und Nucleïn (S. 547) *gespalten.*

Die Nucleoalbumine scheinen im Thierkörper sehr verbreitet zu sein, sind aber noch wenig studirt.

1. **Vitellin** (S. 542).

2. **Caseïn** findet sich nur in der Milch.

Zur Darstellung verdünnt man Milch mit 5 Vol. Wasser und setzt stark verdünnte Essigsäure so lange tropfenweise hinzu, bis die Ausfällung des Caseïns erfolgt. Dasselbe wird in verdünntem Alkali gelöst und nach der Filtration nochmals durch verdünnte Säure ausgefällt. Das dem Caseïn anhaftende Milchfett extrahirt man mit Aether.

Unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Alkali und in einem Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure. Caseïnlösungen gerinnen nicht beim Kochen, bilden aber hierbei Häute. Durch Labferment (S. 538) tritt bei Gegenwart löslicher Kalksalze Gerinnung ein. Hierbei entsteht der Kaese (Paracaseïn) und wahrscheinlich noch eine zweite Eiweisssubstanz, das Molkeneiweiss. Durch Pepsin + HCl (S. 537) wird das Caseïn bei Bluttemperatur in Pepton und Nuclein (S. 547) gespalten.

Zusammensetzung des Kuhcaseïns: C 53.0, H 7.0, N 1.57, S 0.8, P 0.85, O 22.65.

Die Unterschiede zwischen **Frauencasein** und **Kuhcasein** zeigt die folgende Tabelle:

	Kuhcasein	Frauencasein
Durch verdünnte Säuren (HCl) erfolgt Nd.	in der Kälte	bei 40°
Nd. durch verdünnte Säuren	grossflockig	feinflockig
Durch Labferment	stets Gerinnung	nicht immer Gerinnung

Ob die Caseine der verschiedenen Milcharten verschiedene Zusammensetzung haben, ist unentschieden.

3. **Gallenmucin** wurde früher als Mucin (S. 548) betrachtet.

Zur Darstellung fällt man die Galle mit Alkohol, löst den Niederschlag in Wasser und fällt die wässrige Lösung mit Essigsäure.

Die wässrige Lösung gerinnt nicht beim Erhitzen, wird durch Essigsäure gefällt und durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels schwierig gelöst. In der essigsauren Lösung rufen Ferrocyankalium, Quecksilberchlorid etc. Niederschläge hervor. Durch Pepsin + HCl wird das Gallenmucin unter Abscheidung von Nucleïn gespalten. Beim Sieden mit verdünnter Mineralsäure wird keine reducirende Substanz abgespalten (s. Mucin).

Zusammensetzung: C 50.9, H 6.7, N 16.1, S 1.7. — Hp. **12**, 196.

4. **Weitere Nucleoalbumine** wurden beobachtet: in der Synovia, in der Milchdrüse, in Nieren und Harn.

Nucleïne.

Die Nucleïne sind phosphorhaltige, den Eiweisskörpern nahestehende Stoffe, welche durch Pepsin und Salzsäure schwierig verändert werden. Dieselben finden sich in den thierischen und pflanzlichen Zellkernen oder werden durch Pepsin und Salzsäure aus den Nucleoalbuminen (S. 546) abgespalten. Sie sind in Alkohol und Aether unlöslich, kaum in Wasser, dagegen in verdünnten Alkalien meist leicht löslich. Aus den alkalischen Lösungen werden sie durch Säuren gefällt und sind auch im Ueberschusse verdünnter Säuren meist kaum löslich. Durch Kochen mit Alkalien wird aus ihnen Phosphor als Alkaliphosphat abgespalten. Folglich enthalten sie den Phosphor als Phosphorsäure. Verdünnte Mineralsäuren spalten bei gewöhnlicher Temperatur

aus einzelnen Nucleïnen (Eidotter, Hefe) Metaphosphorsäure ab. Beim Kochen des Nucleïns aus Eiter, kernhaltigen rothen Blutkörperchen und Hefe, mit verdünnten Säuren werden Xanthinkörper (S. 263), wie Xanthin und Hypoxanthin abgespalten.

Man kennt schwefelhaltige und schwefelfreie Nucleïne.

Auch Eisen wurde in Nucleinen gefunden. Hämatogen s. u.

Hoppe-Seyler theilt die Nucleïne nach ihren Zersetzungsprodukten in drei Klassen. **1.** Nucleïne, welche bei der Zersetzung Eiweisskörper, Xanthinkörper und Phosphorsäure liefern: Nuclein aus Eiter, kernhaltigen rothen Blutkörperchen und Hefe. **2.** Nucleïne, welche nur Eiweiss und Phosphorsäure (keine Xanthinkörper) liefern: Nucleïn aus Caseïn und Eidotter. **3.** Nucleïn des Lachssperma, welches nur Phosphorsäure und Hypoxanthin (S. 271) liefert.

Durch Fällung der Lösung von Hühnereiweiss, Serumalbumin und Hemialbumose mit Metaphosphorsäure entstehen Niederschläge, welche sich in den meisten Reactionen wie die Nucleïne verhalten. Diese synthetischen Nucleïne liefern beim Kochen mit Säuren keine Xanthinkörper. Ber. **21**,598 und Hp. **13**, 292.

Haematogen wurde aus dem Eidotter isolirt. Es enthält C, H, N, O, ferner Phosphor und Eisen. Ist vielleicht den Nucleïnen verwandt Hp. **9**, 49.

C. Proteïde.

Die Proteïde werden durch geeignete Reagentien gespalten in Eiweissstoffe einerseits und in nicht eiweissartige Körper (? Kohlehydrate oder Farbstoffe) andererseits.

Man kann sie vorläufig eintheilen in Glykoproteïde und Chromoproteïde.

a) Glykoproteïde.[1])

Sie liefern bei der Spaltung durch verdünnte Mineralsäuren neben Eiweisskörpern reducirende Substanzen, aus der Reihe der Kohlehydrate oder Körper, welche leicht in reducirende Kohlehydrate überführbar sind.

1. Mucine und Mucoide (Schleimstoffe).

Die Mucine sind aus ihren Lösungen durch Essigsäure fällbar. Die durch Essigsäure erhaltenen Niederschläge lösen sich nicht im Ueberschusse des Fällungsmittels. Sie liefern beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren reducirende Substanzen. Sie enthalten dieselben

1) Von γλυκυς, süss, weil sie bei der Zersetzung zuckerähnliche Stoffe liefern.

Elemente wie die Eiweisskörper, sind aber ärmer an Stickstoff und meist auch an Kohlenstoff. Die Lösungen der ächten Mucine sind fadenziehend. Diejenigen Mucine, welche zwar fadenziehende Lösungen bilden, aber durch Essigsäure nicht gefällt werden, bezeichnet Hammarsten als Mucoide (s. u.).

Ein durchgreifender Unterschied zwischen Mucinen und Mucoiden ist unbekannt.

Mucine und Mucoide sind im Thierkörper weit verbreitet. Man findet sie in der Submaxillaris und dem Submaxillarspeichel, in den Schleimdrüsen der Luftwege und des Darms, im Nabelstrang, in den Sehnen und Bändern u. s. w.

Im Thierkörper (Weinbergsschnecke, Gallerthülle des Frosches) sind auch **Mucinogene** enthalten, welche bei geeigneter Behandlung, z. B. mit Alkalien in Mucin übergehen.

Zu den wahren Mucinen werden gerechnet:

1. Submaxillarmucin. 2. Sehnenmucin.

	Submaxillarmucin	**Sehnenmucin**
Durch überschüssige Essigsäure	fasrige, zähe Massen	flockiger Nd
Salzsäure	löslich	nicht löslich
Durch verdünnte Alkalien	zersetzt	nicht zersetzt
Literatur	Hp. **12**,163	Hp. **10**, 40

%	C	H	N	O	S
Submaxillarmucin	48,8	6,8	12,3	31,3	0,84
Sehnenmucin	48,3	6,4	11,75	32.7	0,8

Ueber Mucin aus dem Nabelstrang s. Maly: Jahresbericht **10**, 34.

Das **Gallenmucin** ist ein Nucleoalbumin S. 546.

Zu den Mucoiden gehören nach Hammarsten:

1. **Pseudomucin** (Metalbumin) bisweilen in Ovarialcysten. Die

wässrigen Lösungen sind trübe und fadenziehend. Gerinnen nicht beim Kochen. Sie geben mit Essigsäure keinen Niederschlag. Der durch Alkohol hervorgerufene Niederschlag löst sich auch noch nach längerem Stehen unter dem Fällungsmittel in Wasser und giebt nach dem Kochen mit verdünnter Mineralsäure eine reducirende Substanz.

Paralbumin ist ein Gemisch von Eiweiss + Pseudomucin Hp. **6**, 194.

Ueber Mucoide in Ascitesflüssigkeiten s. Hp. **15**, 202.

2. **Colloid** wird der Inhalt gewisser Geschwülste (Gallertkrebs) genannt. Die Substanz ist wenig untersucht und scheint den Mucinen nahe zu stehen.

3. **Chondromucoid** lässt sich aus der Knorpelsubstanz der Trachea und des Kehlkopfes mit Wasser oder verdünntem Alkali extrahiren. Zusammensetzung: C 47.3, H 6.4, N 12.6, S 2.4, O, 31.2 pCt. Unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in wenig Alkali. Aus der alkalischen Lösung wird es durch einen Ueberschuss von Essigsäure oder durch geringe Mengen von Mineralsäure gefällt. Liefert beim Kochen mit Mineralsäure zunächst Acidalbuminat (S. 543), Peptone und Chondroitsäure (s. u.), dann eine reducirende Substanz. Der Schwefel wird beim Sieden mit Alkalien zum Theil als Schwefelalkali abgespalten, ein anderer Theil des Schwefels geht beim Kochen mit Säuren als Schwefelsäure in Lösung. Maly, Jahresb. **18.** 217.

Chondroitsäure Schwefelhaltiges Zersetzungsproduct des Chondromucoids (s. o.). Noch nicht in reinem Zustande erhalten Liefert beim Sieden mit Mineralsäuren eine reducirende Substanz.

Ueber **Toxomucin** aus Culturen des Bacillus tuberculosis s. Deutsch. med. Wochenschr. 1891. No. 7.

2. Hyalogene.

Hyalogene werden kaum untersuchte Substanzen genannt, welche sich in den Gerüstsubstanzen niederer Thiere finden und als Onuphin, Spirographin, Neossin u. s. w. bezeichnet werden. Durch Alkalien werden sie in **Hyaline** übergeführt, aus welchen durch tiefergreifende Zersetzung reducirende Substanzen (?Kohlehydrate) entstehen. Hierher gehört auch die Substanz der Echinococcusblasen (Hyalin). Maly, Jahresber. **12.** 333; **13.** 326; **16.** 342.

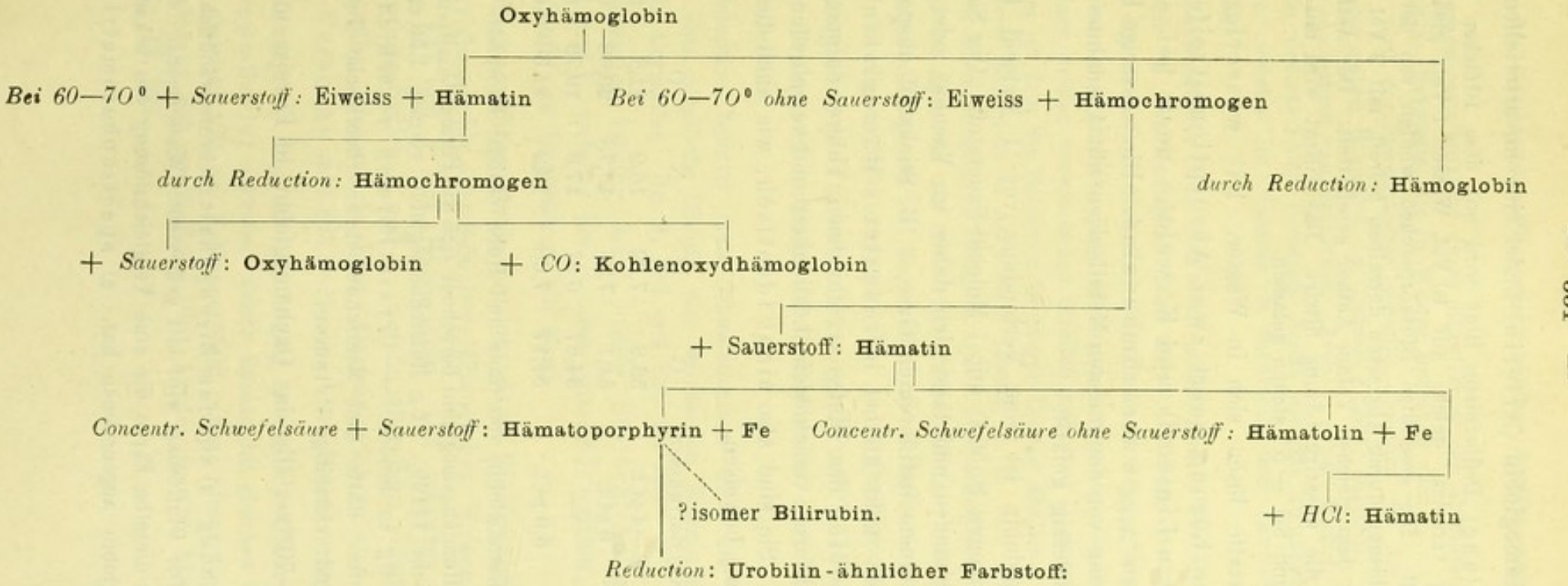
b) Chromoproteïde.[1])

Sie zerfallen bei der Spaltung in Eiweisstoff und Farbstoff.

Hierher gehören die **Blutfarbstoffe** oder **Hämoglobine.** Als die Muttersubstanz derselben kann das **Oxyhämoglobin** gelten, welches sich im arteriellen Blut findet. Die übrigen Blutfarbstoffe lassen sich vom Oxyhämoglobin ableiten, wie aus dem folgenden Schema hervorgeht, welches im Wesentlichen den Arbeiten Hoppe-Seyler's folgt.

---

1) Ueber die Ableitung dieses Namens s. S. 540.


Oxyhämoglobin
Bei 60—70° + Sauerstoff: Eiweiss + Hämatin
Bei 60—70° ohne Sauerstoff: Eiweiss + Hämochromogen
durch Reduction: Hämochromogen
durch Reduction: Hämoglobin
+ Sauerstoff: Oxyhämoglobin
+ CO: Kohlenoxydhämoglobin
+ Sauerstoff: Hämatin
Concentr. Schwefelsäure + Sauerstoff: Hämatoporphyrin + Fe
Concentr. Schwefelsäure ohne Sauerstoff: Hämatolin + Fe
?isomer Bilirubin.
+ HCl: Hämatin
Reduction: Urobilin-ähnlicher Farbstoff:

1. **Oxyhämoglobin** (Arterin) findet sich im arteriellen Blute.

Darstellung: Defibrinirtes Blut wird mit dem 10fachen Volum einer Kochsalzlösung versetzt, welche auf 10 Vol. Wasser 1 Vol. gesättigte NaCl-Lösung enthält. Die gesenkten Blutkörperchen werden von der über ihnen stehenden Salzlösung durch Abgiessen derselben befreit, mit 2 Vol. Wasser versetzt und mit dem gleichen Volum Aether geschüttelt. Der Aether wird abgegossen und die wässrige Lösung filtrirt. Das Filtrat wird mit $^1/_4$ Vol. Alkohol gefällt und bei -5^0 stehen gelassen.

Die Crystalle lösen sich in Wasser. Die wässerige nicht zu concentrirte Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen α und β zwischen den Linien D und E, welche noch bei einer Verdünnung von $^1/_{10000}$ wahrnehmbar sind. Die wässerige Lösung wird unter Zersetzung von den meisten Metallsalzen mit Ausnahme von Silbernitrat und Bleiessig gefällt.

Oxyhämoglobin ist eine Verbindung von 1 Molecül Hämoglobin (s. Hämochromogen S. 554) mit 1 Molecül Sauerstoff. Der Sauerstoff ist nur locker gebunden und lässt sich daher im Vacuum oder durch Berührung mit einem indifferenten Gase, z. B. Stickstoff abspalten.. Das Oxyhämoglobin geht hierbei in reducirtes Hämoglobin über. Die Oxyhämoglobine des Blutes verschiedener Thiere unterscheiden sich durch Crystallform, verschiedene Löslichkeit und verschiedenen Crystallwassergehalt. Sie sind also nicht identisch, wie auch die Elementaranalysen (s. u.) beweisen.

Blut von	Krystallwasser	C	H	N	O	S	Fe
Hund	3—4 pCt.	53,8	7,32	16,2	21,8	0,39	0,43
Meerschwein	6 pCt.	54,1	7,36	16,78	20,68	0,58	0,48
Pferd	—	54,87	6 97	17,3	19,73	0,65	0,47
Schwein	5,9 pCt.	54,17	7,38	16,2	21,36	0,66	0,43

Das Oxyhaemoglobin von Gans und Huhn enthält Phosphor.

Für das Hundehaemoglobin berechnet sich die Formel $C_{636}H_{1025}N_{164}FeS_3O_{181}$ (Moleculargewicht 14129). 1 g Hundehaemoglobin vermag 1.58 ccm O bei 0^0 und 760 mm Hg zu binden. — Crystallformen verschiedener Oxyhaemoglobine. Ratte und Meerschweinchen: rhombische Tetraëder oder Octaeder. Hund: vierseitige Prismen.

Bei 60—70° zerfällt das Oxyhämoglobin in Eiweiss und Hämatin (s. u.)

Bestimmung: a) aus dem Eisengehalt: sehr umständlich b) colorimetrisch: Die Blutlösung wird mit gemessener Wassermenge so lange verdünnt, bis sie dieselbe Farbe wie eine Vergleichslösung von bekanntem Gehalt an Oxyhaemoglobin angenommen hat. c) spectrophotometrisch: Durch

Bestimmung des Extinktionscoëfficienten, welcher der Concentration proportional ist.

Parahaemoglobin entsteht durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf Oxyhaemoglobin. Krystalle, die in Wasser unlöslich sind.

Globin wird der Eiweisskörper genannt, welcher bei der Spaltung von Oxyhaemoglobin neben Haematin (s. Tabelle S. 551) entsteht. Die Spaltung erfolgt unter Aufnahme von Sauerstoff. Arch. f. exper. Pathol. **24**, 430.

Im Blute niederer Thiere (Octopus) findet sich das kupferhaltige **Oxyhaemocyanin**, welches im Vacuum in Sauerstoff und farbloses **Haemocyanin** zerfällt.

2. Methaemoglobin findet sich unter pathologischen Verhältnissen im Harn sowie bisweilen in Transsudaten. Löst sich in Wasser mit brauner Farbe, welche durch Alkali in Roth übergeht. Die alkalische Lösung zeigt zwei Streifen α und β, welche eine ähnliche Lage wie beim Oxyhaemoglobin haben, daneben aber noch einen dritten verwaschenen Streifen nahe bei D zwischen C. und D. Das Spectrum ist dem des Haematin in saurer Lösung ähnlich. Während aber Haematin durch Reduction in alkalischer Lösung (z. B. mit Ferrocyankalium und Alkali) in Haemochromogen übergeht, liefert Methaemoglobin unter gleichen Verhältnissen das Spectum des reducirten Haemoglobins. Das Methaemoglobin enthält wahrscheinlich gleich viel Sauerstoff wie das Oxyhaemoglobin. Dieser Sauerstoff ist aber nicht auspumpbar (s. Oxyhaemoglobin).

3. Hämoglobin (reducirtes Hämoglobin, Phlebin) findet sich im venösen Blute und entsteht durch Reduction oder durch Fäulniss von Oxyhämoglobin.

Zur Reduction benutzt man Schwefelammon oder die Stokes'sche Flüssigkeit: eine alkalische Lösung von weinsaurem Eisenoxydul. — Darstellung in Crystallen: Hp. **4**, 382 und Ber. **19**, 128.

Die wässerige Lösung zeigt einen breiten Absorptionsstreifen zwischen D und E, welcher bei D oder jenseits D beginnt. Geht durch Oxydation (Luft!) in Oxyhämoglobin über.

4. Kohlenoxydhämoglobin entsteht durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Oxyhämoglobin oder reducirtes Hämoglobin. Molecularverbindung von 1 Mol. CO und 1 Mol. Hämoglobin. Die wässrige Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen α und β, welche aber dem violetten Ende des Spectrums näher liegen als beim Oxyhämoglobin und nur durch messende Versuche mit Sicherheit identificirt werden können.

Erkennung: 1) Eine CO—Hb Lösung ist nicht zu Haemoglobin reducirbar. 2) Hoppe-Seyler's Probe. Durch Zusatz des gleichen Volums Natronlauge (spec. Gewicht 1.3) zu Kohlenoxydblut nimmt dieses eine schöne rothe Farbe an, während sich gewöhnliches Blut hierbei in eine braune Masse verwandelt. Hp. **12**, 227.

Gefärbte Spaltungsproducte des Haemoglobins.

1. **Haemochromogen.** Entstehung s. Tabelle S. 551. und durch Einwirkung von Natronlauge auf Haemoglobin bei 100°. Stellt denjenigen Atomcomplex dar, welcher die Färbung des Haemoglobins und seiner Verbindungen bedingt. Daher zeigt z. B. die Verbindung von Kohlenoxyd mit Haemochromogen das Spectum des Kohlenoxydhaemoglobins. Im Haemoglobin ist das Hämochromogen mit einem Eiweissstoff verbunden. Kann in Krystallen erhalten werden Hp. **13**, 493. Die wässrige saure Lösung zeigt vier Absorptionsstreifen, die alkalische nur zwei. Diese liegen zwischen D und E und zwischen E und b.

2. **Hämatin** findet sich in alten Blutextravasaten und häufig in den Fäces. (Formel s. u.) Entsteht durch Einwirkung von Säuren auf Blut oder aus Hämin (s. u.) durch Lösen desselben in Alkali und Fällung mit Säure bei Gegenwart von Sauerstoff. Amorphes braunschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Eisessig, leicht löslich in Alkalien. Die alkalischen Lösungen sind bei durchfallendem Lichte in dicker Schicht roth, in dünner Schicht olivengrün. Die sauren Lösungen erscheinen unabhängig von der Dicke der Schicht stets braun gefärbt. Eine alkalische Hämatinlösung zeigt nur einen breiten Absorptionsstreifen, welcher zwischen C und D, nahe bei D beginnt und über D hinaus nach E hin sich erstreckt.

Die saure Hämatinlösung giebt einen nicht sehr breiten, aber scharf begrenzten Streifen zwischen C und D. Ferner ein undeutlich begrenztes breites Band zwischen D und F, welches sich durch Verdünnung in zwei Streifen spalten lässt. Endlich ist noch ein vierter, schwach sichtbarer Streifen zwischen D und E nahe bei D vorhanden.

Hämatin kann mit starker Natronlauge ohne Zersetzung gekocht werden.

Formel: $C_{34}H_{35}N_4FeO_5$ oder $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$ s. Haemin.

Nachweis von Blut im Harn: Versetzt man den Harn mit Natronlauge, und erwärmt, so reisst der entstehende Niederschlag von phosphorsaurem Kalk den Blutfarbstoff, welcher durch das Alkali in Haematin verwandelt wurde, mit sich. Der Niederschlag ist blutroth. *Heller'sche Probe.*

3. **Hämin** (Teichmann's Hämin-Crystalle = Salzsaures Hämatin). Formel: $C_{34}H_{35}N_4FeO_5$, HCl oder $C_{32}H_{30}N_4FeO_3$, HCl s. u.

Darstellung im Kleinen (Nachweis von Blut in Blutflecken u. s. w.). Das trockne Blut wird mit Kochsalz und Eisessig in einem Uhrschälchen zum Sieden erhitzt. Man verdampft die Lösung auf dem Wasserbade und erhält im Rückstand die charakteristischen Haeminkrystalle. — Zur Darstellung im Grossen erhitzt man die durch Kochsalzlösung gesenkten und durch vor-

sichtiges Verdampfen möglichst getrockneten Blutkörperchen mehrere Stunden hindurch mit Eisessig. Die Lösung lässt beim Verdünnen mit Wasser Haeminkrystalle fallen.

Seideglänzendes Crystallpulver von blauschwarzer Farbe und starkem Metallglanz, das aus kleinen rhombischen Blättchen besteht. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löslich in verdünntem Alkali, in säurehaltigem Alkohol und in heissem Eisessig. Durch Einwirkung von Natronlauge entsteht neben Kochsalz und Wasser: Hämatin, welches aus der Lösung durch Säure gefällt wird.

$$\underset{\text{salzsaures Hämatin (Hämin)}}{C_{34}H_{35}N_4FeO_5, HCl} + NaOH = \underset{\text{Hämatin}}{C_{34}H_{35}N_4FeO_5} + NaCl + H_2O$$

Nach Nencki und Sieber (Arch. f. exper. Pathol. 18, 406 ff.) ist die Formel des Haemins $C_{32}H_{30}N_4FeO_3, HCl$. Aus diesem entsteht durch Natronlauge unter Wasseraufnahme das Haematin $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$.

$$\underset{\text{salzsaures Haematin (Haemin)}}{C_{32}H_{30}N_4FeO_3, HCl} + NaOH = \underset{\text{(Haematin)}}{C_{32}H_{32}N_4FeO_4} + NaCl$$

Ueber Doppelverbindungen des Haemins mit Essigsäure und Amylalkohol s. a. a. O.

4 **Haematoporphyrin** $C_{16}H_{18}N_2O_3$, mit Bilirubin isomer. Eisenfrei! Entstehung s. Tabelle S. 551. Ferner bei Einwirkung von mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig auf Haematin.

$$\underset{\text{Hämatin.}}{C_{32}H_{32}N_4FeO_4} + 2\,HBr + 2\,H_2O = \underset{\text{Hämatoporphyrin.}}{2\,C_{16}H_{18}N_2O_3} + 2\,FeBr_2 + H_2$$

Braunrothe microscopische Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und Alkohol. Die alkoholischen und alkalischen Lösungen sind roth gefärbt und zeigen vier Absorptionsstreifen, von denen namentlich zwei (bei D nach E zu und bei Eb nach F zu) besonders breit sind. Durch Reduction des Haematoporphyrins entsteht ein dem Urobilin (s. d.) ähnlicher Farbstoff. Arch. f. exper. Pathol. **24**, 430. Findet sich bisweilen im Harn. Hp. **15**, 286.

5. **Haematolin** s. Tabelle S. 551.

6. **Haematoidin** bildet orangefarbene rhomboëdrische Tafeln. Findet sich in Blutextravasaten, in Cysten. Löst sich in Chloroform Diese Lösung zeigt keine Absorptionsbänder und wird durch Schütteln mit Natronlauge entfärbt, während Lutein (s. u.) sich nicht mit Alkalien verbindet. Wahrscheinlich mit Bilirubin (S. 528) identisch.

Luteine werden die gelben Farbstoffe der Corpora lutea, des Eidotters, des Pferdeblutserums genannt. Nicht identisch mit Bilirubin (s d.) und Haematoidin.

Urobilin. $?C_{32}H_{40}N_4O_7$. In vielen Harnen scheint ein **Urobilinogen** vorzukommen, aus welchem das Urobilin durch Oxydation an der Luft ent-

steht. Letzteres findet sich bisweilen auch praeformirt im Harn. Vielleicht mit **Hydrobilirubin**, dem Reductionsproduct des Bilirubins, identisch. Farbstoffe, welche dem Urobilin nahestehen, wurden durch Reduction der Blutfarbstoffe (s. z. B. Haematoporphyrin S. 555) erhalten.

Melanine, schwarze Pigmente, finden sich in melanotischen Tumoren und gehen bisweilen in den Harn über. Hier werden auch **Melanogene** beobachtet, welche durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Salpetersäure, chromsaures Kali und Schwefelsäure) schwarz gefärbt werden. Hierher gehört auch das **Phymatorusin**. — Urorosein, Uroerythrin und Urohämatin sind pathologische Harnfarbstoffe, welche als Derivate der Blutfarbstoffe gelten können.

Ueber **Bakterienfarbstoffe** s. S. 527.

D. Albuminoide.

Unlösliche, durch chemische Agentien, auch durch die Verdauungsfermente schwer angreifbare Körper, welche sich in den übrigen Gruppen der gewebebildenden Stoffe nicht unterbringen lassen.

1. Keratine (Hornsubstanzen).

Hornstoffe finden sich in den Epidermoidalgebilden (Nägel, Haaren, Hörnern, Hufen und Federn). Ihre Zusammensetzung schwankt innerhalb weiter Grenzen. C = 49.7—51.0, H 6.4—6.9, N 16.4—17.5, S 2.2—5.0, O 19.5—22.9.

Sie sind unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, ferner in Alkohol und Aether. Durch die Verdauungsfermente werden sie kaum angegriffen. Beim Kochen mit Wasser unter Druck gehen sie unter Zersetzung in Lösung. Hierbei entweicht Schwefelwasserstoff. Beim Kochen mit starken Säuren werden Leucin, Tyrosin und Asparaginsäure gebildet. Siehe Leim S. 557.

Neurokeratin heisst die aus Nerven und Gehirn isolirte Keratinsubstanz.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* wurde aufgenommen: Keratinum (Hornstoff). Geschabte und entfettete Federspulen werden mit Pepsin (S. 537) und Salzsäure verdaut und durch längeres Kochen mit Essigsäure gelöst. Das Filtrat wird eingedampft und in dünner Schicht getrocknet. Bräunlichgelbes, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlösliches, in concentrirter Essigsäure, Alkalien und Ammoniak lösliches Pulver, welches nach dem Glühen nicht mehr als 3 pCt. Rückstand hinterlassen darf. — Dient zum Keratiniren von Pillen.

Aermer an Kohlenstoff als das Keratin, aber diesem verwandt sind die folgenden Stoffe.

Conchiolin in den Muschelschalen. Giebt beim Kochen mit Säuren kein Glykokoll, kein Tyrosin, aber Leucin.

Spongin, die Gerüstsubstanz des Badeschwamms. Giebt bei der Zersetzung durch Säuren kein Tyrosin, wohl aber Glykokoll und Leucin. Hierher gehört auch der **Byssus**.

Die **Seide** besteht aus zwei structurlosen ineinander steckenden Cylindern. Die dem inneren Cylinder entsprechende Substanz heisst **Fibroin**. Löslich in Kupferoxydammoniak. Wird durch Säuren zerlegt in Glykokoll, Alanin, Leucin und Tyrosin.

Die dem äusseren Cylinder entsprechende Substanz, das **Sericin**, wird der Rohseide durch kochendes Wasser entzogen. Die Lösung gelatinirt beim Erkalten (Seidenleim). Verdünnte Schwefelsäure bildet: Leucin, Serin, Tyrosin.

2. Collagen und Leim.

Die im Bindegewebe (Sehnen, Fascien) vorherschende Substanz heisst **Collagen**. Ossein ist die organische, mit dem Collagen identische Substanz der Knochen. Beide Körper enthalten Schwefel. Durch Kochen mit Wasser wandelt sich das Collagen in **Leim** (Glutin) um. Die Lösung gelatinirt beim Erkalten. Kocht man Leim längere Zeit mit Wasser so verliert die Lösung die Fähigkeit beim Erkalten zu gelatiniren. Leim wird in essigsaurer Lösung gefällt durch einige Alkaloidreagentien (S. 494) wie Phosphorwolframsäure, Jodquecksilberjodkalium, Gerbsäure, ferner durch Sublimat bei Gegenwart von Kochsalz und Salzsäure. Auch durch wenig Essigsäure + Ferrocyankalium erfolgt ein Niederschlag, welcher aber im Ueberschuss von Ferrocyankalium löslich ist. Durch Pepsin oder Trypsin wird es in Leimpepton übergeführt.

Wie die genannten Fermente wirken auch diejenigen Mikroorganismen, welche die Gelatine verflüssigen.

Bei der Zersetzung mit Säuren werden Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Glykokoll, Leucin und Glutaminsäure, aber weder Tyrosin noch Indol gebildet.

Siehe auch: Nencki, Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses. Bern 1876.

Durch salpetrige Säure entsteht aus einer Lösung von Leim in alkoholischer Salzsäure ein Diazofettsäureester $C_5H_6N_2O_3$ oder $CN_2 = C(OH)—COOC_2H_5$ (Diazooxyacrylsäureester). Ber. 19, 854a.

In die *Pharm. Germ. Ed. III.* wurde aufgenommen: Leimkapseln, die aus bester Gelatine mit oder ohne Zusatz von Glycerin oder Zucker bereitet werden.

Chondrin, die Knorpelsubstanz, wurde früher für ein chemisches Individuum gehalten, ist aber ein Gemenge von Glutin mit Chondromucoid (S. 550) und Chondroitsäure (S. 550).

3. Elastin

wird aus dem elastischen Gewebe erhalten. Reichlich im Ligamentum nuchae. Unlöslich in Aether, Alkohol, kochendem Wasser, kochenden verdünnten Säuren und Alkalien. Schwefelfrei? Wird durch Pepsin + Salzsäure nicht ganz leicht in zwei Albumosen (**Hemielastin** und **Elastinpepton**) gespalten. Das Elastin leistet auch vielen „Fäulnissorganismen" lange Zeit Widerstand.

4. Amyloid findet sich unter pathologischen Verhältnissen in Leber, Milz, Nieren und Darm. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, ferner in Alkohol und Aether. Wird durch Pepsin und Salzsäure schwierig verändert. Färbt sich mit Jod rothbraun, mit Jod und Schwefelsäure violett. Beim Lösen in Alkalien entsteht ein Alkalialbuminat, durch concentrirte Salzsäure wird Acidalbumin gebildet.

Nachträge.

S. 55 Zeile 24 v. u. lies: Quaternäres Pentan statt tertiäres Pentan.

Zu S. 202 **Synthese der Glukuronsäure** durch Reduction des Lactons der Zuckersäure (S. 218). Ber. **23.** 521.

$$COOH-[CH(OH)]_4-COOH + H_2 = COOH-[CH(OH)]_4-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2O$$

Zuckersäure. Glukuronsäure.

Zu S. 220: **Citronensäure** scheint ein regelmässiger Bestandtheil der Milch zu sein.

Zu S. 236: **Raffinose** (Gossypose, Pluszucker) $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ findet sich in der Eucalyptus-Manna, in den Baumwollensamen und in der Rübenmelasse Schmeckt nicht süss, reducirt Fehling'sche Lösung nicht, hat aber sehr hohe specifische Drehung (Pluszucker!). Gleicht dem Rohrzucker.

Zu S. 241 Zeile 12 v. o. lies: Irländisch statt Isländisch Moos.

Sinistrin findet sich in der Meerzwiebel Dem Dextrin ähnlich. Färbt sich nicht mit Jod Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. — **Thierisches Sinistrin** ist ein Spaltungsproduct gewisser Mucine (S. 548). Pflüger's Arch. **36.** 443.

Zu S. 272: **Adenin** bildet beim Schmelzen mit Kali Cyankalium.

Zu S. 411: **Diuretin** besteht aus gleichen Molecülen von Theobrominnatrium (S. 269) und salicylsaurem Natron (S. 411). Enthält 50 pCt. Theobromin, wird durch warmes Wasser leicht gelöst, durch Säuren unter Ausfällung von Theobromin zersetzt. — Nach gefälliger privater Mittheilung des Herrn Professor von Schroeder (Heidelberg).

Zu S. 413: Das Diagramm  gehört zu **Para**-Hydrocumarsäure: 3 Zeilen tiefer.

Zu S. 415: **Homogentisinsäure** (Dioxyphenylessigsäure) $C_6H_3(OH)_2-CH_2-COOH$ und **Uroleucinsäure** (Trioxyphenylpropionsäure) $C_6H_2(OH)_3CH_2-CH_2-COOH$ finden sich im Harn bei **Alcaptonurie**. Hp. **15.** 228.

Zu S. 492: **Orexin** ist Phenyldihydrochinazolin $C_6H_4-N_2C_2H_3(C_6H_5)$. Wird therapeutisch benutzt.

Zu S. 498: **Chinin entsteht** durch Verwandlung des **Cupreins** $C_{14}H_{22}N_2O_2$ welches sich in manchen Chinarinden findet, in seinen Methylester. Compt. rend. **112.** 774.

$C_{19}H_{21}N_2O(ONa)$	+	JCH_3	=	$C_{19}H_{21}N_2O(OCH_3)$	+	NaJ
Cuprein-Natrium.		Jodmethyl.		Chinin.		

Hiernach enthält Chinin eine Methoxylgruppe (S. 23).

Register.

A.

Abbau des Eiweissmolecüls 534.
Abel's Petroleumprüfer 56.
Abspaltung von Kohlenstoff 40.
Abscheidung der Alkaloide 494.
Acacia Senegal 240.
Acetamid 172.
Acetanilid 338.
Acetaldehyd 127 ff.
Acetale 125, 128, 133 ff.
Acetaldoxim 134.
Acetate 149.
Acetessigester 151 ff., 203.
Acetessigsäure 151.
Acetochlorhydrose 230, 522.
Aceton 137.
Acetonitril 284.
Acetophenon 389.
Acetophenon-Hydroxycarbonsäure 424.
Acetoxime 138 ff.
Acetum 148.
— aromaticum 148.
— Scillae 526.
Acetylen 63.
Acetylencarbonsäure 160.
Acetylendicarbonsäure 211.
Acetylenreihe 61.
Acetylessigsäure 151.
Acetylirung 23.
Acetylmilchsäure 200.
Acetylmorphin 501.
Acetylphenol 373.
β-Acetylpropionsäure 152.
Achroodextrin 241.
Achrooglykogen 240.
Acidalbuminate 543 ff.
Acidum aceticum officinale 148.
— — dilutum 148.
— benzoicum 396.
— carbolicum 363.
— — liquefactum 363.
— lacticum 197.
— pyrolignosum crudum 149.
— — rectificatum 149.
— sozolicum 377.
— tannicum 421.
— tartaricum 215.
Aconitin 503.
Aconitsäure 219.
Acorin 522.
Acridin 493.
— farbstoffe 494.
— gruppe 492 ff.
— säure 493.
Acroleïn 109, 132, 483.
Acroleïnanilin 482.
Acrylsäure 158.
— -Reihe 157.
Adamkiewicz' Probe 540.
Additionsproducte von Benzolderivaten 306, 315.
Adenin 271; s. Nachtrag.
Adeps benzoatus 189.
— suillus 189.
Adipinsäure 209.
Adipocire 187.
Adjective Farben 430.
Aesculin 523.
Aesculetin 418, 523.
Aethal 102.
Aethalium septicum 267, 517.

Aethan 54.
Aether 113 ff.
— s. a. Aethyläther.
— aceticus 151.
— bromatus 74.
Aetherische Oele 517.
Aepfelöl 155.
Aepfelsäure 212.
Aethyläther 115 ff.
— alkohol 91.
— anilin 450, 482.
— benzol 318.
— bromid 74.
— sulfosäure 120.
— superoxyd 116.
Aethylen 60.
— bromid 75.
— chlorid 75.
— glykol 106.
— imin 509.
— jodid 75.
— milchsäure 200.
— oxyd 117.
— reihe 57.
Aethylidenbromid 75.
— chlorid 75.
— jodid 75.
— milchsäure 196, 199.
Aethylirung 492.
Aethylisocyanid 284.
— kohlensäure 253
— mercaptan 112.
— phenole 366.
— schwefelsäure 179.
— urethan 255.
— xanthogensäure 252.
Agar-Agar 240.
Agaricin 527.
Akroleïn 132.
Akrylaldehyd 132.
Alanine 166.
Alantol 515.
Albumen Ovi siccum 542.
Albumine 541 ff.
Albuminoide 556 ff.
Albumosen 535, 544 ff.
Aldehyde der Methanreihe 123 ff.
— aromatische 383 ff.
— Ammoniak 128.
— basen 341.
— harz 520.
— reactionen 124 ff., 126.
— säuren 106, 202.
Aldehydin 475.
Aldol 127, 133.
Aldoxime 126, 134.
Aliphatische Reihe 34.
Alizarin 466.
— blau 468.
— Blau S. 468.
— braun 470.
— orange 468.
Alkalialbuminate 543 ff.
Alkaliblau 439.
Alkaloide 494 ff.
Alkaloidreagentien 494.
Alkannin 527.
Alkapton s. Nachtrag.
Alkarsin 148, 249.
Alkoholate 92.
Alkohole, einatomige 86.
— zweiatomige 103.
— dreiatomige 107.
— vieratomige 110.
— fünfatomige 222.
— sechsatomige 222.
— siebenatomige 222.
— der Benzolreihe 379 ff.
— der Methanreihe 73.
Alkoholische Gährung 229.
Alkoholometrie 93.
Alkoholsäuren, aromatische 390, 422.
Alkylene 57.
Alkylirte Anilide 337.
— Harnstoffe 258.
Allantoin 272.
Alloxan 262.
— säure 263.
Alloxanthin 272.
Allyläther 116.
— alkohol 103.
— anilin 482.
— cyanid 290.
Allylene 64.
Allylsenföl 290.
— sulfid 119.
— verbindungen 103.
Aloë 527.
— harz 369.
Aloin 527.
Amalinsäure 270.
Amarin 385.
Ambra 517.
Ameisensäure 144.
— amid 172.
— anhydrid 173.
Amidirung 328.
Amidoameisensäure 165.
— azobenzol 356.
— — benzoldisulfosäure 353.
— — körper 349.
o-Amidobenzaldehyd 482.
Amidobenzoësäuren 400.
— benzolsulfosäuren 322 ff.

Amidobernsteinsäure 168.
— buttersäuren 167.
α-Amidoisobutylessigsäure 534.
Amidocampher 515.
— capronsäuren 167.
— essigsäure 165.
— hydrozimmtsäuren 403.
— isäthionsäure 121.
— kohlenwasserstoffe 327.
— milchsäuren 168.
— phenylessigsäuren 402.
— phenole 375 ff.
— säuren 163 ff.
— strychnin 503.
— toluylsäuren 402.
— valeriansäuren 167.
— zimmtsäuren 406.
Amine 242.
Ammelid 286.
Ammelin 286.
Ammoniacum 521.
Ammoniakbildendes Enzym 540.
Ammoniumverbindungen der Methanreihe 242.
— der Benzolreihe 328, 333.
Ampelopsis hederacea 195.
Amphopepton 535.
Amylalkohole 100.
Amylene 60.
Amylenhydrat 101.
Amygdalin 385, 523.
Amylin 231.
Amylium nitrosum 178.
Amylnitrit 178.
Amylum 238.
— Tritici 239.
Anaëroben 535.
Ananasöl 154.
Anethol 366.
Anethum Foeniculum 366.
Angelicasäure 159.
Anhydroecgonin 505.
Anhydroverbindungen 376.
Anil 334.
Anilide 337 ff.
— der Kohlensäure 339.
Anilin 334 ff.
— blau 439.
— farben 335, 434.
— für Blau 437.
— — Roth 437.
— — Saffranin 437.
— roth 438.
— schwarz 335.
Anis 519.
Anisöl 364.
Anlagerung von Kohlenstoff 40.
Anthemen 60.
Anthoxanthum odoratum 417.
Anthracen 462 ff.
— hydrür 464.
Anthrachinon 465.
— sulfosäuren 466.
Anthragallol 470.
Anthranil 400.
— säure 400, 445.
Anthrarobin 468.
Anthraxproteïn 546.
Antifebrin 338.
Antigruppe 535.
Antipepton 535.
Antipyrin 295.
Antithermin 204.
Antimontrichlorid 513.
— verbindungen 248.
Apiol 515.
Apomorphin 502.
Aposorbinsäure 218.
Aqua Amygdalarum amararum 278, 386.
— carbolisata 363.
— Cinnamomi 405.
— Foeniculi 366, 519.
— Goulardi 150
— Laurocerasi 278.
— Menthae 519.
— Picis 308.
— Rosae 519.
Arabin 240.
Arabinosazon 224.
Arabinose 226.
Arabinsäure 240.
Arabisches Gummi 240.
Arabit 222.
Arbutin 523.
Arbutus 523.
Aristol 373.
Arnicatinctur 519.
Arnicin 519.
Arrac 95.
Arsen 438.
— Nachweis 4.
— Verbindungen 248.
Arsoniumverbindungen 248 ff.
Artemisia Absynthium 519.
— Cinae 462.
Arterin 552.
Asa foetida 521.
Asarum 371.
Aseptol 377.
Aschefreies Albumin 542.
Asparagin 169.
— säure 168.
Aspergillus niger 527.
Asperula odorata 416.

Asphalt 307, 521.
Aspidium 371.
Aspidospermin 503.
Astragalusarten 240.
Asymmetrische Kohlenstoffatome 45, 504, 505.
Asymmetrische Stellung 302.
Atomigkeit der Säuren 391.
Atomwanderung 256.
Atlant 515.
Atropasäure 406.
Atropin 496 ff.
Aurantia 338, 375.
Auramin 433.
Aurin 440.
Azine 346.
Azimidoverbindungen 341.
Azoamidokörper 347.
Azobenzol 352.
Azofarbstoffe 348, 352 ff. 430.
Azokörper 347 ff, 351.
Azophenylen 346.
Azoxybenzol 351.
Azulminsäure 276.

B.

Bacillus der blauen Milch 527.
— von Finkler-Prior 273.
— Tuberculosis 550.
Bacterienfarbstoffe 527.
Bacterienproteïne 546.
Badeschwamm 557.
Balaena rostrata 160
Baldrian 514.
Balsame 521.
Balsamum Copaïvae 521.
— Nucistae 521.
— peruvianum 521.
— tolutanum 521.
Barbitursäure 262.
Basen, primäre 242.
— secundäre 242.
— tertiäre 242.
— quaternäre 242.
— Unterscheidung der 246.
Basicität der Säuren 139.
Bassorin 240.
Baumwollfarbstoffe 430.
Bayer u. Drewsen: Acetonnachweis 138.
le Bel 504.
Belladonna-Alkaloide 496.
Belladonnin 498.
Benachbarte Stellung 302.
Benzalchlorid 321.
Benzaldehyd 385.
Benzamid 397.
Benzhydrol 388, 433.
Benzidin 354, 430.
Benzin 55.
Benzinum petrolii 56.
Benzoate 396.
Benzoë 396.
Benzoësäure 396 ff.
— -Anhydrid 397.
— -Ester 397.
— substituirte 398.
Benzoflavin 494.
Benzol 316.
Benzolderivate aus Methankörpern 308 ff.
— Verhalten im Thierkörper 310.
Benzoldisulfosäuren 323.
Benzolsulfosäure 323.
Benzonitril 397.
Benzophenon 388, 389, 432.
Benzotrichlorid 321.
Benzoylchlorid 397.
Benzoylecgonin 505.
Benzoylglykokoll 398.
Benzoylirung 23, 397, 525.
Benzylalkohol 382.
— chlorid 321.
— cyanid 388.
— mercaptan 382.
— sulfhydrat 382.
— violett 439.
Berberin 478, 503 ff.
Berberonsäure 477.
Berlinerblau 278.
— unlösliches 280.
Bernstein 521.
— säuren 208.
Beschwerung der Seifen 177.
Besenginster 508.
Betaïn 166.
Bezoare 422.
Biebricher Scharlach 355.
Bienenwachs 156, 180.
Bier 97.
Biliansäure 530.
Bilineurin 107.
Bilirubin 528.
— kalk 529.
Biliverdin 529.
Bindungswechsel der Wasserstoffatome 17.
Bindschedler's Grün 342.
Biot 47.
Birnöl 151.
Birotation 228.
Bismarckbraun 356.
Bisterbraun 150.
Bitterklee 525.

Bittermandelöl 385.
— grün 435.
Biuretprobe 258. 541.
Bixin 527.
Blausäure 277 ff.
— Nachweis 521.
Bleiessig 150.
— pflaster 187.
— salbe 191.
— tetraäthyl 250.
— triäthyl 250.
— wasser 150.
— zucker 149.
Bleu de Paris 439.
Blume des Weins 96.
Blutfarbstoffe 550 ff.
Boernstein's Probe 402.
Bohnen 182.
Boraxweinstein 217.
Borneol 514.
Borsalbe 191.
Bortriäthyl 249.
Bor-Verbindungen 248.
Bouchardat's Reagens 494.
Bouquet 96.
Brasilin 527.
Brassidinsäure 160.
Braunkohlenlager 427.
Brausepulver 215.
— abführendes 215.
— englisches 215.
Brechweinstein 216
Brenzcatechin 367.
— schleimsäure 294.
— traubensäure 203.
— weinsäure 209.
Brieger 508
Brieger's Alkaloid-Nachweis 495.
Brillantgelb 375.
— grün 435.
Briquettes 307.
Brom in alkalischer Lösung 283.
— Nachweis 4.
— äthyl 74.
Bromal 131.
Bromanthracen 465.
— benzoësäuren 398.
— benzol 321.
— campher 515.
— hippursäure 398.
Bromirung 38.
Bromkohlenstoff 78.
— methyl 73.
— naphtalin 458.
Bromoform 77.
Bromphenylcystein 199.
Bromphenylmercaptursäure 199.
Bromstrychnin 503.
— toluol 398.
— zimmtsäuren 405.
Brotkruste 241.
Brucin 503.
Buchdruckerwalzen 110.
Buchenholztheer 308. 370
Bulbus Scillae 526.
Bunsen's Methode der Harnstoffbestimmung 257.
Burchard 516.
Burzeldrüse 102.
Buschka 471.
Butane 54.
Butine 65.
Butter 182, 184, 189.
— farbe 184.
— fette 182.
— parfüm 184.
— säuren 153.
Buttersäuregährung 229.
Butylalkohole 98.
Butylchloral 132.
Butylsenföl 291.
Butyraldehyde 131.
Byssus 557.

C.

Cacaobutter 190.
Cadaverin 247.
Cadet'sche Flüssigkeit 249.
Caffein 270.
Calabarbohne 506.
Calm 471.
Campêcheholz 530.
Camphen 513.
Campherarten 513 ff.
Camphercymol 318.
Camphoglykuronsäuren 515.
Campherliniment 187, 515.
Campherol 515.
Campherosazon 515.
Campheroxim 515.
Camphora 515.
Canadabalsam 521.
Cannabis indica 505.
Cannelkohle 67.
Cantharides 528.
Cantharidin 317, 528.
Cantharidinsäure 528.
Capronsäuren 155.
Capsulae 239.
Caramel 228.
Carbaminsäure 254.
Carbaminsäureester 255.

Carbanil 339.
Carbazol 431.
Carbinole 85.
— aromatische 380.
Carbocinchomeronsäure 477.
Carbolsäure 362 ff.
Carbonylchlorid 254.
Carbostyril 406, 488 ff.
Carburiren von Leuchtgas 455.
Carbylamin 26, 284 ff.
Carmin 523.
— roth 523.
— säure 523.
Carnin 267.
Carnaubawachs 156, 181.
Carrageen 241.
Carvacrol 365.
Carven 513.
Carvol 519.
Caryophylli 519.
Cascarillin 519.
Casein 546.
Caseosen 535.
Cassiaöl 386.
Cassonade 233.
Castoreum 517.
Catechu 421.
Caulosterin 517.
Cedriret 431.
Cellulose 236.
Cera alba 180.
— flava 180.
Cerasin 240.
Cerebrin 523.
Cerebrose 232.
Cérise 438.
Ceroten 60.
Cerylalkohol 102.
Cetaceum 102.
Ceten 60.
Cetyläther 116.
Cetylalkohole 102.
Cevadin 508.
Chaptalisiren 96.
Charta sinapisata 291.
Chelidamsäure 475.
Chelidonium majus 474.
Chelidonsäure 474.
Chenoglykocholsäure 530.
Chinäthonsäure 364.
Chinaalkaloide 498.
Chinagerbsäure 421.
Chinaldin 483, 487.
Chinaldinsäure 490.
Chinarinden 498.
Chinasäure 422.
Chinin 498 ff. s. Nachtrag.
Chininsäure 490.
Chinolin 481, 487.
Chinolincarbonsäuren 489.
Chinolinfarbstoffe 492.
Chinolingelb 443.
Chinolinsäure 477.
Chinolinsulfosäuren 488.
Chinone 378 ff.
Chinon, Reaction auf, 432.
Chinonchlorimid 379.
Chinonimid 379.
Chinonoxime 374, 379.
Chinoyl 379.
Chinovasäure 522.
Chinovin 522.
Chinovit 522.
Chitin 523.
Chloräthylene 79.
Chlornachweis 4.
Chlorüberträger 320.
Chloral 129.
Chloralformamid 131.
Chloralhydrat 130.
Chloralum formamidatum 131.
Chlorameisensäureester 253.
Chloranil 379.
Chlorbenzoësäuren 398.
Chlorbenzol 321.
Chlorcampher 515.
Chlorcyan 281.
Chloressigsäure 162.
Chlorhippursäuren 398.
Chlorhydratropasäure 424.
Chlorhydrine 108.
Chloride der Kohlensäure 253.
Chlorirung 38.
Chlorkohlensäure 253.
Chlormethyl 73.
α-Chlormilchsäure 200.
β-Chlormilchsäure 198.
Chlornaphtaline 458.
Chloroform 75.
Chlorophyll 528.
Chlorophyllan 528.
Chlorphenole 373.
Chlorpropylene 79.
Chlorstrychnin 503.
Cholalsäure 530.
Choleïnsäure 530.
Cholerabacillus, Stoffwechselproduct d. 247.
Cholerareaction 452.
Choleraroth 452.
Cholesterilene 516.
Cholesterin 515.
— ester 142, 516.
— bromid 516.

Cholesterine 515 ff.
Cholesterone 516.
Cholesterophan 262, 270.
Cholestolprobe 516.
Cholin 107.
Chondrin 557.
Chondroitsaure 550.
Chondromucoid 550.
Chromoproteide 550.
Chrysamin 431.
Chrysanilin 494.
Chrysarobin 469.
Chrysen 470.
Chrysoidin 341.
Chrysophansäure 468.
Chymosin 538.
Cicuta virosa 417.
Cinchomeronsäure 477.
Cinchonarinden 498.
Cinchonidin 499.
Cinchonin 499.
— säure 490.
Cinen 511, 513.
Cineol 514.
Circumpolarisation 46.
Citramid 221.
Citrate 221.
Citrazinsäure 221.
Citren 513.
Citronensäure 220, s. Nachtrag.
Citronenschalen 519.
Claviceps purpurea 507.
Coagulation 544.
Coagulationspunkt 541.
Coagulirte Eiweisskörper 544.
Cobragift 546.
Cocain 480, 504 ff.
Cochenille 412, 523.
— carmin 412.
Codein 501 ff.
Coerulin 443.
Coerulignon 379, 431.
Coerulinschwefelsäure 446.
Coffein 270.
Cognac 95.
Colchicin 506.
Cold Cream 191.
Collagen 557.
Collidin 471, 509.
— dicarbonsäure 471.
Collodium 337.
— cantharidatum 237.
— elasticum 237.
Colloid 550.
Colocynthin 528.
Colonnen-Apparate 44, 92.
Colophonium 511, 520, 521.
Coloquinthen s. Colocynthin.
Columbin 528.
Conchinin 499.
Conchiolin 556.
Condensation 39, 313.
Condensirte Benzolkerne 313,
Congo 431.
— farbstoffe 354, 430 ff.
— roth 354.
Coniferin 383, 524.
Coniferylalkohol 383.
Coniin 479.
Conium maculatum 479.
Conservirung von Nahrungsmitteln 252.
Constitutionsformeln 18.
Contactwirkung 114, 536.
Continuirliche Reaction 536.
Conylen 65.
Copaivabalsam 513.
Corallin 440.
Cornutin 507.
Cortex Aurantiae fructus 519.
— Cascarillae 519.
— Chinae 499.
— Cinnamomi 405.
— Citri Fructus 519.
— Frangulae 470.
— Quillajae 526.
Cotarnin 502.
Coupier's Verfahren 437.
Cremor tartari 216.
Creolin 308, 520.
Crocus 527.
Crotonaldehyd 127, 132.
— säuren 158.
Croton Eluteria 519.
Crystallalkohol 92.
— benzol 433.
— violett 439.
Crystallin 543.
Crystallinische Eiweissstoffe 532.
Cubebae 519.
Cubebencampher 515.
— öl 513, 515.
Cubebin 519.
Cumarin 416.
Cumarsäure 400, 416, 417.
Cumidine 334.
Cuminsäure 318, 404.
Cuminursäure 318, 404.
Cuprein, s. Nachtrag.
Curarin 506.
Curcuma 528.
Curcumin 351, 528.
Curtius' Reaction 164.
Cyamelid 286.
Cyan s. Dicyan.

Cyanaetholine 287.
— amid 282.
— ate 285.
— benzol 397.
— chinoline 489.
— fettsäuren 170.
Cyanide 283, 393.
Cyankalium 279.
— saures Kalium 286.
— säure 285.
— — ester 287.
Cyanursäure 285, 286.
— säureester 287.
— chlorid 282.
Cyanverbindungen 275.
— wasserstoff 277 ff.
Cymol 318, 507, 515.
— phenol 365, 519.
Cystein 198.
Cystin 198.

D.

Dachpappe 307.
Dahlia 439.
Dampfdichte 11.
— nach Hoffmann 12.
— — V. Meyer 13.
Daphne Mezereum 418.
Daphnetin 418.
Darmsteine 422.
Daturin 496.
Davy's Sicherheitslampe 52.
Decoctum Sarsaparillae 526.
Dehydrocholalsäure 550.
— morphin 501.
Denaturirung des Alkohols 93, 474.
Depression moleculare 15.
Derivate 20.
Desinfectionsmittel 364.
Desmotropie 17.
Desoxyalizarin 468.
Desoxycholsäure 530.
Destillation im vacuum 43.
Deuteroalbumose 545.
Deutsches Digitalin 524.
Dextrin 241.
Dextrose 226.
Diacetsäure 151.
Diacetylmorphin 501.
Diäthylendiimin 509.
Dialdehyd 106, 133.
Diamine der Benzolreihe 327, 340 ff.
Diamidovaleriansäure 168.
Diastase 538.
Diazoamidobenzol 350.
— — körper 347 ff.
— — toluol 350.
Diazobenzol 349.
— benzolchlorid 348.
— benzolsulfosäure 324, 350.
— körper 347 ff.
— oxyacrylsäureester 557.
— reactionen mit Aldehyden 126.
Diazotirung 25, 348.
Dibrombenzole 321
Dichloraethane 75.
— benzole 321.
Dicyan 276.
— diamid 282.
Digallussäure 420.
Digitalin 524.
Digitalinpräparate 524.
Digitonin 524.
Digitonein 524.
Digitoresin 524.
Digitoxin 524.
Diglycerin 118.
Diisatogen 443.
Dimethylamin 246.
— anilin 337.
— arsenoxyd 148.
— keton 137.
— xanthin 269.
Dinikotinsäure 477.
Dinitrobenzole 326.
— cholesterin 516.
— kresol 375.
— strychnin 503.
Dinte 421.
Dioxindol 448.
Dioxybenzoësäuren 418 ff.
— toluole 368.
— weinsäure 309.
— zimmtsäuren 417.
Dipenten 511.
Diphenyl 428 ff.
— amin 337.
— — blau 439.
Diphenylenmethan 433.
Diphenylharnstoff 340.
— keton 388.
— methan 432.
— — gruppe 432.
Dipikolinsäure 477.
— peridyl 480.
Dipropargyl 67.
Dipyridyl 480.
Diureïde 263.
Diuretin, s. Nachtrag.
Disazofarbstoffe 353, 354 ff.
Diterpene 513.
Döglinsäure 160.
Doppelcyanide 279.
Doppelsalze der Blausäure 279.

Dotterplättchen 542.
Dragendorff's Alkaloid Nachweis 495.
— Reagens 494.
Drehungs-Vermögen 44 ff.
Dreiatomige Alkohole 107.
Druckerschwärze 308.
Dryobalanops Camphora 514.
Dulcit 222
Dumas' Methode für Stickstoff-Bestimmung 7.
Dynamit 109, 179.
Dysacryl 132.
Dysalbumose 545.
Dyslysin 530.

E.

Ecgonin 480, 504.
Echinococcusblasen 550.
Echtbraun 354.
— gelb 353.
— grün 439.
— roth 353
— — B. 355.
Ehrlich's Reaction 325.
Eichengerbsäure 522.
— rindengerbsäure 421.
Eier 182.
— albumin 542.
Einatomige Alkohole 86.
Eisenbeize 150.
— zucker 235.
Eisessig 147.
Eiweisscrystalle 532.
— fäulniss 534.
— reactionen 540 ff,
— stoffe 532 ff.
Elaeoptene 517.
Elaeosaccharum 234.
Ellagsäure 422.
Elaidinprobe 159 ff.
— säure 159.
Elastin 558.
— pepton 558.
Elaylchlorid 75.
Electuaria 469.
Electuarium e Senna 468.
Elementar Analyse 2.
— — qualitativ 2.
— — quantitativ 5.
Elixir amarum 519.
Emetin 506.
Emodin 470.
Emplastra 187.
Emplastrum adhaesivum 188.
— Cantharidum ordinarium 188, 528.
— — perpetuum 188, 528.
Emplastrum Cerussae 188.
— fuscum camphoratum 188.
— Hydrargyri 188.
— Lythargyri 187.
— — compositum 188.
— saponatum 188.
Emulsin 539.
Emulsion 183.
Emydin 542.
Encephalin 523.
Endständiges C-Atom 20.
Enfleurage 518.
Entflammungspunkt des Petroleums 56.
Entwickler 368, 370.
Entzuckern der Melasse 233.
Enzyme 536 ff.
Eosin 442.
Epidermoidalgebilde 556.
Erbsen 182.
Erdharz 521.
Ergotinin 507.
Ergotinsäure 507.
Erucasäure 160.
Erythrin 420, 443.
Erythrit 110.
— säure 201.
Erythrodextrin 241.
— glucinsäure 201.
Erythrose 226.
Erythroxylon Coca 504.
Eserin 506.
Essigäther 151.
— säure 146.
— anhydrid 174.
— Ester 151.
— Gährung 229.
Ester 175.
— der Cyansäure 287.
— — Cyanursäure 287.
— — Kieselsäure 180.
— — Kohlensäure 180.
— organischer Säuren 180.
— der Phosphorsäure 180.
— — Salpetersäure 178.
— — salpetrigen Säure 177.
— — schwefligen Säure 179.
— — Schwefelsäure 179.
Etiolirte Keimlinge 413.
Eucalyptol 514.
Eucalyptusoel 514.
Eugenol 369.
Euglena viridis 240.
Euphorbium 521.
Eupittonsäure 370, 440.
Eurhodine 346.
Euxanthinsäure 389.
Euxanthon 389.

Exalgin 338.
Extractum Absynthii 519,
— Aloës 527.
— Belladonnae 497.
— Calami 523.
— Cascarillae 519.
— Chinae aquosum 499.
— — spirituosum 499.
— Colocynthidis 528.
— Cubebarum 519.
— ferri pomatum 213.
— Filicis 371.
— Frangulae fluidum 470.
— Gentianae 530.
— Hydrastis fluidum 507.
— Hyoscyami 498.
— Opii 500.
— Rhei 469.
— compositum 469.
— Secalis cornuti 507.
— — fluidum 507.
— Strychni 503.
— Trifolii fibrini 525.
Extraits 518.

F.

Färbung des Weins 96.
Fäulniss 534 ff.
Farbbase 434.
Farbenreactionen der Eiweisskörper 540 ff.
Farbstoffe der Weintrauben 532.
Farinose 239.
Faserstoff 544.
Fassseife 185.
Federn 556.
Fehling'sche Lösung 223, 229.
Fellinsäure 530.
Fenchelpräparate 519.
— wasser 366.
Fenchon 515.
Fermente 536 ff.
Ferricyankalium 280.
— wasserstoffsäure 280.
Ferrocyankalium 280.
— wasserstoffsäure 280.
Ferrum carbonicum saccharatum 234.
— citricum 221.
— lacticum 197.
— oxydatum saccharatum 234.
Ferulasäure 417.
Fette 187.
— Oele 182.
— bestimmung 182.
— fleck 183.
Fettgehalt 182.
— körper 48.
— säuren 142 ff.
— säure-Ester höhere 156.
— spaltende Fermente 539.
— zellen 182.
Fettes Fleisch 182.
Fibrin 544.
— ferment 538.
Fibrinogen 543.
Fibrinoplastische Substanz 543.
Fibroin 557.
Fichtelit 471.
Fichtenharz 520.
Filicin 371.
Firniss 184.
Fischer, E., 223, 263.
Fittig'sche Reaction 314, 428.
Flavanilin 338.
Flavean-Wasserstoff 277.
Flavopurpurin 467, 470.
Flechtensäuren 368, 420.
Fleckenreinigung 307.
Fleckwasser 316.
Fleisch (Fettgehalt) 182.
— fresser 257.
— milchsäure 199.
Florentiner Flasche 518
Flores Arnicae 519.
— Chamomillae 519.
— Cinae 462.
— Koso 531.
— Lavandulae 519.
— Rosae 519.
Flotte 467.
Flüchtiges Liniment 186.
Flügge 537.
Fluoranthen 470.
Fluorbenzol 321.
— benzoësäuren 398.
Fluoren 433.
Fluorescein 367, 441, 442.
Fluorhippursäure 398.
— methyl 71.
Flüssige Fette 182.
Flüssiger Opodeldok 186.
Folia Belladonnae 497.
— Digitalis 524
— Jaborandi 507.
— Juglandis 421.
— Melissae 519.
— Menthae 519.
— Nicotianae 480.
— Salviae 519.
— Sennae 468.
— Strammonii 497.
— Trifolii fibrini 525.

Folia Uvae Ursi 421, 523.
Formaldehyd
— amid 171.
— nilid 338.
Formel, empirische 8.
Formiate 146.
Formonitril 277.
Formyl-Diphenylamin 493.
Fossile Harze 521.
Fractionirte Destillation 41, 43.
Franzbranntwein 215.
Französisches Digitalin 524.
Frauencasein 547.
Friedel und Craft's Reaction 314.
Fröhde's Reagens 494.
Fruchtzucker 231.
Fructose 231.
Fructus Anisi 519.
— Carvi 519.
— Colocynthidis 528.
— Foeniculi 519.
— Juniperi 519.
— Lauri 519.
— Papaveris immaturi 500.
— Rhamni catharticae 526.
— Vanillae 388.
Fucose 226.
Fuchsin 438.
— S. 438.
— Schmelze 438.
Füllmasse 233.
Fumarsäure 210.
Furan 292.
Furfurakrylsäure 294.
— ran 293.
— ramid 294.
— rol 293 ff.
— — aus Eiweiss 534.
Furol 293 ff.
Fuseloel 92, 100.
Fuselgehalt des Alkohols 93.

G.

Gährung 228 ff.
Gährungsamylalkohol 100.
— milchsäuren 196.
— Probe 230.
Galactonsäure 201.
Galactose 232.
Galactosazon 224.
Galaktin 240.
Galbanum 521.
Galipot 520.
Gallenfarbstoffe 528.
— mucin 547.
— säuren 529.
Gallertkrebs 550.
Gallae 421.
Galläpfel 420 ff.
Gallein 443.
Gallisin 231.
Gallisiren 96.
Gallocyamin 345.
Gallois' Probe 371.
Gallussäure 370, 420.
Gastheer 307.
— wasser 66.
Gauthier 508.
Gefüllte Seifen 187.
Geigenharz 511, 520.
Gëinsäure 241.
Gelbes Blutlaugensalz 280.
Gentianin 530.
Gentiana-Arten 530.
— violett 439.
Gentisin 530.
Gerben 421.
Gerberlohe 517.
— säuren 421, 522.
— stoffe 421.
Gesättigte Säuren 391.
— Verbindungen 32.
Geschlossene Kette 20.
Gesetz der paren Atomzahlen 21.
Getreidekümmel 95.
Gewebsbildende Substanzen 532 ff.
Gewürznelken 519.
Gliadin 544.
Globin 553.
Globuline 542 ff.
Glukonsäure 201.
Glukosamin 230.
Glukosazon 224.
Glukose 226.
Glukuronsäure 202.
Glutamin 170.
— säure 169.
Glutenfibrin 544.
Glutin 557.
Glycerin 107, 185.
— seifen 187.
— phosphorsäure 108.
— säuren 201.
— salbe 191.
— schwefelsäure 108.
— trinitrat 178.
Glycerose 226.
Glycid 118.
Glykocholsäure 530.
Glykocyamin 274.
Glyocyamidin 274.
Glykogen 240.
— säure 201.

Glykokoll 165.
Glykokollphtaloylsäure 426.
Glykolaldehyd 133.
— late 105.
Glykole 103.
— lid 196.
— lin 109.
— säure 195.
— lylharnstoff 261.
Glykoproteïde 548.
Glykose 226.
Glykoside 522 ff.
— tannin 422.
Glykuronsäure 202.
Glycyrrhetin 524.
Glycyrrhizin 524.
— säure 524.
Glyoxal 128, 133.
Glyoxylsäure 202.
Gmelin's Probe 529.
Gossypium 237.
Granula 236.
Granulose 239.
Graue Salbe 191.
Grenzkohlenwasserstoffe 49.
Griess'sche Reaction 25, 27, 348.
Grünspan 150, 151.
Gruppe 21.
— Aethoxyl 23.
— Aldehyd 22.
— Amido 25.
— Amin 25.
— Azo 26.
— Carboxyl 24.
— Cyan 27.
— Hydroxyl 23.
— Imid 26.
— Imido 26.
— Isonitroso 25.
— Keton 22.
— Methoxyl 23.
— Nitril 22.
— Nitro 25.
— Nitroso 25.
— Säure 22.
— Sulfo 22.
— Sulfonsäuro 22.
Guajacol 308, 367, 520.
Guajakharz 520.
Guajaktinctur 511, 520.
Guanidin 273.
— aus Eiweiss 534.
— essigsäure 274.
Guanin 268.
Guano 264.
Gummi arabicum 240.
— harze 521.
Gummipflaster 188.
— schleim 241.
Gunnig's Probe 138.
Gustavson's Reaction 314.
Guttapercha 513.
Gutti 521.
Gypsen des Weins 96.

H.

Haare 556.
Haematin 554.
Haematogen 548.
Haematoidin 555.
Haematolin 555.
Haematophyrin 555.
Haematoxylin 530.
Haemin 554.
Haemochromogen 554.
Haemocyanin 553.
Haemoglobine 500 ff., 533.
Haeringslake 246.
Hârtegrad 185.
Hafergrütze 182.
Hai 371.
Halbschattenapparat 47.
Halogenatome, kernständiges 320.
— der Seitenkette 320.
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe 68.
Halogenfettsäuren 162.
Hammeltalg 189
Harnindican 443, 449.
Harnsaure Salze 265
Harnsaures Natron 265.
Harnsäure 263.
Harnstoff 255 ff.
Harnstoff-Entstehung i. Organismus 257.
Harnzucker 226.
Hartharze 520.
Hartes Pech 307.
Harze 520 ff.
Harzsäuren 520.
Harzseifen 520.
Haschisch 505.
Hefe 536.
Heftpflaster 188.
Hektographenmasse 110.
Helianthin 355.
Helicin 525.
Heliotropin 388.
Heller'sche Probe 554.
Helvetiagrün 436.
Hemialbumose 545.
Hemigruppe 535.
Hemipepton 535.

Hemipinsäure 427.
Heptane 55.
Heptine 65.
Heptosen 223, 232.
Heptylalkohole 102.
Herapathit 499.
Herba Absynthii 519.
— Centaurii 530.
— Cochleariae 291.
— Conii 479.
— Hyoscyami 498.
— Lobeliae 507.
— Meliloti 417.
— Thymi 519.
Hesekiel 471.
Hesperiden 513.
Hesperidin 524.
Hesperitin 524.
Hesperetinsäure 417.
Heteroalbumose 545.
Heteroxanthin 269.
Heumann 434.
Hexahydrophenole 371.
Hexane 55.
Hexaoxybenzol 372.
Hexaoxydiphenyle 431.
Hexobiosen 232.
Hexosen 223, 226 ff.
Hexotriosen 232.
Hexylalkohole 102.
Hexylene 60.
Hippursäure 398 ff.
Hippursäuren substituirte 398.
Histozym 539.
Höhere Fettsäuren 155.
Hörner 556.
van't Hoff, J. 45, 504.
Hoffmann's Tropfen 116.
— Tyrosin-Probe 415.
Hofmann's Carbylaminprobe 26. 77.
— Senfölprobe 26.
— Violett 439.
Holzessig 147, 149.
Holzgummi 240.
Holztheer 308.
Homatropin 497.
Homobrenzkatechin 368.
Homocerebrin 523.
Homogentisinsäure s. Nachtrag.
Homolle 524.
Homologe Benzoësäuren 402.
Homologe Reihen 30.
Homologie 30.
Honig 235.
Honigstein 427.
Hoppe-Seyler's Xanthin-Probe 267.
Hornstoffe 556.
Hufe 556.
Hüfner s. Knop-Hüfner.
Humboltit 208.
Huminkörper 241.
Huppert's Probe 529.
Hyalogene 550.
Hydantoin 261.
Hydantoinsäure 261.
Hydracetin 358.
Hydrakrylsäure 200
Hydrastin 507.
Hydrastis canadensis 503, 507.
Hydrate der Terpene 510.
Hydratropasäure 403.
Hydrazin 248, 350, 357.
Hydrazobenzol 356.
Hydrazone 137, 358.
Hydrindinsäure 448.
Hydrine 105.
Hydrobenzamid 385.
Hydrobilirubin 528, 556.
Hydrocarbostyril 403.
Hydrocellulose 238.
Hydrochinon 368.
Hydrochinonschwefelsäure 368.
Hydrocoerulignon 379, 432.
Hydrocollidin 509.
p-Hydrocumarsäure 413.
Hydrojuglon 461.
Hydrolyse 233.
Hydrotoluchinon 368.
Hydroverbindungen 306.
Hydrozimmtsäuren 403.
Hydrüre 315.
Hydrüre d. Chinolins 491 ff.
Hydrüre d. Pyridins 478.
Hyoglycocholsäure 530.
Hyoscin 497.
Hyoscyamin 497.
Hypnon 389.
Hypogaeasäure 159.
Hypoxanthin 271.

I.

Ichthin 542.
Ichthyol 308.
Icterus 529.
Ignatiusbohne 502.
Imidbasen 242.
Imidobypoxanthin 272.
Imidoxanthin 268.
Imprägnation v. Eisenbahnschwellen 308.
Inactive Weinsäure 218.
Indamine 342 ff.
Indican 524.
Indican Harn- 449.

Indican Pflanzen- 524.
Indigblau 443 ff.
Indigbraun 445.
Indigkarmin 446.
Indigleim 445.
Indiglucin 443.
Indigroth 445.
Indigsulfosäuren 446.
Indigweiss 446.
Indig-Schwefelsäure 446.
Indigo 443 ff.
Indigolösung 446.
Indigosynthesen 443 ff.
Indigotin 443.
Indol 450 ff.
Indolgruppe 447 ff.
Indophenole 343 ff.
Indophenolprobe 338, 343ff.
Indoxyl 449.
Indoxylsäure 450.
Indoxylschwefelsäure 449.
Induline 347.
Inosit 371.
Inulin 240.
Inula Hellenium 515.
Inversion 233.
Invertin 538.
Invertzucker 235.
Irländisch Moos 241, s. Nachtrag.
Ipomaea Purga 521.
Isaethionsäure 121.
Isatin 447.
Isatinchlorid 448.
Isatropasäuren 406.
Isatropylcocaïn 505.
Isländisch Moos 239.
Isobernsteinsäure 209.
Isochinolin 492, 481, 507.
Isocholesterin 517.
Isocinchomeronsäure 477.
Isocrotonsäure 158.
Isocyanide 284.
Isocyansäure 285.
Isocyansäureester 287.
Isodulcit 226, 526.
Isoferulasäure 417.
Isoglukosamin 231.
Isoleucin 167.
Isomere Körper 29.
Isomerie 16.
— physikalische 16.
Isonikotinsäure 476.
Isonitril 26, 284.
Isonitrosophenole 374.
Isophenylcrotonsäure 457.
Isopren 65, 511.
Isopurpurin 467, 470.
Isopurpursäure 375.
Isoserin 168.
Isothiocyansäureester 289.
Iso-Zimmtsäure 17.
Iso-Zuckersäure 219.

J.

Jaborin 507.
Jaffe's Probe auf Kreatinin 275.
— — — Kynurensäure 491.
— — — Indoxyl 450.
Jalapa-Praeparate 521.
Japaconitin 503.
Japantalg 190.
Jaune indien 202, 389.
Jecorin 531.
Jodaethyl 74.
Jodbenzol 321.
Jodgrün 439.
Jodkohlenstoff 78.
Jodmethyl 74.
Jodnachweis 4.
Jodsalbe 191.
Jodstärke 239.
Jodviolett 439.
Jodal 131.
Jodirung 38.
Jodoform 78.
Jodol 295.
Juglon 461.

K.

Käse 182.
Kaffegerbsäure 417. 421.
Kaffesäure 417.
Kairin 491.
Kakodyloxyd 148, 249.
Kalischmelze 406.
Kaliseifen 185.
Kamala 531.
Kandiszucker 233.
Kapseln 239.
Kartoffeln 182.
Kartoffelschnaps 95.
Karvol 519.
Katechin 419.
Kautschin 65.
Kautschuk 513.
Kawain 531.
Kawawurzel 531.
Kefir 95, 196.
Kekulé's Benzoltheorie 298 ff.
Keratine 556.
Keratinin 556.
Kern 300.

Kerner's Prüfungsmethode 499.
Kernisomerie 299.
Kernseife 185.
Kerosin 56.
Kerzenfabrication 184.
Kesselstein 110.
Ketone 134 ff., 388 ff.
Ketonsäuren 203, 424.
Kettenförmige Bindung 19.
Kieselguhr 109.
Kjeldahl's Methode 7.
Kinderpulver 468.
Kirschwasser 95.
Kleber 544.
— ferment 538.
— proteïnstoffe 544.
Kleesalz 207.
Kleister 239.
Knallsäure 284.
Knallquecksilber 284.
Knoblauchöl 119.
Knochenöl 481.
Knop-Hüfner's Methode der Harnstoffbestimmung 257.
Knorpel 550.
— substanz 557.
Kohlehydrate 223.
Kohlenoxyd-Darstellung 207.
Kohlenoxydhämoglobin 553.
Kohlenoxydkalium 372.
Kohlensäure, Derivate der 251.
Kohlensäure-Ester 253.
Kohlenstoffbestimmung 5.
Kohlenstoffnachweis 2.
Kohlenstoffoxychlorid 254.
Kohlenstoffoxysulfid 251.
Kolbe's Reaction 406.
Kommisbrot 182.
Kork 238.
— säure 209.
Kosin 531.
Koso 531.
Krapp 525.
Kreatin 274.
Kreatinin 275.
Kreosol 369.
Kresol 364 ff.
— sulfosäuren 322, 378.
Kresorcin 368.
Kreosotum 308.
Kresylschwefelsäure 365, 373.
Krustensalz 52.
Künstlicher Campher 512.
Küpe 445.
Kuhcasein 547.
Kumys 95. 196.
Kunstbutter 184.
Kusso 531.
Kynurensäure 490.
Kynurin 491.

L.

Labferment 538.
Labile Form 17.
Lachssperma 548.
Lacke 467.
Lackmus 369, 531.
Lacmoid 531.
Lactate 196.
Lactambildung 448.
Lactid 197.
Lactimbildung 448.
Lactosazon 224.
Lactose 232, 235.
Laevulinsäure 152, 204.
Laevulose 231.
Lakritzen 524.
Laming'sche Masse 66.
Landolt, H. 44.
Lanolin 142, 181, 517.
Lassaigne Reaction von 4.
Latwerge 469.
Laurent 47.
Laurineencampher 514.
Laurus Camphora 514.
Lavendel 519.
Le Bel 45.
Lebensbalsam 519.
Leberthran 190.
Lecanora 368, 531.
Lecanorsäuren 368, 420.
Lecithin 191.
Leder 421.
Legal's Probe 138.
Legumin 542.
Leichenalkaloide 508.
Leichenwachs 187.
Leichtes Weinoel 115.
Leichtöl 307.
Leim 535, 557.
Leimkapseln 557.
Leimpepton 557.
Leimsüss 165.
Leinöl 181, 190.
Leinölfirniss 184.
Leinölsäure 160.
Leinsamenschleim 240.
Lepidium sativum 398.
Leuchtgas 65 ff.
Leucine 167.
Leucin aus Eiweiss 534.
Leucinsäure 201.

Leukomaine 508.
Leukoverbindungen 434.
Lichenin 239.
Lichen islandicus 239.
Lichtgrün 436.
Liebig's Cyankalium 279.
Liebig's Methode d. Harnstoffbestimmung 257.
Lieben's Reaction 93.
Lieberkühn's Alkali-Albuminat 544.
Liebermann's Cholestol-Probe 516.
— Nitroso-Reaction 25, 361.
Lignin 238.
— Probe 335.
Ligroin 55.
Limonen 513.
Linimente 186, 515.
Linimentum ammoniatum 186.
— ammoniato camphoratum 187, 515.
— saponato camphoratum 187.
Linksweinsäure 217.
Linsen 182.
Linum usitatissimum 160.
Lipanin 190.
Liqueure 95.
Liquidambar orientalis 319.
Liquor Ammonii anisatus 519.
— Ferri aceti 150.
— Plumbi subacetici 150.
Lithionsalze 264.
Lobelin 507.
Löffler's Methylenblau 345.
Lohe s. Gerberlohe 517.
Lophin 385.
Lorbeer 519.
Lösliche Stärke 239.
Lösliches Berlinerblau 281.
Lustgarten's Reaction 78.
Luteine 555.
Lutidin 471.
Lutidinsäure 477.
Lycaconitin 503.
Lycin 166.
Lysatin 534.
Lyssol 308, 520.

M.

Magdalaroth 347.
Magenta 438.
Magenverdauung 535.
Magnesia borocitrica 221.
Magnesia citrica effervescens 221.
Maische 92.
Mais 351.
Malachitgrün 321, 337, 435.
Malamid 213.
Malaminsäure 213.
Malate 213.
Maleinsäure 211.
Maltose 236.
Maltosazon 224.
Malonylharnstoff 262.
Malzzucker 236.
Manna 222.
Mannit 222.
Mannoheptose 222.
Mannonsäure 201.
Mannose 232.
Mandelöl 181, 190.
Mandelsäuren 423.
Margarine 185.
Marmé's Reagens 494.
Marron 438.
Martiusgelb 375, 461.
Mastix 521.
Maticocampher 515.
Matricaria Chamomilla 519.
Maulbeersteine 207.
Mauvanilin 438.
Mauvein 347.
Mayer, Ad. 536.
Meerzwiebel 526.
Mekonin 427, 500.
Mekoninsäure 427.
Mekonsäure 500.
Mel depuratum 235.
Mel rosatum 235, 519.
Melamin 286.
Melampyrit 222.
Melanine 556.
Melisse 519.
Melilotsäure 413.
Melilotsaures Cumarin 417.
Mellithsäure 427.
Mendius'sche Reaction 27, 244, 277 284.
Mentha piperita 514.
Menthol 514.
Menyanthin 525.
Mercaptale 126.
Mercaptane 111, 112.
Mercaptole 112.
Merkel's Probe 516.
Mesitylen 136, 318.
Mesitylensäure 318.
Mesityloxyd 136.
Mesoweinsäure 218.
Mesoxalsäure 213.
Mesoxalursäure 263.
Mesoxalylharnstoff 262.
Metacrolein 132.
Metalbumin 549.

Metaldehyd 128.
Metalle-Nachweis 5.
Metallorganische Verbindungen 250.
Metamerie 16.
Metanilgelb 324.
Metaphenylendiamin 342.
Metaphosphorsäure 548.
Metastellung 301.
Metastyrol 319.
Metaweinsäure 215.
Methacetin 376.
Methacrylsäure 159.
Methaemoglobin 553.
Methan 52.
Methanderivate 48.
Methylacetanilid 338.
Methyl-Aether 115.
Methyl-Aethyl-Aether 116.
Methylal 104, 134.
Methyl-Alkohol 91.
Methylamin 246.
Methylanilin 337.
Methylanthracen 468.
Methylbenzoësäuren 402 ff.
Methylblau 439.
Methylbromid 73.
Methylchinolin 483.
Methylchlorid 73.
Methylcyanid 284.
Methylglykolkoll 166.
Methylguanidin 273.
Methylhydantoin 261.
Methylhydantoinsäure 261.
Methylisocyanid 284.
Methylmercaptan 112.
Methylmorpholin 480.
Methyl-Nonylketon 138.
Methylorange 355.
Methylpyridine 471.
Methylselenid 120.
Methylstrychnin 503.
Methyltellurid 120.
Methyluramin 273.
Methylviolett 337.
— B. 439.
Methylen 60.
Methylenblau 344 ff.
Methylenbromid 74.
Methylenchlorid 74.
Methylenjodid 75.
Methysticin 531.
Metzger 471.
Micrococcus prodigiosus 527.
Migrainestifte 514.
Milchalbumin 542.
Milchfett 189, 546.
Milchsäuren 196.
Milchsaft 513.
Milchsaure Gährung 229.
Milchzucker 235.
Millon's Probe 541.
Millon's Reagens 415, 541.
Mineralstoffe-Nachweis 4.
Mirbanessenz 326.
Mirbanöl 326.
Mittelöl 307.
Mittelständiges C-Atom 20.
Mixtura oleoso-balsamica 519.
Möhlau 356.
Mohn 500.
Mohnoel 190.
Molecular gewichtsbestimmung nach Raoult 14.
Moleculare Depression 15.
Moleculare Umlagerungen 304.
Moleschott's Probe 516.
Molkeneiweiss 546.
Mollin 187.
Monaethylphosphin 249.
Monamine d. Methanreihe 243.
Monamine d. Benzolreihe 328 ff.
Monochloracetaldehyd 128.
Monoformin 189.
Monureide 258.
Monazofarbstoffe 353, 354 ff.
Moore'sche Probe 230.
Morphin 500 ff.
Morphinschwefelsäure 501.
Morpholin 480.
Moscovade 233.
Most 95.
Mostrich 110.
Mucedin 544.
Mucilago Gummi arabicum 241.
— Salep 241.
Mucin d. Galle 547.
— d. Sehnen 549.
— d. Submaxillaris 549.
Mucine 548 ff.
Mucoide 548 ff.
Munk, J. 469.
Murexidprobe 266.
Muscarin 166.
Muscarinähnliches Ptomain 509.
Muscatbutter 189, 190.
Muskelalbumin 542.
Muskulin 543.
Mutterkorn 507.
Mutterpflaster 188.
Mycoderma aceti 147.
Mycoprotein 546.
Myelinformen 531.
Mylius' Probe 529.
Myosin 543.

Myosinosen 535.
Myricylalkohol 102.
Myronsäure 525.
Myrosin 290, 539.
Myrrha 521.
Myrtol 514.
Mytilotoxin 509.
Myxomyceten 517.

N.

Nachtschatten 526.
Nachtblau 439.
Nachtgrün 439.
Nägel 556.
Naja tripudians 546.
Naphtalin 454 ff.
Naphtalinsulfosäuren 458.
Naphtalintetrachlorid 425.
Naphtionsäure 459.
Naphtochinone 461.
Naphtole 459 ff.
Naphtolgelb S. 375, 461.
Naphtylglykuronsäuren 460.
Naphtylamine 458.
Narcein 500.
Narkotin 502.
Nativelle s. Homolle.
Natriumäthyl 250.
Natriummethyl 250.
Natron salicylicum 411.
Natronseifen 185.
Nelkenöl 369.
Nencki und Sieber 555.
Nencki 557.
Neossin 550.
Nervensubstanz 247.
Neurin 247.
Neuridin 248.
Neurokeratin 556.
Neutralfette 181.
Neutralroth 346.
Niesswurz 508.
Nietzki 356.
Nigrosine 347.
Nikotin 480.
Nikotinsäure 476.
Nitraniline 336.
Nitrile 242, 283, 393.
Nitroäthan 82.
Nitroalizarin 468.
Nitrobenzol 326.
Nitrobenzol-Verfahren 437.
Nitrobenzaldehyde 386.
Nitrobenzoesäuren 399, 400.
Nitrobutan 82.
Nitrocampher 515.
Nitrocarbüre 81.
Nitrococcussäure 412.
Nitrofarbstoffe 375.
Nitrofettsäuren 163.
Nitroglycerin 108, 179.
Nitrohippursäure 399.
Nitrokohlenwasserstoffe 80, 325.
Nitrolamine 510.
Nitrolsäuren 82.
Nitromethan 82.
Nitronaphtalin 457, 458.
Nitrophenole 374.
Nitrophenylpropiolsäure 405.
Nitropentan 82.
Nitropropan 82.
Nitroprussidnatrium 281.
Nitroprussidverbindungen 281.
Nitrosamine 248.
Nitrosite 510.
Nitrosochlorid-Terpene 510.
p.-Nitrosodimethylanilin 337.
Nitrosoindol 452.
Nitrosokohlenwasserstoffe 80.
Nitrosomethylanilin 337.
Nitrosonitrite 510.
Nitrosophenole 374.
Nitrostrychnin 503.
Nitrotoluole 326.
Nitrozimmtsäuren 405.
Nomenclatur 31.
Nomenclatur d. Benzolderivate 303.
Nonosen 223, 232.
Nucleine 547 ff.
Nucleoalbumine 546 ff.

O.

Octopus 553.
Octosen 223, 232.
Octylalkohole 102.
Oelbildendes Gas 60.
Oel d. holländ. Chemiker 75.
Oele fette 181.
— ätherische 517.
Oelemulsion 183.
Oelgasbeleuchtung 65.
Oenanthaldehyd 132.
Oenanthol 102, 132, 157.
Oenanthsäure 102.
Oenolin 532.
Oelsäure 159.
Oelsäurereihe 157.
Oelzucker 234.
Offene Kette 20.
Olefine 57.

Oleinsäure 159.
Oleomargarin 184.
Oleum Amygdalarum 190.
— Anisi 519.
— Cacao 190.
— Calami 523.
— camphoratum 515.
— cantharidatum 190, 528.
— Carvi 519.
— Cinnamomi 403.
— Citri 519.
— Crotonis 190.
— Foeniculi 519.
— Hyoscyami 190, 498.
— Jecoris Aselli 190.
— Juniperi 519.
— Lauri 190, 519.
— Lavandulae 519.
— Menthae 519.
— Olivarum 190
— Papaveris 500.
— Ricini 160.
— Rosae 519.
— Sinapis 291.
— Terebinthinae 512.
— rectificatum 512.
— Thymi 519.
Onuphin 550.
Opiansäure 427, 502.
Opium 500.
Opiumalkaloide 500.
Opiumwachs 181.
Opodeldok 187.
Optisch active Körper 45.
Orange II 355.
— III 355.
Orcin 368, 531.
Orexin s. Nachtrag.
Organometalle 250.
Origanum hirtum 365.
Orlean 527.
Orleans-Verfahren 147.
Ornithin 168.
Orseille 369.
Orseilleersatz 354.
p-Orsellinsäuren 418.
Orthoameisensäureäther 118.
Orthokohlensäureäthyläther 119.
Orthostellung 301.
Ortsbestimmung 303.
Osazone 223 ff., 358.
Osone 225.
Otto s. Stas.
Ovarialcysten 549.
Ovovitellin 542.
Oxaläther 208.
Oxalate 207.
Oxalatsteine 207.
Oxalsäure 207.
Oxalsaurer Kalk 207.
Oxalursäure 262.
Oxalylharnstoff 262.
Oxamid 208.
Oxaminsäure 208.
Oxindol 449.
Oxyaldehyd 106, 386.
Oxyalkohole 382 ff.
Oxyanthrachinone 466.
Oxyazobenzol 356.
Oxybenzaldehyde 387.
Oxybenzoesäuren 409, 412.
Oxybernsteinsäure 169.
Oxybenzursäure 400.
Oxybenzylalkohole 382.
Oxybuttersäuren 200.
β Oxybuttersäure 133.
β-Oxybutyraldehyd 127.
Oxycapronsäuren 201.
Oxychinoline 488.
Oxydation 35.
Oxydationsmittel 35, 36.
Oxydimorphin 501.
Oxyessigsäure 195.
Oxyglutarsäure 170, 213.
Oxyhämocyanin 553.
Oxyhämoglobin 552.
Oxymel Scillae 235, 526.
Oxynaphtoësäure 461.
Oxyneurin 166.
Oxyphenylessigsäuren 412 ff.
Oxyphenylpropionsäuren 413.
Oxypiperidin 480.
Oxypropionsäuren 196.
Oxyprotsäure 533.
Oxypyridin 474.
Oxysäuren 106, 193.
— aromatische 390, 406.
Oxytoluylsäuren 412.
Oxyvaleriansäuren 201.
Ozon-Nachweis 521.

P.

Paarung mit Glykokoll 400.
Paeonin 440.
Palladiumchlorür-Harnstoff 256.
Palladiumwasserstoff 316.
Palmitinaldehyd 132.
Palmitinsäure-Cerylester 180.
Palmitinsäure-Melissylester 180.
Palmfett 190.
Palmkernöl 190.
Palmöl 181, 189, 190.
Pankreas 183.

Pankreasdiastase 538.
Pankreasverdauung 535.
Pankreatin 538.
Papain 537.
Papaverin 492, 502.
Papaver somniferum 500.
Papayotin 537.
Parabansäure 262
Paracasein 546.
Paracholesterin 517.
Paradiazobenzolsulfosäure 324.
Paraffine 51, 56.
Paraffinsalbe 191.
Paraffinum liquidum 57.
— solidum 57.
Pariglin 526.
Paraglobulin 543.
Parhaemoglobin 553
Paralbumin 550.
Paraldehyd 127.
Paraleukanilin 434.
Paramilchsäure 199.
Paramylum 240.
Pararosanilin 434, 436.
Pararosolsäure 440.
Paraschleimsäure 219.
Parastellung 301.
Paraxanthin 270.
Parazuckersäure 219, 524.
Paroxyphenetol 364.
Pasteur 45.
Pasteurisiren 96.
Patschouliöl 513.
Pearoil 151.
Pech 307.
Pektinstoffe 241.
Pentaglykosen 226.
Pentamethylendiamin 247.
Pentane 55.
Pentine 65.
Pentosen 223, 226.
Penzold's Probe 138.
Pepsin 537.
Peptone 544 ff.
Peptonreaction 541.
Peptonurie 546.
Pergament künstliches 238.
Perkin's Reaction 384, 404.
Peroxyprotsäure 533.
Perseït 222, 232.
Persio 369.
Petersiliencampher 515.
Petiotisiren 96.
Petroleum 55.
Petroleumäther 55.
Pettenkofer's Probe 293, 529.
Pfeffer 478.
Pfeffermünzcampher 514.
Pfeffermünzöl 514.
Pfeffermünzpräparate 519.
Pflanzenfette 184.
Pflanzenindican s. Indican 524.
Pflanzenmyosin 543.
Pflanzenschleim 240.
Pflanzenwachs 181.
Pflaster 156, 183, 187.
Pharaoschlangen 288.
Phaseomannit 371.
Phenacetin 376.
Phenacetursäure 400, 402.
Phenanthren 470.
— chinon 388.
Phenazin 346.
Phenetol 364.
Phenol 358 ff., 362 ff.
— Verhalten im Thierkörper 362.
Phenoläther 360.
— — schwefelsäure 316.
— alkohole 382 ff.
— aldehyde 386 ff.
Phenolate 360, 364.
Phenolester 360.
— phtaleine 441 ff.
— säuren 390, 406.
— schwefelsäuren 372.
— sulfosäuren 322, 377 ff.
Phenosaffranin 346.
Phenylacetat 373.
Phenylacetylen 319.
Phenyläthylamin 398.
Phenyläthylen 319.
Phenylamidoessigsäure 403.
Phenylaniline 337, 403.
Phenylcarbimid 339.
Phenylcarbaminsäure 339.
Phenylcarbylamin 340.
Phenylcyanid 397.
Phenylcystein 199.
Phenylendiamine 342.
Phenylessigsäure 402.
Phenylglykokoll 402.
Phenylharnstoff 340.
Phenylhydrazin 357 ff.
Phenylisocyanat 339.
Phenylisocyanid 340.
Phenylisocrotonsäure 406.
Phenylmercaptursäure 199.
Phenylmilchsäuren 424.
Phenylpropiolsäure 406.
Phenylpropionsäuren 403, 406.
Phenylschwefelsäure 372.
Phenylsenfol 340.
Phenylurethan 339.
Phenylviolett 439.

Phlebin 553.
Phloretin 525.
Phloroglucin 370.
Phloridin 525.
Phoron 136.
Phönicinschwefelsäure 446.
Phosgen 254.
Phosphinprobe v. Hofmann 249.
Phosphor-Nachweis 4.
Phosphonium-Verbindungen 248.
Phosphorescenz 385.
Photogen 56.
Photosantonsäure 462.
Phtalaldehyde 386.
Phtaleine 441.
Phtalophenon 441.
Phtalsäuren 425 ff.
Phtalsäureanhydrid 426.
Phtalylchlorid 441.
Phycit 110.
Physeter macrocephalus 102.
Physetoelsäure 159.
Physikalische Isomerie 16.
Physostigmin 506 ff.
Phylloxera 252.
Phytocholesterin 517.
Picen 471.
Pikoline 471, 475.
Pikolinsäure 476.
Pikraconitin 503.
Pikraminsäure 377.
Pikrate 375.
Pikrinsäure 374.
Pilocarpin 478, 507.
Pilocarpus 507.
Pilulae Aloeticae ferratae 527.
— Jalapae 521.
Pimarsäure 520.
Pinen 512.
Pinakoline 104.
Pinakone 104.
Pinit 371.
Pinus-Arten 511.
Piperazin 509.
Piperin 478.
Piperinsäure 388, 479.
Piperonal 388, 479.
Piper reticulatum 507.
Piperylen 65.
Piria's Probe 415.
Pisang 521.
Pistacie 521.
Pittakal 370.
Piuri 389.
Pix liquida 308.
Plagiostomen 371.
Planta's Reagens 494.
Plattner's krystallisirte Galle 529.
Podophyllin 521.
Polarisation 230.
Polaristrobometer 47.
Polyglycerine 110.
Polymerie 16.
Polymerisation 40, 59, 63, 126, 510.
Polysaccharide 236.
Polyterpene 513.
Pomade 518.
Pommeranzenschale 519.
Ponceau G. T. 355.
Populin 525.
Potio Riveri 221.
Pottwall 102.
Pulvis aërophorus 215.
— aëroph. anglicus 215.
— Doveri 500.
— gummosus 241.
— Ipecacuanhae opiatus 500, 506.
— Magnesiae cum Rheo 468.
— salicylicum cum Talco 411.
Purpurin 470.
Purpursäure 266.
Purpurschwefelsäure 446.
Purré 202, 389.
Putrescin 247.
Primäre Alkohole 85.
Primerose 443.
Primula 439.
Propan 54.
Propargylalkohol 103.
— säure 160.
Propepton 545.
Propiolsäurereihe 160.
Propionaldoxim 134.
Propionitril 284.
Propionsäure 152.
— anhydrid 174.
Propylalkohole 98.
— amin 246.
— benzole 318.
Propylen 60.
Protococcus vulgaris 111.
Protagon 191, 531.
Protalbumose 545.
Protamin 531.
Proteide 548 ff.
Proteinstoffe 532.
Protokatechualdehyd 387.
Protokatechusäure 419.
Pseudoaconitin 503.
Pseudocumol 318.
Pseudomorphin 501.
Pseudomucin 549.
Ptomaine 508 ff.
Ptyalin 538.

Pyocyanin 527.
Pyoktanin 439.
Pyrazolon 295.
Pyren 470.
Pyridin 471 ff., 473.
— carbonsäuren 475 ff.
— milchsäure 507.
— sulfosäuren 474.
Pyrodin 358.
Pyrogallol 370.
Pyrogallussäure 370.
Pyroglycerine 110.
Pyrokoll 295.
Pyrola 523.
Pyromycursäure 294.
— schleimsäure 294.
Pyron 474.
Pyrol 292, 294 ff., 501.
Pyrolroth 294.

Q.

Quebrachin 503.
Quecksilbercyanid 279.
— methyl 250.
— pflaster 188.
Quellsäure 241.
Quercit 371.
Quittenschleim 240.

R.

Racahout des Arabes 239.
Racemate 217.
Radical 21.
Radix Colombo 528.
— Gentianae 530.
— Ipecacuanhae 506.
— Liquiritiae 524.
— Ratanhae 421.
— Rhei 468.
— Sarsaparillae 526.
— Senegae 526.
Raffinade 233.
Raffinose s. Nachtrag.
Raja 255.
Ranzige Fette 183.
Rautenöl 138.
Reaction auf Fette 183.
Reagentien-Lehre 35.
Rechtscocaïn 504.
— weinsäure 215.
Reducirtes Haemoglobin 553.
Reduction 36.
— mittel 37 ff.
Reichsgesetz, betreffd. giftige Farben 375.
— betreffend Kunstbutter 185.
Reimer'sche Reaction 361.
Resina Dammar 521.
— Jalapae 521.
Resorcin 367 ff.
— blau 531.
— gelb 324.
— phtaleïn 441.
— schwefelsäure 368.
Reten 470.
Revalenta 239.
Reynold-Gunning Acetonnachweis 138.
Rhamnegin 526.
Rhamnetin 526.
Rhamnin 526.
Rhamnose 226.
Rheum-Präparate 469.
Rhizoma Calami 522.
— Hydrastis 507.
— Veratri 508.
— Zeodariae 527, 530.
Rhodamin 443.
Rhodanammonium 288.
Rhodanate 288.
Rhodaneisen 150, 288.
Rhodanester 289.
— gruppe 288.
— kalium 288.
— quecksilber 288.
— silicium 250.
— wasserstoff 288.
Rhodizonsäure 379.
Ricin 546.
Ricinealdinsäure 160.
Ricinolsäure 160.
Ricinusöl 190.
— säure 160.
Rindertalg 189.
Ringförmige Bindung 19.
Roccella 368, 531.
Roccellsäure 209.
Rochen 371.
Römisches Camillenöl 159.
Röstgummi 241.
Rohproducte 307.
Rohrzucker 233.
Rosanilin 436, 437 ff.
Rosolsäure 440.
— gruppe 439 ff.
Rosenhonig 235.
Rothbeize 149.
— öl 437.
Rothes Blutlaugensalz 280.
Rotulae Menthae 519.
— Sacchari 234.

Rubean-Wasserstoff 277.
Ruberythrinsäure 466, 525.
Rubin 438.
Rübenzucker 233.
Rum 95.
— essenz 146.
Rumex 468.
Runkelrüben 233.
Russ 308.

S.

Sabadillsamen 420.
Saccharate 234.
Saccharin 401.
— leichtlöslich 402.
Saccharine 201.
— säure 201.
Saccharomyces ellipsoideus 423.
Saccharosen 232.
Saccharum 234.
— lactis 235.
Salicylsäure 409 ff.
Säureanhydride 173, 394.
— amide 171.
— bromide 171.
— chloride 171.
— fuchsin 438.
— gelb 353.
— jodide 171.
Säuren 139.
Säuren aromatische 389 ff.
Saffran 527.
— surrogat 375.
Saffranin 346 fl.
Salbei 519.
Salepschleim 241.
Salicin 525.
Saligenin 382, 525.
Salicylaldehyd 387.
Salicylige Säure 387.
Salicylsäure 409.
— Methylester 411.
— substituirte 412.
Salicylursäure 400, 410.
Salipyrin 296.
Salkowski's Cholesterin-Probe 516.
— Methode d. Harnsäure-Bestimmung 266.
Salol 411 ff.
Salpetersäure-Bestimmung 446.
Salpetrige Säure, Nachweis der, 324, 342.
— — Wirkung 25.
Salzsaures Haematin 554.
Samandarin 509.
Sandmeyer's Probe 349.
Santalin 531.
Santalsäure 531.
Santonin 462, 469.
Sapo kalinus 185.
— — venalis 186.
— jalapinus 185.
— medicatus 186.
— genin 526.
— naria 526.
— nin 526.
Sarcine 527.
Sarkin 271.
Sarkosin 166.
Sarsaparilla 526.
— Saponin 526.
Satureja 365.
Saturiren 233.
Sauerstoff-Bestimmung 8.
Saure Milch 229.
Scheelisiren 96.
Scheibler's Reagens 494.
Schellack 521.
Scherer's Reaction 167, 371.
Schierling 479.
Schiff's Probe auf Furfurol 257, 294.
Schlangenexcremente 264.
Schleimharze 521.
Schleimige Gährung 229.
Schleimsäure 219.
Schleimstoffe 548 ff.
Schlempe 92.
— kohle 233.
Schmalz 182.
Schmelzpunkt 41.
Schmierseife 185.
Schöllkopf 375.
Schoellkraut 474.
Schreinersche Base 247, 509.
Schultz, G. 356.
Schusterpech 307.
Schwarzbeize 150.
Schwefeläther 115.
Schwefel in Eiweiss 533.
— kohlenstoff 251.
— Nachweis 4.
— wasserstoff-Nachweis 281, 337, 345.
Schweineschmalz 182, 189.
Schweinfurter Grün 151.
Schweres Weinöl 115.
Schweröl 307.
Scillain 526.
Sclerotinsäure 507.
Scrubber 65.
Scyllit 371.
Sebacinsäure 209.
Sebum ovile 189.

Sebum salicylatum 189, 411.
Secale cornutum 507.
Secundäre Alkohole 85.
Seide 557.
Seidenleim 557.
Seifen 156, 183, 185.
— pflaster 188.
— rinde 526.
— spiritus 186.
— wurzel 526.
Seignettesalz 216.
Seitenkette 299 ff., 359.
Semen Colchici 506.
— Papaveris 500.
— Sinapis 291.
— Strophanti 532.
— Strychni 503.
Senf 525.
— öle 289. 291.
— ölprobe 245, 289, 291. 331.
— papier 291.
— spiritus 291.
Senega-Präparate 526.
Senegin 526.
Senna-Präparate 469.
Sennesblätter 468.
Sericin 557.
Serin 168.
Serumalbumin 542.
— casein 543.
— globulin 543.
Sesquiterpene 513.
Sieber 555.
Siedepunkt 41 ff.
Siederöhre von Hempel 43.
— — Linnemann 43
— — von Würtz 43.
Silberspiegel durch Aldehyde 124.
Siliciumtetraäthyl 250.
— Verbindungen 248.
Silicopropionsäure 250.
Sinkalin 107.
Sinistrin s. Nachtrag.
Sinodor 149.
Sirupi 234.
Sirupus Amygdalarum 279.
— Aurantiae 519.
— Cinnamomi 405.
— Ipecacuanhae 506.
— Liquiritiae 524.
— Mannae 222.
— Menthae 519.
— Papaveris 500.
— Rhei 469.
— Senegae 526.
— Sennae 468.
Skatol 453.
Skatolcarbonsäure 453.
— schwefelsäure 453.
Skraup'sche Reaction 483.
Slibowitz 95.
Smilacin 526.
Solanin 526.
Solanidin 526.
Solanum 526.
Soleil-Ventzke, Apparat von 47.
Solidgrün 368.
Sonnengelb 351.
Sonnenschein's Alkaloid-Nachweis 495.
— Reagens 494.
Sorbin 232.
— säure 160.
Soxhlet's Extractionsapparat 183.
Sozolsäure 377.
Spaltpilzgährung 46, 98.
Spaltung inactiver Körper 45, 46.
Spanische Fliegen 528.
Spanischfliegenpflaster 188.
Spartein 508.
Spartium scoparium 508.
Specifische Drehung 47.
Speck 182.
Spermin 247, 509.
Sphacelinsäure 507.
Spiraea Ulmaria 409.
Spirillum rubrum 527.
Spirographin 550.
Spiritus 91, 94.
— aethereus 94, 116.
— Aetheris nitrosi 178.
— camphoratus 515.
— Cochleariae 291.
— dilutus 94.
— e vino 94.
— formicarum 146.
— Juniperi 519.
— Lavandulae 519.
— Menthae 519.
— saponatus 186.
— saponato-camphoratus 186.
— Sinapis 291.
— brennerei 91.
Spongin 557.
Spritlösliche Farben 439.
Stabile Form 17.
Stas' und Otto's Alkaloidnachweis 495.
Stärke 238 ff.
— zucker 228.
Stearin 184.
— aldehyd 132.
Stearoptene 517.
Steinklee 417.
Steinkohlentheer 307.
Stereochemische Theorie 17.

Stereoisomere Zimmtsäuren 405.
Stickstoffbestimmung 6.
Stickstoff im Eiweiss 533.
— fünfwerthig 242.
— Nachweis 4.
Stokes' Flüssigkeit 553.
Storax 319.
Strophantin 532.
Structurformen 15.
Strychnin 502 ff.
— sulfosäure 503.
Stuppfett 470.
Styrax liquidus 319, 405.
Styrol 319.
Suberin 238.
Substantive Farben 430.
Substituirte Benzoësäuren 398.
— Fettsäuren 161.
— Hippursäuren 398.
— Salicylsäuren 412.
Succinate 209.
Succus inspissatus Juniperi 519.
— Liquiritiae 524.
— — depuratus 524.
Süssholz s. Lakritze.
Sulfanilsäure 324.
Sulfide 119.
Sulfinsäuren 120.
Sulfitcellulose 237.
Sulfobenzoësäuren 401.
— cyansäure 288.
— fettsäuren 170.
— kohlensäure 252.
Sulfonal 121.
Sulfone 119.
Sulfonsäuren 120.
— der Benzolderivate 322.
Sulfoxyde 119.
Sulfurirung 353.
Sylvestren 513.
Symmetrische Stellung 302.
Synaptase 539.
Synthese von Eiweiss 533.
Syntonine 543.

T.

Tabaksrauch 277.
Tafelessig 147.
Talg 182.
Tannate 421.
Tannin 420.
Tartarus boraxatus 217.
— depuratus 216.
— emeticus 216.
— natronatus 216.
— stibiatus 216.
Tartrate 216.
Tartrazin 358.
Tartronsäure 212.
Taurin 121.
Taurocarbaminsäure 121.
Taurocholsäure 530.
Tautomerie 17, 370, 433.
Teichmann's Hämincrystalle 554.
Tereben 512.
Terebenten 511.
Terebinthina 512.
Terpene 510 ff.
Terpentinöl 511.
Terpineol 512.
Terpinhydrat 512.
Terpinhydrochlorid 512.
Tertiäre Alkohole 85.
Tetanin 509.
Tetanotoxin 509.
Tetrabromkynurin 491.
Tetrachlorchinon 379.
Tetrachlorkohlenstoff 78.
Tetrajodpyrrol 295.
Tetramethylbenzole 316.
Tetramethylendiamin 247.
Tetrapapier 342.
Tetrazoverbindungen 348.
Tetrolsäure 160.
Tetronal 122.
Tetrosen 223, 226.
Thallin 492.
Thebain 500.
Theegerbsäure 421.
Theer 66, 307.
— säuren 363.
— siedereien 307.
— wasser 308.
Thein 270.
Theobromin 269, Nachtrag.
Theophyllin 270.
Thierische Cellulose 238.
— Gummi 241.
Thioäther 119.
Thioalkohole 111.
Thioanhydride 174.
Thiobuttersäure 174.
Thiocarbanil 340.
Thiocyansäure 288.
Thiodiphenylamin 338.
Thioessigsäure 174.
Thioglycerine 112.
Thioharnstoff 258.
Thiol 308.
α-Thiomilchsäure 198.
β- — 200.
Thionin 342.

Thiophen 292 ff.
— säuren 298.
Thiophenole 372.
Thiosäuren 174.
Thiosinamin 291.
Thymian 519.
Thymol 365.
Tiglinsäure 159.
Tinctura Absynthii 519.
— Aconiti 503.
— Aloës composita 527.
— amara 530.
— Arnicae 519.
— Aurantiae 519.
— Benzoës 396.
— Calami 523.
— Chinae 499.
— — composita 499.
— Colchici 506.
— Colocynthidis 528.
— Digitalis 524.
— ferri pomata 213.
— Gallarum 421.
— Gentianae 530.
— Lobeliae 507.
— Myrrhae 521.
— Opii benzoica 397, 500.
— — crocata 500.
— — simplex 500.
— Ratanhae 421.
— Rhei aquosa 469.
— — vinosa 469.
— Scillae 526.
— Strychni 503.
— Valerianae 155.
— — aetherea 155.
— Veratri 508.
Toiletteseifen 187.
o-Tolidin 430.
Tollens 223.
Toluchinolin 488.
Toluidine 334, 335.
Toluol 316.
— sulfosäuren 401.
Tolursäure 400.
Tolusaffranin 346.
Toluylenblau 343, 346.
— roth 346.
— säuren 402.
Tonkabohne 417.
Torpedo 255, 371.
Tournantöl 161.
Toxalbumin 546.
Toxine 508.
Toxomucin 550.
Toxopepton 546.
Typhotoxin 509.
Traubensäure 217.
— zucker 226.
Treber 92.
Triacetin 189.
Triäthylamin 246.
Triäthylphosphin 249.
Triamidophenol 377.
Triamine der Benzolreihe 327.
— — Methanreihe 242.
Triamidotriphenylmethan 433 ff.
Tribromphenol 373.
Tribromphenolbrom 363, 373.
Tributyrin 189.
Trichloraceteldehyd 129.
Trichloräthylalkohol 98.
Trichloressigsäure 162.
Trichlormethan 75.
Triglyceride s. Fette.
Trigonellin 476.
Tri-Isovalerin 155.
Trimethylamin 246.
Trimethylarsin 248.
Trimethylbenzol 136.
Trimethylcarbinolglykuronsäure 99.
Trimethylglycocoll 166.
Trimesinsäure 318.
Trinitrophenol 374.
Trinitrotriphenylmethan 433.
Triolein 182, 223, 226.
Triosen 223, 226.
Trioxyanthrachinon 470.
Trioxyzimmtsäure 418.
Tripalmitin 182, 189.
Triphenylcarbinol 433.
Triphenylmethan 433.
— farbstoffe 434.
— gruppe 432.
Tristearin 182, 189.
Trithiokohlensäure 252.
Trochisci Santonini 234, 462.
Trocknende Oele 184.
Trommer's Probe 229.
Tropäolin 000 No. I. 324.
Tropaeolum majus 398.
Tropasäure 424.
Tropiliden 67.
Tropin 479, 497.
Truxillin 505.
Truxillsäuren 505.
Trypsin 538.
Tubera Aconiti 503.
— Jalapae 521.
Tunicin 238.
Türkischrothöl 161.
Tusche 308.
Tyrosin 413.
— äther 415.

Tyrosinhydantoin 415.
— — säure 415.
Tyrotoxicon 509.

U.

Ueberfettete Seife 187.
Uebergangsreactionen 303.
Ultramarin 233.
Umbelliferon 418.
Umbellsäure 417.
Umlagerung 258, 304, 349, 410.
Undecylensäure 159.
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 57, 61.
— Oxysäuren 415 ff.
— Säuren 156, 391.
— Verbindungen 32.
Ungiftige Farben 439.
Unguenta 190.
Unguentum basilicum 191.
— cantharidum 191.
— cereum 191.
— Cerussae 191.
— — camphoratum 515.
— diachylon 191.
— Glycerini 191.
— Hydrargyri album 191.
— — cinereum 191.
— — rubrum 191.
— leniens 191.
— Plumbi tannici 191, 421.
— Rosmarini 191.
— Tartari stibiati 191.
— Terebinthinae 191.
— Zinci 191.
Unlösliches Berlinerblau 280.
Uramidoverbindungen 286.
Uramidobenzoësäure 286, 400.
Uramidocamphoglykuronsäure 515.
Uramidoisäthionsäure 121, 286.
Uranin 442.
Urate 265.
Ureide 258 ff.
Urethane 254 ff., 339.
Urobilin 555.
Urobilinogen 555.
Urocholalsäure 98, 129, 131.
Uroerythrin 556.
Urohämatin 556.
Uroleucinsäure 559.
Urorosein 556.
Ursäuren 260, 400.
Uvitinsäure 318.

V.

Valeriansäuren 154 ff.
Valerylen 513.
Valylen 67.
Vanillin 383, 387.
— alkohol 383.
— säure 419.
Vaporimeter 93.
Vaselin 56.
Veratrin 508.
— säure 420.
Veratrol 367.
Verbotene Farben 151.
Verharzung 184.
Vernin 268.
Verseifung 144, 183, 185.
Verzuckerung 236.
Vesuvin 356.
Vibrio Metschnikoff 452.
Victoriablau 439.
— gelb 375.
— grün 436.
— öl 411.
Vieratomige Alkohole 110.
Vinum camphoratum 515.
— Colchici 506.
— Ipecacuanhae 506.
Vinylalkohol 103.
Violanilin 438.
Virchow's Probe 516.
Vitali's Probe 496, 498.
Vitellin 542.
Vitellosen 535.
Vorstufen das Harnstoffs 254. 257.
Vulkanisirung 513.
Vulkanöl 56.

W.

Wachholder 519.
Wachs 156.
— arten 180.
Waid 524.
Wallach 509.
Wallrath 102, 151.
Wasserblau 439.
Wasserstoff-Bestimmung 5.
— Nachweis 3.
Weiches Pech 307.
Weichharze 521.
Weidel's Reaction 267.
Wein 95.
— essig 147.
— geist 91.
— öl 115.

Weinsäuren 214.
— stein 216.
— trauben 532.
— verbesserung 96.
Werthigkeit der Säuren 391.
Wermuth 519.
Weyl's Probe 275.
Weyl, Th., 356.
Wichse 308.
Wiederbelebter Asphalt 307.
Wild 47.
Williamson 114.
Will-Varrentrapp, Reaction von 4.
Wintergrünöl 411.
Wismuth-Probe 230.
Wöhler 255.
Wollfett 517.
Wurmsamen 462.
Wurster 342.
Wurstschläuche 238.

X.

Xanthin 267.
— körper 263, 267, 548.
— probe 267.
Xanthogensäure 252.
Xanthogenate 252.
Xanthoproteinprobe 540.
Xanthoproteinsäure 534.
Xanthorhamnin 526.
Xylidine 334, 336.
Xylole 317, 366.
Xylose 226.
Xylylenbromid 456.

Z.

Zeltchen 234.
Zimmtaldehyd 386.
Zimmtalkohol 382.
Zimmtöl 386, 405.
Zimmtsäure 404 ff.
Zinkäthyl 250.
Zinkmethyl 250.
Zinkstaub 38.
Zinntetraäthyl 250.
Zuckerahorn 233.
Zucker, Constitution 225.
— couleur 228.
— hut 233.
— melasse 233.
— Nomenclatur 226.
— plätzchen 234.
— reactionen 229 ff.
— rohr 233.
— rüben 233.
— säure 218.
— Synthesen 225.
Zugpflaster 188.
Zweiatomige Alkohole 103.
Zweibasische aromatische Säuren 424.
— Säuren der Methanreihe 204.
Zymase 538.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

Gedruckt bei L. Schumacher in Berlin.