

Lehrbuch der organischen chemie für studierende an universitäten und technischen hochschulen / von dr. A.F. Holleman.

Contributors

Holleman, A. F. 1859-

Publication/Creation

Leipzig : Veit & comp., 1908.

Persistent URL

<https://wellcomecollection.org/works/heaazfa6>

License and attribution

Conditions of use: it is possible this item is protected by copyright and/or related rights. You are free to use this item in any way that is permitted by the copyright and related rights legislation that applies to your use. For other uses you need to obtain permission from the rights-holder(s).



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



Lehrbuch
der
organischen Chemie
von
A. F. Holleman

Sechste Auflage

Verlag von Veit & Comp. in Leipzig

Verlag von Veit & Comp. in Leipzig

**Experimentelle
Einführung in die unorganische Chemie.**

Von
Dr. Heinrich Biltz,
Professor der Chemie an der Universität Kiel.
Mit fünfzehn Figuren.
Zweite Auflage.

gr. 8. 1905. geb. in Ganzleinen 3 *M* 20 *pf*.

Qualitative Analyse unorganischer Substanzen.

Von
Dr. Heinrich Biltz,
Professor der Chemie an der Universität Kiel.
Mit sieben Figuren.
Zweite Auflage.

gr. 8. 1906. geb. in Ganzleinen 2 *M* 20 *pf*.

**Erste Anleitung
zur qualitativen chemischen Analyse**
für Studierende der Chemie, Pharmazie und Medizin.

Von
Dr. Reinhart Blochmann,
Professor der Chemie an der Universität Königsberg i. Pr.
Mit drei Tabellen.

Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage.

8. 1892. geb. in Ganzleinen 3 *M* 50 *pf*.

**Anleitung zur Darstellung
chemischer anorganischer Präparate**
für Chemiker und Pharmazeuten.

Von
Dr. Reinhart Blochmann,
Professor der Chemie an der Universität Königsberg i. Pr.
Mit zahlreichen Abbildungen.

8. 1895. geb. in Ganzleinen 2 *M* 20 *pf*.

Elektrochemie.

Geschichte und Lehre.

Von
Wilhelm Ostwald.

mit einigen geschichtlicher Originalfiguren.

1896. geh. 28 *M*, eleg. geb. 30 *M*.

**Med
K1030**



22101678715

hat, die wissenschaftlichen Anfänge
in ihrem Zusammenhange aus den
derselben bis zur Gegenwart fort-
weise Anspruch machen — ganz be-
den Forscher und in so äußerst an-

Verlag von Veit & Comp. in Leipzig

Anleitung zur Gesteinsanalyse.

Von

Dr. Max Dittrich,

a. o. Professor an der Universität Heidelberg.

Figuren.

Ganzleinen 3 *M* 50 *Fl.*

besten und gebräuchlichsten Methoden wird ihr gute Dienste leisten.

The Library of the
Wellcome Institute for
the History of Medicine

MEDICAL SOCIETY
OF
LONDON
DEPOSIT

Accession Number

Press Mark

HOLLEMAN, Arnold Frederick

Die Übungen.

Gasanalytische Praktikum.

Franzen,

Universität Heidelberg.

Figuren im Text.

Ganzleinen 3 *M* 50 *Fl.*

Gasanalytischen Verfahren und Apparate werden, sich rasch mit den gasanalytischen

der Gewichtsanalyse.

Mannasch,

Universität Heidelberg.

vermehrte Auflage.

Figuren im Text.

Ganzleinen 8 *M.*

zeichnet sich das vorliegende durch die Arbeitsmethoden aus. Es leitet in hervor-
an. Auch dem im praktischen Leben
ter bei analytischen Arbeiten sein.

anischen Chemikers.

nie auf experimenteller Grundlage.

Von

Dr. Emil Knoevenagel,

Professor an der Universität Heidelberg.

Mit zahlreichen Figuren, Tabellen und sieben Tafeln.

gr. 8. 1901. geb. in Ganzleinen 7 *M* 80 *Fl.*

Vorlesungen über Thermodynamik

Von

Dr. Max Planck,

o. ö. Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin.

Mit fünf Figuren im Text

Zweite, verbesserte Auflage.

gr. 8. 1905. kart. in Ganzleinen 7 *M* 50 *Fl.*

Verlag von Veit & Comp. in Leipzig

**Einfache Versuche
auf dem Gebiete der organischen Chemie.**

Eine Anleitung für Studierende, Lehrer an höheren Schulen und Seminaren, sowie zum Selbstunterricht.

Von
A. F. Holleman.

Mit Figuren.

8. 1907. geb. in Ganzleinen 2 *M* 20 *pf*.

Lehrbuch der unorganischen Chemie
für Studierende an Universitäten und Technischen Hochschulen.

Von
A. F. Holleman.

Fünfte, verbesserte Auflage.

Mit zahlreichen Abbildungen und zwei Tafeln.

gr. 8. 1907. geb. in Ganzleinen 10 *M*.

Logarithmische Rechentafeln
für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker.

Im Einverständnis
mit der Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft
für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium und in
der Praxis berechnet und mit Erläuterungen versehen
von

Prof. Dr. F. W. Küster.

Achte, verbesserte und vermehrte Auflage.

12. 1908. geb. in Ganzleinen 2 *M* 40 *pf*.

Geschichte der Chemie
von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart.
Zugleich Einführung in das Studium der Chemie.

Von
Dr. Ernst von Meyer,
o. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden.

Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage.

gr. 8. 1905. geh. 11 *M*, geb. in Ganzleinen 12 *M*.

In dieser „Geschichte der Chemie“ wird die Entwicklung des chemischen Wissens, insbesondere der daraus abgeleiteten allgemeinen Lehren der Chemie, von ihren Anfängen bis auf den heutigen Tag dargelegt. In jedem Zeitalter wird nach einer allgemeinen Darstellung der Hauptrichtungen, welche die Chemie eingeschlagen hat, die spezielle Ausbildung einzelner Zweige derselben mehr oder weniger eingehend besprochen.

Eine stets wiederkehrende Erfahrung als Forscher wie als Lehrer hat mich überzeugt, daß es kein wirksameres Mittel zur Belebung und Vertiefung des Studiums gibt, als das Eindringen in das geschichtliche Werden der Probleme. Das Studium der Wissenschaftsgeschichte hat aber auch für den Forscher auf theoretischem wie auf praktischem Gebiete große Bedeutung.

Wilhelm Ostwald.

Verlag von Veit & Comp. in Leipzig

Victor Meyer und Paul Jacobson,
Lehrbuch der organischen Chemie.

Zweite Auflage

herausgegeben von

Paul Jacobson.

Erster Band.

Allgemeiner Teil — Verbindungen der Fettreihe.

Neu bearbeitet von

P. Jacobson und R. Stelzner.

Erster Teil.

Allgemeiner Teil. — Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe und ihre einwertigen Abkömmlinge.

Mit Figuren im Text.

Lex. 8. 1907. geh. 28 *M.*, geb. in Halbfranz 31 *M.*

Das ungeheure Anschwellen des Stoffes hat es nötig gemacht, die neue Auflage des ersten Bandes in zwei Teile zu zerlegen, deren erster nunmehr vollständig vorliegt. Der zweite Teil soll baldigst folgen. Er wird in zwei Abteilungen zur Ausgabe gebracht.

Meyer-Jacobsons Lehrbuch der organischen Chemie zählt zu den klassischen Werken der modernen chemischen Literatur.

Durch ausführliche Darlegung des heutigen Standes der organischen Chemie soll der Leser mit dem bis jetzt Erreichten vertraut gemacht und befähigt werden, der weiteren Entwicklung der Wissenschaft zu folgen. Dabei ist das Bestreben darauf gerichtet, den Text nicht mit störenden Zahlen zu beladen. Dadurch, daß die Glieder einer Gruppe möglichst in Tabellen angeordnet sind, in denen man ihre Formeln, ihre wichtigsten physikalischen Konstanten und Literaturnachweise findet, ist ein lesbares Lehrbuch der Chemie geschaffen worden.

Den neuesten Anschauungen ist möglichst weitgehende Berücksichtigung zuteil geworden. Die Literatur wird bis in die neueste Zeit in größter Vollständigkeit gegeben.

Die Abnahme des ersten Teils der zweiten Auflage des ersten Bandes ist auch für die Abnahme des zweiten Teiles des ersten Bandes verpflichtend.

Von dem zweiten Band liegen in *erster* Auflage vor:

Erster Teil. Einkernige isocyclische Verbindungen. Die Gruppe der hydroaromatischen Verbindungen ist in Gemeinschaft mit P. JACOBSON bearbeitet von CARL HARRIES. 1902. geh. *M.* 27.—
geb. in Halbfranz *M.* 30.—

Zweiter Teil. Mehrkernige Benzolderivate. In Gemeinschaft mit P. JACOBSON bearbeitet von ARNOLD REISSERT. 1903. geh. *M.* 17.50
geb. in Halbfranz *M.* 20.50

Der *dritte Teil* wird die heterocyclischen Verbindungen und diejenigen Naturstoffe, die sich nicht in das System des Werkes einreihen lassen, enthalten.

Die ätherischen Öle

nach ihren chemischen Bestandteilen
unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung.

Erster

Zweiter

Dritter

Vierter



PRESENTED BY

Sir Lauder Brunton

I
und p
zur At
Gesam
ziehur
recht

den i
behrli

nz 43 M 50 Pf.

Wasserstoffe.

nz 33 M 50 Pf.

ert-cyklischen

nz 41 M 50 Pf.

gen. Register

nz 27 M 50 Pf.

wissenschaftlich
ie kein anderer
rfnis nach einer
Öle unter Heran-
n Hilfsmittel ge-

gaben verwandt.
Forscher wie für
Werk ein unent-

Als Leistung eines einzelnen ist das innerhalb eines Zeitraumes von nicht ganz zwei Jahren vollständig erschienene Werk geradezu bewundernswert; in der modernen chemischen Literatur, wie überhaupt auf dem Gebiete der exakten Wissenschaften kann sich ihm darin kein andres Werk an die Seite stellen.

So ist ein grundlegendes Werk aus einem Guß entstanden, das zu den standard works der internationalen wissenschaftlichen Literatur gezählt werden wird.

RECEIVED

1871

WILLIAM H. B. B.

WILLIAM H. B. B.

WILLIAM H. B. B.

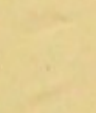
WILLIAM H. B. B.

WILLIAM H. B. B.

WILLIAM H. B. B.

WILLIAM H. B. B.

WILLIAM H. B. B.



WILLIAM H. B. B.

WILLIAM H. B. B.

1871



LEHRBUCH
DER
C H E M I E

VON

DR. A. F. HOLLEMAN,
O. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT AMSTERDAM.

AUTORISIERTE DEUTSCHE AUSGABE.

ORGANISCHER TEIL.

SECHSTE, VERBESSERTE AUFLAGE.



LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.
1908

LEHRBUCH
DER
ORGANISCHEN CHEMIE

FÜR STUDIERENDE
AN UNIVERSITÄTEN UND TECHNISCHEN HOCHSCHULEN

VON
DR. A. F. HOLLEMAN,
O. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT AMSTERDAM.

SECHSTE, VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN.



LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.

1908

18 031 055



Die Einführung dieser Ausgabe nach Holland ist verboten.

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY	
Coll.	weIMOmec
Call	
No.	QD

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

E6

Vorwort zur ersten Auflage.

Es ist nicht zu verkennen, daß die vorhandenen kurzen Lehrbücher der organischen Chemie zumeist ein sehr großes Tatsachenmaterial geben; die Zahl der Verbindungen, welche darin vorgeführt wird, ist oft jedoch so ansehnlich, daß sie nur verwirrend auf den Anfänger wirken kann. Dagegen tritt der Gedankeninhalt dieses Teiles der Chemie ebenso häufig zurück; die Begründung der Strukturformeln z. B. läßt manchmal viel zu wünschen übrig. Wie nützlich diese Bücher zum Nachschlagen auch sein mögen, so sind sie als Lehrbuch zu dienen doch oft wenig geeignet, wie wohl mancher aus eigener Erfahrung weiß.

In dem vorliegenden Buch habe ich versucht, einerseits das Tatsachenmaterial einzuschränken und anderseits die Theorie mehr in den Vordergrund zu stellen. Daher ist für fast alle Verbindungen der Strukturbeweis geliefert. In der aromatischen Reihe jedoch war dies für die höher substituierten Verbindungen nicht durchführbar; deshalb werden die Methoden der Ortsbestimmung in dieser Reihe in einem besonderen Kapitel behandelt.

An passender Stelle sind physikalisch-chemische Theorien, z. B. die Gesetze der Esterifikation, die Ionisation u. a. eingeschaltet. Ebenso sind wichtige technische Prozesse, wie die Darstellung von Alkohol, Rohrzucker usw., nicht unerwähnt geblieben. Das Buch will also in erster Linie als Lehrbuch betrachtet werden, macht dagegen nicht Anspruch darauf, ein „Beilstein“ in sehr verkürzter Gestalt zu sein.

Ich schließe mit einem Wort aufrichtigen Dankes an den Herrn Verleger für die ausgezeichnete Sorge, welche er dieser Ausgabe gewidmet hat.

Groningen (Niederlande), Oktober 1898.

A. F. H.

Vorwort zur fünften Auflage.

Der Abschnitt der Eiweißkörper wurde einerseits gekürzt, anderseits ergänzt durch die Zufügung eines Abschnittes über den Bau des Eiweißmoleküls nach den Forschungen von Herrn EMIL FISCHER.

Amsterdam, Ende Oktober 1906.

A. F. H.

Vorwort zur sechsten Auflage.

Durch die Forschungen EMIL FISCHERS ist die Chemie des Eiweißes derart gefördert worden, daß die Eiweißstoffe dem System der organischen Chemie einverleibt werden konnten; ich habe dieselben daher unmittelbar an die Aminosäuren angeschlossen. Der Abschnitt über die Alkaloide hat eine Erweiterung erfahren. Wie man bemerken wird, ist auch sonst der Inhalt wiederum einer sorgfältigen Revision unterzogen worden.

Neuerdings ist dieses Buch in polnischer Übersetzung (ohne meine Autorisation) erschienen.

Amsterdam, Anfang Januar 1908.

A. F. H.

Chronologie.

1. Auflage: Oktober 1898; 2. Auflage: Oktober 1902; 3. Auflage: Februar 1904;
4. Auflage: August 1905; 5. Auflage: Oktober 1906; 6. Auflage: Januar 1908.

Inhalt

	Seite
Einleitung	1
Qualitative und quantitative Analyse organischer Verbindungen	4
Bestimmung des Molekulargewichtes	13
Das Element Kohlenstoff	20
Die Valenz	21
Chemische Operationen	21
Einteilung der organischen Chemie	33

Erster Teil

Fettkörper.

(Aliphatische Verbindungen.)

Gesättigte Kohlenwasserstoffe	35
Alkohole, $C_nH_{2n+2}O$	47
Halogenalkyle, Ester, Äther	63
Alkyl gebunden an Schwefel	71
Alkyl gebunden an Stickstoff	75
I. Amine	75
II. Nitroverbindungen	82
Alkyl gebunden an Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut	85
Alkyl gebunden an die Elemente der Kohlenstoffgruppe	87
Alkyl gebunden an Metall	88
Nitrile und Isonitrile	89
Säuren $C_nH_{2n}O_2$	92
Elektrolytische Dissoziation	102
Derivate der Fettsäuren durch Modifikation am Carboxyl	104
Aldehyde und Ketone	113
Aldehyde	120
Ketone	127

	Seite
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	129
I. Alkylene oder Olefine C_nH_{2n}	129
Über die Natur der doppelten Kohlenstoffbindung	133
II. Polymethylenverbindungen, C_nH_{2n}	138
III. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-2}	138
Ungesättigte Halogenverbindungen	143
Ungesättigte Alkohole	145
Einbasische ungesättigte Säuren	147
I. Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$ (Ölsäurereihe)	147
II. Säuren, $C_nH_{2n-4}O_2$ (Propiolsäurereihe)	151
Ungesättigte Aldehyde und Ketone	153
Polyhalogenverbindungen	156
I. Mehrwertige Halogenderivate des Methans	156
II. Halogenderivate der Homologen des Methans	159
III. Mehrwertige Alkohole	161
IV. Mehrwertige Verbindungen, die Halogen-, Hydroxyl-, Nitro- oder Aminogruppen enthalten	168
Mehrbasische Säuren	171
Oxysäuren oder Alkoholsäuren	191
Über racemische Verbindungen und ihre Spaltung in optisch aktive Komponenten	211
Aminosäuren	215
Eiweißstoffe	221
Bau des Eiweißmoleküls	227
Mehrwertige Aldehyde und Ketone. Halogenverbindungen der Aldehyde und Ketone	233
Aldehyd- und Ketonalkohole (Zuckerarten)	238
I. Monosen	244
II. Biosen	255
Über Gärung und Enzymwirkung	261
III. Polyosen	266
Aminoderivate der Aldehyde und Ketone	271
Aldehyd- und Ketonensäuren	272
Über Tautomerie	277
Pyronderivate	282
Cyanverbindungen	287
Kohlensäurederivate	296
Harnsäuregruppe	305
Über die Elektroreduktion von Purinderivaten	310

Zweiter Teil

Aromatische Verbindungen.

Verbindungen mit einer geschlossenen Atomkette.

	Seite
Einleitung	313
Tri-, Tetra- und Pentamethylenverbindungen	314
I. Trimethylenverbindungen	314
II. Tetramethylenverbindungen	315
III. Pentamethylenverbindungen	315
Strukturformel des Benzols	317
Charakteristische Eigenschaften der aromatischen Verbindungen; Synthesen aus Fettkörpern	323
Aromatische Kohlenwasserstoffe mit gesättigten Seitenketten	324
Monosubstitutionsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe	328
I. Monosulfosäuren	328
II. Monohalogenverbindungen	329
III. Einwertige Phenole und aromatische Alkohole	331
IV. Mononitroverbindungen	335
V. Monoaminoverbindungen	339
VI. Zwischenprodukte bei der Reduktion der Nitrokörper Über Elektroreduktion von Nitrokörpern	345 347
VII. Phenyl gebunden an andre Elemente	350
Benzoessäure und ihre Homologen	352
Aldehyde und Ketone	355
Diazoverbindungen und Hydrazine	361
Verbindungen mit einer ungesättigten Seitenkette	370
Verbindungen mit mehreren gleichen Substituenten	372
I. Poly-Sulfosäuren	372
II. Poly-Halogenverbindungen	373
III. Mehrwertige Phenole	373
IV. Chinone	376
V. Polynitroverbindungen	377
VI. Mehrwertige Aminoverbindungen und ihre Derivate	378
VII. Mehrbasische Säuren	383
Verbindungen mit ungleichen Substituenten	387
Ortsbestimmung bei aromatischen Verbindungen	402
Die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten	410
Hydro-aromatische Verbindungen	413
Benzolkerne, welche durch Kohlenstoff miteinander verbunden sind	428
Kondensierte Benzolringe	437
I. Naphtalin $C_{10}H_8$	437
II. Anthracen $C_{14}H_{10}$	445
III. Phenanthren $C_{14}H_{10}$	450

Heterocyklische Verbindungen.

	Seite
I. Pyridin C_5H_5N	452
II. Furfuran C_4H_4O	459
III. Pyrrol C_4H_5N	461
IV. Thiophen C_4H_4S	463
V. Pyrazol	465

Kondensation des Benzolkernes mit heterocyklischen Kernen.

I. Chinolin C_9H_7N	467
II. Isochinolin C_9H_7N	470
III. Indol C_8H_7N	470
Alkaloide	474
Register	483

Einleitung.

1. Unter organischer Chemie versteht man die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Der Gebrauch des Wortes „organisch“ in diesem Zusammenhang entspricht nicht mehr dem heutigen Stand unseres Wissens; er entstammt einer Zeit — dem Anfang des neunzehnten Jahrhunderts — zu der man meinte, die chemischen Umsetzungen, welche in dem Organismus der Tiere und Pflanzen vor sich gehen, könnten nur unter dem Einfluß einer besonderen, rätselhaften Kraft, der Lebenskraft, geschehen. Das Mißlingen einiger Versuche, solche „organische“ Verbindungen auf künstlichem Wege darzustellen, führte zu dieser Vorstellung, von deren Richtigkeit man allgemein bis ungefähr zum Jahre 1840 so sehr überzeugt war, daß z. B. BERZELIUS noch glaubte, es sei nur geringe Hoffnung vorhanden, die Ursache aufzufinden, weshalb die Elemente in den belebten Organismen andren Gesetzen zu folgen scheinen wie in der unbelebten Natur. Die organische Chemie beschränkte sich zu jener Zeit auf die Beschäftigung mit denjenigen Verbindungen, die im Pflanzen- und Tierkörper auftreten, und den mehr oder weniger komplizierten Spaltungsprodukten, welche aus ihnen unter Anwendung verschiedener Hilfsmittel dargestellt werden konnten. Darunter gab es auch solche, welche in der unbelebten Natur nicht angetroffen wurden; einen zusammengesetzten Körper aus seinen Spaltungsprodukten aufzubauen oder gar außerhalb des Organismus eine organische Verbindung auf künstlichem Wege (synthetisch) darzustellen, galt indessen für unmöglich.

WÖHLER hatte zwar schon im Jahre 1828 eine organische Verbindung aus einer unorganischen gewonnen, den Harnstoff, in seinem natürlichen Vorkommen ein Produkt des tierischen Stoffwechsels. Dieser Entdeckung wurde aber wenig Wert beigelegt; denn man dachte, daß der Harnstoff gerade an der Grenze zwischen organischen und unorganischen Verbindungen stehe. Die Synthese

des Harnstoffs blieb auch in der Tat während einer Reihe von Jahren das einzige gut bekannte Beispiel dieser Art. Erst gegen die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts begannen solche Beobachtungen zahlreicher zu werden. Die Synthese der Essigsäure durch KOLBE und die vieler anderer Stoffe, so der Fette durch BERTHELOT, bestätigten die allmählich sich bildende Einsicht, daß in der belebten und in der unbelebten Natur die gleichen Gesetze gelten.

Obwohl durch diese Synthesen die früher gemachte prinzipielle Unterscheidung zwischen organischer und unorganischer Chemie hinfällig geworden ist, hat man doch an den alten Bezeichnungen festgehalten. Die Beobachtung, daß fast alle im pflanzlichen und tierischen Organismus vorkommenden Verbindungen Kohlenstoff enthalten, führte dazu, die Kohlenstoffverbindungen als organische Chemie zusammenzufassen.

Durch zahlreiche Entdeckungen, die in Deutschland besonders von LIEBIG, WÖHLER und ihren Schülern, in Frankreich durch DUMAS, LAURENT und GERHARDT gemacht wurden, hat die organische Chemie allmählich eine ganz neue Gestalt gewonnen. Die alte Einteilung in Gruppen gemeinschaftlicher Herkunft (Pflanzenchemie, Tierchemie), oder in solche Gruppen, die einzelne Eigenschaften gemein hatten (z. B. Pflanzensäuren, Pflanzenbasen, indifferente Pflanzenkörper), wurde fallen gelassen und eine rationellere Einteilung, die sich allmählich zu der jetzt gebräuchlichen entwickelte, trat an ihre Stelle.

2. Die große Zahl der bis jetzt aufgefundenen Synthesen macht es wahrscheinlich, daß es der Forschung allmählich gelingen wird, alle, selbst die kompliziertesten Kohlenstoffverbindungen (z. B. die Eiweißstoffe) künstlich aufzubauen. Die Frage ist daher berechtigt, ob es empfehlenswert ist, die Kohlenstoffverbindungen trotzdem weiter als einen besonderen Teil der Chemie zu behandeln. Die Antwort kann nur bejahend lauten, vornehmlich aus zwei Gründen.

Zunächst weil die Anzahl der Kohlenstoffverbindungen, welche man kennt, so ungeheuer groß ist. Sie übersteigt jetzt schon die Zahl 100000 und ist größer als die der Verbindungen aller übrigen Elemente zusammen.¹ Zweitens, weil die Kohlenstoffverbindungen Eigentümlichkeiten zeigen, welche entweder bei den Verbindungen anderer Elemente überhaupt nicht vorkommen, oder doch wenigstens in viel beschränkterem Maße. Während z. B. zahlreiche unorganische Verbindungen hohen Temperaturen ausgesetzt werden können, ohne

¹ In RICHTERS Lexikon der Kohlenstoffverbindungen und seinen drei Supplementen sind 112164 Verbindungen verzeichnet.

zu zerfallen, zersetzen sich die Kohlenstoffverbindungen fast ohne Ausnahme beim Glühen; sie zeigen im allgemeinen eine viel geringere Beständigkeit gegen chemische und physikalische Einflüsse als die unorganischen Substanzen. Für die Untersuchung der Kohlenstoffverbindungen müssen daher andre Methoden angewandt werden, als sie bei den unorganischen Substanzen gebräuchlich sind.

Eine weitere Eigentümlichkeit ist, daß zahlreiche Kohlenstoffverbindungen, die die gleiche prozentische Zusammensetzung und das gleiche Molekulargewicht haben, ein ganz verschiedenes chemisches und physikalisches Verhalten zeigen. Von der Formel $C_9H_{10}O_3$ z. B. kannte man bis zum Jahre 1900 bereits 82 derartige Verbindungen. Diese Erscheinung, Isomerie genannt, fehlt in der unorganischen Chemie fast ganz. Es ist daher nötig, zu untersuchen, worauf dies beruht.

Alles dieses läßt es nützlich erscheinen, die Kohlenstoffverbindungen auch weiterhin für sich zu behandeln.

Qualitative und quantitative Analyse organischer Verbindungen.

3. Die Erfahrung hat gelehrt, daß in den allermeisten Verbindungen des Kohlenstoffes nur eine sehr geringe Zahl anderer Elemente vorkommt. Hauptsächlich sind es Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Verbindungen mit Halogenen sind weniger häufig, noch geringer ist die Zahl derjenigen, die Schwefel oder Phosphor enthalten. Zwar sind Kohlenstoffverbindungen, in denen noch andre Elemente sich finden, bekannt, aber ihre Anzahl ist verschwindend klein im Vergleich zu der großen Zahl der Verbindungen mit den genannten Elementen. Von einigen Elementen sind Verbindungen mit Kohlenstoff überhaupt nicht bekannt.

Um die *Art* der in einer Verbindung vorkommenden Elemente zu ermitteln, ist es notwendig, eine qualitative Analyse vorzunehmen. Für die Kohlenstoffverbindungen ist dies theoretisch sehr einfach: man unterwirft sie der Oxydation. Der Kohlenstoff verbrennt zu Kohlendioxyd, welches beim Einleiten in Kalkwasser an der entstehenden Trübung erkannt wird; Wasserstoff wird zu Wasser oxydiert, Stickstoff entweicht gasförmig; Schwefel und Phosphor werden in Schwefel- bzw. Phosphorsäure übergeführt. Enthält eine organische Verbindung Halogene, so oxydiert man sie in Gegenwart von Silbernitrat, wodurch Halogensilber entsteht. Die andren Elemente werden nach der Oxydation ebenfalls in Form einer leicht zu identifizierenden Verbindung gefunden. Diese Überführung in unorganische Verbindungen hat folgenden Zweck: Löst man eine organische Verbindung, soweit dies möglich ist, in Wasser, so befinden sich in der Lösung die Elemente, aus denen sie zusammengesetzt ist, meistens nicht im Ionenzustand; durch die Oxydation gehen sie jedoch entweder direkt in den ionisierten Zustand über, oder sie verbinden sich mit Sauerstoff zu ionisierten Gruppen (CO_3'' , SO_4'' u. a.). Erst dann kann man sie mit Hilfe der gebräuchlichen unorganischen Reaktionen nachweisen.

Die Ausführung der Oxydation gestaltet sich verschiedenartig und richtet sich nach dem chemischen Verhalten des Elementes, welches

man auffinden will. Handelt es sich um den Nachweis von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, so wird vielfach Kupferoxyd angewandt. Die Substanz wird damit gemischt und dieses Gemisch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt. Der Sauerstoff des Kupferoxyds oxydiert den Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Stickstoff entweicht gasförmig; um ihn nachzuweisen, schlägt man denselben Weg ein wie bei der quantitativen Stickstoffbestimmung (s. unten). Will man Halogene, Schwefel, Phosphor usw. nachweisen, so ist es praktischer, die zu untersuchende Substanz mit konzentrierter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zu oxydieren.

Die qualitative Untersuchung durch Oxydation ist eine allgemeine Methode; sie kann stets angewandt werden und gibt völlig zuverlässige Resultate. Man kennt freilich auch andre Methoden, welche in vielen Fällen schneller und einfacher zum Ziele führen. Hat man nach einer solchen Methode ein vermutetes Element nicht gefunden und ist nicht ganz sicher, ob es in der Verbindung nicht dennoch zugegen ist, so muß man zur Oxydation seine Zuflucht nehmen.

Der Kohlenstoffgehalt kann in den meisten Fällen beim Erhitzen der Verbindung unter Luftabschluß (trockne Destillation) nachgewiesen werden. Oft findet Abscheidung von schwarzer Kohle statt (Verkohlung), oder es entwickeln sich Dämpfe, die man an ihrem Geruch oder an andren Eigenschaften, z. B. daran, daß sie angezündet mit rußender Flamme brennen, als Kohlenstoffverbindungen erkennt.

4. Der Stickstoff kann bei vielen organischen Verbindungen beim Erhitzen mit Natronkalk oder konzentrierter Schwefelsäure in Ammoniak übergeführt werden. Eine andre, von LASSAIGNE stammende Methode, die sehr viel benutzt wird, besteht darin, daß man den zu prüfenden Stoff mit einem Stückchen Natrium oder Kalium in einem engen Reagenzröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt. Ist die Verbindung stickstoffhaltig, so bildet sich dabei Natrium(Kalium)cyanid, welches durch Überführen in Berliner Blau leicht sich erkennen läßt.

5. Halogene (Chlor, Brom und Jod) werden beim Glühen mit ungelöschtem Kalk, Calciumoxyd, in Halogencalcium übergeführt. Eine sehr empfindliche Methode, um Chlor und Brom nachzuweisen, besteht darin, daß man eine geringe Menge des Stoffes zusammen mit Kupferoxyd in eine nichtleuchtende Flamme des BUNSENSchen Brenners bringt. Dabei entsteht Kupferhalogen, welches sich ver-

flüchtig und die Flamme prächtig grün färbt. Beide Methoden können immer angewandt werden.

Schwefel läßt sich beim Erhitzen der Verbindung mit einem Stückchen Natrium in einem engen Reagenzrohr bestimmen. Hierbei bildet sich Schwefelnatrium, welches am einfachsten in der Weise nachgewiesen wird, daß man die erkaltete Masse mit ein wenig Wasser auf einer blanken Silbermünze zusammenbringt, wobei sofort Schwefelsilber als schwarzer Fleck entsteht.

Methoden zum qualitativen Nachweis des Sauerstoffs sind nicht bekannt. Seine Anwesenheit geht nur aus der quantitativen Analyse hervor.

6. Nachdem durch die qualitative Untersuchung die in einer Verbindung anwesenden Elemente bestimmt sind, folgt die quantitative Analyse, d. h. die Ermittlung der in einer Verbindung vorhandenen *Menge* der einzelnen Elemente. In der unorganischen

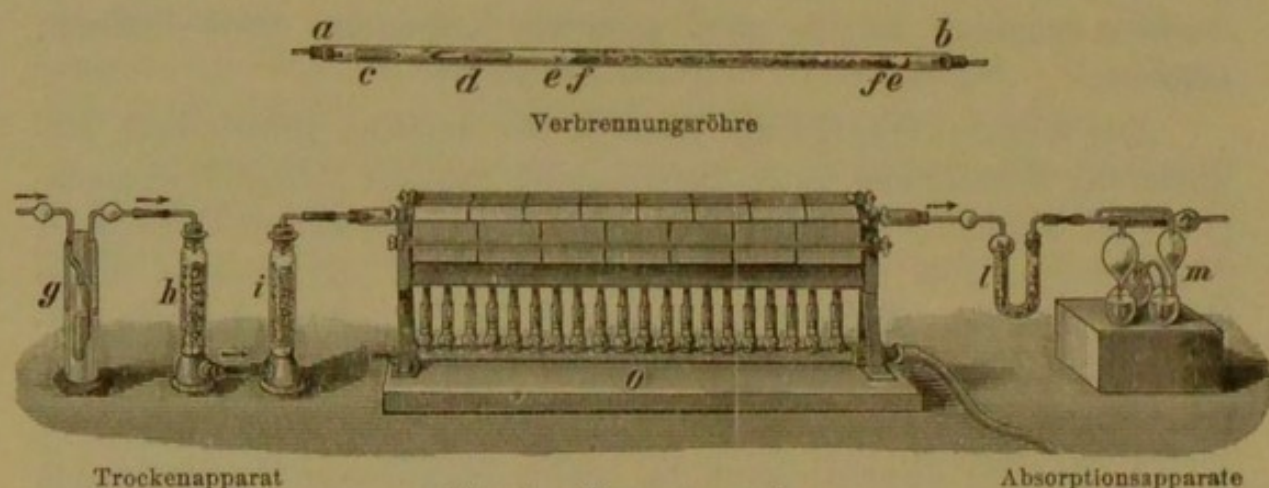


Fig. 1. Elementaranalyse.

Chemie sind die Methoden, die zur qualitativen Untersuchung angewandt werden, häufig sehr verschieden von denen, die bei der quantitativen Bestimmung in Anwendung kommen; in der organischen Chemie sind die Methoden für beide Arten der Untersuchung im Prinzip gleich, denn zur quantitativen Analyse einer organischen Verbindung bedient man sich ebenfalls der Oxydation.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs wird stets in einer Operation ausgeführt. Die noch jetzt dafür gebräuchliche Methode der Verbrennung, die sogenannte Elementaranalyse, ist in der Hauptsache von LIEBIG ausgearbeitet worden. Sie wird meistens wie folgt ausgeführt (s. Fig. 1): Auf dem Verbrennungsofen *O* liegt in einer Rinne eine an beiden Enden offene Röhre *ab* aus schwer schmelzbarem Glase (in Fig. 1 über dem Gasofen noch einmal

abgebildet). Diese Röhre wird etwa zu zwei Dritteln ihrer Länge mit grobem Kupferoxyd *ff* beschickt. In den ungefüllten Teil der Röhre wird ein Porzellan- oder ein Kupferschiffchen *d* geschoben, welches eine abgewogene Menge des zu analysierenden Stoffes enthält. Darauf führt man eine oxydierte Kupferspirale *c* (aus Kupferdrahtnetz zusammengerollt) in die Röhre ein und verbindet deren Ende *a* mit dem Gastrockenapparat *g, h, i*, in welchem der zur Verbrennung benötigte Luft- oder Sauerstoffstrom von Kohlendioxyd und Wasserdampf befreit wird. (In *g* befindet sich starke Kalilauge, in *h* Natronkalk, in *i* Chlorcalcium.) Das andre Ende *b* der Verbrennungsröhre verbindet man mit einem gewogenen, mit gekörntem Chlorcalcium gefüllten U-Rohr *l*, durch welches das bei der Verbrennung des Stoffes gebildete Wasser zurückgehalten wird, und das seinerseits endlich mit dem, mit Kalilauge gefüllten, gewogenen Kaliapparat *m* verbunden ist, worin das gebildete Kohlendioxyd von der

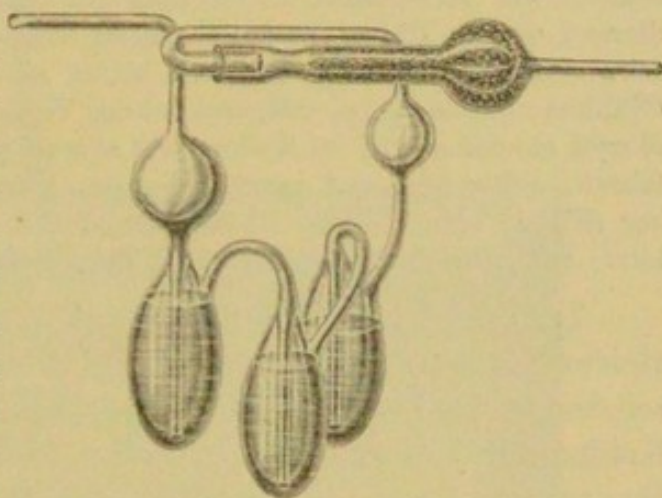


Fig. 2. Kaliapparat (Kugelapparat).

starken Kalilauge absorbiert wird. Fig. 2 gibt eine Abbildung des letzteren. Die Gase treten links in den Apparat, streichen durch die drei mit Kalilauge beschickten Kügelchen und verlassen ihn durch ein Röhrchen, das mit Natronkalk gefüllt ist.

Nachdem man sich überzeugt hat, daß die Verbindungsschläuche luftdicht schließen, läßt man vom Trockenapparat her in langsamem Tempo reine Luft durch das ganze System hindurchstreichen; dann wird die Verbrennungsröhre erhitzt. Durch vorsichtiges Erhitzen der Stelle, an der sich das Schiffchen befindet, wird der im Schiffchen enthaltene Stoff verbrannt; anstatt eines Luftstromes läßt man nunmehr einen Sauerstoffstrom durch das System hindurchziehen. Durch das zur Rotglut erhitzte Kupferoxyd ist der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser oxydiert worden. Mit dem Sauerstoffstrom wird bezweckt, Kohleteilchen, welche zurückgeblieben sind, völlig zu verbrennen. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres und des Kaliapparates geben die Menge des gebildeten Wassers und der Kohlensäure an, woraus berechnet wird, wieviel Wasserstoff und Kohlenstoff die angewandte Menge der Substanz enthält.

Enthält die Verbindung Stickstoff oder Halogene, so schiebt man in die Röhre von dem den Absorptionsapparaten zugekehrten Ende *b* her eine reduzierte Kupferspirale. Das erhitzte Kupfer zersetzt die etwa entstandenen Stickoxyde (welche sonst in dem Kaliapparat aufgefangen und als CO_2 mitgewogen werden würden) und hält auch die Halogene zurück, indem es sich mit ihnen verbindet. Um die Halogene zurückzuhalten, benutzt man jedoch besser eine Silberspirale.

Im vorstehenden ist nur das Prinzip der Elementaranalyse klargelegt. Die Methode wird in der Praxis vielfach modifiziert. Organische Stoffe z. B., die sehr schwer verbrennen, mischt man mit Bleichromat, da dieses kräftiger oxydierend wirkt. Dieses Oxydationsmittel wendet man auch an, wenn der Körper schwefelhaltig ist; beim Erhitzen bildet sich dann Bleisulfat, welches gegen Glühhitze beständig ist, während bei der Verbrennung mit Kupferoxyd Schwefeldioxyd entstehen und im Kaliapparat absorbiert werden würde. Ein andres Verfahren, Schwefeldioxyd zurückzuhalten, besteht darin, daß man vom Ende *b* her (Fig. 1) eine Schicht Bleisuperoxyd (PbO_2) vorlegt und diese gelinde erhitzt; SO_2 wird hiervon vollständig aufgenommen, indem sich PbSO_4 bildet.

7. Die Stickstoffbestimmung wird jetzt meistens mit einem gleichen Apparat ausgeführt, wie er für die Elementaranalyse beschrieben worden ist. Statt des Trockenapparates *g, h, i* wird ein Kohlensäureapparat benutzt; die Luft wird durch denselben vor Beginn der Verbrennung völlig aus dem Rohr verdrängt. Die Absorptionsapparate werden durch ein Rohr, welches den frei gewordenen Stickstoff abführt, ersetzt. Nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt ist und die Kupferspirale und die vordere Schicht des Kupferoxyds genügend erhitzt sind, beginnt man mit der Verbrennung; das entweichende Gas wird in einer unten offenen, graduierten Röhre (Meßröhre), die mit dem unteren Ende in Quecksilber taucht und mit Quecksilber gefüllt ist, über dem sich starke Kalilauge befindet (letzteres, um die Kohlensäure zu absorbieren), aufgefangen. Etwa gebildete Stickstoffoxyde werden durch die reduzierte Kupferspirale zersetzt. Nachdem die Verbrennung beendet ist, wird aufs neue Kohlendioxyd durchgeleitet, um den noch in der Verbrennungsröhre befindlichen Stickstoff in die Meßröhre zu treiben. Diese bringt man mitsamt Quecksilber, Lauge und Gas in einen mit Wasser gefüllten weiten Zylinder. Quecksilber und Lauge werden durch Wasser verdrängt; die Zahl der Kubikzentimeter Stickstoff wird abgelesen (wobei man das Meßrohr so hält, daß die Flüssigkeit innerhalb und außerhalb der Röhre in gleicher Höhe ist), und daraus wird der Stickstoffgehalt der Verbindung berechnet.

In vielen Fällen kann man sich zur Bestimmung des Stickstoffs einer Methode bedienen, die von KJELDAHL erfunden und von WILFARTH

verbessert worden ist. Sie beruht darauf, daß bei vielen organischen Stickstoffverbindungen der Stickstoff quantitativ in Ammoniak übergeführt wird, wenn sie kurze Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Phosphorsäureanhydrid und einem Tropfen Quecksilber erhitzt werden; das letztere geht dabei natürlich in Lösung. Meistens wird die Masse zuerst schwarz durch Verkohlung; durch fortgesetztes Erhitzen erreicht man jedoch nach ein oder zwei Stunden, daß die Flüssigkeit wieder ganz farblos ist.

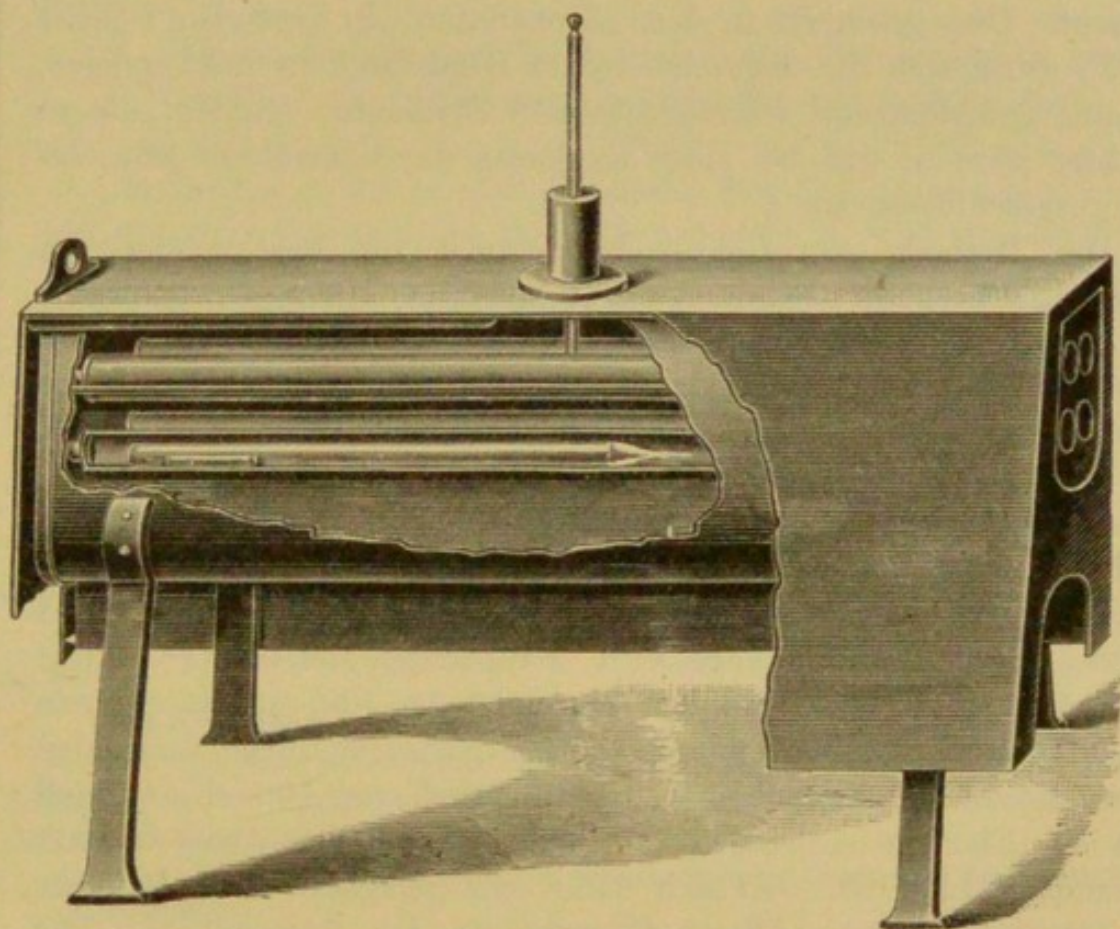


Fig. 3. Schießofen.

Der Kohlenstoff ist dann völlig oxydiert durch den Sauerstoff der Schwefelsäure; diese Oxydation wird durch die Gegenwart des Quecksilbersalzes erleichtert, welches hierbei wahrscheinlich die Rolle eines „Sauerstoffüberträgers“ spielt, indem es sich stets aus der Oxydform in die Oxydulform umwandelt, die dann durch die kochende Säure wieder in die Oxydform übergeführt wird. Ist die Flüssigkeit farblos geworden, so läßt man erkalten, verdünnt mit Wasser, setzt überschüssige Lauge zu und destilliert das Ammoniak in eine bekannte Menge Säure von bestimmtem Gehalt. Durch Titrieren findet man dann sowohl die Menge Ammoniak, als auch den Stickstoffgehalt.

Diese schöne und bequeme Methode ist jedoch im allgemeinen bei Verbindungen, in denen der Stickstoff mit Sauerstoff verbunden ist, nicht anwendbar, weil der Stickstoff dann nur teilweise in Ammoniak übergeht.

8. Die Halogene kann man entweder nach der Methode von LIEBIG oder nach der von CARIUS bestimmen. Nach ersterer wird der Körper mit ungelöschem Kalk, Calciumoxyd, erhitzt; nach letzterer wird er mit wenig konz. Salpetersäure und einem Stückchen Silbernitrat in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf hohe Temperatur gebracht. Dies geschieht in dem sogenannten „Schießofen“ (siehe Fig. 3), worin sich die zugeschmolzenen Glasröhren in dickwandigen, einseitig geschlossenen schmiedeeisernen Zylindern befinden, die so gerichtet werden, daß bei einer Explosion der Glasröhren jede Gefahr ausgeschlossen ist.

Die Methode von CARIUS kann auch zur Bestimmung von Schwefel, Phosphor usw. angewandt werden. Halogen-, Schwefel- oder phosphorhaltige Verbindungen, sofern sie nicht flüchtig sind, kann man zum Zweck der Oxydation auch wohl mit Ätzkali unter Eintragen von Salpeter im Silbertiegel schmelzen.¹

9. Im vorhergehenden ist angegeben, wie man durch die quantitative Analyse einer organischen Verbindung die Menge der einzelnen Elemente, die darin enthalten sind, bestimmt. Das Resultat dieser Bestimmungen wird in Prozenten ausgedrückt. Liegt die Summe dieser Prozentzahlen sehr nahe bei 100, so schließt man daraus, daß in der Verbindung weitere Elemente nicht vorhanden sind. Weicht die Summe jedoch beträchtlich von 100 ab, so muß noch ein Element vorhanden sein, welches bei der Analyse nicht bestimmt worden ist, weil sich dafür eine geeignete Methode nicht hat ermitteln lassen. Dieses Element ist der Sauerstoff. Der Prozentgehalt einer Verbindung an Sauerstoff wird in der Weise festgestellt, daß man die Summe der Prozentzahlen der andren Elemente von 100 abzieht. Dies Verfahren hat den Nachteil, daß auch alle Beobachtungsfehler, die bei der Bestimmung der andren Elemente unterlaufen sind, in der für den Sauerstoff durch Subtrahieren ermittelten Prozentzahl zum Ausdruck kommen.

Die Kohlenstoffbestimmungen sind meist etwas zu niedrig, weil durch die verschiedenen Verbindungsstücke der Apparate eine geringe Menge Kohlendioxyd verloren geht, die Wasserstoffbestimmungen sind meist etwas zu hoch, weil Kupferoxyd hygroskopisch und sehr schwer von Spuren Feuchtigkeit zu

¹ Eine ausführlichere Beschreibung der hier nur kurz behandelten analytischen Methoden findet man in GATTERMANN'S Praxis des organischen Chemikers.

befreien ist; beim Erhitzen wird es also etwas Wasser liefern. Diese Fehler kompensieren sich teilweise; der Fehler in der Prozentzahl des Sauerstoffs wird dadurch kleiner.

Aus dem Ergebnis der Analyse muß nun die Formel der Verbindung berechnet werden. Zu diesem Zwecke teilt man die Prozentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente; die so gefundenen Zahlen geben an, in welchem Verhältnis die Elemente in den Verbindungen vorhanden sind.

Einige Beispiele solcher Berechnung mögen dies näher erläutern:

1. Bei der Analyse einer Verbindung wurden folgende Zahlen erhalten:

- a) 0.2581 g des Stoffes gaben 0.7654 g CO_2 und 0.1623 g H_2O ,
 b) 0.2170 „ „ „ „ 0.6414 „ „ „ 0.1360 „ „ .

In Erwägung, daß in 44 Gewichtsteilen CO_2 12 Gewichtsteile C zugegen sind und in 18 Gewichtsteilen H_2O 2 Gewichtsteile H, wird man die für CO_2 gefundene Zahl mit $\frac{12}{44} = \frac{3}{11}$ multiplizieren müssen, um den Kohlenstoffgehalt zu finden, und die für Wasser gefundene Zahl mit $\frac{2}{18} = \frac{1}{9}$, um den Wasserstoffgehalt zu erfahren. Führt man diese Rechnung aus, so erhellt, daß

- a) in 0.2581 g des Stoffes 0.2087 g C und 0.0181 g H,
 b) „ 0.2170 „ „ „ 0.1749 „ „ „ 0.0151 „ „

enthalten sind.

Man teilt sodann die für C und H gefundenen Zahlen durch das Gewicht der zur Analyse angewandten Stoffmenge und multipliziert mit 100. Dadurch ergibt sich:

- a) 80.80% C und 6.98% H,
 b) 80.61% „ „ 6.90% „ .

Da die Summe von C + H für a) 87.78 und für b) 87.51 beträgt, so folgt, daß die Substanz sauerstoffhaltig ist. Der Prozentgehalt an diesem Element wird gefunden durch Subtrahieren von C + H von 100; er beträgt also für Analyse a) 12.22%, für b) 12.49%.

Das Mittel der Analysen gibt für die Zusammensetzung der Substanz die Prozentzahlen:

C 80.70
 H 6.94
 O 12.36.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist 12, des Wasserstoffs 1, des Sauerstoffs 16; um zu ermitteln, wie sich die Atome in der Verbindung zueinander verhalten, teilt man die Prozentzahlen durch die Atomgewichte der Elemente. Hierbei erhält man:

C 6.74 H 6.94 O 0.77.

Da die Atome unteilbar sind und also nicht in Bruchteilen vorhanden sein können, so kann eine Verbindung nicht weniger als ein Atom von jedem Element enthalten. Um zu ganzen Zahlen zu gelangen, teilt man daher das obenstehende Verhältnis durch die kleinste der drei Zahlen, also hier durch 0.77; dann wird O = 1 und die andren Zahlen sind:

C 8.74 H 9.01 O 1.

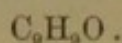
Man sieht, daß das Verhältnis der Atomzahlen sehr nahe bei 9 : 9 : 1 liegt, was zu der Formel C_9H_9O führt. Berechnet man umgekehrt den Gehalt an C, H und O für einen Körper dieser Zusammensetzung, so findet man:

$$C \ 81.17 \quad H \ 6.82 \quad O \ 12.01,$$

Werte, die sich in der Tat genügend an das Mittel aus den Analysen anschließen:

$$C \ 80.70 \quad H \ 6.94 \quad O \ 12.36.$$

Die einfachste Formel dieser Verbindung, welche aus den Analysen abgeleitet werden kann, die *empirische* Formel, ist also:



2. Die Analysen einer stickstoffhaltigen Verbindung gaben folgende Zahlen:

0.2169 g Substanz gab 0.0685 g Wasser und 0.5170 g Kohlendioxyd,
0.2218 „ „ „ 17.4 ccm Stickstoff, gemessen über Wasser bei
6° C. und 672 mm Barometerstand.

Das Gewicht des Stickstoffs wird folgendermaßen berechnet: Da er mit Wasserdampf gesättigt ist, muß man die Spannung des Wasserdampfes von der Barometerablesung abziehen, um den Druck kennen zu lernen, unter dem der Stickstoff selbst steht. Bei 6° C. beträgt diese Spannung 7.0 mm. Der Druck, unter dem der Stickstoff steht, beträgt also $762 - 7 = 755$ mm. 1 ccm Stickstoff von 0° und 760 mm wiegt 1.2562 mg. Bei 755 mm und 6° C. beträgt dieses Gewicht in Milligrammen:

$$\frac{1.2562}{1 + 6 \times 0.00367} \cdot \frac{755}{760} = 1.2211.$$

Die gefundenen 17.4 ccm Stickstoff wiegen also $1.2211 \times 17.4 = 21.25$ mg, woraus sich der Prozentgehalt an Stickstoff zu 9.58 berechnet.

Auf gleiche Weise, wie oben im ersten Beispiele beschrieben ist, findet man für den Kohlenstoff und Wasserstoff: C 65.00, H 3.51.

Die Summe dieser Prozentzahlen für C, H und N beträgt 78.09, woraus folgt, daß der Sauerstoffgehalt 21.91% beträgt. Die prozentuale Zusammensetzung der Verbindung ist also der Analyse zufolge:

$$\begin{array}{l} C \ 65.00 \\ H \ 3.51 \\ N \ 9.58 \\ O \ 21.91. \end{array}$$

Teilt man diese Werte wieder durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, so ergibt sich:

$$C \ 5.42 \quad H \ 3.51 \quad N \ 0.68 \quad O \ 1.37.$$

Teilt man, um ganze Zahlen zu erhalten, durch 0.68, so folgt:

$$C \ 7.9 \quad H \ 5.1 \quad N \ 1 \quad O \ 2.0,$$

Zahlen, die sich sehr der Formel $C_8H_5NO_2$ nähern. Berechnet man für diese Formel die Zusammensetzung nach Prozenten, so findet man:

$$C \ 65.31 \quad H \ 3.40 \quad N \ 9.52,$$

Werte, die mit den Ergebnissen der Analysen gut übereinstimmen.

Bestimmung des Molekulargewichtes.

10. Die Analyse lehrt bloß die empirische, nicht auch die Molekularformel einer Verbindung kennen: eine Verbindung der Formel $C_aH_bO_c$ hat die gleiche prozentische Zusammensetzung wie eine Verbindung der Formel $(C_aH_bO_c)_n$. Hat man aus der Analyse die qualitative und quantitative Zusammensetzung einer Verbindung kennen gelernt, so ist noch ihr *Molekulargewicht* zu bestimmen.

Auf rein chemischem Wege lassen sich bereits einige Anhaltspunkte für einen gewissen Minimalwert des Molekulargewichtes gewinnen. Die empirische Formel des Benzols z. B. ist CH . Aus Benzol erhält man nun leicht eine Verbindung C_6H_5Br , in der ein Sechstel des Wasserstoffes durch Brom ersetzt ist, und die sich wieder zu Benzol reduzieren läßt. Hieraus folgt, daß dem Benzolmolekül wenigstens die Formel C_6H_6 zukommt. Sie wird jedoch auch $C_{12}H_{12}$ sein können, im allgemeinen $(C_6H_6)_n$; die gebromte Verbindung wird dann die Formel $(C_6H_5Br)_n$ haben. Nehmen wir an, daß die Formel des Benzols $C_{12}H_{12}$ wäre, so wäre die der bromhaltigen Verbindung $C_{12}H_{10}Br_2$. Es würde dann auffallend sein, daß direkt *zwei* Wasserstoffatome durch Brom ersetzt sind, und man könnte Versuche anstellen, $C_{12}H_{11}Br$ zu erhalten. Wenn diese nicht zu dem gewünschten Resultate führen, würde dadurch die einfachere Formel C_6H_5Br wahrscheinlicher werden; vollkommen sicher jedoch nicht, da man zufälligerweise gerade die Bedingungen, unter denen $C_{12}H_{11}Br$ darzustellen wäre, nicht erfüllt haben könnte. Der rein chemische Weg gibt also nur an, daß die Formel des Benzols nicht kleiner als C_6H_6 sein kann. Ob aber das Molekül nicht ein Vielfaches hiervon ist, bleibt eine offene Frage.

11. Um das Molekulargewicht genauer zu ermitteln, muß man daher andre, und zwar physikalische Methoden anwenden, die entweder auf der Ermittlung des spezifischen Gewichtes im Gaszustand (Gas- oder Dampfdichte), oder bei verdünnten Lösungen auf der Bestimmung verschiedener ihrer meßbaren Eigenschaften, welche mit dem osmotischen Druck in theoretischem Zusammenhang stehen, beruhen. Die theoretischen Grundlagen des osmotischen Druckes sind in der „Unorg. Ch.“ 40—43 ausführlich dargelegt; es genügt deshalb hier, die praktische Bestimmung des Molekulargewichtes nach diesen Methoden auseinanderzusetzen.

Um die Dichte (d. i. das spezifische Gewicht im Gaszustand) zu berechnen, muß man vier Größen kennen: 1) die Gewichtsmenge Stoff, die in Dampfform übergeführt ist; 2) das Volum,

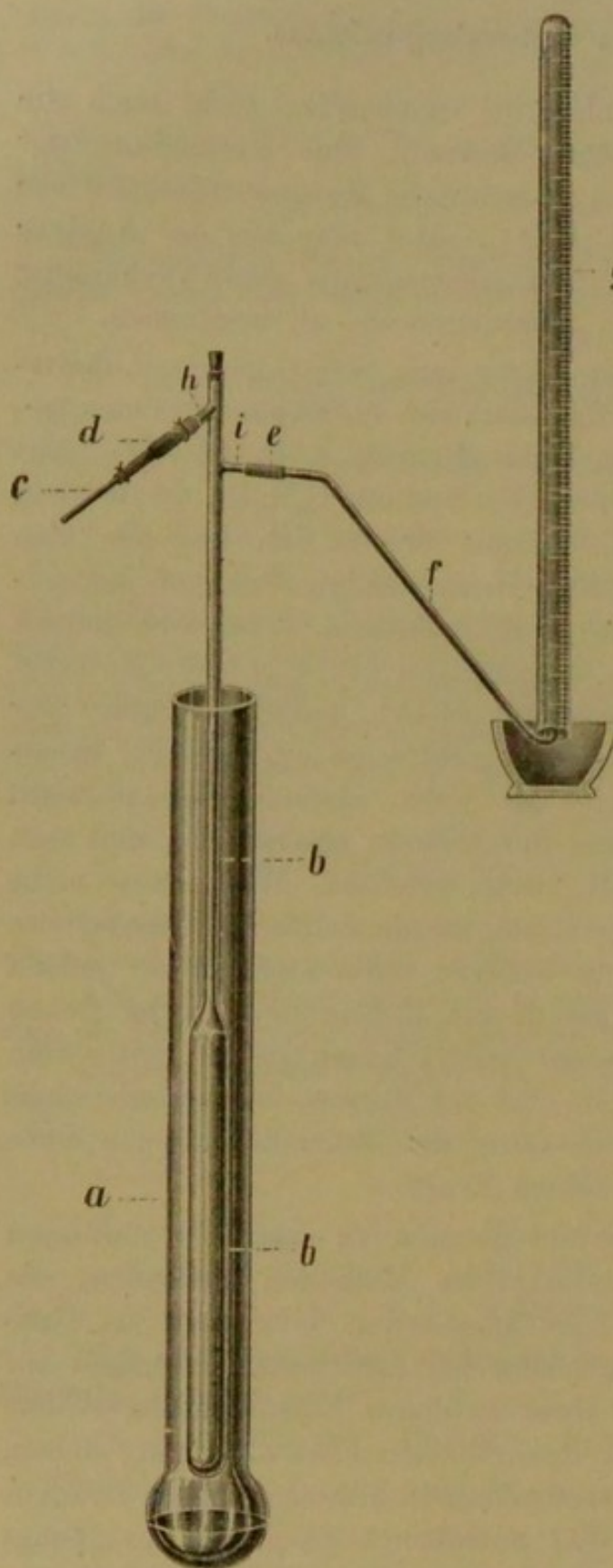


Fig. 4. Bestimmung der Dampfdichte nach VICTOR MEYER (Luftverdrängungsapparat).

den Raum, welches der Dampf einnimmt; 3) die Temperatur, bei welcher das Volum an der graduierten Röhre abgelesen wird; 4) den Druck, unter dem der Dampf steht.

Gewöhnlich wird die Dampfdichte nach der Methode von VICTOR MEYER, dem sogenannten MEYERschen Luftverdrängungsverfahren, bestimmt. Der hierfür erforderliche Apparat (Fig. 4) besteht aus einem Gefäß *b*, das nur Luft enthält, oben an der ca. 4 mm weiten Röhre mit einem Stopfen verschlossen ist und im weiteren zylindrischen Teil einen Inhalt von ca. 200 ccm hat. Dieser weitere Teil ist unten zugeschmolzen. Oben ist ein Abzugsrohr *f* angesetzt, welches unter Wasser ausmündet. Das Gefäß ist teilweise von einem weiten Glas- (oder Metall-) Mantel *a* umgeben, worin sich eine Flüssigkeit befindet, die einen höheren Siedepunkt besitzt als die Probe, deren Dampfdichte bestimmt werden soll. Diese Flüssigkeit bringt man zum Sieden. Die Luft dehnt sich dadurch in dem Gefäß *b* aus. Bald ist ein Punkt erreicht, bei dem aus dem Abzugsrohr Luftblasen nicht mehr aufsteigen, da die Temperatur der Luft in dem weiteren Teile

konstant geworden ist, ungefähr gleich der des Dampfes der siedenden Flüssigkeit. Die mit Wasser gefüllte Meßröhre *g* wird nun über die

Öffnung des Abzugsrohres f gestülpt, der Stopfen abgenommen, eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Stoffes (in einem Glasröhrchen enthalten) in das Gefäß b geworfen und unmittelbar danach der Stopfen wieder luftdicht aufgesetzt. Der eingebrachte Stoff verdampft schnell in dem erhitzten weiteren Teile von b und der Dampf treibt ein seinem eigenen Volum entsprechendes Luftvolum aus, welches durch f sich in der Meßröhre ansammelt. Während nun die Luft in dem erhitzten Teile des Gefäßes die Temperatur von a hat, nimmt sie in der Meßröhre die Temperatur der Umgebung an. Das an der Meßröhre abgelesene Luftvolum entspricht einem gleichen Volum der abgewogenen Stoffmenge in Gasform, gleichsam als ob es möglich wäre, sie bei gewöhnlicher Temperatur und unter Atmosphärendruck in Gasform überzuführen.

Diese Methode läßt an Einfachheit der Ausführung nichts zu wünschen übrig. Dabei besitzt sie noch einen großen Vorteil vor andren, nämlich, daß man die Temperatur, auf die der Apparat erhitzt wird, zur Berechnung nicht zu kennen braucht. Nötig ist nur, daß die Temperatur während der kurzen Versuchszeit konstant erhalten wird.

Die Berechnung geschieht folgendermaßen: Man habe g mg Stoff abgewogen, welche V ccm Luft geliefert haben (gemessen über Wasser bei gleichem Niveau inner- und außerhalb der Röhre); der Barometerstand sei H , die Temperatur t und die Spannung des Wasserdampfes bei dieser Temperatur b . Die g mg Stoff nehmen also bei einem Drucke von $H - b$ mm und t° ein Volum von V ccm ein, so daß unter diesen Umständen in der Volumeinheit (1 ccm) $\frac{g}{V}$ mg Stoff enthalten sind.

1 ccm Wasserstoff wiegt bei $H - b$ mm Druck und t°

$$\frac{0.0895}{1 + 0.00367 t} \cdot \frac{H - b}{760},$$

woraus für die Dampfdichte D (bei Wasserstoff als Einheit) folgt:

$$D = \frac{g}{V} \cdot \frac{1 + 0.00367 t}{0.0895} \cdot \frac{760}{H - b}.$$

Die Methode von VICTOR MEYER kann nicht angewandt werden, wenn die zu untersuchende Verbindung sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck zersetzt. Solche Verbindungen sind oft bei geringerem Druck ohne Zersetzung in Gasform überführbar. Will man ihre Dampfdichte bestimmen, so kann man dazu die Methode von A. W. v. HOFMANN benutzen, die früher, ehe VICTOR MEYER seine Methode ersonnen hatte, allgemein im Gebrauch war. Bei der HOFMANNschen Methode wird eine gewogene Menge des Stoffes, der in einer sehr kleinen Flasche mit eingeschliffenem Stopfen enthalten ist, in den

luftleeren Raum eines Barometerrohrs gebracht und verdampft. Das Rohr ist umgeben von einem Glasmantel, in welchen man die Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit leitet, deren Siedepunkt über dem des zu untersuchenden Stoffes liegt. Das Dampfvolum, der aus dem Stand der Quecksilbersäule zu ersiehende Druck und die Temperatur dienen zur Bestimmung der Dampfdichte.

12. Weitaus am häufigsten benutzt man gegenwärtig zur Bestimmung des Molekulargewichtes organischer Verbindungen jedoch die Methoden der zweiten Art, welche auf den Gesetzen des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen beruhen. Sie bestehen darin, daß man die Erniedrigung des Gefrierpunktes oder die Erhöhung des Siedepunktes einer verdünnten Lösung eines Stoffes gegenüber dem Gefrierpunkt bzw. dem Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bestimmt.

Bei der Ausführung des Verfahrens bestimmt man also zunächst den Gefrierpunkt (bzw. Siedepunkt) des Stoffes, der als Lösungsmittel dienen soll, z. B. den Gefrierpunkt von Phenol. Darauf ermittelt man die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung, welche ein Grammolekül eines Stoffes, dessen Molekulargewicht bekannt ist, in einer bestimmten Gewichtsmenge des Lösungsmittels (also auch in einem bekannten Volum desselben) enthält.

Die Gefrierpunktserniedrigung wird stets die gleiche sein, von welcher Substanz man auch ein Grammolekül bis zu demselben Volum in Phenol löst. Die Gefrierpunktserniedrigung für das Grammolekül ist also für das bestimmte in Betracht kommende Lösungsmittel eine konstante Größe.

Wenn man nun von einer Verbindung, deren Molekulargewicht M unbekannt ist, eine 1%ige Lösung in Phenol herstellt und von dieser die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt (sie betrage A), so erhält man:

$$A M = \text{Konst.},$$

da die Gefrierpunktserniedrigung, wenigstens zwischen bestimmten Grenzen, der Konzentration proportional ist.

Diese Formel ist, wie leicht ersichtlich, auch auf die Siedepunktserhöhung anwendbar. M ist hierin die einzige Unbekannte und ist also daraus zu berechnen. Dieses Produkt $A M$ heißt: „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“ oder „molekulare Siedepunktserhöhung“ des Lösungsmittels.

Beispiel: Wenn Phenol als Lösungsmittel angewendet wird, so beträgt, wie aus zahlreichen Beobachtungen hervorgeht, die molekulare Gefrierpunktserniedrigung 75. Man hat also $A M = 75$.

Man habe nun 0.3943 g einer Verbindung, deren empirische Formel $C_7H_7N_2O$ ist, in 14.34 g Phenol gelöst und die Gefrierpunktserniedrigung dieser 2.75%igen Lösung zu 0.712° gefunden. Für eine 1%ige Lösung würde diese

Erniedrigung folglich $\frac{0.712}{2.75} = 0.258^\circ$ betragen haben; also ist $A = 0.258$,
woraus für das Molekulargewicht $\frac{76}{0.258} = 291$ folgt.

$C_7H_7ON_2$ besitzt das Molekulargewicht 135, $C_{14}H_{14}O_2N_4$ das Molekulargewicht 270; letztere Zahl kommt dem gefundenen Molekulargewicht am nächsten, und man muß deshalb der Verbindung die doppelte empirische Formel zuerkennen.

Die Gesetze des osmotischen Druckes gelten streng nur für große Verdünnung; ebenso die Gleichung $AM = \text{Konst.}$, welche mit jenen Gesetzen zusammenhängt. Will man also das genaue M berechnen, so ist es eigentlich nicht statthaft, A herzuleiten aus Beobachtungen an Lösungen von endlicher Konzentration, wie es im obigen Beispiel geschehen ist; vielmehr müßte A durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung einer äußerst verdünnten Lösung berechnet werden. Da dies aber praktisch undurchführbar ist, so hat BECKMANN eine graphische Methode ausgearbeitet, um A für unendliche Verdünnung zu finden und diesen Wert dann in der Gleichung benutzen zu können. Man bestimmt A für drei oder vier Konzentrationen und stellt die gefundenen Werte graphisch dar, wie es in

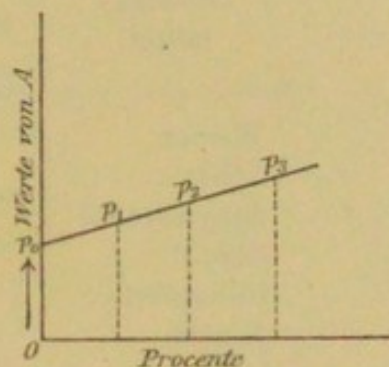


Fig. 5.

Bestimmung von A für unendliche Verdünnung.

Fig. 5 der Fall ist, in welcher die Werte von A als Ordinaten, die Konzentrationen der Lösungen in Prozenten als Abszissen wiedergegeben sind. BECKMANN sowie ELJKMAN haben für eine große Anzahl von Fällen dargetan, daß die Kurve, welche durch die Endpunkte der Ordinaten geht, sehr nahe eine gerade Linie ist. Wenn man sie bis zur Ordinate OA verlängert, gibt OP_0 den Wert von A für unendliche Verdünnung an.

13. Als Lösungsmittel kommen für die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung namentlich die folgenden in Betracht:

Lösungsmittel	Gefrierpunkt	Molekulare	
		Gefrierpunktserniedrigung gefunden	berechnet
Wasser	0°	19	18.9
Eisessig	$+ 16.5$	39	38.8
Benzol	6	53	53
Nitrobenzol	5	70	69.5
Phenol	39.6	75	77
Naphtalin	80	69	69.4
Urethan	48.7	51.4	—
Stearinsäure	53	45	—
p-Toluidin	42.5	52.4	—

Von diesen sind neben Phenol namentlich die letzten vier sehr geeignete Lösungsmittel, weil sie nicht hygroskopisch sind, weil ferner ihr Schmelzpunkt höher als die Temperatur unsrer gewöhnlichen Umgebung liegt, so daß keine Eiskühlung erforderlich ist, und endlich weil die Konstante einen sehr hohen Wert hat.

Die molekulare Siedepunktserhöhung ist im allgemeinen kleiner als die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, wie folgende Tabelle zeigt:

Lösungs- mittel	Siedepunkt	Molekulare	
		Siedepunktserhöhung gefunden	berechnet
Wasser	100°	5.1	5.2
Äther	35.6	22.1	21.1
Äthylalkohol	78.0	11.3	11.5
Benzol	80.4	25.0	26.7
Chloroform	61	35.6	36.6
Aceton	56	17.3	16.7

Die in den vorstehenden Tabellen als berechnet angegebenen Zahlen sind mittels der VAN'T HOFFSchen Formel $K = \frac{0.02 T^2}{W}$ gefunden, in welcher K die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bzw. die molekulare Siedepunktserhöhung darstellt, T die absolute Temperatur des Schmelz- (bzw. Koch-)punktes und W die latente Schmelz- (bzw. Verdampfungs-)wärme pro Kilogramm Lösungsmittel.

14. Für die praktische Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ist namentlich der BECKMANNsche Apparat in Gebrauch (Fig. 6). Derselbe besteht in der Hauptsache aus einem weiten Reagenzglas, welches zum Einführen der Substanz mit einem seitlichen Ansatzrohr versehen ist. In dem Reagenzglas befindet sich ein in $\frac{1}{100}$ Grade geteiltes Thermometer und eine Rührvorrichtung, die am besten elektrisch in Bewegung gesetzt wird; hierzu dient ein kleiner Elektromagnet E , welcher bei Schließung des Stromes aus dem Akkumulator A einen eisernen, durch Platinfolie oder Emaille geschützten Ring anzieht, welcher am oberen Ende des Rührers angebracht ist. Bei Unterbrechung des Stromes fällt der Rührer wieder zurück. Die regelmäßige Schließung und Unterbrechung des Stromes wird durch das Metronom M besorgt. Das „Gefrierrohr“ G befindet sich in einem weiten gläsernen Gefäß, das eine Flüssigkeit enthält, welche das Lösungsmittel bis unter seinen

Gefrierpunkt abkühlt. Damit diese Abkühlung gleichmäßiger vor sich geht, ist das Reagenzrohr mit einem gläsernen Luftmantel umgeben. Man läßt die Lösung unter fortwährendem Rühren sich bis zur beginnenden Erstarrung abkühlen, die unter Umständen durch Einimpfen mit fester Substanz einzuleiten ist. Dann hört man mit der Abkühlung auf. Der Quecksilberfaden des Thermometers, welcher bis dahin gesunken war, steigt jetzt wieder ein wenig infolge des Freiwerdens der latenten Wärme und erreicht schnell einen Höhe-

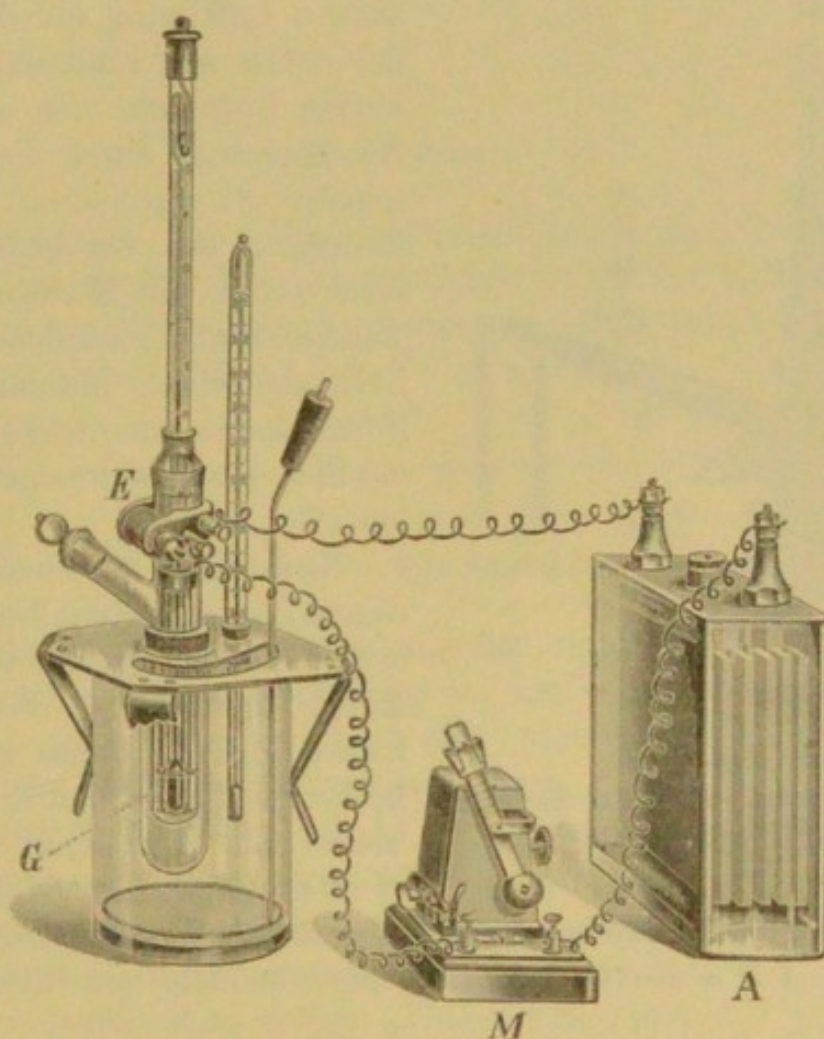


Fig. 6. BECKMANN'S Apparat zur Gefrierpunktsbestimmung.

punkt, auf dem er 2—3 Minuten stehen bleibt. Dieser Punkt wird als der Gefrierpunkt der Lösung betrachtet.

15. Für die praktische Bestimmung der Siedepunkterhöhung bedient man sich häufig eines ebenfalls von BECKMANN konstruierten Apparates (Fig. 7).

Das „Siedegefäß“ des Apparates besteht aus einem Rohr A mit den seitlich angeschmolzenen Tuben t_1 zum Einfüllen des

Stoffes und t_2 zur Aufnahme eines Kühlers. Das obere Ende r des Siederohres trägt das Thermometer. Das Siederohr A steht mit dem unteren Ende auf einem Ausschnitt einer Asbestpappe L , auf deren

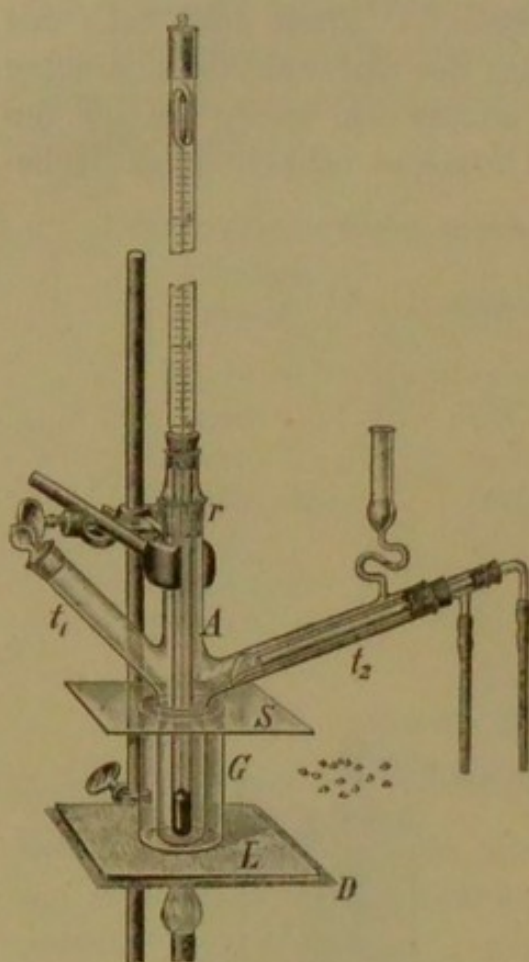


Fig. 7.

BECKMANN'S Apparat zur Siedepunktsbestimmung.

untere Seite ein Drahtnetz D befestigt ist. Zum Schutz des Siederohres gegen direkte Berührung mit dem Drahtnetz, bzw. der Flamme, wird dessen Boden mit etwas Asbestpapier umgeben. Die äußere Luft wird von diesem Gefäß durch den Luftmantel G , der warme Luftstrom vom oberen Teil des Apparates durch die Glimmerscheibe S abgehalten. Zur Beförderung des regelmäßigen Siedens werden im Siedegefäß kleine Tetraeder aus Platinblech allmählich zugegeben, bis ein weiterer Zusatz keine wesentliche Änderung des Siedepunktes (weniger als 0.01°) bewirkt.

Nachdem so der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bestimmt ist, bringt man eine genau abgewogene Menge des Stoffes, dessen Molekulargewicht bestimmt werden soll, in das Siedegefäß und liest alsdann wieder den Siedepunkt ab.

Die graphische Methode zur Bestimmung der Größe A für unendliche Verdünnung aus der Gleichung $AM = \text{Konst.}$ läßt sich hier ebenfalls anwenden.

Das Element Kohlenstoff

16. ist in drei verschiedenen Formen (allotropen Modifikationen) bekannt: als Diamant, Graphit und amorphe Kohle, deren reinste Form der Ruß ist. In der „Unorg. Ch.“ 176 wird ausführlich darüber berichtet; ebenso wird „Unorg. Ch.“ 178 das Wichtigste über die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metalloiden und Metallen, sowie über die Molekulargröße des Kohlenstoffs mitgeteilt.

Den dort dafür angegebenen Gründen, daß die Anzahl der Atome im Kohlenstoffmolekül sehr groß sein muß, ist noch eine Betrachtung hinzuzufügen, die sich aus einem Vergleich der Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe ergibt. Letztere kann man in die Formel C_nH_{2n-p} zusammenfassen. Der Siedepunkt dieser Stoffe ist noch relativ niedrig, wenn n und p bereits hoch sind; er wird höher, sowohl durch Zunahme von n als von p . Beim Kohlenstoff (wo $2n = p$ ist) wird n sehr hoch sein müssen, weil der Kohlenstoff nur äußerst schwer flüchtig ist.

Die Valenz.

17. Was man unter Valenz versteht, ist in der „Unorg. Ch.“ 76 zu finden; es genügt hier zu erwähnen, daß der Kohlenstoff mit den einwertigen Elementen Verbindungen vom Typus CX_4 bildet. Er ist also quadrivalent oder vierwertig.

Chemische Operationen.

18. Bevor wir zur Besprechung der organischen Verbindungen übergehen, erscheint es zweckmäßig — um Wiederholungen zu vermeiden —, eine kurze Übersicht der wichtigsten Operationen zu geben, welche bei ihrer Darstellung und Untersuchung ausgeführt werden:

Das Erhitzen von Stoffen miteinander wird sehr viel angewandt, um dieselben aufeinander einwirken zu lassen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur beträchtlich steigt („Unorg. Ch.“ 104). Je nach der Temperatur, auf die erhitzt werden soll, muß dabei verschieden verfahren werden. Liegt die Temperatur nicht zu dicht unter dem Siedepunkt der niedrigst siedenden unter den verwandten Stoffen, so mischt man letztere einfach in einem offenen Kolben, taucht ein Thermometer in das Gemisch ein (Fig. 8) und setzt den Kolben in ein Luftbad, wozu ein unten geschlossener kurzer Zylinder aus Eisenblech sehr gut verwendet werden kann. Oben wird derselbe



Fig. 8.
Erhitzen von
Stoffen mit-
einander.

mit einem Stück Asbestpapier bedeckt, worin sich eine Öffnung für den Hals des Kolbens befindet. Muß man bis zur Siedetemperatur eines der Stoffe gehen oder gar dieselbe überschreiten, so setzt man auf den Kolben einen **LIEBIGSchen Kühler**¹ (Fig. 9). Er besteht aus einem von einem Blechmantel umhüllten Glasrohr *aa*; zwischen beiden läßt man kaltes Wasser fließen. Bei hohem Siedepunkt genügt es schon, den Kolben mit einem langen Glasrohr zu versehen, wobei die umgebende Luft für ausreichende Kühlung sorgt (Luftkühler). Die Wirkung dieser Kühler ist leicht erkenntlich; der aus dem Kolben strömende Dampf kühlt und verdichtet sich in dem oberen Teil des Kühlers und das Destillat läuft wieder in den Kolben zurück (Rückflußkühler). Macht es sich nötig, Stoffe über ihren Siedepunkt zu erhitzen, so schmilzt man sie in einem dickwandigen Glasrohr ein und erhitzt dieses im Schießofen (Fig. 3).

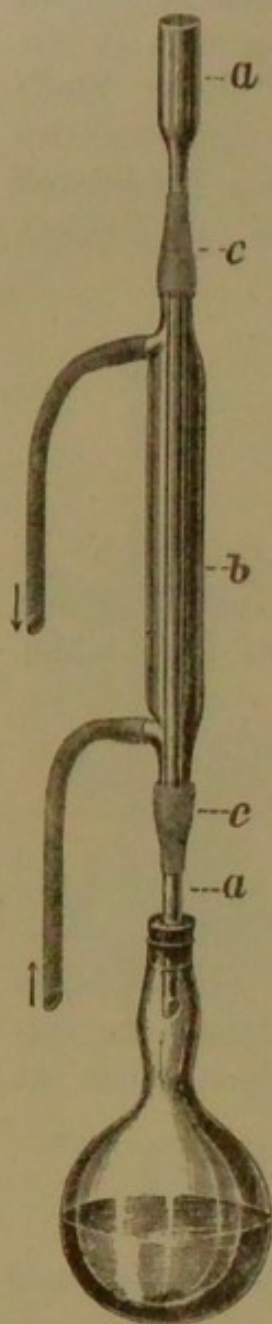


Fig. 9.
LIEBIG'scher Kühler.

19. Destillation. Man verwendet dazu den in Fig. 10 abgebildeten Apparat. Manchmal empfiehlt es sich, bei dem Verschließen des Destillationskolbens von der Verwendung von Kork- oder Kautschukstopfen abzusehen, weil diese von den Dämpfen der siedenden Flüssigkeit angegriffen werden und Verunreinigung bewirken könnten. Wählt man an Stelle eines gewöhnlichen Kolbens einen *Fraktionierkolben* (Fig. 11) mit einem genügend langen Hals, so werden die Dämpfe durch das Ablaufrohr weggeführt und kommen alsdann mit dem Stopfen nicht in Berührung.

20. Viele Stoffe, welche sich beim Sieden unter Luftdruck zersetzen, lassen sich unter vermindertem Druck verdampfen, weil der Siedepunkt dann viel niedriger ist. Um diese Destillation unter vermindertem Druck auszuführen, bedient man sich eines Apparates, wie er in Fig. 12 abgebildet ist.

In *d* befindet sich die Flüssigkeit, welche destilliert werden soll. In die Flüssigkeit taucht eine Glasröhre *e* mit sehr fein aus-

¹ In Wirklichkeit 1771 erfunden von WEIGEL.

gezogener Spitze ein; in dieser Röhre befindet sich ein Thermometer. Wird nun durch die Wasserstrahlpumpe *w* evakuiert, so treten durch die feine Spitze von *e* fortgesetzt kleine Luft-

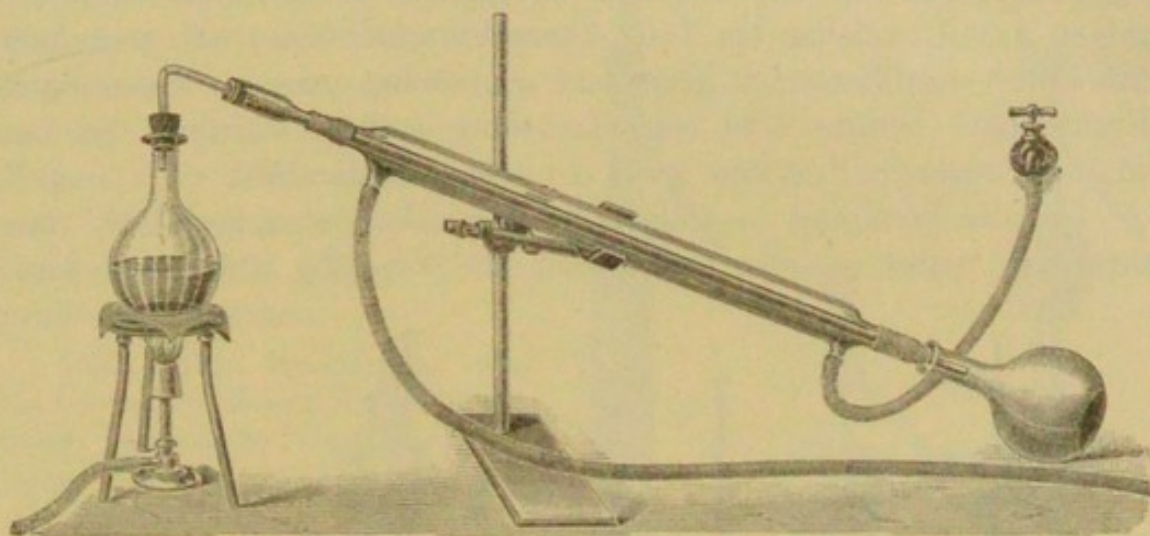


Fig. 10. Destillieren.

bläschen ein. Hierdurch wird das sonst bei längerem Sieden zu beobachtende „Stoßen“ verhindert. Diese Erscheinung rührt daher, daß durch langes Sieden die an einzelnen Punkten des Gefäßes haftenden Luftbläschen entfernt werden; das Sieden setzt zeitweilig aus und beginnt dann plötzlich mit übermäßiger Dampfentwicklung, wodurch der Kolben zur Explosion gebracht werden kann. Durch die in ununterbrochener Folge eintretenden Luftbläschen wird sowohl gleichmäßige Dampfentwicklung als auch regelmäßiges Sieden bewirkt. Die Vorlage *b* wird durch einen Wasserstrahl *c* gekühlt; *m* ist ein Quecksilbermanometer; der Hahn *a* mit doppelter Bohrung ermöglicht es, nach beendeter Destillation Luft in den Apparat einzulassen, oder auch die Kommunikation zwischen Destillationsapparat und Pumpe rasch aufzuheben, wenn Wasser aus der Pumpe zurücksteigen will.

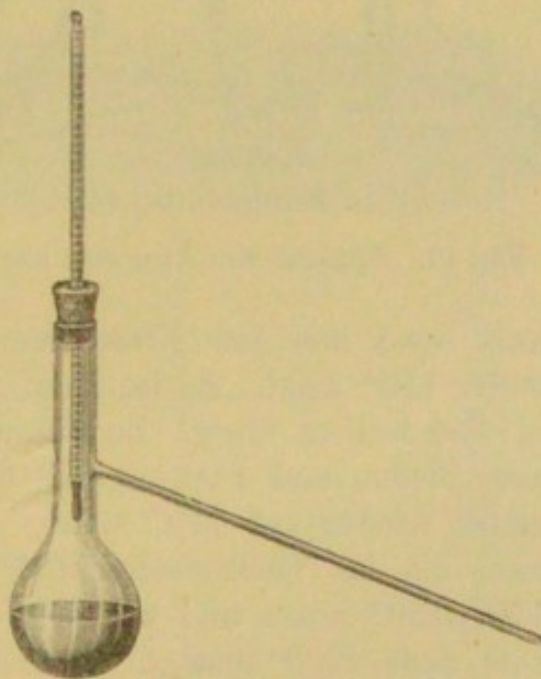


Fig. 11. Fraktionierkolben.

21. Die Trennung eines Gemisches flüchtiger Stoffe von verschiedenem Siedepunkt bewirkt man durch *fraktio-*

nierte Destillation. Angenommen, man habe ein Gemisch zweier Flüssigkeiten, von welchen die eine bei 100° , die andre bei 130° siedet. Zu Beginn der Destillation wird vornehmlich die bei 100° , gegen Ende die bei 130° siedende übergehen. Fängt man also denjenigen Anteil, welcher bis 110° übergeht und ebenso den zwischen 120 — 130° destillierenden gesondert ab, so hat man in diesen zwei „Fraktionen“ bereits eine rohe Trennung erzielt, während die dazwischen liegende Fraktion noch ein Gemisch darstellt.

Um die Trennung so vollständig wie möglich zu gestalten, verfährt man weiter in folgender Weise: Die Fraktion 100 — 110° wird

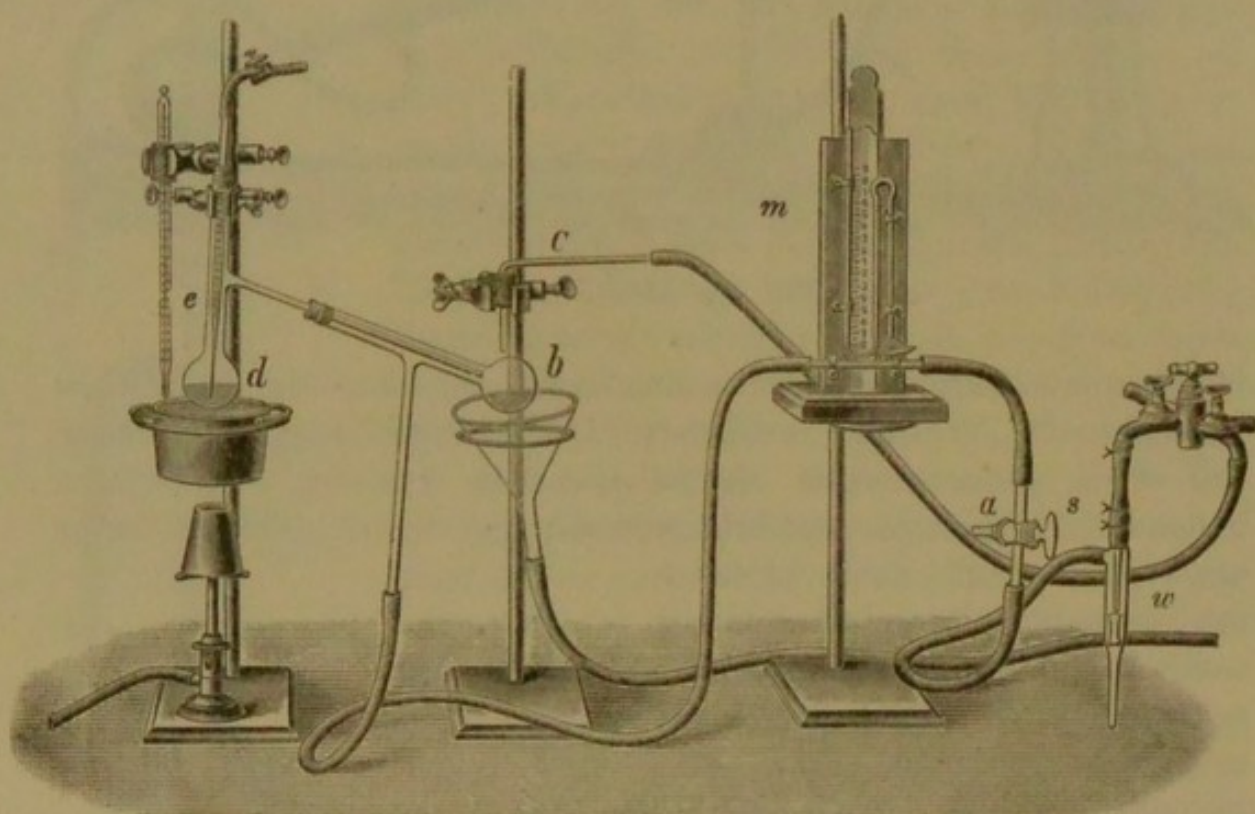


Fig. 12. Apparat von Anschütz zur Destillation unter vermindertem Druck.

aufs neue aus dem Fraktionierkolben destilliert, bis das Thermometer 110° zeigt. Es ist dann noch eine gewisse Menge Flüssigkeit in dem Kolben übrig. Zu dieser gibt man die Mittelfraktion, erhitzt zum Sieden und wechselt erst dann die Vorlage, wenn das Thermometer wieder auf 110° steht. In die neue Vorlage destilliert man nun, bis das Thermometer 120° anzeigt, gibt darauf die Fraktion 120 — 130° hinzu und wechselt die Vorlage, wenn das Thermometer aufs neue 120° anzeigt. Den dann noch destillierenden Teil fängt man gesondert ab. Wiederholt man dieses Verfahren einige Male, wobei es zweckmäßig ist, die Fraktionen womöglich zwischen noch engeren Grenzen abzufangen, also ihre Anzahl zu vergrößern, so erreicht man in vielen Fällen eine nahezu vollständige Trennung.

Die Trennung kann viel schneller und vollkommener erreicht werden durch Anwendung von Fraktionieraufsätzen (Fig. 13), die dem Siedekolben aufgesetzt werden. Die Dämpfe der weniger flüchtigen Bestandteile werden kondensiert durch Abkühlung an der großen Oberfläche der Kugeln oder durch kleine Siebe von Platindrahtnetz und durch Glasperlen den Dämpfen bereitete Hindernisse.

22. Nicht immer kann man ein Gemisch flüchtiger Verbindungen durch fraktionierte Destillation zerlegen. Ob dies möglich ist, hängt von folgendem ab:

Wenn man ein Gemisch zweier Flüssigkeiten von verschiedener Dampfspannung in der Weise herstellt, daß man wiederholt eine kleine Menge der einen zu der andren gibt, und nach jedem Zusatz die Dampfspannung des Gemisches bestimmt, so findet man öfters, daß die letztere (bei gleichbleibender Temperatur) kontinuierlich steigt (oder fällt), bis schließlich bei großem Überschuß der zweiten Flüssigkeit fast die Dampfspannung der letzteren erreicht wird. Die Kurve AB in Fig. 14 gibt davon eine graphische Darstellung. Die Dampfspannungen der Gemische liegen dann sämtlich zwischen denen der

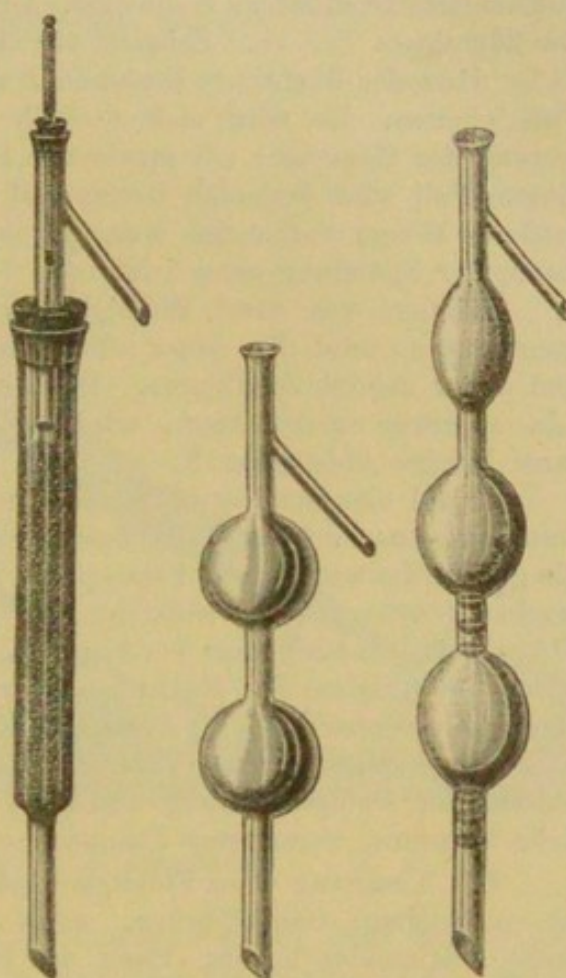


Fig. 13. Fraktionieraufsätze nach
HEMPEL. WURTZ. LINNEMANN.

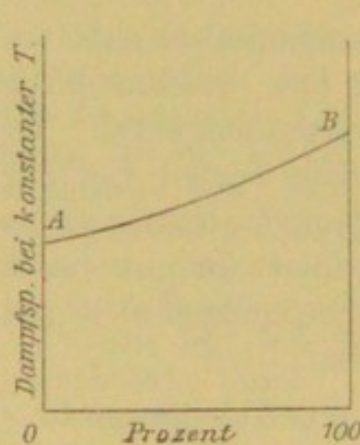


Fig. 14.

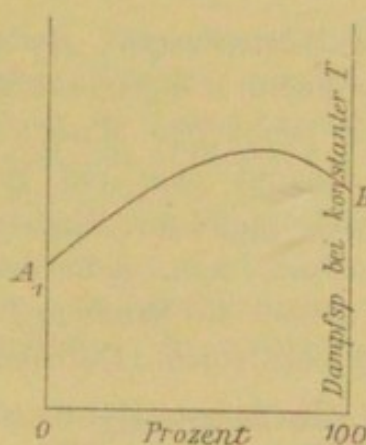


Fig. 15.

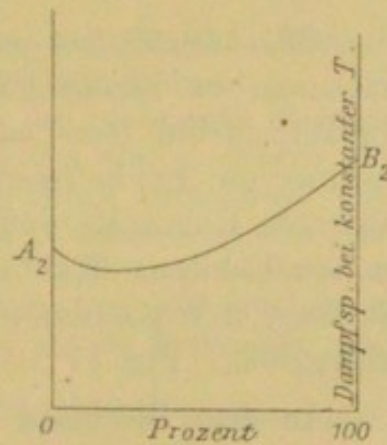


Fig. 16.

beiden reinen Stoffe, welche das Maximum und Minimum der ganzen Reihe bilden. In einigen Fällen jedoch gelangt man bei einem solchen Verfahren

zu einem Gemenge, welches selbst ein Maximum (Fig. 15) oder Minimum (Fig. 16) der Dampfspannung besitzt. In diesem Falle ist eine Trennung durch fraktionierte Destillation unmöglich. Denn aus einer Flüssigkeit destilliert stets der flüchtigste Teil ab. Existiert ein Gemisch mit maximaler Dampfspannung, so ist dies der flüchtigste Bestandteil eines willkürlichen Gemisches der beiden Flüssigkeiten. Es wird sich deshalb eine Fraktion, welche die Zusammensetzung des Gemenges mit maximaler Dampfspannung hat, bilden müssen; in diesem Fall wird derjenige Bestandteil rein erhalten, welcher ursprünglich in größerer Menge vorhanden war, als der Zusammensetzung des Gemenges mit maximaler Spannung entspricht.

Existiert von zwei Flüssigkeiten ein Gemisch mit minimaler Dampfspannung, so wird dies unter allen Gemischen das am wenigsten flüchtige sein, und daher zuletzt destillieren. Welcher von beiden Stoffen aus dem Gemisch rein erhalten werden kann, wird wieder von dem ursprünglichen Verhältnis ihrer Mengen abhängen.

Es sei hier noch erwähnt, daß, im Falle ein Maximum oder Minimum des Dampfdruckes vorkommt, die Zusammensetzung des Dampfes für diesen Punkt die gleiche ist wie die der Flüssigkeit, was sich sofort durch folgende Erwägung ergibt: Gesetzt, daß dies nicht der Fall wäre, so würde die Zusammensetzung der Flüssigkeit während ihrer Verdampfung sich ändern, also graphisch nicht mehr durch die Abszisse des Maximum- (bzw. Minimum-)punktes dargestellt werden. Dann würde aber auch ihr Dampfdruck nicht mehr maximal, bzw. minimal sein.

Ein Gemisch von zwei Flüssigkeiten mit einem Maximum- oder Minimumpunkte der Dampfspannung destilliert also völlig konstant wie eine einheitliche Substanz, wenn seine Zusammensetzung diesem Punkte entspricht.

Die Trennung eines Flüssigkeitsgemisches durch fraktionierte Destillation ist auch dann unausführbar, wenn die Siedepunkte der Bestandteile zu dicht beieinander liegen. Denn das Prinzip der Methode beruht auf der ungleichen Flüchtigkeit der Bestandteile, infolge welcher der eine Stoff früher überdestilliert als der andre. Haben aber die Stoffe ungefähr gleichen Siedepunkt, so erreichen sie bei ungefähr derselben Temperatur die Dampfspannung von einer Atmosphäre, sie sind mit andren Worten beinahe gleich flüchtig. Es ist daher auch in diesem Falle unmöglich, die Fraktionierungsmethode mit Erfolg anzuwenden.

23. Destillation mit Wasserdampf. Beim organischen Arbeiten hat man es häufig mit einem Rohprodukt zu tun, welches durch dunkelgefärbte teer- oder pechartige Massen verunreinigt ist. Um es hiervon zu befreien, macht man mit großem Vorteil von der Tatsache Gebrauch, daß viele Stoffe mit Wasserdämpfen beim gemeinsamen Erhitzen flüchtig sind, d. h. man destilliert sie mit einem Strom von Wasserdampf, wobei die harzigen Beimengungen nicht mit übergehen. Fig. 17 zeigt eine solche Destillation.

In dem Blechtopf *a*, in dessen Hals sich ein Ableitungsrohr *c* und ein Sicherheitsrohr *b* befinden, wird Wasser zum Sieden erhitzt und der entweichende Dampf auf den Boden des Kolbens *d* geleitet, in dem sich der Stoff befindet. Ist die Destillation beendet, so entsteht in *a* durch Abkühlung eine Druckverminderung, zu deren

Ausgleich jetzt durch die Röhre *b* Luft eintritt. Hätte man nicht das Sicherheitsrohr *b* angebracht, so würde die Flüssigkeit vom äußeren Luftdruck aus *d* nach *a* getrieben werden.

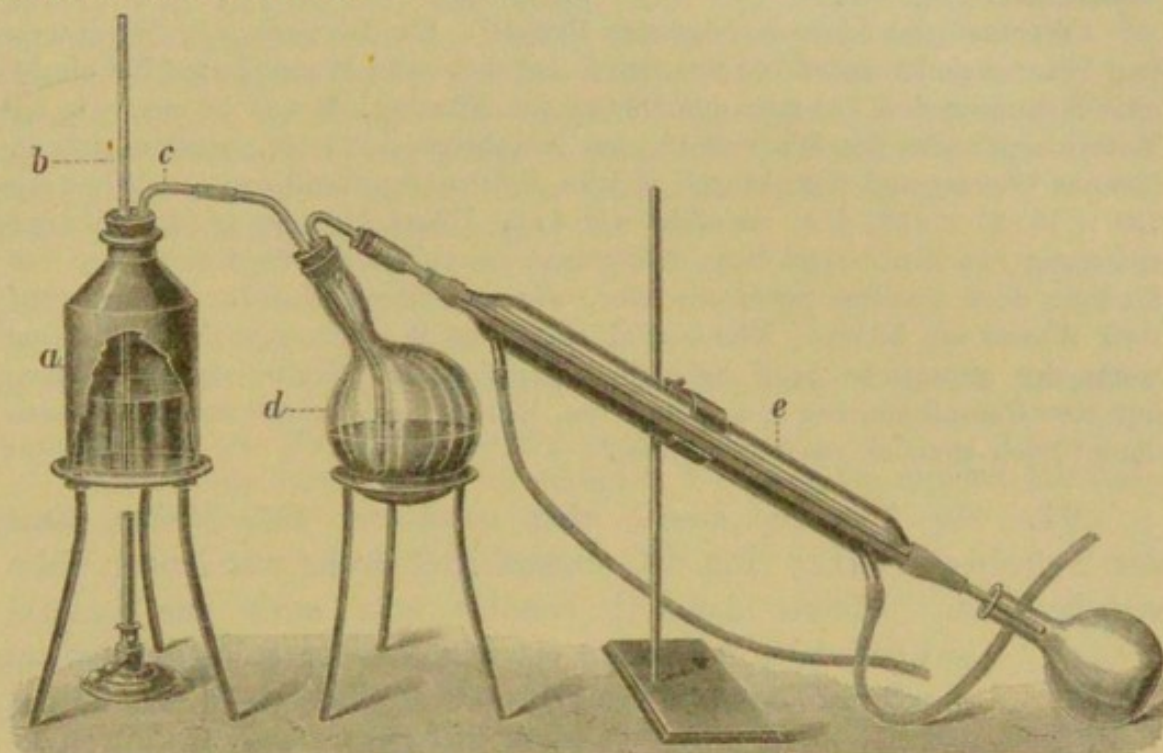


Fig. 17. Destillation mit Wasserdampf.

Die Destillation im Dampfstrom leistet, außer zur Reinigung überhaupt, auch sonst gute Dienste zur Trennung eines Gemisches von Stoffen, von denen nur ein Teil mit Wasserdampf flüchtig ist. Das Destillat ist bei nicht in Wasser löslichen Stoffen milchig getrübt, weil diese in Form von Öltröpfchen in dem Wasser suspendiert sind, wobei sich sogleich eine ölige Flüssigkeit oben oder unten im Wasser befindet.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ist die Spannung des Dampfes gleich dem äußeren Drucke; denn die Flüssigkeit kocht ja. Löst sich der organische Stoff nicht in Wasser, so muß der Siedepunkt niedriger liegen, als der des am niedrigsten siedenden der beiden Körper (Wasser und organischer Stoff) unter gewöhnlichem Druck, da deren Partialdruck notwendigerweise kleiner sein muß als der Gesamtdruck, welcher gleich dem Luftdruck ist. Man erreicht daher durch die Destillation im Dampfstrom dasselbe, wie durch Destillation unter vermindertem Druck, nämlich eine Verflüchtigung des Stoffes bei einer Temperatur, die niedriger ist als ihr Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck.

Man hat es also nicht mit einer spezifischen Wirkung des Wasserdampfes zu tun; die Möglichkeit einer Destillation mit Wasserdampf wird nur dadurch bedingt, daß der Stoff bei nahezu 100° bereits einen merklichen Dampfdruck besitzt. Davon ist es auch abhängig, ob der Stoff rasch oder langsam mit Wasserdampf übergeht. Sei der Dampfdruck des Stoffes bei der Destillation p_1 , seine Dampfdichte d_1 , und die entsprechenden Größen für

Wasser p_2 und d_2 , so verhalten sich die Mengen Wasser und Stoff, die zusammen übergehen, wie $p_1 d_1 : p_2 d_2$. Ist dieses Verhältnis groß, so destilliert offenbar der Stoff mit wenig Wasser über; während das Umgekehrte stattfindet, wenn $p_1 d_1 : p_2 d_2$ ist.

WALKER gibt hiervon folgendes Beispiel: Ein Gemisch von Nitrobenzol und Wasser siedet unter 760 mm Druck bei 99°. Der Wasserdampf hat hierbei eine Spannung von 733 mm, der Dampf des Nitrobenzols von 27 mm. Da das Molekulargewicht des Wassers 18, des Nitrobenzols 123 ist, werden sich die Mengen Wasser und Nitrobenzol, welche gleichzeitig destillieren, verhalten wie $733 \times 18 : 27 \times 123$, d. h. ungefähr wie 4:1. Ungeachtet der geringen Dampfspannung von Nitrobenzol beim Siedepunkt des Gemisches destilliert diese Verbindung doch ziemlich rasch mit über, wie aus diesem Verhältnis hervorgeht, weil Wasser ein kleines, Nitrobenzol ein hohes Molekulargewicht hat. Sogar wenn der organische Stoff beim Siedepunkt seines Gemisches mit Wasser nur eine Dampfspannung von 10 mm hat, läßt sich die Destillation mit Wasserdampf noch ziemlich rasch ausführen.

24. Zur Trennung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten dient der Scheidetrichter (Fig. 18), dessen Abflußrohr mit einem Hahn versehen ist. Diesen Apparat benutzt man auch zum „Aus-

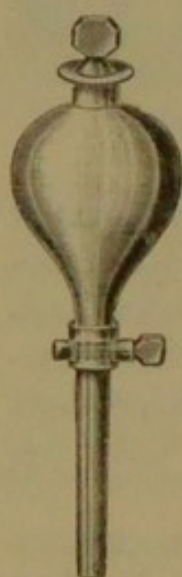


Fig. 18.
Scheidetrichter.

schütteln“, d. h. um eine in Wasser gelöste Substanz durch Schütteln mit einer andren Flüssigkeit, welche mit Wasser nicht mischbar ist, z. B. Äther, Petroleumäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff usw., der wäßrigen Lösung zu entziehen. Zu diesem Zwecke gießt man die wäßrige Lösung in den Scheidetrichter, setzt Äther, Chloroform usw. zu, verschließt den Trichter mit dem Glasstopfen und schüttelt die beiden Flüssigkeiten kräftig durcheinander. Der in Wasser aufgelöste Stoff wird dabei zum Teil von dem Äther aufgenommen. Darauf läßt man die ätherische Lösung nach oben steigen und trennt sie, nach Wegnahme des Stopfens, durch Öffnen des Hahnes vom Wasser. Jetzt wird zunächst das Wasser, welches beim Schütteln vom Äther gelöst worden ist, durch Chlorcalcium oder ein andres wasserentziehendes Mittel weggenommen und dann zum Schluß der Äther abdestilliert.

Das Ausschütteln wird schnell zum Ziele führen, wenn der aus der wäßrigen Lösung zu extrahierende Stoff in Wasser schwer, in Äther aber leicht löslich ist; dann kann man durch mehrmaliges Wiederholen der Operation mit frischem Äther die wäßrige Lösung fast ganz erschöpfen. Im entgegengesetzten Falle aber, wenn der Stoff in Wasser leicht, in Äther schwer löslich ist, muß sehr oft ausgeschüttelt werden, und selbst dann erreicht man nur eine unvollkommene Extraktion.

Setzt man zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten einen Stoff zu, der in beiden löslich ist, so löst sich dieser im allgemeinen in beiden Flüssigkeiten auf, und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, nach dem Gesetz von BERTHELOT, das besagt, daß der Stoff sich zwischen beiden Lösungsmitteln so teilt, daß seine Konzentrationen in beiden ein konstantes Verhältnis aufweisen. Ist die Menge x_0 des gelösten Stoffes in der Menge l des ersten Lösungsmittels (Wasser) vorhanden, wird diese Lösung mit einer Menge m vom zweiten Lösungsmittel geschüttelt (Äther), und nennen wir x_1 die Menge, welche im ersten Lösungsmittel zurückbleibt, so gilt folglich die Gleichung:

$$\frac{x_1}{l} = k \cdot \frac{x_0 - x_1}{m} \quad \text{oder} \quad x_1 = x_0 \left(\frac{k l}{m + k l} \right),$$

da $\frac{x_1}{l}$ und $\frac{x_0 - x_1}{m}$ die zwei Konzentrationen bedeuten; k ist die konstante Verhältniszahl (der Teilungskoeffizient).

Ein zweites Ausschütteln mit derselben Menge m des zweiten Lösungsmittels gibt:

$$\frac{x_2}{l} = k \frac{x_1 - x_2}{m}$$

oder nach Substitution von x_1 aus der ersten Gleichung

$$x_2 = x_0 \left(\frac{k l}{m + k l} \right)^2$$

und für das n^{te} Ausschütteln

$$x_n = x_0 \left(\frac{k l}{m + k l} \right)^n,$$

d. h. x_n , die Menge, welche im ersten Lösungsmittel (Wasser) zurückbleibt, wird um so kleiner, je größer n und je kleiner der Bruch

$$\frac{k l}{m + k l}$$

ist; d. h. je größer m (die Menge Äther) und je kleiner k ist. Absolut erschöpfendes Ausschütteln ist unmöglich, da $\left(\frac{k l}{m + k l} \right)^n$ sich wohl dem Nullwert nähern kann, aber niemals wirklich Null wird.

Ein Beispiel wird diese Formel noch klarer machen. Wählen wir dazu eine Lösung von Benzoesäure in 1 l Wasser und stellen die Frage, wievielmals dieselbe mit 200 ccm Äther ausgeschüttelt werden muß, um annähernd alle Säure dem Wasser zu entziehen. l ist hier also 1000 ccm, $m = 200$ ccm; k hat sich aus Beobachtungen als rund $1/80$ ergeben, d. h. also, daß im Gleichgewichtszustand die Konzentration der Benzoesäure in Äther 80 ist, wenn diejenige in Wasser = 1 ist. Setzt man diese Werte in die Formel ein, so ergibt sich

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{k l}{m + k l} = \frac{1000 \times 1/80}{200 + 1000 \times 1/80} = 1/17.$$

Das heißt also, daß die 200 ccm Äther nach einmaligem Ausschütteln nur $1/17$ von der Gesamtmenge der Benzoesäure im Wasser zurücklassen. Nach dreimaligem Schütteln mit je 200 ccm Äther bleibt darin nur $(1/17)^3 = \frac{1}{4913}$ der Säure zurück, so daß praktisch das Wasser erschöpft ist.

Bei Bernsteinsäure ist $k = 6$. Nach einmaligem Ausschütteln von 1 l wäßriger Säurelösung mit 200 cem Äther ist im Wasser noch der $\frac{6000}{200 + 6000} = \frac{30}{31}$ Teil aller Säure anwesend, so daß hier ein sehr oft wiederholtes Ausschütteln notwendig ist, um die wäßrige Lösung zu erschöpfen.

25. *Die Trennung von Gemischen fester Stoffe* beruht meistens auf ihrer verschiedenen Löslichkeit. Ist von zwei Stoffen der eine in Wasser unlöslich, der andre löslich, so gestaltet sich das Verfahren sehr einfach. Sind jedoch beide Stoffe im Lösungsmittel löslich, dann muß man zur fraktionierten Kristallisation schreiten. Man löst zu diesem Zwecke die Mischung in einer mög-

lichst geringen Menge des heißen Lösungsmittels auf und läßt erkalten. Der schwerer lösliche Stoff kristallisiert zuerst aus. Sobald man Kristalle des zweiten Stoffes sich ausscheiden sieht, gießt man die Mutterlauge ab; aus dieser kristallisiert bei weiterer Abkühlung oder Konzentration der Lösung durch Verdunstung der andre Stoff. Wiederholt man diese Operation einige Male, so kann man eine vollständige Trennung herbeiführen. Bisweilen ist eine solche Trennung sehr schwierig, selbst wenn die reinen Stoffe eine große Verschiedenheit der Löslichkeit besitzen, da die Löslichkeit eines



Fig. 19.
BÜCHNERS Porzellan-
trichter.



Fig. 20.
Saugflasche.

Stoffes durch die Anwesenheit eines andren Stoffes wesentlich modifiziert werden kann. Als Lösungsmittel werden Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol u. a. gebraucht.

Die Trennung fester Stoffe von flüssigen geschieht durch Filtration mit oder ohne Luftverdünnung, wobei man sich vorteilhaft eines BÜCHNERSchen Trichters (Fig. 19) bedient. Das „Absaugen“ kann auch so geschehen, daß in den Glastrichter eine Siebplatte gelegt und diese mit einer Scheibe Filtrierpapier belegt wird. Man setzt alsdann den Trichter mit Hilfe eines durchbohrten Korkes auf die Saugflasche (Fig. 20), die mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden wird.

26. Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, welche Operationen zur Reindarstellung der Stoffe ausgeführt werden: Feste Stoffe reinigt man durch Kristallisation (Umkristallisieren), flüssige durch Destillation. Als Kennzeichen der Reinheit kann man, streng genommen, das Unverändertbleiben irgend einer physikalischen Konstante betrachten, wenn man den Stoff einer nochmaligen Reinigung unterwirft. Vor allem dient das Konstantbleiben des *Schmelz-* und des *Siedepunktes* zur Beurteilung der Reinheit eines Stoffes. Diese Größen sind leicht zu bestimmen; schon die Anwesenheit einer geringen Menge einer Verunreinigung übt einen wesentlichen Einfluß auf den Schmelzpunkt aus. Die Schmelzpunktbestimmung dient auch sehr oft dazu, Stoffe zu identifizieren. Hat man nämlich eine Verbindung erhalten, von der man vermutet, daß sie mit einer andren bereits bekannten Verbindung identisch sei, so erhält diese Vermutung eine starke Stütze, wenn der Schmelzpunkt jenes Stoffes mit dem der bekannten Verbindung übereinstimmt. Die Bestimmungen des Schmelz- und des Siedepunktes gehören zu den alltäglichen Operationen des organischen Chemikers.

Noch besser gelingt der Nachweis der Identität, wenn man den Stoff mit demjenigen mischt, von dem man mutmaßt, daß er identisch mit ihm ist. Ist die Mutmaßung richtig, so muß der Schmelzpunkt nach der Mischung der gleiche wie vor der Mischung sein.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes bringt man eine geringe Menge des Stoffes in ein unten zugeschmolzenes dünnwandiges Kapillarröhrchen (Fig. 21) und befestigt dieses an einem Thermometer *t*, welches in eine Flüssigkeit von hohem Siedepunkt, wie Olivenöl, flüssiges Paraffin, konzentrierte Schwefelsäure, eingetaucht wird, die sich in dem Rohr *alc* befindet. Die Befestigung des Röhrchens geschieht in der Weise, daß man es an seinem oberen Teile mit einem Tropfen der Flüssigkeit betupft, bevor man es an das Thermometer anlegt, wo es durch Adhäsion haften bleibt. Das Gefäß *alc* ist in ein gläsernes Kölbchen *adc* lose hineingehängt, welches letztere ebenfalls mit Öl gefüllt ist. Wenn man nun *adc* mit freier Flamme erhitzt, so erfolgt die Erwärmung von *alc* sehr gleichmäßig, und man kann das Schmelzen des Stoffes sehr scharf beobachten. In dem Moment des Schmelzens liest man den Stand des Thermometers ab.

Der Siedepunkt wird beobachtet, indem man den zu prüfenden Stoff in einem Fraktionierkölbchen zum Sieden bringt, dessen Ablaufrohr sehr hoch angesetzt ist. Man gebraucht dabei abgekürzte



Fig. 21.
Bestimmung
des Schmelz-
punktes.

Thermometer, damit der Quecksilberfaden seiner ganzen Länge nach dem Dampf der siedenden Flüssigkeit ausgesetzt ist. Ihre Skala beginnt bei verschiedenen hohen Temperaturen und umfaßt immer nur ein kleines Temperaturintervall (z. B. 50°). Ein Satz von 6—7 abgekürzten Thermometern reicht von 0 — 360° .

27. Neben der Bestimmung des Schmelz- und des Siedepunkts sind für die Unterscheidung organischer Verbindungen manchmal auch noch andre physikalische Konstanten, z. B. das spezifische Gewicht, von Wichtigkeit.

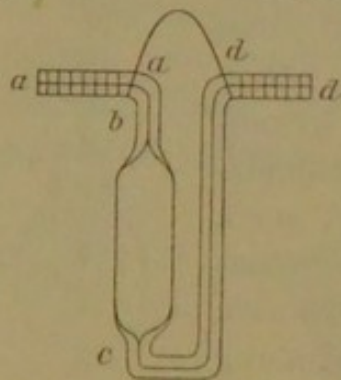


Fig. 22. Pyknometer.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten benutzt man das Pyknometer, von dem Fig. 22 eine gebräuchliche Form zeigt. Es besteht aus zwei dickwandigen Kapillaren aab und ddc , die ein weites Rohr bc einschließen. Die Enden aa und dd sind mit einer Millimeterskala versehen. Man ermittelt zunächst den Rauminhalt des Gefäßes und den Raum zwischen zwei Teilstrichen, indem man einige Male mit Wasser von derselben Temperatur bis zu einer Marke füllt und wägt. Dann wird die Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht zu bestimmen ist, in das Gefäß gefüllt, der Stand der

Menisken in den Kapillaren abgelesen und abermals gewogen. Hieraus berechnet man die gesuchte Zahl.

Eine andre wichtige Konstante mancher Verbindungen ist die Drehung der Polarisationsebene.

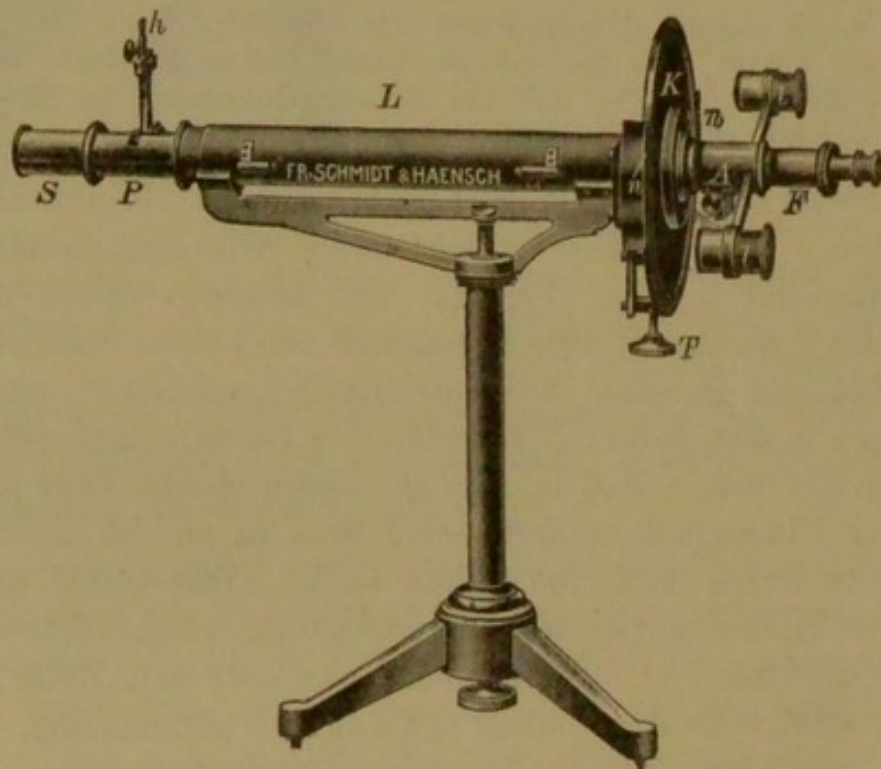


Fig. 23. Polarimeter nach LIPPICH.

Verschiedene Verbindungen, z. B. Terpentin, Zuckerlösung u. a., drehen die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles nach rechts oder links. Verbindungen, welche diese Eigenschaft besitzen, nennt man je nachdem rechts- oder linksdrehend oder allgemein optisch aktiv. Zum Messen der

Drehung hat man sogenannte Polarimeter konstruiert; das von LIPPICH (Fig. 23) ist eines der am meisten angewandten. Das der Lichtquelle zugekehrte Ende *S* des Apparates ist zur Aufnahme der als Strahlenfilter dienenden Flüssigkeitsröhren bestimmt. In dem Teile *P* des Apparates wird das Licht polarisiert, durchläuft dann ein Rohr (das in die Rinne *L* gelegt wird) von genau bekannter Länge (100—500 mm), in welchem sich die Flüssigkeit oder die Lösung befindet, die auf optische Aktivität untersucht werden soll; der Teil *nF* des Apparates dient dazu, den Betrag der Drehung zu messen. Die Drehung ist proportional der Rohrlänge.

Die Größe des Drehungsvermögens einer Verbindung (der Drehungswinkel) wird auf verschiedene Weise angegeben. Man gibt z. B. die Drehung an, die eine Verbindung für eine gegebene Rohrlänge bewirkt; dies ist der Winkel, den man direkt am Apparat abliest. Er wird mit α bezeichnet. Das spezifische Drehungsvermögen wird ausgedrückt durch $[\alpha]$ und berechnet nach folgender Formel:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d},$$

wo *l* die Röhrenlänge bedeutet, α den beobachteten Drehungswinkel für eine 1 dem lange Flüssigkeitsschicht und *d* das spezifische Gewicht.

Die Größe der Drehung ist abhängig von der Farbe des Lichtes. In vielen Fällen wird bei der Messung gelbes Natriumlicht angewandt, dessen Wellenlänge der Linie *D* des Sonnenspektrums entspricht. Um dies auszudrücken, schreibt man $[\alpha]_D$.

Besitzt ein Stoff nur ein schwaches Drehungsvermögen oder kann infolge geringer Löslichkeit nur in sehr verdünnter Lösung zur Messung gebracht werden, so läßt sich in vielen Fällen die Drehung verstärken, indem man der Lösung Borsäure, Molybdänsäure, Uranylsalze u. a. zusetzt. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf der Bildung von komplexen Ionen.

Ferner sind mitunter Bestimmungen der Verbrennungswärme, des Brechungsindex, des elektrischen Leitvermögens usw. von Wichtigkeit.

Einteilung der organischen Chemie.

28. Man teilt die Kohlenstoffverbindungen in zwei Hauptklassen ein. Die eine umfaßt die aliphatischen¹ Verbindungen oder Fettkörper, die andre die aromatischen Verbindungen.

Die Verbindungen der ersten Klasse werden deshalb auch „Fettkörper“ benannt, weil die Fette des Pflanzen- und Tierreiches zu ihr gehören; der Name der andren Klasse rührt daher, daß viele

¹ von *ἄλειψα* Fett.

ihrer Verbindungen durch einen angenehmen Geruch, ein Aroma, ausgezeichnet sind.

Als Fettkörper werden alle Verbindungen zusammengefaßt, welche sich vom *Methan* CH_4 ableiten lassen; unter aromatischen Verbindungen versteht man solche, welche mit dem Benzol C_6H_6 oder mit Verbindungen, die in Beziehung zum Benzol stehen, zusammenhängen. Später wird sich zeigen, daß zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen sehr bedeutsame Verschiedenheiten hinsichtlich ihrer allgemeinen Eigenschaften bestehen.

Erster Teil.

F e t t k ö r p e r .

(Aliphatische Verbindungen.)

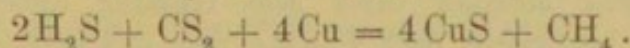
Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

29. Die Fettkörper wurden in 28 als Verbindungen bezeichnet, die als Abkömmlinge, Derivate, des *Methans* CH_4 aufgefaßt werden können. Wir beginnen daher mit dem Studium dieses Kohlenwasserstoffs.

Das Methan kommt in den den Vulkanen entströmenden Gasen vor. In den Steinkohlengruben entweicht es beim Abbauen der Steinkohlenflöze; deshalb wird es auch *Grubengas* genannt. Man nennt es ferner *Sumpfgas*, weil es in den aus dem Bodenschlamm der Sümpfe aufsteigenden Gasen enthalten ist. Es entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und bildet daher einen wesentlichen Bestandteil des Leuchtgases.

Man kann Methan nach verschiedenen Methoden darstellen:

1) Vermittelst der Synthese von BERTHELOT. Dieser ließ ein Gemisch von H_2S und CS_2 in einem Rohr über glühendes Kupfer streichen; dabei findet folgender Prozeß statt:

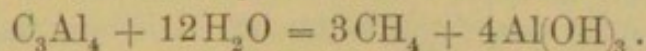


Da CS_2 und H_2S direkt aus den Elementen zu erhalten sind, stellt diese Reaktion eine Synthese des Methans dar.

2) Durch Reduktion von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd mit Wasserstoff: $\text{CO} + 6\text{H} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2 + 8\text{H} = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, Reaktionen, welche unter dem katalytischen Einfluß von feinverteiltem reduziertem) Nickel bei 250° bzw. bei 300° glatt vor sich gehen.

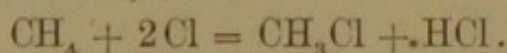
Auf gleiche Weise läßt sich auch die direkte Synthese vom Methan aus Wasserstoff und Kohlenstoff bewerkstelligen. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, welches bei 475° und 1 Atmosphäre Gesamtdruck bei 51% Methan liegt.

3) Beim Zusammenbringen von Aluminiumcarbid mit Wasser:



Über weitere Darstellungsmethoden siehe 82 und 89.

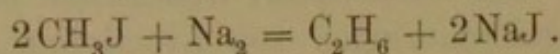
30. Physikalische und chemische Eigenschaften. Methan ist ein geruch- und farbloses, brennbares Gas vom spez. Gew. 0.559 (Luft = 1), welches bei -11° unter einem Druck von 180 Atmosphären verflüssigt wird. Flüssiges Methan siedet bei -165° und erstarrt bei -186° . Von Wasser wird es wenig aufgenommen, in Alkohol ist es etwas mehr löslich. Durch Induktionsfunken oder durch den elektrischen Lichtbogen wird es in seine Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt. Durch oxydierende Stoffe, wie Salpetersäure, Chromsäure usw., wird es nicht oder nur langsam angegriffen. Auch konzentrierte Schwefelsäure und starke Alkalien wirken nicht darauf ein. Es brennt mit kaum leuchtender Flamme. Mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoff ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) gemischt, explodiert es beim Entzünden heftig. Solche Gasgemische treten in den Steinkohlengruben auf; die „schlagenden Wetter“ sind darauf zurückzuführen. Chlor und Brom wirken auf Methan ein, indem sie dessen Wasserstoffatome ersetzen, wodurch zugleich Halogenwasserstoff entsteht, z. B.:



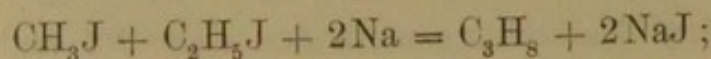
Die Ersetzung eines Atomes in einer Verbindung durch ein andres von entsprechender Wertigkeit nennt man *Substitution*. Wirkt Brom oder Chlor im Überschuß ein, so entsteht schließlich CCl_4 oder CBr_4 .

31. Es gibt eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen, die in ihren allgemeinen chemischen Eigenschaften dem Methan vollkommen analog sind. Diese Verbindungen sind *Äthan* C_2H_6 , *Propan* C_3H_8 , *Butan* C_4H_{10} , *Pentan* C_5H_{12} , *Hexan* C_6H_{14} usw. bis zum *Pentatriacontan* $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$. Ihre Formeln können in dem allgemeinen Ausdruck $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ zusammengefaßt werden, der auch für das Methan ($n = 1$) gilt. Gleich dem Methan sind alle Glieder dieser Reihe gegen Oxydation sehr beständig und werden durch konzentrierte Schwefelsäure nicht angegriffen, während unter der Einwirkung von Halogen Wasserstoff unter Bildung von Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}_2$ usw. substituiert wird.

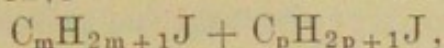
Die höheren Glieder dieser Kohlenwasserstoffe kann man durch Aufbau aus den niederen darstellen. Äthan z. B. kann man aus Methan erhalten, indem man in demselben ein Wasserstoffatom durch Halogen ersetzt und auf die entstandene Halogenverbindung Natrium einwirken läßt (WURTZsche Reaktion):



Propan würde man nach folgender Gleichung darstellen können:



oder allgemein: C_nH_{2n+2} durch Einwirkung von Natrium auf



wo $m + p = n$ ist.

Läßt man nach dieser Reaktion z. B. auf ein Gemisch von C_2H_5J und CH_3J Natrium einwirken, so entsteht nicht nur $C_2H_5CH_3$, Propan, sondern auch C_4H_{10} aus $2C_2H_5J$ und C_2H_6 aus $2CH_3J$; das Resultat ist also, daß drei Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Das findet bei dieser Synthese immer statt.

Da man Methan synthetisch darstellen kann, ergibt sich die Möglichkeit, jeden Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} künstlich darzustellen.

32. Nomenklatur. Die Zugehörigkeit eines Kohlenwasserstoffs zu der Reihe C_nH_{2n+2} ist durch die Endung „an“ gekennzeichnet.

Die vier ersten Glieder heißen Methan, Äthan, Propan, Butan. Die Namen der höheren Glieder werden aus dem griechischen Zahlwort gebildet, welches der Anzahl der in einem Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome entspricht. So heißt z. B. C_8H_{18} *Oktan*, $C_{12}H_{26}$ *Dodekan*, $C_{31}H_{64}$ *Hen triakontan* usw.

Öfters werden wir in der Folge durch die Endung „yl“ charakterisierte, einwertige Reste (Radikale) zu betrachten haben, die in freiem Zustand nicht vorkommen, und die man sich aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} durch Fortnahme eines Wasserstoffatoms entstehend denken kann. Das Radikal CH_3 führt den Namen Methyl, C_2H_5 Äthyl, C_3H_7 Propyl, C_4H_9 Butyl, $C_{12}H_{25}$ Dodekyl usw. Diese Atomgruppen, deren allgemeine Formel C_nH_{2n+1} ist, führen die allgemeine Bezeichnung Alkyl.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} selbst werden als gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe bezeichnet, weil sie mit Wasserstoff gesättigt sind, das heißt, die Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff ihre Grenze erreicht hat. Man nennt sie wegen der Trägheit im chemischen Verhalten, die ihnen eigen ist, auch Paraffine (das im Handel bekannte Paraffin ist ein Gemisch der höheren Glieder); das Wort Paraffin ist abgeleitet von *parum affinis*: wenig verwandt.

Die ganze Reihe nennt man nach ihrem ersten Glied zuweilen auch Sumpfgasreihe.

33. Vorkommen in der Natur. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} kommen in ungeheurer Menge in der Natur vor. Das rohe amerikanische Petroleum besteht aus einem Gemisch vieler dieser Verbindungen, von den niedrigsten Gliedern bis zu den höchsten. Aus diesem Rohpetroleum werden durch fraktionierte Destillation hauptsächlich drei Produkte gewonnen, nachdem zunächst durch Behandlung mit Säuren und Alkalien diejenigen Beimengungen entfernt sind, welche nicht aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} bestehen.

Der flüchtigste Anteil, der den Namen Petroleumäther, Petroleumbenzin, Naphtha oder Ligroin trägt und zwischen 40 und 150° destilliert, enthält die niederen Glieder, besonders C_6H_{14} , C_7H_{16} und C_8H_{18} .

Das Ligroin findet ausgedehnte Verwendung als Brennstoff für Motorwagen und als Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze; es dient deshalb auch als Fleckwasser, um Kleidungsstücke zu reinigen (chemische Wäscherei).

Was zwischen 150—300° destilliert, ist das eigentliche Petroleum (Kerosin), von dem gewaltige Mengen für Beleuchtungs- und Heizzwecke verbraucht werden.

Die Feuergefährlichkeit, welche mit der Verwendung als Leuchtöl verknüpft ist, ist nicht gering; denn 40—50% aller Brände werden durch Petroleum verursacht. Wenn durch das Umwerfen einer brennenden Petroleumlampe häufig ein Brand entsteht, so rührt dies daher, daß das verwandte Petroleum noch einige der flüchtigeren Anteile enthält, die bereits bei gelindem Erwärmen, sich mit der Luft mengend, ein leicht entzündliches Gasgemisch liefern. Ist dagegen eine brennende Lampe mit einem Petroleum gefüllt, welches durch sorgfältiges Fraktionieren von flüchtigen Kohlenwasserstoffen befreit ist, so erlischt die Flamme beim Umfallen.

Mit Recht wird daher bei Prüfung des zu Beleuchtungszwecken bestimmten raffinierten Petroleums großes Gewicht auf die Bestimmung des Entflammungspunkts gelegt. Man erwärmt eine Probe in einem besonders konstruierten Apparat und stellt fest, bei welchem Temperaturgrad die über der Flüssigkeitsoberfläche gebildeten Dämpfe an einer Flamme sich entzünden. Der Punkt, wo frei an der Luft stehendes Petroleum sich bei Annäherung eines brennenden Streichholzes entzündet, liegt einige Grad höher. In gut raffiniertem Petroleum, das gewöhnliche Zimmertemperatur hat, erlischt ein brennendes Streichholz beim Eintauchen. Das Entflammungsminimum ist im Deutschen Reich gesetzlich auf 21° festgelegt. Daher kommt viel Petroleum in den Handel, welches einen Entflammungspunkt von nur 22—24° besitzt, eine Temperatur, die z. B. schon bei warmem Sommerwetter oder wenn die Lampe in die Nähe eines geheizten Ofens gestellt wird, erreicht werden kann. Die billigeren Sorten, welche von der Hauptmasse der Bevölkerung benutzt werden, schließen demnach eine erhebliche Brandgefahr ein. Erfahrungsgemäß ist bei einem Entflammungspunkt von 40° jede Explosionsgefahr ausgeschlossen. Eine Erhöhung des gesetzlichen Entflammungsminimums wäre deshalb anzustreben.

Im Handel wird Petroleum mit angeblich besonders hoher Leuchtkraft mit dem Namen Kaiseröl, Astralöl usw. bezeichnet.

Aus den bis 300° nicht überdestillierten, in der Destillierblase verbliebenen Rückständen des Rohpetroleums wird das Vaseline erhalten, eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste, in gereinigtem Zustand weiße Masse, die in der Pharmazie zu Salben anstelle von Fetten dient. Man braucht es auch zum Einsmieren feiner Maschinenteile und zum Einfetten metallener Gegenstände, um sie gegen Rost zu schützen; es verdient vor den Fetten den Vorzug, da diese mit der Zeit sauer (ranzig) werden und die Metallteile angreifen, während Vaseline neutral ist und an der Luft nicht verändert wird.

Paraffin ist ein Gemisch der über 300° siedenden Glieder der Reihe C_nH_{2n+2} . In einigen Arten des rohen Petroleums, z. B. in dem auf Java gewonnenen, kommen diese höheren Glieder in beträchtlicher Menge vor, während das amerikanische Petroleum nur geringe Mengen enthält. Flüssiges Paraffin wird in der deutschen Paraffinindustrie aus zu Braunkohlenteer verarbeiteter Schwefelkohle durch fraktionierte Destillation erhalten. Das Erdwachs oder Ozokerit, welches in Galizien gefunden wird, besteht hauptsächlich aus Paraffin.

34. Das im Innern der Erde aufgespeicherte Petroleum, das in Tiefen bis zu 600 m erbohrt wird, ist wahrscheinlich auf verschiedene Art entstanden; eine dieser Arten ist, daß Fette hoher Temperatur, vereint mit hohem Druck, ausgesetzt gewesen sind. Für diese Hypothese spricht, daß es ENGLER auf dem Wege der Synthese gelungen ist, bei der Destillation von Fischtran unter Druck ein Öl darzustellen, das sehr viel Ähnlichkeit mit dem natürlichen Petroleum zeigt.

Über die Entstehung dieser Fette sind die Meinungen geteilt. Nach einigen sollen sie aus Resten vorweltlicher tranreicher Seetiere herkommen; dann ist es jedoch schwer zu erklären, wie so riesige Massen Petroleum an einigen Stellen sich haben aufspeichern können. Nach einer andren Annahme sind es Diatomeen, von denen diese Fettmengen abzuleiten sind. In früheren geologischen Epochen sind die Diatomeen ungeheuer zahlreich aufgetreten. Sie erzeugen eine Art Wachs, das beim Destillieren unter Druck Petroleum liefert.

Eine andre Hypothese, welche von MOISSAN herrührt, schreibt die Entstehung des Petroleums der Einwirkung von Wasser auf gewisse metallische Carbide zu, welche durch äußerst hohe Temperatur sich in Vulkanen bilden. Die meisten dieser Carbide liefern allerdings bei der Zersetzung durch Wasser gasförmige Kohlenwasserstoffe, namentlich Methan und Acetylen; wenn die letzteren aber einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, namentlich in Gegenwart von Wasserstoff unter der katalytischen Wirkung feinverteilter Metalle (Eisen, Nickel), so geben sie eine dem Petroleum gleichende Flüssigkeit. Es ist sogar gelungen, durch Änderung der Versuchsbedingungen, in dieser Weise das kaukasische, galizische und amerikanische Petroleum künstlich darzustellen.

Homologe Reihen.

35. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung um ein CH_2 voneinander, wie aus der allgemeinen Formel ersichtlich ist. Diese Verschiedenheit hat jedoch nur einen geringen Einfluß auf die chemischen Eigenschaften. Organische Verbindungen, die im allgemeinen große Ähnlichkeit in ihren chemischen Eigenschaften aufweisen, aber um ein CH_2 oder ein ganzzahliges Vielfaches in ihrer Zusammensetzung voneinander abweichen, nennt man *homolog*.¹ Solche Verbindungen lassen sich in regelmäßig von niedrigem zu immer höherem Kohlenstoffgehalt aufsteigenden Reihen ordnen, welche als homologe Reihen bezeichnet werden.

¹ *ὁμόλογος* übereinstimmend.

Man sieht leicht ein, welche Vereinfachung das Studium der organischen Chemie durch die Aufstellung der homologen Reihen erfährt. Anstatt die chemischen Eigenschaften jeder Verbindung studieren zu müssen, genügt bei einer homologen Reihe in der Hauptsache die Kenntnis eines Gliedes derselben für die Kenntnis der Eigenschaften der andren Glieder dieser Reihe. In der Hauptsache; denn jedes Glied einer homologen Reihe besitzt, abgesehen von den Eigenschaften, die auch die andren Glieder zeigen, noch seine besonderen, individuellen Eigenschaften. In unsrem Buch werden wir uns jedoch nur in Ausnahmefällen bei diesen letzteren aufhalten, weil sie nur bei einem eingehenderen Studium der organischen Chemie berücksichtigt zu werden brauchen.

36. Die physikalischen Eigenschaften der Glieder einer homologen Reihe ändern sich im allgemeinen regelmäßig mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome. Dies gilt z. B. von der Schmelz- und Siedepunktshöhe, dem spezifischen Gewicht, der Löslichkeit usw. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Schmelz- und Siedepunkte um so höher werden, je höher man in einer homologen Reihe emporsteigt.

Als Beispiel seien hier einige physikalische Konstanten einer Anzahl von normalen Gliedern (40) der Paraffinreihe angeführt:

Formel	Name	Schmelzpunkt	Spez. Gewicht	Siedepunkt	
				gefunden	berechnet
CH_4	Methan	-186°	0.415 (bei -164°)	-164°	-166.3°
C_2H_6	Äthan	-172.1	0.446 („ 0°)	-93	-95.3
C_3H_8	Propan	—	0.536 („ 0°)	-45	-43.1
C_4H_{10}	Butan	—	0.600 („ 0°)	$+1$	-0.4
C_5H_{12}	Pentan	—	0.627 („ $+14^\circ$)	$+36.3$	$+36.4$
C_6H_{14}	Hexan	—	0.658 („ 20°)	68.9	68.9
C_7H_{16}	Heptan	—	0.683 („ 20°)	98.4	98.3
C_8H_{18}	Octan	—	0.702 („ 20°)	125.6	125.1
C_9H_{20}	Nonan	-51	0.718 („ 20°)	149.5	149.8
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Dekan	-31	0.730 („ 20°)	173	172.8
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	Undekan	-26	0.774 beim Schmelzp.	194	194.3
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Dodekan	-12	0.773 „ „	214.5	214.5
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Tetradekan	$+4$	0.775 „ „	252.5	252.5
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Hexadekan	18	0.775 „ „	287.5	285.9
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Eikosan	37	0.775 „ „	205 ¹	—
$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	Heneikosan	40	0.778 „ „	215	—
$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	Trieikosan	48	0.779 „ „	234	—
$\text{C}_{31}\text{H}_{64}$	Hentriakontan	68	0.781 „ „	302	—
$\text{C}_{35}\text{H}_{72}$	Pentatriakontan	75	0.782 „ „	302	—
$\text{C}_{60}\text{H}_{122}$	Hexakontan	101	—	331	—

¹ Bei 15 mm Druck, ebenso die folgenden Glieder.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß die vier ersten Glieder bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind. Die folgenden Glieder bis C_{16} sind flüssig, die höheren fest. Während das Methan geruchlos ist, besitzen die flüssigen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe den charakteristischen Geruch des Petroleums. Die festen Glieder sind dagegen wieder geruchlos. In Wasser sind alle so gut wie unlöslich.

Ferner nimmt man wahr, daß die Differenz der Schmelz- und Siedepunkte der aufeinander folgenden Glieder der Reihe mit wachsender Kohlenstoffzahl abnimmt. Diese Erscheinung findet sich fast allgemein bei homologen Reihen.

Diese Differenzen sind eine Funktion der absoluten Temperatur des Siedepunktes; SYDNEY YOUNG hat dafür die empirische Formel

$$\Delta = \frac{144.86}{T^{0.0148} \sqrt{T}}$$

aufgestellt, in welcher Δ die Differenz im Siedepunkt zwischen zwei aufeinander folgenden Gliedern der homologen Reihe angibt und T die absolute Siedetemperatur vom niedrigsten der beiden Glieder bezeichnet. Mittels dieser Formel sind die Siedepunkte, die in der sechsten Reihe der obigen Tabelle angegeben sind, berechnet. Diese Formel gilt nicht nur für diese homologe Reihe, sondern auch für viele andre. Bei den niedrigeren Gliedern sind die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung immer am größten. Bei einigen homologen Reihen sind diese Abweichungen auch für die weiteren Glieder derart, daß die Formel für sie unbrauchbar ist; in solchen Fällen hat man jedoch meist zeigen können, daß die Molekeln im flüssigen Zustand assoziiert sind, d. h. das Molekulargewicht beträgt dann das Doppelte oder Mehrfache als im Gaszustand.

Obenstehende Formel gilt für den Siedepunkt unter normalem Druck von 760 mm. Zwischen den absoluten Siedepunkten von zwei Substanzen A und B unter verschiedenem Drucke besteht jedoch oft eine einfache Beziehung, nämlich:

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{T'_A}{T'_B},$$

wenn T und T' die absoluten Siedepunkte dieser Substanzen bei willkürlichen, jedoch für beide gleichen Drucken vorstellen. In Worten ausgedrückt besagt dies also, daß das Verhältnis der absoluten Siedepunkte bei verschiedenen Drucken konstant ist.

Isomerie und Struktur.

37. Von der Formel CH_4 ist nur eine Verbindung bekannt und zwar das Methan. Ebenso kennt man nur eine Verbindung von der Formel C_2H_6 und nur eine, die durch die Formel C_3H_8 ausgedrückt wird. Zwei Verbindungen sind bekannt, welche die Formel C_4H_{10} besitzen; drei von der Formel C_5H_{12} , fünf von der Formel C_6H_{14} usw. Die Erscheinung, daß qualitativ und quantitativ ganz gleich zusammengesetzte Verbindungen in Formen vorkommen, welche ganz verschiedenes chemisches und physikalisches Verhalten zeigen,

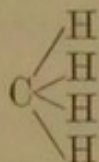
wird Isomerie¹ genannt. Verbindungen von gleicher Formel nennt man isomer. Eine Erklärung hierfür ergibt sich, wenn man die Anordnung der Atome im Molekül betrachtet.

Hierbei kann man von zwei Annahmen ausgehen: Einmal von der, daß sich die Anordnung der Atome im Molekül fortwährend ändert; dann würde man sich ein Molekül als Planetensystem vorstellen können, dessen Anordnung von Augenblick zu Augenblick eine andre ist. Bei dieser Annahme würde jedoch die Isomerie unerklärlich sein; denn es ist nicht ersichtlich wie z. B. die vier Kohlenstoffatome und die zehn Wasserstoffatome des Butans zwei verschiedene Verbindungen sollten bilden können, wenn ihre Anordnung eine unbestimmte wäre, und man sich demnach in den Trillionen Molekülen, die schon in einem Kubikmillimeter enthalten sind, die sämtlichen möglichen Anordnungen dieser vierzehn Atome in jedem Augenblick verwirklicht denken müßte.

Die Isomerie wird jedoch sofort erklärlich, wenn man annimmt, daß im Molekül eine bestimmte unveränderliche Anordnung der Atome besteht; dann kann man eben diesem Umstand ihre Entstehung zuschreiben, indem man diese auf eine verschiedene Anordnung von gleichviel Atomen der gleichen Elemente zurückführt.

Die Annahme einer bestimmten unveränderlichen Anordnung der Atome macht nicht notwendig, daß sie in dem Molekül als unbeweglich in bezug aufeinander gedacht werden müssen. Man kann sich vorstellen, daß sie sich um eine Gleichgewichtslage bewegen, ohne daß dadurch ihre Anordnung geändert wird.

38. Wenn also die Erscheinung der Isomerie dazu führt, im Molekül eine bestimmte Anordnung der Atome anzunehmen, so ist weiter die Frage zu beantworten, wie die Anordnung der Atome im Molekül beschaffen ist. Ausgangspunkt hierfür ist die Vierwertigkeit, die Tetravalenz des Kohlenstoffs. Im Methan muß deshalb die Anordnung der Atome durch

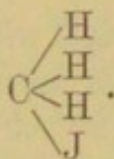


wiedergegeben werden, d. h. die vier Bindungseinheiten des Kohlenstoffatoms halten jede ein einwertiges Wasserstoffatom fest. Dies ist die einzige Möglichkeit; denn in dieser Verbindung können die Wasserstoffatome sich nicht untereinander festhalten, da ihre einzige Bindungseinheit bereits mit der des Kohlenstoffatoms in Aktion getreten ist.

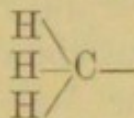
¹ ἴσος gleich, μέρος Teil.

Sehen wir jetzt weiter zu, welche Anordnung der Atome für das Äthan C_2H_6 in Betracht kommt.

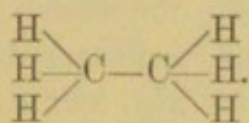
Dieser Körper kann (31) durch Einwirkung von Natrium auf Methyljodid erhalten werden. In dem Methyljodid CH_3J haben wir ein vierwertiges Kohlenstoffatom, drei einwertige Wasserstoffatome und ein einwertiges Jodatom. Man muß also annehmen, daß sowohl die Wasserstoffatome als auch das Jodatom an den Kohlenstoff gebunden sind. Wird jede der vier Bindungseinheiten des Kohlenstoffatoms durch einen Strich angedeutet, so wird Methyljodid durch die Formel ausgedrückt:



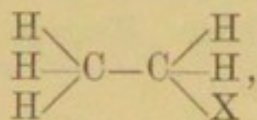
Natrium wirkt nun in der Weise auf Methyljodid ein, daß aus zwei Molekülen desselben Jod herausgenommen wird unter Bildung von Äthan. Die Abspaltung von Jod hat zur Folge, daß die Bindungseinheit des Kohlenstoffatoms, die früher dieses Atom festhielt, frei wird. Es sind somit zwei Gruppen



entstanden. Da nun die Formel des Äthans C_2H_6 ist, ergibt sich als die einzige mögliche Anordnung seiner Atome diejenige, wo die beiden freien Bindungseinheiten der Methylgruppen sich vereinigt haben:

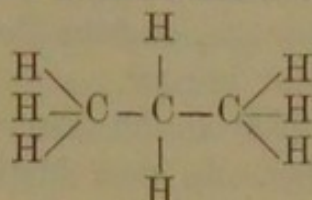


Die Anordnung der Atome im Propan kann auf ganz die gleiche Weise gefunden werden. Wir sahen (31), daß Propan entsteht, wenn Natrium auf ein Gemenge von Methyl- und Äthylhalogen einwirkt. Da Äthan durch die eben gegebene Formel vorgestellt wird, so kann Äthylhalogen nur sein:



wo X ein Halogenatom vorstellt.

Wird dieses Äthylhalogen zusammen mit Methyljodid wiederum mit Natrium behandelt, so vereinigen sich wiederum die Reste, woraus für Propan die Formel

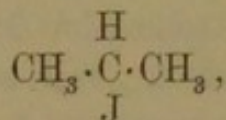


oder kürzer $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ folgt.

Formeln, welche die Anschauung über die Anordnung der Atome im Molekül (die Atomverkettung) ausdrücken, also die Bauart, die *Struktur* des Moleküls erkennen lassen, heißen Struktur- oder Konstitutionsformeln.

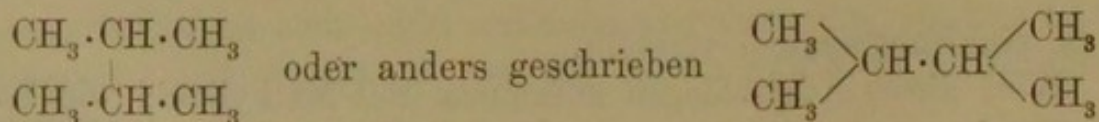
39. Folgendes Beispiel zeigt, wie Isomerie durch Verschiedenheit der Struktur erklärt werden kann. Unter den fünf bekannten Hexanen gibt es eins, das bei 69° siedet und das spez. Gew. 0.6583 bei 20.9° hat, und ein andres, das bei 58° siedet und das spez. Gew. 0.6701 bei 17.5° hat. Das erste wird erhalten durch Einwirkung von Natrium auf $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$, normales Propyljodid. Aus dem früher Gesagten folgt, daß man diesem Hexan die Struktur $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ zuerkennen muß.

Nun ist aber außer diesem normalen Propyljodid ein isomeres, welches den Namen Isopropyljodid führt, bekannt. Beide Verbindungen sind leicht in Propan überzuführen. Nimmt man an, daß die Isomerie durch verschiedene Anordnung der Atome im Molekül verursacht wird, so kommt man zu dem Resultat, daß die Isomerie der zwei Verbindungen $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ nur in einer Verschiedenheit der Stellen gefunden werden kann, die das Jodatome in dem Molekül einnimmt. Denn die Anordnung der Atome in dem Propan ist bekannt, und die Propyljodide unterscheiden sich nur dadurch von dem Propan, daß ein Wasserstoffatom desselben durch Jod ersetzt ist. Das Isopropyljodid kann also nur die Strukturformel



haben, wenn das normale Propyljodid die Struktur $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ hat.

Läßt man Natrium auf Isopropyljodid einwirken, so wird Hexan vom Siedepunkt 58° gebildet. Hieraus darf man schließen, daß letzterem die Struktur



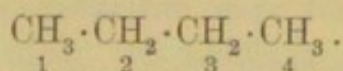
zukommt. Deshalb nennt man dieses Hexan *Di-isopropyl*.

Kohlenstoffketten.

40. Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß die Tatsachen dazu zwingen, in den organischen Verbindungen eine gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen. Diese Bindung ist sehr fest; wir haben bereits gesehen, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe kräftigen chemischen Einflüssen Widerstand bieten. Die Neigung der Kohlenstoffatome, sich in zusammenhängender Reihe miteinander zu vereinigen, eine Kohlenstoffkette — wie in den oben besprochenen Hexanen — zu bilden, unterscheidet sie scharf von den Atomen aller andren Elemente, da diese ein solches Vermögen nicht oder doch nur in viel geringerem Grade besitzen. Diese Fähigkeit im Verein mit der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms ist die Ursache, daß die Zahl der Kohlenstoffverbindungen viel größer ist, als die Zahl der Verbindungen aller andren Elemente zusammen.

Eine Kohlenstoffkette, wie sie im Dipropyl (39) vorkommt, nennt man normal. Das Beispiel einer verzweigten Kette ist das Di-isopropyl. In den normalen Ketten ist also jedes Kohlenstoffatom an höchstens zwei andre direkt gebunden, in den verzweigten Ketten kommen Kohlenstoffatome vor, die mit drei oder vier andren direkt verbunden sind. Verbindungen mit normaler Kette werden gewöhnlich durch ein vor den Namen gestelltes *n* kenntlich gemacht, Verbindungen mit verzweigter Kette werden als Iso- oder i-Verbindungen bezeichnet.

Noch einige andre Bezeichnungen mögen hier erläutert werden. Ein Kohlenstoffatom, das nur mit einem andren Kohlenstoffatom verbunden ist, wird als primär gebunden bezeichnet, ist es mit zwei andren verbunden, als sekundär gebunden; bindet es dagegen gleichzeitig drei andre, so wird es als tertiär oder bei vier als quartär gebunden, auch schlechtweg primär, sekundär usw. genannt. Ein Kohlenstoffatom, welches sich am Ende einer Kette befindet, wird endständig genannt. Um die Kohlenstoffatome einer Kette zu kennzeichnen, werden sie numeriert, wobei eines der endständigen die Nummer 1 erhält:



Öfters wird das endständige Kohlenstoffatom mit ω , das daran gebundene mit α , das dann folgende mit β bezeichnet usw.

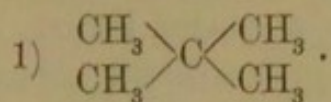
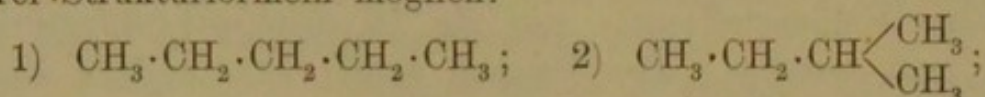
Gesetz der paaren Atomzahlen. Die Zahl der Wasserstoffatome in den Grenzkohlenwasserstoffen ist eine gerade, zufolge der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Alle andren organischen Verbindungen kann man sich entstanden

denken infolge eines Ersatzes dieser Wasserstoffatome durch andre Elemente oder Atomgruppen, ferner durch Verlust einer geraden Zahl von Wasserstoffatomen oder durch beide Ursachen zusammen. Hieraus folgt, daß im Molekül jeder Kohlenstoffverbindung die Summe der ungeradwertigen Elemente (Wasserstoff, Halogene, Stickstoff, Phosphor usw.) stets eine gerade Zahl ist. Das Molekül einer Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_3H_2NO_2$ muß also mindestens doppelt so groß sein.

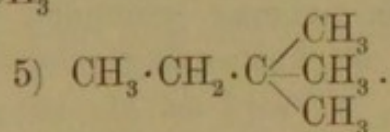
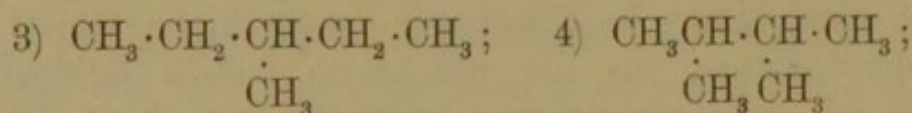
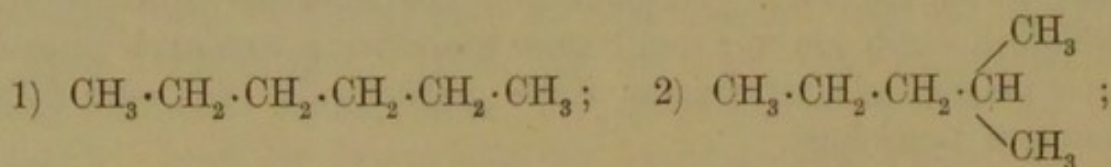
Zahl der möglichen Isomeren.

41. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms und das Prinzip der Bildung von Atomketten erlauben, nicht nur von den bestehenden Isomeren Rechenschaft zu geben, sondern ermöglichen auch, die Existenz von Verbindungen vorauszusehen. Für eine Verbindung C_4H_{10} z. B., Butan, kann man sich sowohl die Struktur $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, als auch $CH_3 \cdot \underset{\cdot}{CH} \cdot CH_3$ denken. Mehr Möglich-

keiten gibt es hier nicht. Für eine Verbindung der Formel C_5H_{12} sind drei Strukturformeln möglich:



Für eine Verbindung der Formel C_6H_{14} die folgenden fünf:



Man würde vergeblich versuchen, wenn man an den oben genannten Prinzipien festhält, noch andre wie diese Strukturformeln zu finden.

Wenn es nun glückt, genau die Zahl isomerer Verbindungen wirklich zu erhalten, die man auf diese Weise voraussagen kann, wenn es dagegen nicht geglückt ist, mehr Isomeren darzustellen, als die Theorie angibt, und wenn man endlich den existierenden Isomeren auf Grund ihrer Synthese oder ihrer Umsetzungen auch die der Theorie nach mögliche Strukturformel zuerkennen muß, so darf man darin gewiß eine große Stütze für die Richtigkeit der Prinzipien, von denen ausgegangen worden ist, erblicken.

Dies alles ist in der Tat in zahlreichen Fällen konstatiert worden.

Umgekehrt wird damit ein wichtiges Hilfsmittel geliefert, um die Struktur einer Verbindung zu bestimmen; denn stellt man für dieselbe die Strukturformeln auf, die nach den obigen Prinzipien möglich sind, so wird eine derselben die Struktur des Stoffes ausdrücken müssen.

In sehr vielen Fällen jedoch ist die Zahl der Isomeren, die man wirklich hat darstellen können, viel geringer als die Zahl der möglichen. Die Ursache davon ist darin zu suchen, daß die Zahl der möglichen Isomeren mit der Zahl der Kohlenstoffatome der Verbindung sehr schnell zunimmt. So hat man ausgerechnet, daß von C_7H_{16} 9 Isomeren möglich sind, von C_8H_{18} 18, von C_9H_{20} 35, von $C_{10}H_{22}$ 72, von $C_{11}H_{24}$ 159, von $C_{12}H_{26}$ 355, von $C_{13}H_{28}$ 802 usw. Die Chemiker haben sich zwar nicht damit beschäftigt, alle 802 Isomeren der Formel $C_{13}H_{28}$ z. B. darzustellen, da andere wichtigere Fragen zu beantworten waren; an der Möglichkeit, diese Isomeren sämtlich darzustellen, wird jedoch im Prinzip nicht gezweifelt, da man die Methoden, sie aufzubauen, kennt, wie wir oben gesehen haben, und demnach bei den Versuchen keine prinzipiellen Schwierigkeiten zu erwarten sind, möglicherweise aber experimentelle.

Physikalische Eigenschaften isomerer Verbindungen.

42. Unter den verschiedenen Isomeren hat die normale Verbindung den höchsten Siedepunkt. Diese Regel gilt allgemein auch bei andren homologen Reihen.

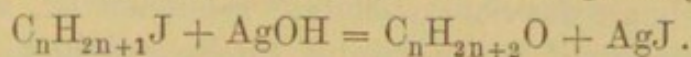
Beispiel. Die Siedepunkte der isomeren Hexane sind:

n-Hexan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Siedepunkt	69°
Methyldiäthylmethan	$(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_3$	„	64°
Äthylisobutyl	$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	„	62°
Di-isopropyl	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	„	58°
Trimethyläthylmethan	$(CH_3)_3 \cdot C \cdot (C_2H_5)$	„	46°

Alkohole, $C_nH_{2n+2}O$.

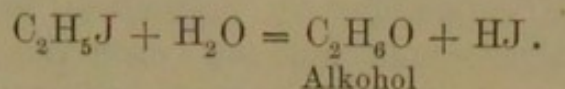
Bildungsweise und Struktur.

43. Die Glieder dieser homologen Reihe kann man erhalten durch Einwirkung von Silberhydroxyd auf Halogenalkyle:



Man bringt zu diesem Zweck meistens ein *Alkyljodid* mit feuchtem Silberoxyd zusammen, dessen in Wasser gelöster Teil, wie bekannt,

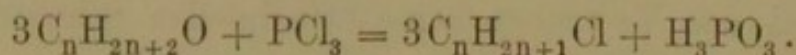
als Silberhydroxyd reagiert (vgl. „Unorg. Ch.“ 246). Die Bildung der Alkohole aus den Jodiden erfolgt auch, wenn man sie mit viel Wasser auf 100° erhitzt:



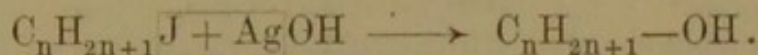
Wenn man auf einen Alkohol $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ Natrium einwirken läßt, so wird aus einem Grammolekül des Alkohols ein Gramm-atom Wasserstoff frei, indem zugleich eine Verbindung $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{ONa}$ entsteht, *Natriumalkoholat* genannt, die durch Wasser in NaOH und Alkohol zersetzt wird. Das Natrium hat also ein Atom Wasserstoff substituiert.

Weder dieses Metall noch irgend ein andres ist imstande, mehr als ein H-Atom des Alkohols zu substituieren; denn fügt man einen Überschuß von Natrium hinzu, so wird dieses nicht angegriffen. Von allen Wasserstoffatomen des Alkohols besitzt also nur eines die Eigenschaft, durch Natrium ersetzt zu werden.

Behandelt man einen Alkohol mit Phosphortri- oder -pentachlorid, so entsteht Alkylchlorid:



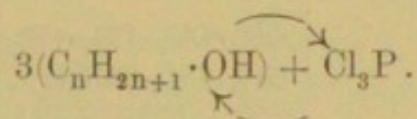
Aus diesen Tatsachen wollen wir die Struktur der Alkohole abzuleiten versuchen. Das Silberhydroxyd kann nur die Struktur $\text{Ag}-\text{O}-\text{H}$ haben; das zweiwertige Sauerstoffatom ist mit dem einwertigen Silber- und Wasserstoffatom verbunden. Bringt man Silberhydroxyd mit Alkyljodid zusammen, so muß man sich den Verlauf der Reaktion so vorstellen, daß einerseits das Jodatom der Alkylgruppe, anderseits das Silberatom der Gruppe OH, Hydroxyl, frei wird. Alkyl und Hydroxyl haben also durch die an beiden freiwerdende Bindungseinheit Gelegenheit, sich miteinander zu vereinigen:



Zufolge dieser Bildungsweise enthalten die Alkohole eine Hydroxylgruppe. Die beiden andren oben genannten Eigenschaften der Alkohole bestätigen dies. Wenn ihre Struktur durch die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ausgedrückt wird, sieht man, daß alle darin vorkommenden Wasserstoffatome direkt an Kohlenstoff gebunden sind außer einem, welches eine ganz besondere Stellung im Molekül einnimmt, nämlich an das Sauerstoffatom gebunden ist, während dieses letztere seinerseits mit seiner zweiten Bindungseinheit an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Es ist nicht mehr als natürlich anzunehmen, daß mit der besonderen Stellung dieses Wasserstoffatoms auch eine

besondere Eigenschaft Hand in Hand geht, nämlich die, als einziges unter allen andren Wasserstoffatomen durch Alkalimetalle ersetzbar zu sein. Außerdem wird durch Natrium aus einer andren Verbindung, die zweifellos eine Hydroxylgruppe enthält, ebenfalls Wasserstoff frei gemacht; diese Verbindung ist Wasser, für welches keine andre Strukturmöglichkeit besteht als $H-O-H$.

Daß durch die Einwirkung von Phosphorchlorid die Alkohole wieder in Alkylchloride übergehen, steht gleichfalls ganz in Übereinstimmung mit der Annahme einer Hydroxylgruppe. Aus den empirischen Formeln $C_nH_{2n+2}O$ und $C_nH_{2n+1}X$ läßt sich bereits ersehen, daß das Halogen an die Stelle von OH tritt. Man kann sich vorstellen, daß bei diesem Prozeß die Hydroxylgruppen von 3 Molekülen Alkohol gegen die Chloratome der Phosphorverbindung ausgetauscht werden:



Wenn man die für Verbindungen $C_nH_{2n+2}O$ möglichen Strukturformeln aufzustellen sucht, so gelangt man betreffs der Bindungsweise des Sauerstoffatoms nur zu zwei Möglichkeiten, für die Verbindung C_2H_6O z. B. 1) zu $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$; 2) zu $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$. Es läßt sich leicht erkennen, daß die zweite Strukturformel nicht die des Alkohols sein kann; denn in ihr sind alle Wasserstoffatome gleichwertig, so daß sie von einer wichtigen Eigenschaft der Alkohole keine Rechenschaft gibt. Auch würde sich die Einwirkung von Silberoxyd auf Jodalkyl oder von PCl_3 auf Alkohol mit dieser Formel nicht in Einklang bringen lassen. Die erste Formel hingegen erklärt dies alles vollkommen.

Wir haben im vorstehenden die Struktur der Alkohole aus ihren Eigenschaften abgeleitet. Umgekehrt geben die Strukturformeln Rechenschaft von allen chemischen Eigenschaften der Verbindungen. Sie sind der kurze Ausdruck dafür. Man kann daraus den Wert dieser Formeln ermessen: ist man durch das Studium einiger Eigenschaften einer Verbindung in den Stand gesetzt, eine Strukturformel für dieselbe aufzustellen, so wird man daraus ihre andren Eigenschaften ableiten können. In zahllosen Fällen sind die so abgeleiteten Eigenschaften durch die Beobachtung bestätigt worden.

Nomenklatur und Isomerie.

44. Die Alkohole dieser homologen Reihe werden nach den darin anwesenden Alkylgruppen benannt: Methyl-, Äthyl-, Propyl- usw. alkohol.

Isomerie kann hier auf dreierlei Art zustande kommen: 1) durch Verzweigung der Kohlenstoffketten; 2) durch die Stellung des Hydroxyls; 3) durch die in 1 und 2 genannten Ursachen zusammen. Dies erkennt man aus der folgenden Zusammenstellung der isomeren Alkohole C_3 bis C_5 .

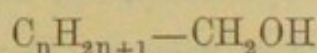
Name	Formel	Siedepunkt	Spez. Gew. bei 20° (d_4^{20})
Propylalkohole, C_3H_8O			
1. Normaler	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	97°	0.804
2. Iso	$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$	81	0.789
Butylalkohole, $C_4H_{10}O$			
1. Normal primärer	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	117	0.810
2. Normal sekundärer	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$	100	—
3. Iso	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2OH$	107	0.806
4. Trimethylcarbinol	$(CH_3)_3 \cdot C \cdot OH$	83	0.786
Amylalkohole, $C_5H_{12}O$			
1. Normal primärer	$CH_3(CH_2)_3 \cdot CH_2OH$	138	0.815
2. Isobutylcarbinol	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	131	0.810
3. Sekundärbutylcarbinol	$CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2OH$	128	—
4. Methylpropylcarbinol	$CH_3(CH_2)_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$	119	—
5. Methylisopropylcarbinol	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CH_3$	112.5	—
6. Diäthylcarbinol	$C_2H_5 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$	117	—
7. Dimethyläthylcarbinol	$(CH_3)_2 \cdot C \cdot (OH) \cdot C_2H_5$	102	—
8. Tertiärbutylcarbinol	$(CH_3)_3 \cdot C \cdot CH_2OH$	112	—

Durch den Ausgang „-carbinol“ kommt zum Ausdruck, daß man alle Alkohole als Methylalkohol (Carbinol) auffassen kann, in dem die Wasserstoffatome, außer dem des Hydroxyls, durch Alkylgruppen ersetzt sind.

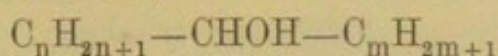
So könnte man Isobutylalkohol auch als *Isopropylcarbinol*, den sekundären Butylalkohol als *Methyläthylcarbinol*, den normalen Butylalkohol als *n-Propylcarbinol* bezeichnen.

Wie aus den oben angeführten Beispielen ersichtlich ist, nennt man *primäre* Alkohole solche, deren Hydroxylgruppe an ein primäres Kohlenstoffatom (40) gebunden ist; *sekundäre* und *tertiäre* solche, deren Hydroxyl an ein sekundäres bzw. tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Im allgemeinen werden Verbindungen primär, sekundär oder tertiär genannt, je nachdem sie durch Substitution von Wasserstoff, der an ein primär, sekundär oder tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gebunden ist, abgeleitet werden können.

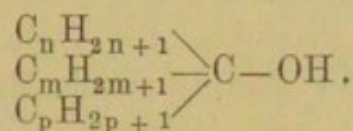
Primäre Alkohole werden also durch die allgemeine Formel



dargestellt; sekundäre durch:



und tertiäre durch:



Allgemeine Eigenschaften der Alkohole.

45. Einige ihrer physikalischen Eigenschaften ersieht man aus der nachstehenden Tabelle, in welche nur normal-primäre Verbindungen aufgenommen sind:

Name	Formel	Spez. Gew. d_4^{20}	Siedepunkt	Differenz der Siedepunkte
Methylalkohol	CH_3OH	0.812	66°	
Äthylalkohol	C_2H_5OH	0.806	78	12°
Propylalkohol	C_3H_7OH	0.817	96.5	18.5
Butylalkohol	C_4H_9OH	0.823	116.7	20.2
Amylalkohol	$C_5H_{11}OH$	0.829	137	20.3
Hexylalkohol	$C_6H_{13}OH$	0.833	157	20
Heptylalkohol	$C_7H_{15}OH$	0.836	175	18
Octylalkohol	$C_8H_{17}OH$	0.839	194.5	19.5
Nonylalkohol	$C_9H_{19}OH$	0.842	213	18.5

Die Zunahme der Moleküle um die Gruppe CH_2 bedingt hier eine nahezu konstante Erhöhung der Siedepunkte (36). Nur bei den ersten Gliedern der Reihe ist der Betrag der Erhöhung etwas kleiner.

Man sieht, daß auch hier (wie bei den Kohlenwasserstoffen, 42) die normalen Verbindungen den höchsten Siedepunkt haben.

Die niederen Alkohole C_1-C_4 sind bewegliche Flüssigkeiten, die mittleren C_5-C_{11} sind mehr ölig, die höheren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest; alle sind farblos wenigstens in dünnen Schichten. In dicken Schichten sind sie gelblich gefärbt, und zwar um so gelblicher, je mehr Atome Kohlenstoff sie enthalten. Die ersten Glieder C_1-C_3 sind in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Bei den höheren Gliedern nimmt die Löslichkeit in Wasser mit wachsender Anzahl der C-Atome rasch ab.

Die niederen Glieder besitzen einen weingeistartigen, die mittleren einen unangenehmen Geruch; die festen sind geruchlos.

Das spez. Gewicht ist bei allen kleiner als 1.

Methylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$.

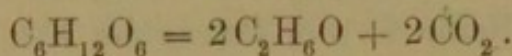
46. Diese auch *Holzgeist* genannte Verbindung wird im großen zumeist bei trockner Destillation des Holzes in eisernen Retorten unter möglichst langsamer Erhitzung erhalten; besser gewinnt man sie durch Behandlung des Holzes mit heißem Generatorgas¹ (Gemisch von CO und N_2). Die Produkte der Destillation bestehen neben den entweichenden Gasen (hauptsächlich Methan und Wasserstoff) aus wäßriger Flüssigkeit und Holzteer. Die wäßrige Flüssigkeit (der rohe Holzeßig) enthält den Methylalkohol in einer Menge von 1–2%, aber außer diesem noch viele andre Stoffe, darunter Essigsäure (10%) und Aceton (0.5%). Die Essigsäure wird durch Behandlung mit Ätzkalk beseitigt; der Methylalkohol wird durch fraktionierte Destillation und andre Methoden rein erhalten.

Er findet technische Verwendung bei der Darstellung von Anilinfarbstoffen, von Formaldehyd, zum Denaturieren (48) des Alkohols usw.

Methylalkohol brennt mit blaßblauer Flamme und ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar; bei diesem Mischen findet Zusammenziehung und Wärmeentwicklung statt. Physik. Eigenschaften s. 45. Schmelzpunkt -93.9° .

Äthylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.

47. Äthylalkohol, der gewöhnliche Alkohol des Handels (*Spiritus vini*, *Weingeist*), wird durch Gärung aus Zucker und zuckerhaltigen Stoffen von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{HO}$ gewonnen. Unter dem Einfluß eines katalytischen Stoffes, der *Zymase*, welche durch Hefepilze (*Saccharomyceten*) abgesondert wird, zerfallen sie in Kohlendioxyd und Alkohol nach der Formel (siehe 232):

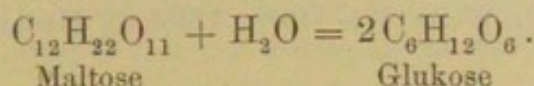


Nach dieser Reaktion werden etwa 95% umgesetzt. Nebenbei bilden sich geringe Mengen von *Glycerin*, *Bernsteinsäure* und verschiedenen höheren Alkoholen derselben Reihe, namentlich Amylalkohole, welche letztere aus den Eiweißstoffen, welche im Ausgangsmaterial vorhanden sind, gebildet werden. Siehe 200.

Für die technische Herstellung des Alkohols wählt man jedoch als Ausgangsmaterial nicht reine Zuckerarten (dies würde zu kostspielig sein), sondern ein Material, das reich an Stärke ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_x ist, z. B. Kartoffeln oder die reifen Samenkörner der Getreidearten; das Stärkemehl läßt sich unter der Einwirkung eines *Enzyms* (sog. ungeformten Ferments, 232) in Maltose überführen, welche

¹ Dies wird bereitet, indem man Luft über glühende Kohlen leitet.

durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser in 2 Moleküle Glukose gespalten wird:



Das Enzym, wodurch die Saccharifikation oder Verzuckerung, die Überführung des Stärkemehls in Maltose bewirkt wird, heißt *Diastase*; sie wird aus dem durch künstliche Keimung der Gerstenkörner hergestellten *Malz* gewonnen. Das Verfahren, durch welches Stärke mittels Diastase in Maltose übergeführt wird, heißt „*Maischen*“. Es geschieht bei Kartoffeln wie folgt: Durch Behandlung mit gespanntem Wasserdampf von $140-150^\circ$ werden dieselben in einen dünnen homogenen Brei verwandelt. Zu diesem gibt man Diastase in Form von Malz. Bei einer Temperatur von $60-62^\circ$ kann die Umsetzung in Maltose bereits in 20 Minuten vollzogen sein.

Die Maltoselösung wird mit Hefe versetzt und die Gärung bei einer Temperatur unter 33° durchgeführt.

Aus der vergorenen Maische wird durch kontinuierliche Destillierung mittels sogenannter *Säulen-* oder *Kolonnenapparate* (siehe Fig. 24) ein 90%iger Alkohol gewonnen, obschon die Konzentration des Alkohols in der gegorenen Flüssigkeit 18% nicht überschreitet. Die nach dem Abdestillieren als dünnflüssige Masse verbleibende *Schlempe* wird als Futtermittel sehr geschätzt, da sie außer der in Alkohol übergeführten Stärke alle durch die Gärung nicht veränderten Nährstoffe, namentlich Eiweiß, der Kartoffel enthält.

Der erhaltene „Rohspiritus“ ist von Fusel begleitet und wird daher aufs neue einer Reinigung (Rektifikation) unterworfen, wodurch man Alkohol von 96 Volumprozent erhält. Die hoch siedenden Beimengungen liefern das Fuselöl, eine ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit; es besteht in der Hauptsache aus höheren Homologen des Äthylalkohols, namentlich Amylalkohol.

Die alkoholischen Getränke werden in zwei Hauptgruppen eingeteilt, nämlich in destillierte und nichtdestillierte. Zu den ersteren gehören Brannt-

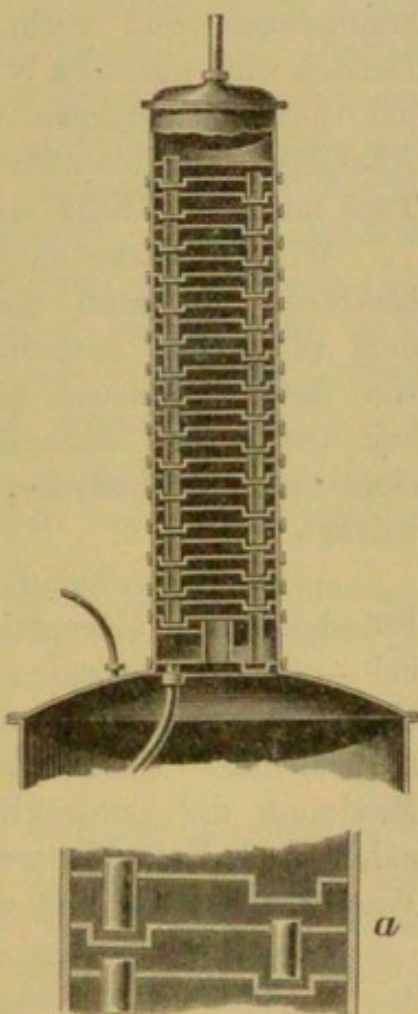


Fig. 24. Säulen- oder Kolonnenapparat.

a Drei Abteilungen (Durchschnitt).

wein (Alkohol von 40—50%), Genèvre (Alkohol destilliert mit Wacholderbeeren), Kognak (durch Destillation von Wein erhalten) usw.; zu den letzteren Bier (3—6% Alkohol), Wein (8.5—10% Alkohol), Madeira (bis zu 21% Alkohol) usw.

48. Der Alkohol des Handels (Sprit, Weingeist) ist nie ganz wasserfrei. Um vollständig wasserfreien oder absoluten Alkohol zu erhalten, gibt man zu einem hochprozentigen Alkohol so viel Stücke ~~unge~~gebrannten Kalkes, daß diese aus der Flüssigkeit noch herausragen, und kocht ihn eine Stunde lang am Rückflußkühler. Danach wird aus dem Wasserbad abdestilliert. Leichter, und namentlich mit viel weniger Verlust, gelingt die Darstellung absoluten Alkohols, wenn man hochprozentigen Spirit in einem zugeschraubten Topf mit wenig Kalk ein paar Stunden auf 100° erhitzt.

Will man aus einem wäßrigen Alkohol einen hochprozentigen herstellen, so muß man ihn zunächst durch Abdestillieren auf dem Wasserbad konzentrieren. Man kann dies auch durch Zusatz von fester Pottasche bis zur Sättigung ausführen. Die Flüssigkeit trennt sich dann in zwei Schichten, eine untere wäßrige und eine obere alkoholische, deren Alkoholgehalt 91.5 Gewichtsprozent beträgt.

Absoluter Alkohol ist eine leicht entzündliche, wasserhelle Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Er siedet bei 78°, wird fest bei -111.8° , verbrennt mit blaßblauer, nicht leuchtender Flamme. Er ist hygroskopisch und mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis unter Kontraktion und geringer Wärmeentwicklung. Das Maximum der Kontraktion tritt ein, wenn auf 1 Mol. Alkohol annähernd 3 Mol. Wasser kommen. 52 Vol. Alkohol und 48 Vol. Wasser geben bei 20° statt 100 nur 96.3 Vol. Mischung.

Der Alkoholgehalt wäßrigen Alkohols wird durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes, der physikalischen Konstante, die bei Flüssigkeiten überhaupt oft zur Feststellung ihrer Reinheit angewandt wird, mit Hilfe des Aräometers ermittelt. Über eine leicht ausführbare und sehr empfindliche Methode, um Spuren von Wasser in Alkohol nachzuweisen, siehe **74**.

Das große Interesse, welches die Industrie und der Staat an der Bestimmung des Alkoholgehaltes in Mischungen von Wasser und Alkohol haben, hat verschiedene Gelehrte, unter andren v. BAUMHAUER und MENDELEJEFF, zur Ausarbeitung von Tabellen veranlaßt, aus denen das spez. Gewicht bei einer bestimmten Temperatur abgelesen werden kann. Die spez. Gewichte wäßrigen Alkohols von 0—100%, jedesmal um 1% steigend, und für Temperaturen von 0—30°, jedesmal um 1 Grad steigend, sind darin verzeichnet.

Im Handel wurde der Alkoholgehalt von wäßrigem Alkohol früher nach Volumprozenten mittels des Alkoholometers von TRALLES angegeben. Seit 1888 sind allgemein Gewichtsalkoholometer eingeführt, welche den Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten der Mischung bei der Normaltemperatur von 15° angeben.

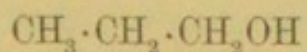
Der meiste Alkohol dient zum Trinken. Seine größere oder geringere Schädlichkeit ist durch den Grad seiner Reinheit bedingt; vornehmlich macht die Anwesenheit von Fuselöl seinen Genuß nachteilig. In der Industrie wird Alkohol als Lösungsmittel für Lacke und Firnisse, zur Darstellung von Teerfarbstoffen und pharmazeutischen Präparaten (Chloroform, Chloral, Jodoform) usw. verwendet; er dient als Leuchtstoff in Form von Spiritusglühlicht; ferner wird er als Brennstoff und zur Konservierung anatomischer Präparate gebraucht. Als ausgezeichnetes Lösungsmittel für zahllose organische Verbindungen findet Alkohol im Laboratorium ausgedehnte Anwendung. Der nicht zum Trinken bestimmte, sondern für andre Zwecke zu benutzende Alkohol wird durch vorgeschriebene Zusätze ungenießbar gemacht (denaturiert) und ist dann steuerfrei.

Zur Denaturierung ist in Deutschland ein Zusatz von Holzgeist und Pyridin vorgeschrieben; doch sind für die Zwecke der Technik besondere Denaturierungsmittel gestattet.

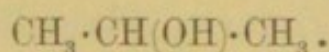
Als Reaktion auf Äthylalkohol kann die Bildung von Jodoform dienen, welches beim Zufügen von Jod und Kalilauge zu Alkohol entsteht (152).

Propylalkohole, C_3H_8O .

49. Es gibt zwei Propylalkohole; der eine, der normale, siedet bei 97° und hat ein spez. Gewicht von 0.804; der andre siedet bei 81° und hat ein spez. Gewicht von 0.789. Nach den aufgestellten Prinzipien sind auch nur zwei Isomeren möglich, nämlich

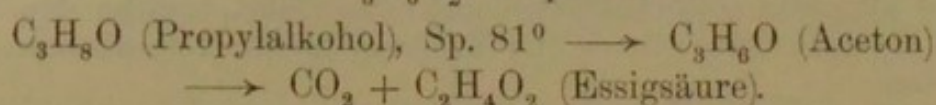
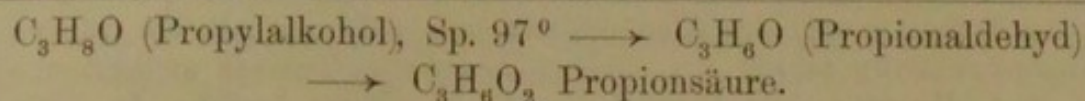


Normalpropylalkohol



Isopropylalkohol

Es entsteht nun die Frage, welche Struktur dem höher siedenden und welche dem tiefer siedenden Propylalkohol zugesprochen werden muß. Das Resultat der Oxydation gibt darauf Antwort. Aus beiden Alkoholen entsteht durch Oxydation eine Verbindung C_3H_6O , aber nicht dieselbe; denn bei weiterer Oxydation gibt die Verbindung C_3H_6O (Propionaldehyd) aus dem höher siedenden Alkohol eine Säure $C_3H_6O_2$, Propionsäure genannt, während aus der andren Verbindung C_3H_6O (Aceton) Kohlendioxyd und Essigsäure $C_2H_4O_2$ gebildet werden:



Die Propionsäure besitzt die Struktur $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; das Aceton die Struktur $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; dies wird später bewiesen werden. Man sieht ein, daß nur die Formel des normalen Alkohols die Bildung einer Verbindung von der Struktur der Propionsäure zuläßt. Denn man kann diese Bildung auf einen Ersatz von zwei Wasserstoffatomen im Propylalkohol durch ein Sauerstoffatom zurückführen. Dies kann nur bei dem Normalpropylalkohol zu einer Verbindung von der Struktur der Propionsäure führen. Andererseits kann die Wegnahme zweier Wasserstoffatome aus $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ nur bei einer Strukturformel wie die des Isopropylalkohols zu einer Verbindung von der Struktur des Acetons führen. Der höher siedende Alkohol muß also die normale Struktur haben, der niedriger siedende muß Isopropylalkohol sein.

Durch das Verhalten bei der Oxydation unterscheiden sich allgemein primäre und sekundäre Alkohole. Denn nach den in 44 angeführten allgemeinen Formeln hat man in allen primären Alkoholen die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, die durch Oxydation in die für Säuren charakteristische Gruppe $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$ (die Carboxylgruppe) übergehen kann;

während man in allen sekundären Alkoholen die Gruppe $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$ hat, die durch Abspalten zweier Wasserstoffatome die Gruppe $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$

liefert, welche charakteristisch für die Ketone (die Homologen des Acetons) ist.

Die primären Alkohole geben also bei der Oxydation eine *Säure* mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome, die sekundären dagegen ein *Keton* mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome.

Zugleich erkennt man aus dem Mitgeteilten noch etwas andres. Bei dem Übergang von normalem Propylalkohol in Propionsäure und auch bei der Bildung von Aceton aus Isopropylalkohol hat die Oxydation an demjenigen Kohlenstoffatom angegriffen, an welches bereits Sauerstoff gebunden war. Dies ist stets der Fall; als allgemeine Regel kann man aufstellen: Wenn eine organische Verbindung der Oxydation unterworfen wird, so greift diese das Molekül an derjenigen Stelle an, an welcher sich

bereits Sauerstoff befindet; oder, wie man sich auch wohl ausdrückt, wo die Oxydation bereits begonnen hat.

Der normale Propylalkohol kann durch Fraktionieren von Fuselöl erhalten werden. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar; der Isopropylalkohol ist ebenfalls flüssig, kommt jedoch nicht in dem Fuselöl vor. Er kann durch Reduktion von Aceton erhalten werden.

Butylalkohole, $C_4H_{10}O$.

50. Es sind vier Butylalkohole bekannt, ebenso viele wie nach der Strukturtheorie möglich sind. Die möglichen Strukturformeln wurden bereits in 44 mitgeteilt. Sehen wir hier nochmals zu, ob sie auch tatsächlich die Eigenschaften der vier Isomeren ausdrücken. Zwei dieser Alkohole, nämlich der vom Siedepunkt 117° und der von 107° , lassen sich zu Säuren von gleicher Kohlenstoffzahl oxydieren. Sie müssen also die Struktur 1 und 3 haben, da in beiden die Gruppe CH_2OH vorkommt. Aus Gründen, die später dargelegt werden, muß man dem bei 117° siedenden Alkohol die normale Struktur 1 zuschreiben, dem bei 107° siedenden die Struktur 3. Einen dritten bei 100° siedenden Butylalkohol kann man durch Oxydation in ein Keton mit ebenso vielen Kohlenstoffatomen überführen; dieser muß also ein sekundärer Alkohol sein, was durch die Struktur 2 ausgedrückt wird. Der vierte endlich ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei 25.5° und siedet bei 83° .

Dadurch, daß die andren theoretisch möglichen Strukturformeln den drei andren Isomeren zugewiesen worden sind, bleibt für diesen Alkohol nur noch die vierte Strukturformel, die eines tertiären Alkohols, übrig. Diese durch Ausschluß der andren dem bei 25.5° schmelzenden Alkohol zuerkannte Struktur gibt in der Tat auch Rechenschaft von seinem chemischen Verhalten. Wird er nämlich oxydiert, so entsteht weder eine Säure noch ein Keton mit vier Kohlenstoffatomen; das Molekül wird beim ersten Angriff in Moleküle mit weniger Kohlenstoffatomen gespalten. Bedenkt man, daß ein Alkohol eine Gruppe $-CH_2OH$ haben muß, um bei der Oxydation eine Säure mit gleichviel Kohlenstoffatomen geben zu können, oder die Gruppe $-C \begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$, um ein Keton mit gleichviel Kohlenstoffatomen

geben zu können, dann sieht man ein, daß keines dieser beiden Oxydationsprodukte aus einem tertiären Alkohol entstehen kann. Greift also auch hier die Oxydation, wie stets, bei demjenigen C-Atom ein, an welches bereits Sauerstoff gebunden ist, so muß das Molekül sofort auseinanderfallen.

Das Obenstehende gilt für tertiäre Alkohole allgemein; in der Oxydation hat man also ein Mittel, um primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole zu unterscheiden. Diese Erfahrung kann man wie folgt zusammenfassen:

Ein primärer Alkohol gibt bei der Oxydation eine Säure mit derselben Anzahl von C-Atomen; ein sekundärer Alkohol gibt bei der Oxydation ein Keton mit gleichviel C-Atomen; bei einem tertiären Alkohol wird durch Oxydation das Molekül direkt gespalten unter Bildung von Verbindungen, deren jede eine kleinere Anzahl von C-Atomen im Molekül enthält.

Es gibt noch viele andre Methoden, um primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole zu unterscheiden. Eine der einfachsten ist die, welche auf der Zersetzung von Alkoholen durch Hitze gegründet ist. Primäre Alkohole vertragen eine Temperatur von 360° (Siedepunkt des Anthracens), wobei sekundäre sich spalten. Letztere dagegen erleiden bei 218° (Siedepunkt des Naphtalins) noch keine Zersetzung, wogegen tertiäre Alkohole dann zersetzt werden.

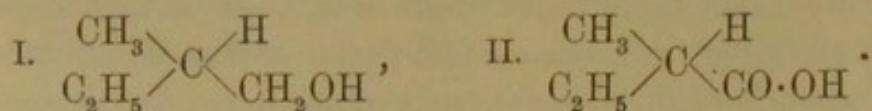
Will man also von irgend einem Alkohol wissen, ob derselbe primär, sekundär oder tertiär ist, so hat man seine Dampfdichte nur bei den zwei genannten Temperaturen zu bestimmen; je nachdem diese normal oder anormal ist, ergibt sich sofort, mit welcher Art von Alkohol man zu tun hat.

Amylalkohole, $C_5H_{12}O$.

51. Die Alkohole mit fünf C-Atomen werden *Amylalkohole* genannt. Sie sind Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch.

Bei einem dieser Alkohole, nämlich beim Sekundärbutylcarbinol, tritt ein sehr merkwürdiger Fall von Isomerie auf. Wir sahen oben, welche Vorstellung in betreff der Anordnung der Atome Rechenschaft von der Isomerie zu geben vermag. Bei sorgfältigem Studium der Eigenschaften einer Verbindung ist man imstande, eine bestimmte Strukturformel unter Ausschluß aller andren, die bei der gegebenen molekularen Zusammensetzung möglich sein würden, aufzustellen. Umgekehrt wird eine bestimmte Strukturformel auch nur für eine Verbindung gültig sein können. Denn eine Strukturformel ist der Ausdruck für einen ganz bestimmten Komplex von Eigenschaften; sind diese für zwei Verbindungen ungleich, so muß dies aus ihren Strukturformeln ersichtlich sein.

Es sind jedoch drei verschiedene Isomerien des genannten Carbinols bekannt, denen man nach sorgfältigem Studium eine und dieselbe Strukturformel (I) hat zuerkennen müssen. Diese ist:



Diese Strukturformel geht unter andrem daraus hervor, daß diese Alkohole bei der Oxydation eine Säure (II) geben, deren Struktur leicht

durch Synthese zu ermitteln ist (166). Die drei Amylalkohole dieser Struktur haben zwar gleiche chemische Eigenschaften; auch ihre physikalischen Konstanten sind nahezu dieselben; aber in bezug auf eine dieser letzteren unterscheiden sie sich scharf voneinander: wenn nämlich ein geradlinig polarisierter Lichtstrahl durch eine Schicht dieser Alkohole hindurchgeht, so wird die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles durch die eine Isomerie nach links, durch die andre nach rechts gedreht, während ihre Lage durch das dritte nicht verändert wird; sie sind optisch aktiv (27, 2).

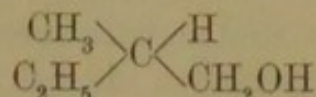
Der aktive Amylalkohol des Fuselöls (47) besitzt die Linksdrehung $[\alpha]_D = -5.90^\circ$. Er unterscheidet sich von dem Isobutylcarbinol durch den Geruch und reizt nicht wie dieser zum Husten.

Da die Verschiedenheit dieser optisch aktiven Verbindungen hier und in ähnlichen Fällen nur eine physikalische Konstante betrifft, während die chemischen Eigenschaften gleich sind, kann zunächst die Frage erhoben werden, ob man es hier nicht mit einem rein *physikalischen* Unterschied zu tun hat, bedingt durch verschiedene Anordnung der *Moleküle*, wie man dies auch bei dimorphen Körpern usw. annehmen muß. Zwei Gründe sprechen dagegen. Zunächst der, daß verschiedene Anordnung der Moleküle allein bei *festen* Körpern denkbar ist, weil nur in diesen die Moleküle eine bestimmte Lage zueinander haben können, während man von Flüssigkeiten und Gasen annimmt, daß ihre Moleküle sich frei bewegen; nun wird aber *auch* bei diesen optische Aktivität wahrgenommen. Für Flüssigkeiten wäre noch die Möglichkeit vorhanden, daß darin nicht die Moleküle selbst, sondern Konglomerate derselben mit bestimmter Anordnung der Moleküle sich frei bewegen. Wäre dies die Ursache der optischen Aktivität, dann dürften flüssige optisch aktive Verbindungen in Dampfform gebracht bei normaler Dampfdichte den polarisierten Lichtstrahl nicht drehen: tatsächlich ist dies aber doch der Fall, wie BIOT und später GERNEZ gezeigt haben. Hier kann von einer verschiedenen Anordnung der *Moleküle* keine Rede mehr sein, da in einem Dampf von normaler Dichte jedes Molekül sich einzeln bewegt.

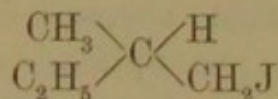
Zweitens bleibt die optische Aktivität auch bei Derivaten aktiver Stoffe erhalten.

Hieraus folgt der wichtige Schluß, daß die Drehung der Polarisationssebene durch flüssige und gelöste Stoffe ihre Ursache in dem Bau des Moleküls selbst haben muß. Somit muß sich nun die Frage aufdrängen, durch welche Eigentümlichkeit im Bau des Moleküls die optische Aktivität verursacht wird. Folgende Betrachtung ist geeignet, hierüber Klarheit zu

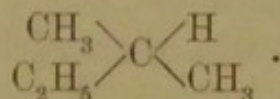
schaffen. Der linksdrehende Amylalkohol, dessen Struktur, wie oben angegeben,



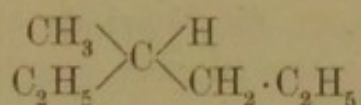
ist, wurde durch Behandlung mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure in *Amyljodid* übergeführt, welchem letzteren also die Struktur



zukommt. Diese Verbindung erwies sich als optisch aktiv. Behandelt man dieses Amyljodid mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so wird das Jodatome durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht das Pentan:



Diese Verbindung ist optisch inaktiv. Wurde jedoch das Amyljodid mit Jodäthyl vermischt und der Einwirkung von Natrium ausgesetzt, so bildete sich ein Heptan:



und dies erwies sich wieder als optisch aktiv.

Untersucht man, was diese drei optisch aktiven Verbindungen von dem optisch inaktiven Pentan unterscheidet, so ergibt sich, daß nur in dem optisch inaktiven Pentan zwei gleiche Gruppen (Methyle) an das mittelste Kohlenstoffatom gebunden sind, während in den andren Verbindungen alle vier Gruppen, die sich an diesem Kohlenstoffatom befinden, verschieden sind.

52. VAN'T HOFF hat entdeckt, daß allgemein in den optisch aktiven Verbindungen mindestens ein Kohlenstoffatom vorkommt, welches mit vier ungleichartigen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist. Ein solches Kohlenstoffatom ist von ihm „asymmetrisch“ genannt worden.

Wir sagten oben, daß es drei Amylalkohole von derselben Strukturformel gebe, von denen der eine rechts, der andre links dreht und der dritte inaktiv ist. Das Vorkommen von drei solchen Isomeren bei Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Molekül wird allgemein beobachtet; von den beiden aktiven Stoffen dreht der eine gerade so viel nach rechts wie der andre nach links. VAN'T HOFF hat gezeigt, daß, wenn man von bestimmten

Vorstellungen von der Lage der Atome im Raum ausgeht, diese Anzahl der Isomeren eine notwendige Folge des Vorkommens eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in einem Molekül ist. VAN'T HOFF geht davon aus, daß die Tetravalenz des Kohlenstoffatoms durch vier Attraktionszentren bedingt wird, welche sich auf seiner Oberfläche befinden. Es ist dadurch imstande, nach vier Richtungen hin Atome oder Atomgruppen an sich zu binden. Von den verschiedenen Vorstellungen, welche man sich in betreff dieser Richtungen machen kann, hat sich nur die Vorstellung, daß das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt eines regulären Tetraeders und die Bindungseinheiten nach dessen Ecken gerichtet sind (siehe Fig. 25), mit den Tatsachen übereinstimmend erwiesen. Gibt man in zwei Atommodellen¹ den Gruppen R, P und Q von Verbindungen $C \cdot R_2Q_2$, $C \cdot R_2PQ$ oder $C \cdot R_3P$ einen verschiedenen Platz, so kann man durch

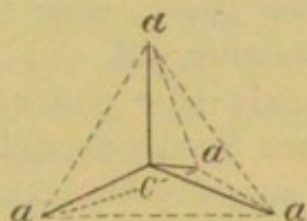


Fig. 25.

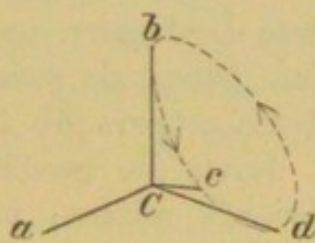


Fig. 26.

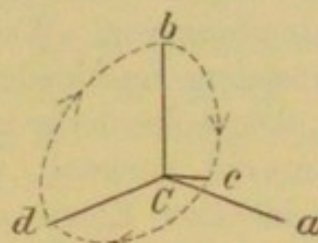


Fig. 27.

Drehung die Modelle stets in eine solche Lage versetzen, daß die gleichen Gruppen zusammenfallen; mit andren Worten, die beiden Formen sind identisch. Bei Verbindungen dieser allgemeinen Formeln ist optische Isomerie jedoch nicht beobachtet worden.

Für Verbindungen $C \cdot RPSQ$, also mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, führt sie dagegen zu zwei isomeren Formen. Denn aus Fig. 26 und 27 (und noch besser aus den Modellen) geht hervor, daß zwei verschiedene Anordnungen dieser vier Gruppen möglich sind, die sich als Spiegelbilder zueinander verhalten und sich in keiner Lage zur Deckung bringen lassen. Eine derartige Figur besitzt keine

¹ Das Verständnis der folgenden Betrachtungen wird wesentlich durch Modelle von Kohlenstoffatomen und ihren Bindungseinheiten erleichtert, die sich mit geringer Mühe herstellen lassen. Man schneidet zunächst aus Kork eine Kugel, die das Kohlenstoffatom vorstellt. Die Bindungseinheiten werden durch nicht zu dünnen Eisendraht von ca. 10 cm Länge dargestellt, dessen Enden spitz gefeilt sind; man steckt die Drähte in die Korkkugel in den Richtungen, wie sie in der Fig. 25 angegeben sind. Um die Bindung von Atomen oder Atomgruppen zu bezeichnen, steckt man auf die Drähte alsdann verschieden gefärbte Korkkugeln. Durch die verschiedene Farbe wird angedeutet, daß die Gruppen untereinander verschieden sind.

einzigste Symmetrieebene, daher die Benennung „asymmetrisches Kohlenstoffatom“.

Die eine isomere Verbindung dreht gerade so viel nach rechts wie die andre nach links. Die Ursache davon ist jetzt leicht einzusehen: die Anordnung der Atomgruppen um das asymmetrische Kohlenstoffatom bewirkt die Drehung der Polarisationssebene. Verursacht die Gruppierung von Fig. 26 Rechtsdrehung, dann wird die entgegengesetzte Anordnung (Fig. 27) notwendigerweise eine gleiche, aber entgegengesetzte Drehung zustande bringen müssen. Oben ist jedoch gesagt worden, daß, wenn ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in dem Molekül vorhanden ist, nicht zwei, sondern drei Isomeren existieren, nämlich eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine optisch inaktive. Die letztere stellt jedoch immer, wie man sowohl auf analytischem als auf synthetischem Wege beweisen kann, ein Gemenge gleicher Teile der rechts- und linksdrehenden Verbindung vor. Weil diese Drehungen numerisch gleich, aber im Vorzeichen verschieden sind, heben sie sich gegenseitig auf.

Diese Isomerie im Raum, sterische Isomerie oder Stereoisomerie genannt, wird durch die gewöhnlichen Strukturformeln, die in einer Ebene geschrieben werden, nicht ausgedrückt; daher der scheinbare Widerspruch, daß eine Strukturformel zwei verschiedene Verbindungen vorstellen kann. Demnach bleibt bei der Einführung der VAN'T HOFF'schen Theorie von der Lagerung der Atome im Raume das wichtige Prinzip unberührt, daß die Isomerie auf der verschiedenen Anordnung der Atome im Molekül beruht.

53. Außer der obigen Erklärung der optischen Isomerie sind zwar noch zwei andre denkbar, sie können jedoch unmöglich richtig sein. Man könnte nämlich annehmen, daß die vier Bindungseinheiten des Kohlenstoffatoms ungleichwertig seien. Dann müßten von einer Verbindung CX_3Y Isomeren existieren, was jedoch niemals konstatiert worden ist.

Ferner könnte man von der Annahme ausgehen, daß eine verschiedene Bewegung der Atome innerhalb des Moleküls die Ursache der Erscheinung sei. Dann sollte die optische Isomerie beim absoluten Nullpunkt verschwinden, weil bei diesem die Atombewegung aufhören muß. Temperaturniedrigung müßte eine allmähliche Abnahme der Verschiedenheit von Isomeren hervorbringen; davon findet man jedoch nicht die geringste Andeutung.

Höhere Alkohole, $C_nH_{2n+2}O$.

54. Über ihre physikalischen Eigenschaften vgl. 45. Zu nennen ist der *Cetylalkohol* $C_{16}H_{31}\cdot OH$, der ein Hauptbestandteil des Walrats ist, und der *Myricylalkohol* $C_{30}H_{61}\cdot OH$, der aus dem Bienenwachs erhalten wird. Die Anzahl der möglichen Isomeren ist bei diesen höheren Verbindungen natürlich sehr groß, die Anzahl der bekannten dagegen

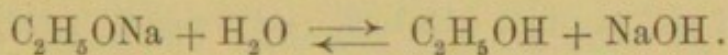
sehr gering. Von den höheren Gliedern sind nur die normalprimären bekannt.

Über die Darstellungsweisen von sekundären und tertiären Alkoholen siehe 97 und 111; über den Nachweis von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen 95.

Alkoholate.

55. Alkoholate sind Verbindungen, welche durch Substitution der Hydroxylwasserstoffatome der Alkohole durch Metalle entstehen. Die bekanntesten sind Natriummethylat $\text{CH}_3\cdot\text{ONa}$ und -äthylat $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{ONa}$, weiße Pulver, die kristallisierte Verbindungen mit den zugehörigen Alkoholen eingehen können. Sie sind in diesen Alkoholen leicht löslich. Man gebraucht sie für zahlreiche Synthesen.

Während man früher glaubte, daß, wenn der Lösung eines Alkoholats in absolutem Alkohol Wasser zugesetzt wird, dieses völlig zur Bildung von NaOH und einer äquivalenten Menge Alkohol verbraucht werde, hat eine Untersuchung von LOBRY DE BRUYN gelehrt, daß dies keineswegs der Fall ist, sondern ein Gleichgewichtszustand eintritt:



Einen Beweis hierfür siehe 62. Alkohol und Natriumhydroxyd setzen sich also zum Teil auch in Wasser und Alkoholat um.

Die alkoholische Lösung von Natriumäthylat, gewöhnlich erhalten durch Auflösen von Natriumstücken in einem Überschuß absoluten Äthylalkohols, wird allmählich braun infolge eines Oxydationsprozesses (Bildung von Aldehyd s. 115), während die Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol unverändert bleibt. Letztere Lösung verdient daher bei Synthesen manchmal den Vorzug.

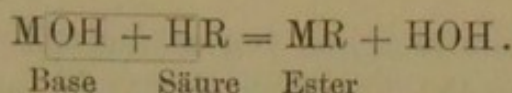
Halogenalkyle, Ester, Äther.

56. In der unorganischen Chemie kennt man viele Verbindungen, die eine Hydroxylgruppe enthalten; es sind dies die Basen, welche in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit miteinander zeigen. Es liegt nahe, diesen Umstand dem gemeinsamen Bestandteil OH zuzuschreiben, welcher in den wäßrigen Lösungen als Ion zugegen ist.

Eine wäßrige Alkohollösung leitet den elektrischen Strom nicht; folglich ist der Alkohol nicht ionisiert, wie auch daraus hervorgeht, daß eine solche Lösung nicht alkalisch reagiert, also keine OH -Ionen enthält. Somit entsteht die Frage, ob die Alkohole überhaupt noch die Eigenschaften von Basen besitzen.

Die Antwort hierauf muß bejahend lauten, weil Alkohole mit

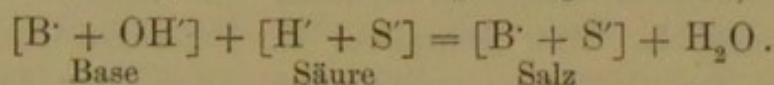
Säuren unter Austritt von Wasser die gleiche Reaktion geben wie basische Stoffe:



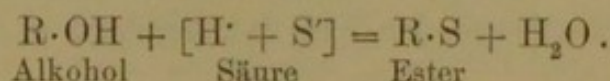
Diese Verbindungen, welche den Salzen der Metalle vergleichbar sind, heißen zusammengesetzte Äther oder Ester.

Entsprechend der Verschiedenheit von Basen und Alkoholen weicht die Art, wie Salze entstehen, sehr von der Art ab, wie sich Ester bilden.

Die Salzbildung aus Säure und Base erfolgt momentan; sie ist eine Ionenreaktion, denn das Wasserstoffion der Säure verbindet sich mit dem Hydroxylion der Base („Unorg. Ch.“ 66):



Die Esterbildung dagegen verläuft äußerst langsam, namentlich bei gewöhnlicher Temperatur. Man hat hier eine Reaktion zwischen dem nicht ionisierten Alkohol und der Säure:

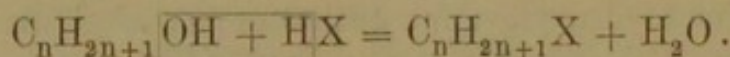


Allgemein hat sich gezeigt, daß Ionenreaktionen plötzlich, Molekularreaktionen meist langsam verlaufen.

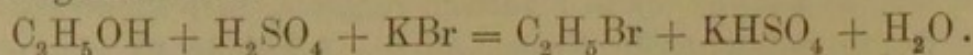
Viele Basen spalten Wasser ab und gehen in Anhydride oder Oxyde über. Auch dieses Verhalten findet man bei den Alkoholen wieder. Durch Abspaltung eines Wassermoleküls aus zwei Molekülen Alkohol entstehen Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, oder, wenn die Wasserabspaltung zwischen ungleichen Alkoholen stattfindet, Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, die Äther genannt werden; letztere Verbindungen heißen gemischte Äther.

Halogenalkyle

57. sind als die Ester der Halogenwasserstoffsäuren anzusehen, wie aus ihrer Bildung aus Alkohol und Halogenwasserstoff hervorgeht:

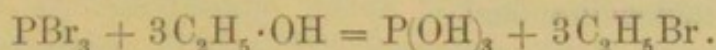


Um auf diese Weise Halogenalkyle darzustellen, sättigt man den Alkohol mit trockenem Halogenwasserstoff und erhitzt sodann in geschlossenen Apparaten (zugeschmolzenen Röhren) oder unter Rückflußkühlung. Man erhitzt wohl auch den Alkohol mit Schwefelsäure und Halogenatrium:



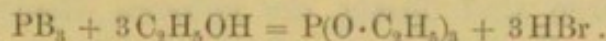
Von zwei weiteren Bildungsweisen der Halogenalkyle, welche bereits flüchtig erwähnt wurden (30, 43), sei noch folgendes mitgeteilt:

Einwirkung von Phosphorhalogenverbindungen auf Alkohole. Diese verläuft in einigen Fällen sehr heftig. Bei der Darstellung von Alkyljodiden und -bromiden geht man darum meistens nicht von fertigem PBr_3 oder PJ_3 , sondern direkt von Phosphor und Brom oder Jod aus. Um z. B. Bromäthyl darzustellen, gibt man zu starkem Äthylalkohol roten Phosphor, der sich nicht auflöst. Dann läßt man tropfenweise Brom zufließen und kühlt gut ab. Jeder Tropfen Brom bildet mit Phosphor PBr_3 , welches auf den Alkohol unter Bildung von Bromäthyl einwirkt:



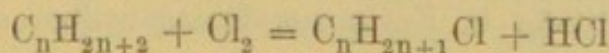
Mit dem vorsichtigen Zusetzen von Brom fährt man so lange fort, bis die der Gleichung entsprechende Menge hinzugefügt ist. Man läßt einige Stunden stehen, um die Reaktion so vollständig wie möglich zu gestalten, und hat dann eine Mischung, welche in der Hauptsache aus phosphoriger Säure und Bromäthyl besteht. Da letzteres bei 38.4° siedet und phosphorige Säure nicht flüchtig ist, kann man beide durch Destillation im Wasserbad trennen.

Es wurde soeben gesagt, daß das Reaktionsprodukt in der Hauptsache aus phosphoriger Säure und Bromäthyl bestehe, während obige Gleichung vermuten läßt, daß es nur diese zwei Körper enthalte. Die Reaktionen der organischen Chemie verlaufen selten quantitativ; in weitaus den meisten Fällen hat man neben der Hauptreaktion eine oder mehrere Nebenreaktionen. Der Grund hierfür muß in der Leichtigkeit gesucht werden, mit der organische Verbindungen Zersetzungen erleiden und aufeinander einwirken. In vielen Fällen geben diese Nebenreaktionen Anlaß zur Bildung dunkel gefärbter amorpher Massen; diese Erscheinung ist als Verharzen der Reaktionsprodukte bekannt. Aus solchen Harzmassen ist selten eine bestimmte Verbindung zu gewinnen. Bisweilen kann man jedoch die Nebenprodukte einer Reaktion fassen. Dies ist z. B. bei dem oben besprochenen Prozeß der Fall, wobei außer Bromäthyl auch der Äthylester der phosphorigen Säure entsteht:



58. Einwirkung von Halogenen auf Kohlenwasserstoffe. Nach dieser Methode kann man nur Chloride und Bromide darstellen, da Jod nicht auf Kohlenwasserstoffe einwirkt. Man wird aber diese Methode nur selten anwenden. Denn während nach den andren Methoden die Halogenalkyle ohne Beimischung ähnlicher Stoffe erhalten werden, entstehen hierbei Gemenge, die oft nur sehr schwer zu trennen sind.

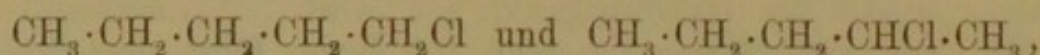
Dies hat zwei Ursachen. Die eine ist, daß man durch Zusammenbringen eines Moleküls $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ mit einem Molekül Chlor oder Brom nicht ausschließlich Umsetzung nach der Gleichung:



erzielen kann, sondern daß zu gleicher Zeit Verbindungen $C_nH_{2n}Cl_2$, $C_nH_{2n-1}Cl_3$ usw. entstehen; ein Teil des Kohlenwasserstoffes bleibt dann natürlich unangegriffen.

Die Bildung dieser höheren Substitutionsprodukte kann, wie SCHORLEMMER zeigte, fast gänzlich vermieden werden, wenn man die Halogene nur auf den *Dampf* der siedenden Kohlenwasserstoffe einwirken läßt.

Der andre Grund ist, daß die Halogene an verschiedenen Stellen des Moleküls Wasserstoff substituieren. So entstehen z. B. durch Einwirkung von Chlor auf *n*-Pentan primäres und sekundäres Amylchlorid nebeneinander:



was durch Darstellung der Alkohole aus diesen Chloriden und Oxydation derselben bewiesen werden kann.

59. Die nachstehende Tabelle verzeichnet einige physikalische Eigenschaften der Halogenalkyle:

Alkyl		Chlorid		Bromid		Jodid	
		Siedep.	Spez. Gew.	Siedep.	Spez. Gew.	Siedep.	Spez. Gew.
Formel	Name						
CH_3	Methyl	-23.7°	0.952(0°)	+4.5°	1.732(0°)	+45°	2.293(18°)
C_2H_5	Äthyl	+12.2°	0.918(8°)	38.4°	1.468(13°)	72.8°	1.944(14°)
C_3H_7	<i>n</i> -Propyl	+46.5°	0.912(0°)	71°	1.383(0°)	102.5°	1.786(0°)
C_4H_9	<i>n</i> -prim. Butyl	78°	0.907(0°)	101°	1.305(0°)	130°	1.643(0°)
C_5H_{11}	<i>n</i> -prim. Amyl	107°	0.901(0°)	129°	1.246(0°)	156°	1.543(0°)

Man sieht aus dieser Tabelle, daß nur die niedrigsten Chloride und das Methylbromid bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind. Die meisten andren sind flüssig, die höheren Glieder sind fest. Das spez. Gewicht der Chloride ist durchgängig kleiner als 1 und nimmt ab mit steigender Anzahl der C-Atome. Das spez. Gewicht der Bromide und Jodide ist bei den niederen Gliedern beträchtlich größer als 1, nimmt jedoch mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome ab, so daß die höchsten Glieder dieser homologen Reihen wieder leichter als Wasser sind. In Wasser sind alle sehr wenig löslich, dagegen lösen sie sich leicht in vielen organischen Flüssigkeiten. Die niederen Glieder besitzen angenehmen ätherischen Geruch.

Die Halogenalkyle zeigen in ihrer Wirkung auf Silbernitrat eine große Verschiedenheit von den Halogenmetallen. Die Halogenatome der letzteren werden in alkoholischer oder wäßriger Lösung sofort und quantitativ in Form von Halogensilber gefällt. Dagegen

wird aus der Lösung der Halogenalkyle durch Silbernitrat entweder überhaupt kein Halogensilber niedergeschlagen oder tritt eine solche Fällung erst allmählich ein.

Auch diese Erscheinung ist wie in 56 daraus zu erklären, daß man es im ersten Fall mit einer Ionenreaktion, im zweiten mit einer Molekularreaktion zu tun hat. Sie beweist, daß die Lösung eines Halogenalkyls keine oder doch nur sehr wenig Halogenionen enthält.

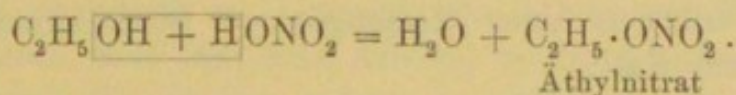
Die Halogenverbindungen können ineinander übergeführt werden. Man kann z. B. Alkyljodide durch Erhitzen der Chloride mit KJ, CaJ_2 usw. erhalten. Diese Umsetzungen sind jedoch oft unvollständig. Besonders die Jodalkyle werden häufig benutzt, um Alkylgruppen in organische Verbindungen einzuführen.

Auch Fluoralkyle sind bekannt; sie sind flüchtiger als die entsprechenden Chlorverbindungen und können unter andrem aus Fluorsilber und Jodalkyl erhalten werden.

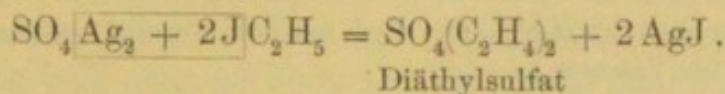
Ester anderer Mineralsäuren.

60. Von sehr vielen Mineralsäuren sind Ester bekannt. Die meisten haben weder einen besonderen theoretischen, noch einen technischen Wert. Die allgemeinen Methoden ihrer Darstellung sind:

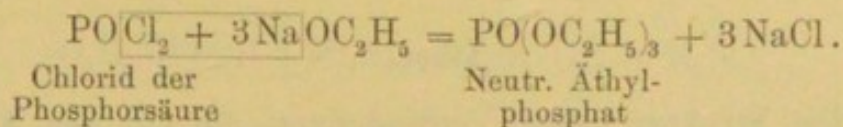
1. Einwirkung der Säure auf den absoluten Alkohol, z. B.:



2. Einwirkung von Halogenalkyl auf die Silbersalze, z. B.:



3. Einwirkung der Chloride von Mineralsäuren auf Alkohole oder Alkoholate, z. B.:

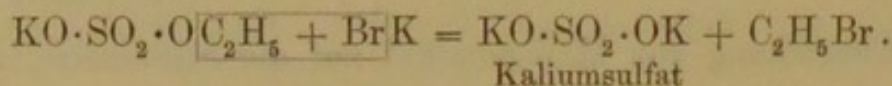


Wichtig sind aber die sauren Schwefelsäureester, gewöhnlich Alkylschwefelsäuren genannt. Die Äthylschwefelsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ erhält man beim Vermischen von Äthylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure. Hierbei findet keine völlige Umsetzung statt; es tritt ein bestimmter Gleichgewichtszustand ein (siehe 99), und daher bleibt stets freie Schwefelsäure übrig, welche man von

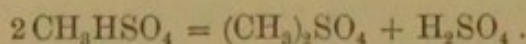
der Alkylschwefelsäure trennen muß. Dies erreicht man leicht durch Überführung der Säure in ihre Ba-, Sr- oder Ca-Salze, denn diese sind in Wasser leicht löslich, während die Sulfate selbst unlöslich sind. Man braucht also nur die Mischung von Schwefelsäure und Alkylschwefelsäure mit Bariumkarbonat zu neutralisieren, um eine Lösung von Bariumäthylsulfat $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^{\text{ba}}$ zu erhalten, woraus durch Zersetzen mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure die freie Äthylschwefelsäure erhalten wird. Diese bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine ölige, stark saure Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischt und in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei Siedehitze schnell in Schwefelsäure und Alkohol zerfällt.

Die Bariumsalze der Amylschwefelsäuren unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Wasser; durch fraktionierte Kristallisation lassen sie sich daher (teilweise) voneinander scheiden. Auf diese Weise gelang es PASTEUR, aus dem Gemisch der Amylalkohole, das aus Fuselöl durch fraktionierte Destillation erhalten werden kann und bei 130–132° siedet, den optisch aktiven Amylalkohol vom Isobutylecarbinol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ zu trennen (51).

Die Salze der Äthylschwefelsäure kristallisieren gut; das Kaliumsalz findet gelegentlich Anwendung zur Darstellung von Äthylverbindungen. Man kann z. B. Bromäthyl sehr gut erhalten bei trockener Destillation eines Gemenges von Bromkalium und äthylschwefelsaurem Kali:



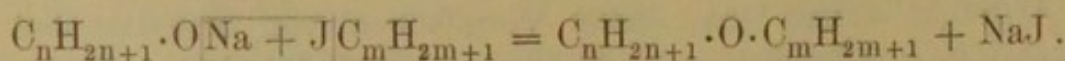
Dimethylsulfat $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ wird erhalten durch Destillation von Methylschwefelsäure im Vakuum:



Es ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 188° siedet; sie wird oft zum Einführen von Methylgruppen angewandt.

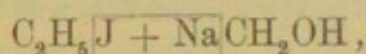
Äther.

61. Die Struktur dieser Verbindungen, die mit den Alkoholen isomer sind, hat WILLIAMSON als auf Einwirkung von Alkoholaten auf Halogenalkyl beruhend nachgewiesen:



Dieser Verlauf liefert eine weitere Stütze für die in 43 begründete Annahme, daß in den Alkoholaten das Hydroxylwasser-

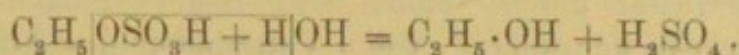
stoffatom durch Metall ersetzt ist. Gesetzt, daß dies nicht so wäre und das Metall also ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom substituiert hätte, dann würde z. B. Natriummethylat die Formel $\text{Na}-\text{CH}_2-\text{OH}$ erhalten und bei Einwirkung von Jodäthyl würde daraus Propylalkohol entstehen:



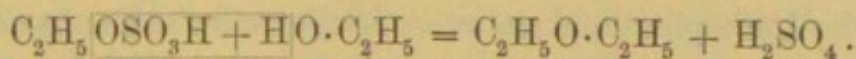
was nicht der Fall ist. Es entsteht dabei Methyläthyläther, der wohl die empirische Formel, aber nicht die Eigenschaften eines Alkohols hat.

Die Synthese von WILLIAMSON gelingt auch noch, wenn das Alkoholat in verdünntem Alkohol (z. B. 50% igem) aufgelöst wird. Bei dieser Verdünnung verläuft sie sogar noch ziemlich quantitativ. Daher muß das Natriumalkoholat als solches hier noch größtenteils vorhanden sein, sich also nicht mit Wasser in Alkohol und NaOH umgesetzt haben (vgl. 55), denn sonst müßte die Ätherbildung ausbleiben.

62. Die bekannteste Verbindung der homologen Reihe von Äther ist der Diäthyläther oder Äthyläther, auch kurzweg Äther genannt. Diese Verbindung wird technisch und im Laboratorium aus Äthylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Man erhitzt zu diesem Zweck eine Mischung von 5 Gwteilen Alkohol (von 90%) mit 9 Gwteilen konzentrierter Schwefelsäure auf 130 bis 140°. Es destilliert ein Gemisch von Äther und Wasser über und in demselben Maß läßt man Alkohol in die erhitzte Flüssigkeit nachfließen, deren Temperatur nahezu konstant zu erhalten ist. Es geht dann fortwährend Äther über; wenn jedoch ungefähr das Sechsfache der Menge Alkohol zugefügt ist, die anfänglich mit der Schwefelsäure gemengt war, wird das Destillat immer reicher an Alkohol, bis die Ätherbildung bald ganz aufhört. Die Erklärung hierfür ist folgende: Der Alkohol und die Schwefelsäure geben zunächst, wie wir in 60 sahen, Äthylschwefelsäure. Wird Äthylschwefelsäure mit Wasser erhitzt, so wird dieselbe verseift, es entstehen wieder Säure und Alkohol:

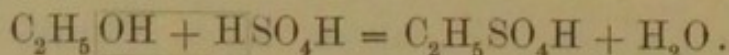


Wenn jedoch an Stelle von Wasser Äthylalkohol auf Äthylschwefelsäure einwirkt, entstehen Äther und Schwefelsäure nach einem ganz analogen Prozeß:



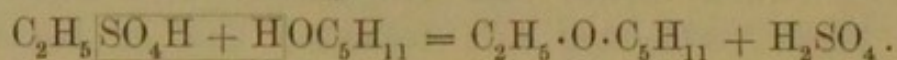
Die Ätherbildung beruht also auf der Bildung von Äthylschwefelsäure und ihrer Zersetzung in Äthyläther und Schwefelsäure

durch neue Mengen Alkohol. Da hierbei Schwefelsäure regeneriert wird, kann diese aufs neue Äthylschwefelsäure geben usw. Hieraus würde folgen, daß eine kleine Menge Schwefelsäure unbegrenzte Mengen Alkohol in Äther umsetzen könnte, während die Erfahrung lehrt, daß dies nicht der Fall ist. Dies erklärt sich daraus, daß bei der Bildung von Äthylschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure Wasser entsteht:



Dies destilliert teilweise mit dem entstandenen Äther über, aber ein anderer Teil bleibt in dem Kolben zurück und zersetzt die eben gebildete Äthylschwefelsäure in Alkohol und Schwefelsäure; wenn der Wassergehalt der Mischung in dem Kolben eine gewisse Grenze zu übersteigen anfängt, wird die Bildung der Äthylschwefelsäure ganz aufhören, womit die Ätherbildung zu Ende ist.

Wenn man an Stelle von Äthylalkohol einen andren Alkohol in die ursprüngliche Mischung fließen läßt, kurz bevor die Destillation beginnt, erhält man einen gemischten Äther:



Dies liefert den Beweis, daß die Ätherbildung wirklich in den zwei oben genannten Phasen verläuft.

Der so bereitete Rohäther enthält außer Wasser noch Alkohol und ein wenig SO_2 . Man bringt ihn einige Tage lang mit gebranntem Kalk zusammen, durch welchen Wasser, SO_2 und auch der Alkohol zum Teil gebunden wird, und destilliert jetzt aus einem Wasserbad von ca. 55° ab. Um die geringe Menge Alkohol zu entfernen, die er auch dann noch enthält, schüttelt man ihn wiederholt mit kleinen Mengen Wasser aus und destilliert — um das Wasser wieder zu beseitigen — zuerst über Chlorealcium und zum Schluß über Natrium.

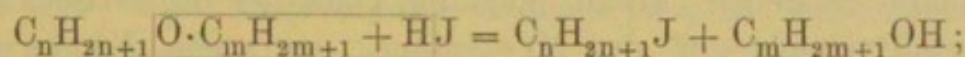
63. Der Diäthyläther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von süßlichem Geruch, die bereits bei 35.6° siedet und bei -117.6° erstarrt. Er ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme. Beim Einatmen des Dampfes wird Bewußtlosigkeit hervorgerufen; da nach dem Erwachen die unangenehmen Nachwirkungen nur gering sind, wird Äther vielfach wie Chloroform zur Narkose gebraucht. Beim Verdunsten des Äthers entsteht starke Abkühlung; ein Kolben, in dem sich Äther befindet, bedeckt sich von außen mit einer Schicht Eis, wenn durch Einleiten eines kräftigen Luftstromes das Verdunsten befördert wird. Vor Einführung des Kokaïns wurde infolge seiner Verdunstungskälte Äther angewandt, um örtliche Unempfindlichkeit eines Körperteiles (Anästhesie) hervorzurufen. Äther ist in Wasser wenig löslich, bei 25° löst sich 1 Vol. in 11.1 Vol. Wasser; umgekehrt löst sich Wasser in Äther ein wenig auf (2 Vol.-Prozent bei 12°). Infolge seines niedrigen Siede-

punktes verdampft Äther an freier Luft schnell. Das Gemenge von Ätherdampf mit Luft ist sehr explosiv; man muß daher vorsichtig mit Äther verfahren und Arbeiten damit in beträchtlicher Entfernung von jeder Flamme ausführen.

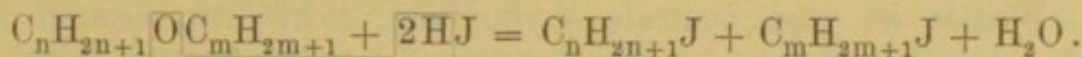
Äther ist im Laboratorium unentbehrlich zum Lösen von Fetten, Ölen und Harzen und Umkristallisieren vieler Verbindungen oder zum Ausschütteln wäßriger Lösungen. In Äther gelöste Schießbaumwolle ist das Collodium. Auch sonst findet er in der Technik Verwendung.

64. Homologe. Der Dimethyläther $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, der auf dieselbe Weise wie der gewöhnliche Äther dargestellt werden kann, ist ein Gas (flüssig unterhalb -20°). Die höheren Homologen sind Flüssigkeiten, die höchsten sind fest und kristallisiert; alle haben ein spez. Gewicht zwischen 0.7 und 0.8.

Die Äther werden relativ schwer durch chemische Einflüsse angegriffen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Säuren, Alkalien, Phosphorpentachlorid nicht ein; Natrium entwickelt keinen Wasserstoff mit ihnen. Werden sie jedoch mit Halogenwasserstoffsäuren erhitzt, so entstehen Halogenverbindungen. So gibt HJ bereits bei gewöhnlicher Temperatur Alkohol und Alkyljodid:



und beim Erhitzen Wasser und Jodalkyl:

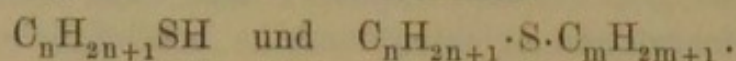


Alkyl gebunden an Schwefel.

65. Die Elemente, die in einer senkrechten Reihe des periodischen Systems stehen, zeigen, wie in der unorganischen Chemie gelehrt wird, Übereinstimmung im Typus ihrer Verbindungen, was auf die Gleichheit der Valenz zurückzuführen ist, und ferner eine gewisse Übereinstimmung sowohl in ihren eigenen chemischen Eigenschaften als auch in denjenigen ihrer Verbindungen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß man in den Eigenschaften der organischen Verbindungen, welche die Elemente einer solchen Gruppe eingehen, die Eigenschaften der ihnen ähnlichen unorganischen Körper in allen Nuancen von Analogie und Verschiedenheit wiederfindet; ja oft treten sie noch prägnanter hervor. Der Vergleich der Sauerstoffverbindungen, die bis jetzt behandelt worden sind, mit den Schwefelverbindungen ähnlicher Struktur möge hierfür einen Beweis liefern.

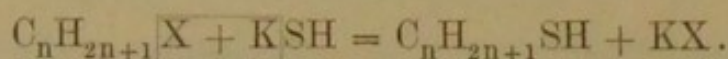
Die Alkohole und die Äther kann man sich vom Wasser abgeleitet denken durch Ersatz von einem oder von beiden Wasserstoffatomen durch Alkyl. Die entsprechenden Schwefelverbindungen

sind auf dieselbe Weise vom Schwefelwasserstoff abzuleiten; sie werden also dargestellt durch die Formeln:



Erstere heißen Merkaptane, letztere Thioäther.

Die Analogie dieser Verbindungen mit den Alkoholen und Äthern erhellt zunächst aus ihrer Bildungsweise; denn läßt man an Stelle von KOH auf Halogenalkyl KSH einwirken, so entsteht Merkaptan:



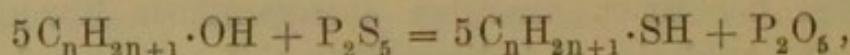
Bei den Merkaptanen findet man die Eigentümlichkeit der Alkohole wieder, daß ein Wasserstoffatom im Gegensatz zu allen andren Atomen des Moleküls durch Metall ersetzbar ist; wir haben also auf Grund der gleichen Erwägungen (43) wie bei den Alkoholen anzunehmen, daß dieses Wasserstoffatom an Schwefel gebunden ist, denn es unterscheidet sich von allen andren, die direkt an Kohlenstoffatom gebunden sind.

Ebenso wie die Äther durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Alkoholate entstehen, erhält man die Thioäther durch Behandlung der Metallverbindungen der Merkaptane, der sogen. Merkaptide, mit Halogenalkyl.

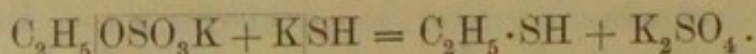
Wasser ist eine neutrale Verbindung; Schwefelwasserstoff ist eine schwache Säure; in Übereinstimmung hiermit gibt Alkohol nicht mit Alkalien, sondern erst bei der Einwirkung der Alkalimetalle selbst Alkoholate, während die Merkaptane auch mit Basen der Schwermetalle Merkaptide bilden. Ein in Wasser schwer löslicher Alkohol, z. B. Amylalkohol, löst sich auch in Alkalien nicht auf; die Merkaptane sind in Wasser unlöslich, dagegen in Alkalien leicht löslich unter Bildung von Merkaptiden, besitzen also sauren Charakter.

Merkaptane oder Alkylsulfhydrate, Thioalkohole.

66. Merkaptane entstehen außer nach der angegebenen Bildungsweise auch durch Einwirkung von P_2S_5 auf Alkohole:



oder durch Destillation einer gemeinsamen Lösung von Kaliumalkylsulfat und Kaliumsulfhydrat:



Diese Verbindungen sind flüchtige Flüssigkeiten von wesentlich niedrigerem Siedepunkt als die entsprechenden Alkohole; Methyl-

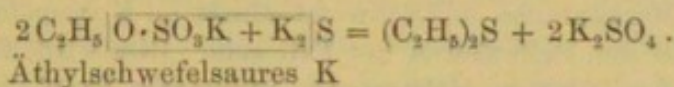
merkaptan z. B. siedet bei $+6^{\circ}$, Methylalkohol bei 66° . Sie sind charakterisiert durch einen äußerst widerwärtigen Geruch, eine Eigenschaft, die sie mit fast allen flüchtigen Schwefelverbindungen gemein haben.

Unsere Geruchsorgane sind selbst gegen Spuren von Merkaptanen sehr empfindlich; die Anwesenheit chemisch nicht mehr nachweisbarer Mengen läßt sich noch durch den Geruch feststellen.

Metallverbindungen des Merkaptans, Merkaptide, sind zahlreich bekannt, unter ihnen manche, welche gut kristallisieren, so z. B. die des Quecksilbers, die durch Einwirkung von Merkaptan auf Quecksilberoxyd entstehen. Hiervon leitet sich auch der Name dieser Verbindungen her: *corpus mercurio aptum* wurde zu Merkaptan zusammengezogen. Ähnliche Verbindungen entstehen z. B. mit Wismut, Kupfer und Blei; die letzteren sind gelb. Aus allen Merkaptiden wird durch Mineralsäuren das Merkaptan wieder frei gemacht.

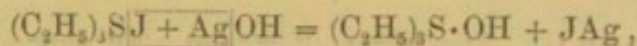
Thioäther oder Sulfäther.

67. Thioäther kann man sowohl nach der in 65 angegebenen Methode als auch durch Behandlung alkylschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfid K_2S erhalten:

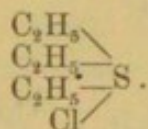


Die Thioäther sind indifferente Verbindungen, in nicht ganz reinem Zustand von widerlichem Geruch, der sich durch Erhitzen mit Kupferpulver entfernen läßt. Sie sind flüssig und in Wasser unlöslich; mit Metallsalzen bilden sie Doppelverbindungen, z. B. $(C_2H_5)_2SHgCl_2$.

Sie besitzen die merkwürdige Eigenschaft, sich mit einem Molekül Jodalkyl zu kristallisierenden, in Wasser leicht löslichen Verbindungen zu vereinigen, z. B. $(C_2H_5)_3SJ$. Diese Verbindungen tragen den Namen Sulfoniumjodide. Werden diese mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so wird J durch OH ersetzt:



und man erhält Sulfoniumhydroxyde; diese sind in Wasser leicht löslich und reagieren stark alkalisch. Sie verhalten sich ganz wie starke Basen, ziehen z. B. aus der Luft begierig Kohlendioxyd an und geben mit Säuren Salze. In ihren Halogensalzen, z. B. $(C_2H_5)_3S \cdot Cl$, ist der Schwefel das einzige Element, das imstande ist, mehr als ein einwertiges Atom oder eine einwertige Atomgruppe zu binden; die Struktur dieser Verbindungen muß also sein:



Schwefelwasserstoff wird durch den Sauerstoff der Luft langsam oxydiert. Ein gleiches Verhalten zeigen die Merkaptane; sie geben dabei Disulfide, z. B. $C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$.

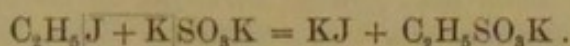
Daß hier wirklich der an Schwefel gebundene Wasserstoff wegoxydiert ist, die Disulfide also obige Struktur besitzen, wird dadurch bewiesen, daß man diese Verbindungen durch Erwärmen von äthylschwefelsaurem Kali mit K_2S_2 ebenfalls erhält.

Die *Sulfoxyde* $\begin{smallmatrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{smallmatrix} > SO$ entstehen durch Oxydation von Thioäthern mit Salpetersäure. Ihre Struktur erkennt man daraus, daß sie sich leicht wieder zu Thioäthern reduzieren lassen; wäre der Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden, dann würde dies nicht möglich sein, da weder Alkohole noch Äther ihren Sauerstoff durch gemäßigte Reduktion verlieren.

Die *Sulfone* sind Verbindungen, denen man die Struktur: $\begin{smallmatrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{smallmatrix} > SO_2$ zuerkennt (68). Sie entstehen durch stärkere Oxydation der Thioäther, oder auch durch Oxydation der Sulfoxyde und werden durch Wasserstoff *in statu nascendi* nicht reduziert.

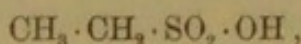
Sulfosäuren.

68. Die Sulfosäuren sind das Produkt einer kräftigen Oxydation der Merkaptane mit Salpetersäure. Sie besitzen die Formel $C_nH_{2n+1}SO_3H$. Bei dieser Oxydation bleibt die Alkylgruppe intakt; denn die Salze dieser Sulfosäuren entstehen auch, wenn man Jodalkyl auf ein Sulfit einwirken läßt:



Da in den Merkaptanen der Schwefel direkt an Kohlenstoff gebunden ist, muß dies auch bei den Sulfosäuren der Fall sein. Dies wird dadurch bestätigt, daß man dieselben wieder zu Merkaptanen reduzieren kann. Die Struktur der Äthylsulfonsäure ist also: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$.

Die Gruppe SO_3H enthält ein Hydroxyl, denn PCl_5 gibt mit einer Sulfosäure eine Verbindung $C_nH_{2n+1}SO_2Cl$, aus der durch Einwirkung von Wasser die Sulfosäure regeneriert wird. Die Struktur der letzteren ist also:

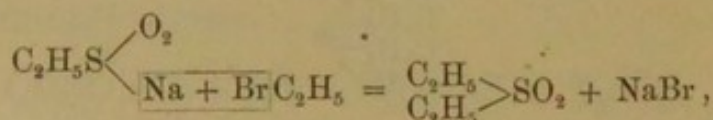


wobei es fraglich bleibt, ob die darin vorkommende Gruppe SO_2 die Struktur

$\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ S \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$ oder $\begin{smallmatrix} O & O \\ & \diagdown \diagup \\ & S \end{smallmatrix}$ hat, mit andren Worten, ob der Schwefel in den Sulfosäuren

vier- oder sechswertig ist. Die Alkylsulfosäuren sind sehr starke Säuren; sie sind kristallinische, sehr hygroskopische Verbindungen und in Wasser sehr leicht löslich.

In den soeben erwähnten Verbindungen $C_nH_{2n+1}SO_2Cl$, den *Sulfochloriden*, wird durch die Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* das Chloratom durch Wasserstoff ersetzt; die entstehenden Körper $C_nH_{2n+1}-SO_2H$ heißen *Sulfinsäuren*. Läßt man auf das Natriumsalz einer Sulfinsäure Halogenalkyl einwirken, so entstehen Sulfone (67):



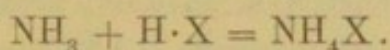
deren Struktur aus dieser Bildung ersichtlich ist.

Alkyl gebunden an Stickstoff.

I. Amine.

69. In 65 wurde hervorgehoben, daß die Eigenschaften unorganischer Verbindungen bei den organischen, die von ihnen abgeleitet werden können, manchmal noch deutlicher zum Vorschein kommen. Die Verbindungen, die in diesem Abschnitt zum Gegenstand der Betrachtung gemacht werden sollen, geben hiervon ein neues, treffendes Beispiel.

Unter *Aminen* versteht man im allgemeinen Verbindungen, die sich vom Ammoniak ableiten lassen, indem man dessen Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt. Die am meisten charakteristische Eigenschaft des Ammoniaks ist, daß es sich durch direkte Addition mit Säuren zu Salzen vereinigen kann:



Der Stickstoff geht hierbei vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand über, womit offenbar seine basischen Eigenschaften zusammenhängen. Analoges gilt von den Alkylaminen.

Sie leiten — wenigstens die niederen Glieder — in äquimolekularer wäßriger Lösung den elektrischen Strom besser, bilden also stärkere Basen als Ammoniak (vgl. „Unorg. Ch.“ 66 und 238).

Das gleiche gilt von den organischen Verbindungen, welche dem Ammoniumhydroxyd NH_4OH entsprechen. Letzteres ist im freien Zustande nicht bekannt; es existiert jedoch in der wäßrigen Ammoniaklösung. Es ist sehr unbeständig und wird bereits durch Kochen der Lösung vollständig in Wasser und Ammoniak zersetzt. Seine basischen Eigenschaften sind nur schwach, d. h. die wäßrige Lösung erhält nur wenig NH_4^+ und OH^- -Ionen, da die Verbindung offenbar eine große Neigung besitzt, in NH_3 und H_2O zu zerfallen. Ein solcher Zerfall ist jedoch nicht mehr möglich bei denjenigen Verbindungen, welche an Stelle der vier Wasserstoffatome der NH_4 -Gruppe vier Alkyle enthalten, vielmehr sind dieselben erfahrungsgemäß sehr beständig. Da der Stickstoff in diesem Fall nicht wieder in den dreiwertigen Zustand zurückkehren kann, so haben ihre basischen Eigenschaften — im Vergleich zu NH_4OH — so zugenommen, daß sie ebenso stark ionisiert sind wie die Alkalien, d. h. bereits in Verdünnungen von $1/100$ normal ist die Dissoziation eine beinahe vollständige.

Wie das Ammoniak ein Platindoppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ und ein Gold doppelsalz $(\text{NH}_4)\text{AuCl}_4$ gibt, so tun dies auch die organischen Amine.

Nomenklatur und Isomerie.

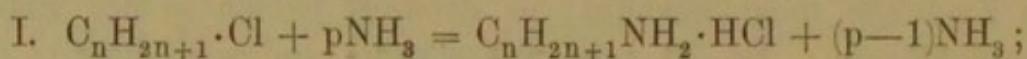
70. Je nachdem ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome im NH_3 durch Alkyl ersetzt sind, unterscheidet man die Amine als *primäre* (Amidbasen), *sekundäre* (Imidbasen) oder *tertiäre* (Nitrilbasen). Die Verbindungen NR_4OH ($\text{R} = \text{Alkyl}$) führen den Namen quartäre Ammoniumbasen.

Die Isomerie kann bei den Aminen verschiedene Ursachen haben; zunächst kann sie wieder wie bei den Alkoholen usw. auf der Verzweigung der Kohlenstoffketten beruhen; dann kann die Stellung des Stickstoffs im Molekül und schließlich können beide Umstände zusammen Isomerie veranlassen. Außerdem kommt hier noch der primäre, sekundäre oder tertiäre Charakter des Amins in Betracht.

Eine Verbindung $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ z. B. kann sein: Propyl- oder Isopropylamin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}$ oder $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{>CH} \cdot \text{NH}_2$, primär; Methyläthylamin $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{>NH}$, sekundär; Trimethylamin $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{>N}$, tertiär.

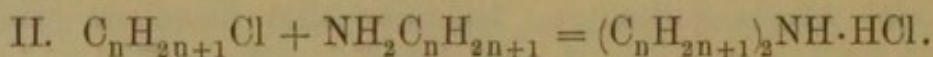
Bildungsweise.

71. Erhitzt man Ammoniak in alkoholischer oder wäßriger Lösung mit Halogenalkyl, so finden folgende Vorgänge statt:

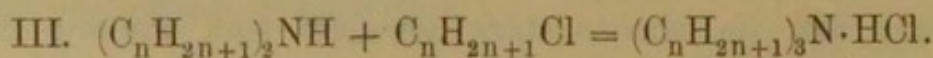


Alkyl tritt an die Stelle eines H-Atomes von NH_3 , welches mit dem Chloratom des Halogenalkyls Chlorwasserstoff bildet. Dieser so entstehende Chlorwasserstoff findet nun sowohl Ammoniak wie primäres Amin vor, vereinigt sich daher mit einem Teil von beiden.

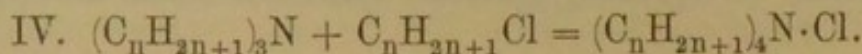
Es bleibt folglich primäres Amin frei, welches mit Halogenalkyl auf die gleiche Weise weiter reagiert:



Auch von diesem sekundären Amin bleibt ein Teil frei und wird weiter umgesetzt:



Endlich addiert das tertiäre Amin, ebenfalls teilweise aus einem Salz durch Ammoniak frei gemacht, Halogenalkyl und gibt das Halogensalz einer quaternären Ammoniumbase:



Im vorstehenden ist angenommen, daß Ammoniak im Überschuß angewandt wird; aber auch wenn das nicht der Fall ist, und allgemein bei jeder Erhitzung von Halogenalkylen mit Ammoniak verläuft der Vorgang in diesen vier Phasen. Das Endresultat wird also sein, daß primäre, sekundäre, tertiäre Amine und Ammoniumbasen nebeneinander entstehen. Man kann jedoch oft das Verhältnis von Ammoniak und Halogenalkyl so wählen, daß ein bestimmtes Amin als Hauptprodukt entsteht. Die Natur des Alkyls übt auch großen Einfluß auf die Art des Reaktionsproduktes aus.

Die Trennung der Amine von den Ammoniumbasen ist leicht. Denn, während die ersteren ohne Zersetzung flüchtig, die niederen Glieder sogar gasförmig sind, sind die Ammoniumbasen nicht flüchtig. Wenn man also zu der Mischung der halogenwasserstoffsäuren Salze der Amine und Ammoniumbasen Kali gibt und destilliert, gehen nur die ersten über. Um aus der Mischung der Chlorhydrate der drei Amine das primäre abzusondern, wird bei der Darstellung im großen fraktionierte Kristallisation angewandt, wenigstens bei den niederen Gliedern; die höheren können bequemer durch fraktionierte Destillation der freien Amine getrennt werden (siehe auch 72).

Es gibt verschiedene Methoden, um primäre Amine frei von sekundären und tertiären darzustellen (siehe 75, 85, 354 und 409).

Die Geschwindigkeit der Bildung von Tetra-alkylammoniumjodiden (oder -bromiden) aus Triäthylamin und Alkyljodid (oder -bromid) ist von MENSCHUTKIN untersucht worden. Es ist dies offenbar eine bimolekulare Reaktion: $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{J} = \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$, welche also gemäß der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

verläuft („Unorg. Ch.“ 50), wenn k die Reaktionskonstante ist, a und b die in Mol ausgedrückten anfänglichen Quantitäten Amin und Jodid in der Volumeinheit und x die Quantität beider, welche nach der Zeit t in Reaktion getreten ist. In der Tat ergaben die Versuchsergebnisse Konstanz für k , wenn sie nach dieser Gleichung berechnet wurden, was mit Hilfe der höheren Mathematik (Integralrechnung) möglich ist.

Zur Ausführung dieser Versuche wurden bestimmte Mengen Amin und Jodid in einem gemeinsamen Lösungsmittel zusammengebracht; die Temperatur wurde konstant gehalten und nach gewissen Zeitintervallen t der Wert von x bestimmt. Es zeigte sich, daß die Konstanz von k in den verschiedensten Lösungsmitteln sich richtig einstellte. Eigentümlich war aber der sehr auseinandergehende Wert

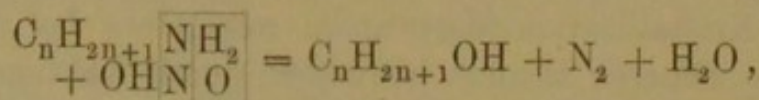
von k je nach dem Lösungsmittel. War dieses letztere Hexan, so hatte k den Wert 0.000180, wenn Triäthylamin mit Jodäthyl reagierte. Wurden beide aber in Methylalkohol gelöst, so war $k=0.0516$ oder 286.6 mal größer.

Dieser Fall steht durchaus nicht vereinzelt da; bei sehr vielen Reaktionen hat sich ein starker Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit derselben nachweisen lassen. Eine ganz befriedigende Erklärung dieser Tatsache steht noch aus.

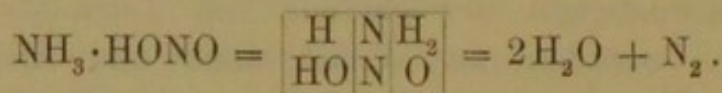
Eigenschaften.

72. Die primären, sekundären und tertiären Amine sind scharf durch ihr verschiedenes Verhalten gegen salpetrige Säure HONO charakterisiert.

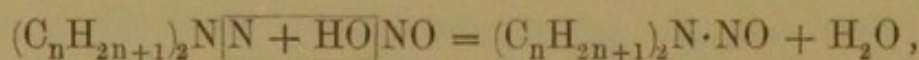
Die primären Amine geben bei Einwirkung derselben unter Stickstoffentwicklung Alkohol:



ein Prozeß, welcher der Zersetzung des Ammoniumnitrits in Wasser und Stickstoff vollkommen analog ist:



Die sekundären Amine geben mit salpetriger Säure Nitrosamine:



gelbliche Flüssigkeiten von eigenartigem Geruch, die in Wasser wenig löslich sind. Durch konzentrierte Salzsäure werden sie leicht wieder in sekundäre Amine zurückverwandelt. Hieraus erhellt die genannte Struktur; denn wenn die Nitrosogruppe durch ihren Sauerstoff oder Stickstoff an ein Kohlenstoffatom gebunden wäre, würde man auf diese Weise das sekundäre Amin nicht wieder zurück-erhalten können.

Die tertiären Amine endlich werden von salpetriger Säure nicht angegriffen, es sei denn, daß dieselben dadurch oxydiert werden.

Das Verhalten gegen salpetrige Säure liefert also ein Mittel, um die drei Klassen von Aminen zu unterscheiden. Man kann dasselbe auch benutzen, um aus einer Mischung von sekundären und tertiären Aminen jedes derselben in reinem Zustand abzuscheiden. Denn gibt man zu einer salzsauren Lösung einer solchen Mischung

eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit, so geht das sekundäre Amin in ein Nitrosamin über, welches sich als Ölschicht oben auf der wäßrigen Flüssigkeit sammelt, daher mittels eines Scheidetrichters abgehoben und weiter durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden kann; das tertiäre Amin dagegen wird nicht angegriffen, ist also als Salz in der wäßrigen Flüssigkeit enthalten, aus welcher man es durch Destillation mit Lauge gewinnen kann. Etwa anwesendes primäres Amin wird bei diesem Verfahren zersetzt.

Eine andre Methode, primäre, sekundäre und tertiäre Amine als solche zu erkennen, besteht darin, daß man bestimmt, wieviel Alkylgruppen das Amin noch aufnehmen kann. Ist z. B. eine Verbindung C_3H_9N identisch mit Propylamin $C_3H_7NH_2$, so wird sie beim Erhitzen mit Jodmethyl eine Verbindung $\begin{matrix} C_3H_7 \\ (CH_3)_3 \end{matrix} > NJ$ oder $C_6H_{16}NJ$

liefern; ist C_3H_9N jedoch $= \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > NH$, so muß bei der gleichen Be-

handlung $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix} > NJ$ oder $C_5H_{14}NJ$ entstehen; ist C_3H_9N endlich

$= (CH_3)_3N$, so wird man $(CH_3)_4NJ = C_4H_{12}NJ$ erhalten. Aus der Analyse des entstehenden quartären Ammoniumjodids (J-Bestimmung) kann man also schließen, ob die Verbindung C_3H_9N ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin ist

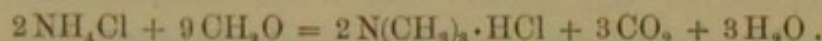
Einzelne Glieder.

73. Die niederen Glieder sind brennbare Gase, die in Wasser sehr löslich sind; 1 Liter Wasser löst z. B. bei 12.5° 1150 Vol. Methylamin. Die folgenden Glieder haben einen niedrigen Siedepunkt und sind in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Diese und die niedrigen Glieder zeigen einen eigentümlichen Geruch (nach gekochten Krebsen). Die höheren Glieder sind geruchlos, in Wasser unlöslich. Das spez. Gewicht der Amine ist beträchtlich kleiner als 1. Das des Methylamins z. B. ist bei -11° nur 0.699. Die folgende kleine Tabelle gibt einen Überblick über die Siedepunkte:

Alkyl	Primäres Amin	Sekundäres Amin	Tertiäres Amin
Methyl	- 6°	+ 7°	+ 3.5°
Äthyl	+ 19	55	90
n-Propyl	49	98	156
n-Butyl	76	160	215
n-Octyl	180	297	366

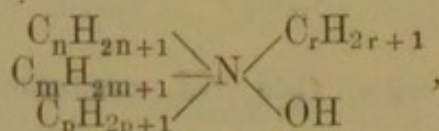
Methylamin kommt in *Mercurialis perennis* vor, Di- und Trimethylamin in der Heringslake.

Trimethylamin läßt sich leicht darstellen durch Erhitzen von Salmiak mit Formaldehyd (dem Formol des Handels) in einem Autoklav auf 120—160°:



Tetramethylammoniumhydroxyd wird erhalten, wenn dessen Chlorid in methylalkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Kali gemischt wird. Es scheidet sich dann Chlorkalium aus, wovon abfiltriert wird. Die Lösung wird mit wenig Wasser gemischt und im Vakuum bei 35° eingedampft, wodurch der Alkohol verjagt wird. Es kristallisieren dann Hydrate der Base aus, welche sehr hygroskopisch sind und begierig Kohlendioxyd anziehen.

Die Struktur der Ammoniumbasen ergibt sich wie folgt: Das Stickstoffatom ist das einzige mehrwertige Atom, welches imstande ist, die vier einwertigen Alkylgruppen und die einwertige Hydroxylgruppe zu binden; es muß in diesen Körpern als fünfwertig angenommen werden und die Struktur der Ammoniumbasen ist dann:



worin n , m , p und r gleich oder ungleich sein können.

74. Triäthylamin ist in Wasser löslich. Diese Lösung entmischt sich jedoch bei ca. 20°, oder m. a. W., es entstehen zwei Flüssigkeitsschichten (Phasen). In der oberen hat man eine Lösung von Wasser in Amin, in der

unteren von Amin in Wasser. In der Nähe von 20° genügt bereits eine kleine Temperaturerhöhung, z. B. wenn man das Gefäß mit der warmen Hand umschlägt, um zwei Schichten entstehen zu lassen.

Weshalb und unter welchen Bedingungen diese Entmischung eintritt, ist sehr leicht aus den beiderseitigen Löslichkeitskurven des Systems Amin + Wasser zu ersehen. Dieses Amin (Fig. 28) ist nämlich in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem und ist unterhalb 20° in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Wird zu Wasser von 30° z. B. immer mehr Amin zugegeben, so wird sich letzteres so lange auflösen, bis der Amingehalt ca. 5% beträgt (siehe Fig. 28).

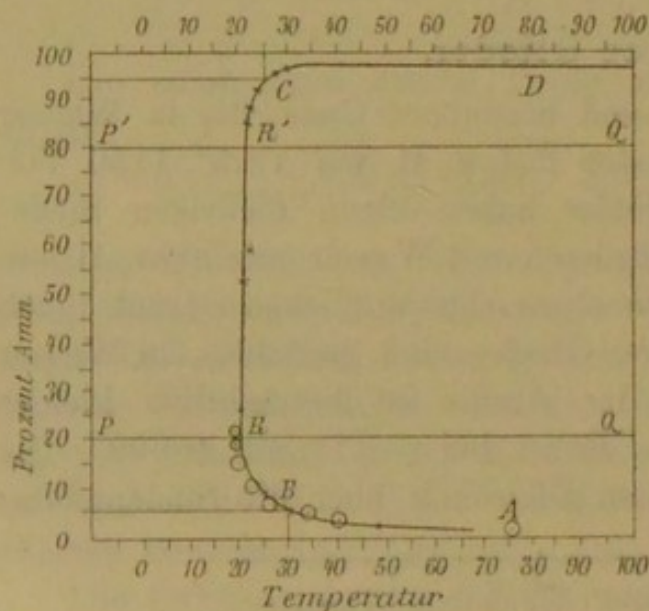


Fig. 28.
Löslichkeitskurve von Triäthylamin
und H_2O .

Die Lösung ist dann gesättigt; Zusatz von noch mehr Amin läßt eine zweite Flüssigkeitsschicht entstehen. Wenn man umgekehrt zu Triäthylamin Wasser gibt, wird es dieses aufnehmen, bis der Wassergehalt bei 25° auf ca. 5%

angewachsen ist (siehe Fig. 28). Darüber hinausgehend erhält man wieder zwei Schichten. Kurz, die Linie DC stellt die Löslichkeitskurve von Wasser in Triäthylamin, die Linie AB die von Triäthylamin in Wasser vor. Sinkt die Temperatur, so nimmt einerseits die Löslichkeit von Wasser in Amin, andererseits die von Amin in Wasser zu, bis die Löslichkeitskurven einander zwischen B und C begegnen. Das ganze Feld wird dann durch die Löslichkeitskurve in zwei Teile geteilt. Alle Punkte innerhalb $ABCD$ entsprechen zwei Flüssigkeitsschichten, alle Punkte außerhalb entsprechen einem homogenen Gemisch. Zieht man z. B. die Abszisse PQ für ein Gemisch von 20% Amin und 80% Wasser, so ist bei allen Temperaturen bis zum Punkte R das Gemisch homogen, oberhalb der R entsprechenden Temperatur heterogen. Infolge des sehr steilen Verlaufs, welchen im vorliegenden Spezialfall das Stück BC zeigt (was zumeist sich nicht so verhält), muß schon eine geringe Temperaturerhöhung eine beträchtliche Entmischung bewirken; denn während bei ca. 20° bei R sich zwei Flüssigkeiten bilden, wenn die wäßrige Schicht 20% Amin enthält, muß diese bei noch nicht um einen Grad höherer Temperatur in R' bereits 80% Amin enthalten, wenn die Flüssigkeiten sich trennen sollen. Dies kommt somit darauf hinaus, daß infolge der geringen Temperaturerhöhung sich so viel Wasser ausscheiden muß, bis die Zusammensetzung der einen Schicht von 20% auf 80% Amin gestiegen ist.

Es wurde bereits bemerkt, daß die beiderseitige Löslichkeitskurve für das System Wasser—Triäthylamin in dem Stück BC (Fig. 28) einen besonderen Verlauf aufweist. Noch in anderer Hinsicht weicht die ganze Kurve von den gewöhnlichen Fällen ab. Meistens nimmt die gegenseitige Löslichkeit von teilweise mischbaren Flüssigkeiten mit der Temperatur

zu, ebenso wie die von festen Körpern in Flüssigkeiten. In diesem Falle liegt die Kurve gerade umgekehrt, so daß sie gewöhnlich durch eine Figur wie Fig. 29 dargestellt wird. Dieselbe Kurve der abnehmenden Löslichkeit in Wasser zeigen sehr viele Piperidinderivate; sie gehören also zum Typus des Triäthylamins.

Die höchste Temperatur C (Fig. 29), bei welcher zwei Flüssigkeitsschichten noch gerade nebeneinander existieren können, wird die kritische Lösungstemperatur genannt. Wird dieselbe überschritten, so wird die ganze Flüssigkeit homogen; fällt die Temperatur unter dieselbe, so erscheinen in der homogenen Flüssigkeit sehr feine Tröpfchen, durch die die zweite flüssige Schicht wieder zum Vorschein kommt. Der Punkt, bei welchem die Flüssigkeit sich durch die Ausscheidung der Tröpfchen trübt, läßt sich oft mit großer Schärfe beobachten. Da der Teil ACB der Kurve manchmal ziemlich flach ist, ändert sich die kritische Lösungstemperatur in vielen Fällen um weniger als 0.1°, wenn das Mengenverhältnis der zwei Flüssigkeiten um einige Prozente wechselt.

Dagegen ist die kritische Lösungstemperatur äußerst empfindlich für geringe Zusätze einer dritten Substanz. So beobachtete CRISMER beim Zusammenbringen gleicher Volume absoluten Alkohols und von Petroleum eine kritische

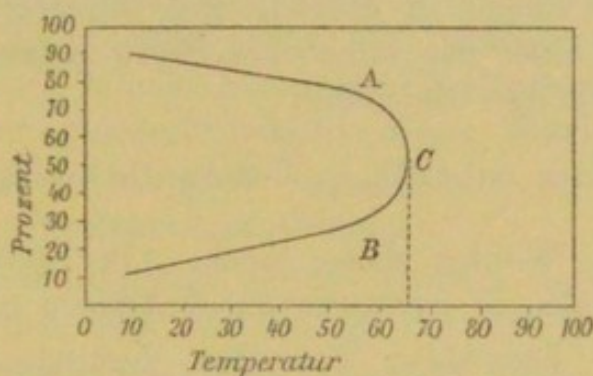


Fig. 29.

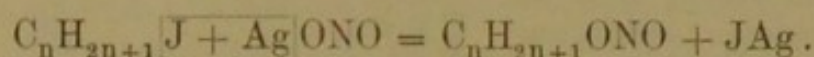
Gewöhnlicher Verlauf der Löslichkeitskurve von zwei Flüssigkeiten.

Lösungstemperatur von 15.0° ; bei einem Wassergehalt von 0.14% war dieselbe bereits auf 17.5° gestiegen und bei 1.04% auf 30.9° . Man besitzt daher in der Beobachtung der kritischen Lösungstemperatur ein sehr empfindliches Hilfsmittel, um geringe in Alkohol anwesende Wassermengen (auch in Methylalkohol, Aceton usw.) zu entdecken und zu bestimmen.

II. Nitroverbindungen.

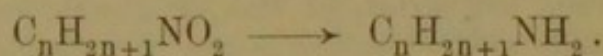
75. Wenn man auf ein Alkyljodid Silbernitrit einwirken läßt, bilden sich zwei Verbindungen; beiden kommt die molekulare Formel $C_nH_{2n+1}NO_2$ zu. Sie zeigen eine wesentliche Verschiedenheit im Siedepunkt; bei Anwendung von Jodäthyl z. B. entsteht eine Verbindung $C_2H_5NO_2$ vom Siedepunkt 17° und eine andre vom Siedepunkt 113 bis 114° . Diese Isomere sind deshalb durch Fraktionieren leicht zu trennen.

Die niedrig siedenden Verbindungen werden durch Behandlung mit Lauge in Alkohol und salpetrige Säure zerlegt; sie sind also als Ester der salpetrigen Säure anzusehen und ihre Bildung verläuft nach der Gleichung:

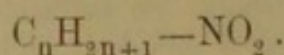


Werden diese Ester, Alkylnitrite, einer Reduktion unterworfen, so entstehen dabei Alkohol und Ammoniak.

Die höher siedenden Verbindungen, man nennt sie Nitroverbindungen, verhalten sich durchaus anders. Aus ihnen wird durch Einwirkung von Alkalien nicht Nitrit und Alkohol gebildet; bei der Reduktion werden die beiden Sauerstoffatome durch Wasserstoff ersetzt und es entstehen primäre Amine:



Hieraus ergibt sich, daß in den Verbindungen $C_nH_{2n+1}NO_2$ der Stickstoff direkt an den Kohlenstoff gebunden sein muß, wie bei den Aminen. Die Sauerstoffatome ihrerseits können nicht anders als an den Stickstoff gebunden sein. Denn die Reduktion zum Amin findet bereits bei gewöhnlicher Temperatur statt und Sauerstoff, der an Kohlenstoff gebunden ist, kann in dieser Weise nicht weggenommen werden. Weder aus Alkoholen noch aus Äthern sind ja durch eine Reduktion bei niedriger Temperatur sauerstofffreie Verbindungen zu erhalten. Dadurch gelangt man zu dem Schluß, daß die Nitroverbindungen die Struktur haben müssen:



Verbindungen, die eine Gruppe NO_2 enthalten, deren Stickstoffatom direkt an Kohlenstoff gebunden ist, heißen Nitroverbindungen; die Gruppe NO_2 wird Nitrogruppe genannt.

Die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ heißt Nitromethan; $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ Nitroäthan usw. Die Namen dieser Verbindungen werden demnach so gebildet, daß man vor die Namen der gesättigten Kohlenwasserstoffe „Nitro“ setzt. Die Glieder dieser homologen Reihe werden allgemein als *Nitroparaffine* bezeichnet; sie sind farblose Flüssigkeiten von ätherischem Geruch. Auch die niederen sind in Wasser wenig löslich. Sie destillieren unzersetzt.

76. Die Nitroverbindungen besitzen mehrere sehr charakteristische Eigenschaften. Eine derselben ist, daß ein Wasserstoffatom durch Alkalimetall, besonders durch Natrium ersetzbar ist. Diese Natriumverbindungen erhält man am besten, wenn man die alkoholische Lösung der Nitroverbindung mit einer solchen von Natriumäthylat oder -methyllat vermischt. Es entsteht dann ein weißer, fein kristallinischer Niederschlag, der z. B. beim Nitroäthan die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaNO}_2$ hat. Die Schwerlöslichkeit dieser Natriumverbindungen in absolutem Alkohol kann mit Vorteil benutzt werden, um Nitroparaffine von andren Substanzen zu trennen.

Diese Ersetzbarkeit von Wasserstoff durch Natrium besteht jedoch nur dann, wenn an dem Kohlenstoffatom, das die Nitrogruppe trägt, sich noch mindestens ein Wasserstoffatom befindet. Denn ebenso wie Nitroäthan gibt auch sekundäres Nitro-

propan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$, eine Metallverbindung, tertiäres Nitrobutan,

$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{NO}_2$, dagegen *keine*. Man nahm deshalb früher allgemein

an, daß in diesen Na-Verbindungen das Metallatom die Stelle eines an dasselbe C-Atom wie die Nitrogruppe gebundenen Wasserstoff-

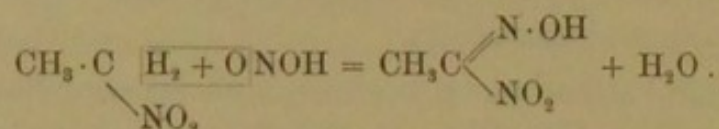
atoms einnehme, und formulierte $\text{C}_2\text{H}_4\text{NaNO}_2$ als $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{H} \\ \text{Na} \end{smallmatrix}$.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß dies nicht richtig ist. Vgl. hierüber **291**.

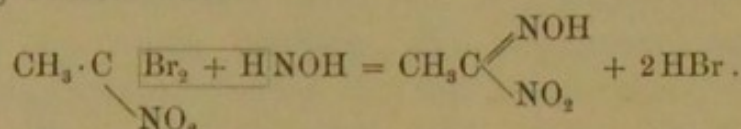
Wenn man die alkalische Lösung einer Nitroverbindung mit Brom zusammenbringt, werden ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Brom ersetzt, vorausgesetzt, daß sich solche an demselben C-Atom wie die Nitrogruppe befinden. Letzteres ist auf ähnliche Weise zu beweisen, wie bei der Substitution durch Metalle: in

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBrNO}_2$ läßt sich noch ein Bromatom einführen, aber in $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \text{CH}_3$ nicht mehr.

77. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Nitroverbindungen gegen salpetrige Säure; es gibt ein Mittel an die Hand, um primäre, sekundäre und tertiäre Nitroverbindungen voneinander zu unterscheiden. Die Behandlung mit salpetriger Säure wird zu diesem Zweck stets so ausgeführt, daß man zu der alkalischen Lösung der Nitroverbindung Natriumnitrit und danach verdünnte Schwefelsäure gibt. Geschieht dies bei einer primären Nitroverbindung, so entsteht eine Alkylnitrolsäure:

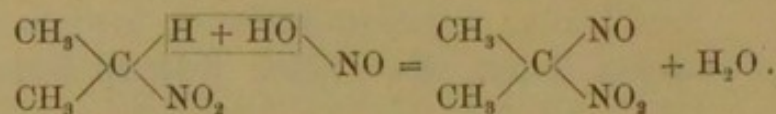


Die Struktur dieser Verbindungen wird dadurch bewiesen, daß man dieselben auch durch Einwirkung von Hydroxylamin H_2NOH auf eine Dibromnitroverbindung erhalten kann:



Die Alkylnitrolsäuren lösen sich in Alkalien mit blutroter Färbung unter Bildung von Metallverbindungen. Diese Reaktion ist charakteristisch. Es sind gut kristallisierende, aber unbeständige Verbindungen.

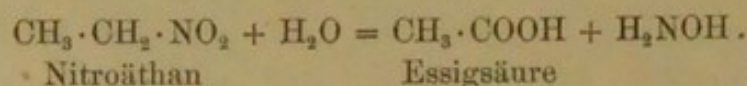
Die sekundären Nitroverbindungen liefern bei derselben Behandlung Pseudonitrole. In diesen nimmt man die Atomgruppe $= \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ an, wiewohl man für diese Struktur den Beweis noch nicht vollkommen hat erbringen können.



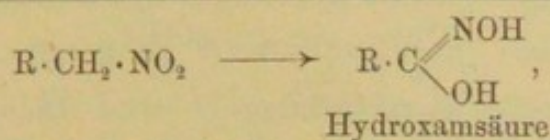
Die Pseudonitrole sind farblose, feste Körper, die jedoch beim Übergang in den flüssigen Zustand, sei es durch Schmelzen oder durch Lösen, eine intensiv blaue Farbe annehmen, die für sie charakteristisch ist.

Die tertiären Nitroverbindungen endlich werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

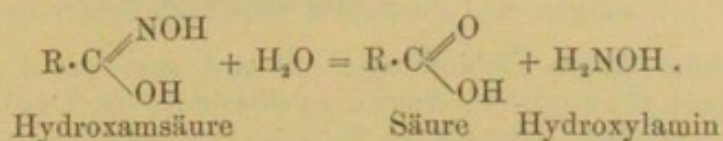
Von den andren Eigenschaften der Nitroverbindungen sei nur noch erwähnt, daß sie beim Erhitzen mit Salzsäure so zersetzt werden, daß Hydroxylamin und die gesättigte Säure mit derselben Anzahl Kohlenstoffatome entstehen:



Diese Reaktion muß so gedeutet werden, daß der Hydrokörper sich erst in eine Hydroxamsäure umlagert:



welche nun mit Wasser in Säure und Hydroxylamin zerfällt:



I. Alkyl gebunden an Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.

78. Ammoniak vereinigt sich mit Säuren leicht zu Salzen. Auch Phosphorwasserstoff besitzt diese Eigenschaft, doch werden die Phosphoniumsalze PH_4X bereits durch Wasser wieder in Säure und Phosphorwasserstoff zerlegt.

Im Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff ist der basische Charakter ganz verschwunden; Wismutwasserstoff existiert nicht; in der Tat besitzt Wismut nur noch sehr wenig metalloiden Charakter.

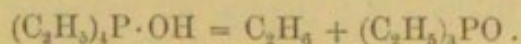
Ammoniak ist schwer zu oxydieren und bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig gegen den Sauerstoff der Luft. Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff sind leicht oxydierbar.

Alle diese Eigenschaften findet man bei den Alkylverbindungen dieser Elemente wieder.

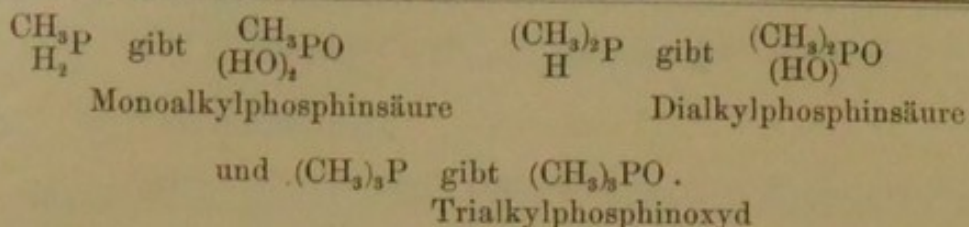
Phosphine.

79. Die Amine bilden stärkere Basen als Ammoniak, ebenso die Phosphine stärkere Basen als PH_3 ; ihre Basizität steigt mit der Anzahl der durch Alkyl substituierten Wasserstoffatome.

Die Salze der Monoalkylphosphine z. B. werden durch Wasser noch zerlegt, die von Di- und Trialkylphosphinen nicht mehr. Die quartären Phosphoniumbasen PR_4OH sind ebenso stark basisch wie die Ammoniumbasen. Wird eine Phosphoniumbase erhitzt, so spaltet sie sich nicht wie die Ammoniumbase in Alkohol (oder $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O}$) und Trialkylbase, sondern in Kohlenwasserstoff $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ und eine Sauerstoffverbindung:



Diese führt den Namen Triäthylphosphinoxid. Hier tritt also die große Neigung des Phosphors, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, in den Vordergrund. Diese kann man auch an der Leichtigkeit, mit der sich Phosphine oxydieren, erkennen. Bereits durch den Sauerstoff der Luft erfolgt Oxydation. Mit Salpetersäure zusammengebracht, gibt PH_3 Phosphorsäure $\text{OP} \cdot (\text{OH})_3$; ganz analog nehmen die Phosphine ein Sauerstoffatom auf und ferner noch so viele Atome, als Wasserstoffatome direkt an Phosphor gebunden waren, indem letztere in OH-Gruppen übergehen:



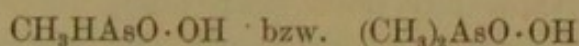
Die Struktur dieser Verbindungen erkennt man unter andrem daraus, daß die Monoalkylphosphinsäuren zweibasisch, die Dialkylphosphinsäuren einbasisch sind, während die Trialkylphosphinoxyde keine sauren Eigenschaften haben.

Die Phosphine sind farblose Flüssigkeiten, ausgezeichnet durch einen durchdringenden, betäubenden Geruch; Trialkylphosphin riecht in sehr verdünntem Zustand nach Hyazinthen.

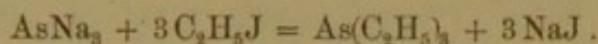
Bildungsweisen. Die Einwirkung von Halogenalkyl auf PH_3 liefert nur tertiäre Phosphine und Phosphoniumverbindungen. Primäre und sekundäre Phosphine entstehen durch Erhitzen von Jodphosphonium PH_4J mit Jodalkyl und Zinkoxyd.

Arsine.

80. Die primären und sekundären Arsine $\text{H}_2\text{AsC}_n\text{H}_{2n+1}$ und $\text{HAs}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ werden erhalten durch Reduktion von Mono- und Dimethylarsensäure



mit Hilfe von Zinkamalgam und Salzsäure. Beide Arsine oxydieren sich sofort an der Luft. Tertiäre Arsine werden durch Wasser nicht in Basen verwandelt. Sie entstehen bei der Einwirkung von Zinkalkyl auf AsCl_3 , sowie aus Arsenatrium und Alkyljodid:



Quartäre Arsoniumbasen, entstanden durch Addition von Halogenalkyl an tertiäre Arsine und Behandlung der erhaltenen Halogenide mit Silberhydroxyd, haben sehr stark basische Eigenschaften.

Die am besten untersuchten Arsenalkylverbindungen sind die Kakodylverbindungen, die von BUNSEN, ihrem Entdecker, wegen ihres übeln Geruches so genannt worden sind. Sie sind sehr giftig. Unter Kakodyl versteht man die einwertige Atomgruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{As}-$. Das *Kakodyloxyd* $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ entsteht durch Destillation von Arsentrioxyd mit Alkaliacetat. Aus dem Kakodyloxyd werden alle andren Kakodylverbindungen dargestellt; so z. B. entsteht Kakodylchlorid beim Erhitzen des Oxydes mit Salzsäure.

Stibine.

Aus dem Antimon werden die tertiären Stibine und die quartären Stiboniumbasen erhalten. Die ersteren sind sehr oxydabel, sie entzündeten sich z. B. bereits an der Luft; die letzteren sind ebenso stark basisch wie die analogen Verbindungen von N, P und As. Hier ist auch die Pentamethylverbindung $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$ bekannt, während beim Stickstoff eine Pentaalkylverbindung nicht existenzfähig zu sein scheint.

Wismutine.

Das Wismut liefert keine Wasserstoffverbindung; jedoch sind tertiäre Wismutine bekannt, z. B. $(C_2H_5)_3Bi$. Diese Verbindungen sind aber sehr unbeständig; beim Erhitzen explodieren sie. Sie können kein Halogenalkyl addieren; Wismutoniumbasen sind demnach nicht bekannt.

II. Alkyl gebunden an die Elemente der Kohlenstoffgruppe.

81. Die Elemente, welche in derselben Kolumne des periodischen Systems stehen, zerfallen in zwei Abteilungen. Die Elemente der einen haben mehr elektropositiven, basenbildenden, die andren mehr elektronegativen, säurebildenden Charakter. In der Kohlenstoffgruppe sind die erstgenannten: Titan, Zirkonium und Thorium, die zweiten: Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn und Blei, bei welchem letzteren Element jedoch die elektronegativen Eigenschaften sehr geschwächt sind. Es hat sich gezeigt, daß allgemein nur diejenigen Elemente, die zu den elektronegativen Untergruppen gehören, imstande sind, Alkylverbindungen zu geben. Daher hat MENDELEJEFF im Jahre 1870 von dem damals noch unbekannten Germanium aus der Stelle, welche dieses Element im periodischen System einnehmen müßte, vorhersagen können, daß Alkylverbindungen desselben erhältlich sein würden, welche Voraussage später von WINKLER durch Entdeckung dieses Elementes bestätigt worden ist (vgl. „Unorg. Ch.“ 217). Vom Titan hingegen, welches zu der elektropositiven Abteilung gehört und dem Silicium in vielen Hinsichten analog ist, hat man derartige Verbindungen nicht darstellen können.

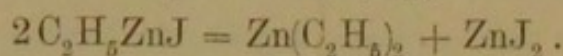
Die Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei sind vierwertig wie der Kohlenstoff. Namentlich beim Silicium sind viele Versuche angestellt, Atomketten dieses Elementes darzustellen von derselben Art wie die Kohlenstoffketten. Diese Versuche sind mißglückt; man hat nur Ketten mit drei Si-Atomen darstellen können. Soviel man bis jetzt weiß, fehlt also den Siliciumatomen das Vermögen, sich in dem Maße aneinander zu binden, wie dies beim Kohlenstoff der Fall ist. Wegen dieses Mangels ist eine „Siliciumchemie“ analog der „Kohlenstoffchemie“ nicht möglich.

Siliciumalkylverbindungen zeigen analogen Charakter wie die gleich gebauten Kohlenstoffverbindungen. Man kennt z. B. $Si(C_2H_5)_4$ Siliciumtetraäthyl und $C(C_2H_5)_4$ Kohlenstofftetraäthyl; beide sind Flüssigkeiten, die bei gewöhnlicher Temperatur weder durch rauchende Salpetersäure noch von rauchender Schwefelsäure angegriffen werden. Mit Chlor geben beide Substitutionsprodukte. Die Verbindung $(C_2H_5)_3SiH$, Silicoheptan, riecht ebenso wie $(C_2H_5)_3CH$, Triäthylmethan, nach Petroleum.

Pore hat organische Zinnverbindungen dargestellt, in welchen das Zinnatom mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist, die also ein asymmetrisches Zinnatom enthalten. Es ist ihm auch gelungen, dies in ihre optisch-aktiven Komponenten zu spalten.

III. Alkyl gebunden an Metall.

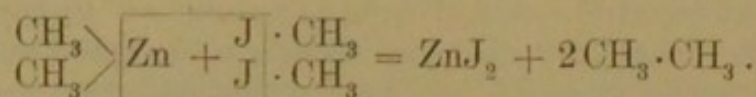
82. Beim Erwärmen von Jodäthyl mit Zink bildet sich zuerst eine weiße kristallinische Verbindung C_2H_5ZnJ ; wird diese stärker erwärmt, so entstehen ZnJ_2 und $Zn(C_2H_5)_2$:



Das Zinkalkyl läßt sich abdestillieren; dies muß in einem Apparat geschehen, aus dem die Luft (z. B. durch Wasserstoff) verdrängt ist, da die Zinkalkyle an der Luft sich augenblicklich entzünden.

Die Zinkalkyle sind farblose Flüssigkeiten, schwerer als Wasser. Zinkmethyl siedet bei 46° , Zinkäthyl bei 118° , Zinkpropyl bei 146° .

Läßt man Zinkalkyl auf Alkyljodide einwirken, so entstehen Kohlenwasserstoffe:



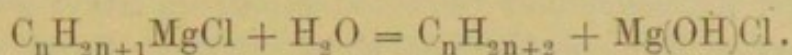
Halogene wirken mit großer Heftigkeit auf Zinkalkyl unter Bildung von Halogenalkyl ein.

Natrium- oder Kaliumalkyl entsteht durch Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Zinkalkyl. Sie lösen sich darin unter Abscheidung einer äquivalenten Menge Zink auf. In reinem Zustand kennt man diese Verbindungen nicht, sondern nur in einer Lösung von Zinkalkyl.

Sehr merkwürdige Magnesiumverbindungen sind von GRIGNARD entdeckt worden. Wenn Magnesiumspäne mit der vollkommen trocknen ätherischen Lösung eines Alkyljodids in Berührung gebracht werden (ein Molekül des letzteren auf ein Atom Metall), so tritt Reaktion unter solcher Erwärmung ein, daß der Äther zum Sieden kommt. Bei Anwendung einer ausreichenden Menge Äther geht das Metall vollständig in Lösung, indem die Verbindung $C_nH_{2n+1}-Mg-J$ entsteht. Diese Verbindung enthält ein Molekül Äther gebunden, denn nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels enthält der Rest auf ein Molekül Metallverbindung noch ein Molekül Äther. Man kann jedoch die Verbindungen $R \cdot Mg \cdot X$ ($X = \text{Halogen}$) auch ätherfrei erhalten, wenn man das Alkylhalogen mit einem andren Lösungsmittel mischt (wie Benzol, Petroläther u. a.), Magnesiumspäne zugibt und nun die Reaktion in Gang setzt durch kleine Mengen eines tertiären Amins oder auch von Äther, welche Substanzen also wie Katalysatoren wirken. Wir werden weiter unten sehen, daß

nach dieser Vorschrift bereitete Magnesiumverbindungen (welche sich an der Luft nicht entzünden) sehr vorteilhaft zur Synthese von sekundären und tertiären Alkoholen und auch für andre synthetische Zwecke verwendet werden können. (Siehe 86 und 111.)

Mit Wasser zersetzen sich die Alkylmagnesiumhalogenverbindungen nach der Gleichung:

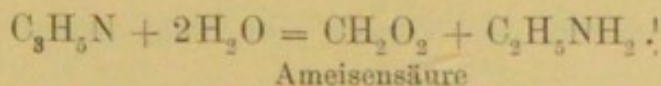


Es bilden sich gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Nitrile und Isonitrile.

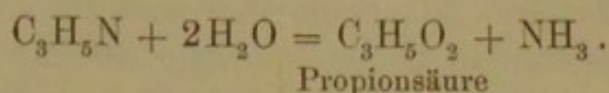
83. Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium erhält man eine Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch. Wird diese der Destillation unterworfen, so teilt sie sich in zwei Fraktionen, welche beide eine Verbindung von der Formel C_3H_5N vorstellen. Die eine, das Äthylcarbylamin, siedet bei 78° und besitzt den widerlichen Geruch der ursprünglichen Flüssigkeit; die andre, das Äthylcyanid, siedet bei 97° und riecht nach der Reinigung nicht unangenehm und auch lange nicht so intensiv.

Das Verhalten dieser Isomeren unorganischen Säuren gegenüber ist ganz verschieden. Äthylcarbylamin wird von denselben bereits bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen; der unangenehme Geruch verschwindet, und die Substanz, welche sich zuerst als Ölschicht auf der Säure abschied, löst sich vollkommen darin auf. Durch Destillation kann aus dieser Lösung Ameisensäure, CH_2O_2 , gewonnen werden, und wenn man zu dem Destillationsrückstand Kali gibt, und aufs neue destilliert, geht Äthylamin über, woraus hervorgeht, daß der Stickstoff dieser Verbindung C_3H_5N direkt an die Äthylgruppe gebunden ist.

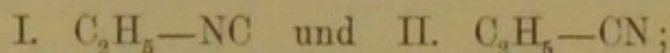


Äthylcyanid wird von unorganischen Säuren zwar auch angegriffen, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher in der Siedehitze. Wird aber nach Ablauf der Reaktion (die in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler ausgeführt wird) destilliert, so geht Propionsäure, $C_3H_6O_2$, über, also eine Säure, die ebensoviel Kohlenstoffatome enthält wie die ursprüngliche Verbindung C_3H_5N . Macht man auch hier den Destillationsrückstand in dem Kolben alkalisch und destilliert aufs neue, so enthält das Destillat wiederum eine

flüchtige Base: Ammoniak. Der Stickstoff kann also in dem Äthylcyanid *nicht* direkt an Alkyl gebunden gewesen sein.



Wir gelangen demnach zu dem Schluß, daß in der Verbindung mit niedrigerem Siedepunkt Stickstoff direkt an Äthyl gebunden ist, und daß die drei Kohlenstoffatome nicht sämtlich direkt miteinander verbunden sein können, da ja ein Kohlenstoffatom sehr leicht in der Form von Ameisensäure abgespalten wird. In der höher siedenden Verbindung dagegen muß eine Kette von drei Kohlenstoffatomen vorhanden sein (denn diese kommt auch in der Propionsäure vor), und der Stickstoff ist nicht direkt an Äthyl gebunden. Bemüht man sich, diesen Tatsachen durch Strukturformeln gerecht zu werden, so erweisen sich die folgenden als geeignet:



eine Gruppe CN muß nach der Bildungsweise darin enthalten sein.

Verbindungen der Struktur I tragen den Namen Carbylamine oder Isonitrile, die der Formel II heißen Cyanide oder Nitrile.

Die ersteren werden nach dem Alkyl, das sie enthalten, Methylcarbylamin, Äthylcarbylamin usw. genannt, die letzteren werden als Methylcyanid usw. oder als Nitril der Säure bezeichnet, die aus ihnen entstehen kann; also $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ heißt Acetonitril, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CN}$ Propionitril usw.

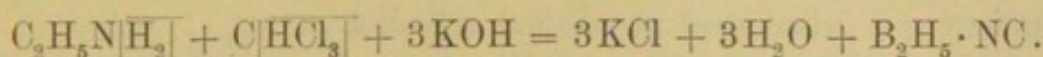
Die Struktur der Gruppen —NC und —CN verdient noch eine besondere Bemerkung. Man faßt sie auf als $\overset{\text{V}}{\text{N}}\equiv\text{C}$ und $\text{—C}\equiv\overset{\text{III}}{\text{N}}$, nimmt also im einen Fall vierfache, im andren dreifache Bindung von C an N an. Der Grund, warum man dieser Auffassung vor einer Struktur wie z. B. $\text{—}\underset{\wedge}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{II}}{\text{N}}\text{=}$, in welcher freie Bindungseinheiten vorkommen, den Vorzug gibt, wird später (127—130) erörtert werden.

Einige Chemiker, namentlich NEF, nehmen in den Carbylaminen ein zweiwertiges Kohlenstoffatom an, also die Gruppe $\text{—}\overset{\text{III}}{\text{N}}\text{=}\overset{\text{II}}{\text{C}}$.

Carbylamine (Isonitrile)

84. entstehen als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Cyansilber. Für diese Verbindungen gibt es jedoch noch eine andre Bildungsweise, nach der sie ohne Beimengung von Nitrilen

entstehen, nämlich die Einwirkung von Kalilauge und Chloroform auf primäre Amine, z. B.:



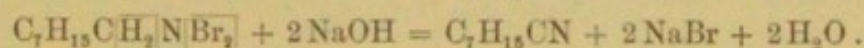
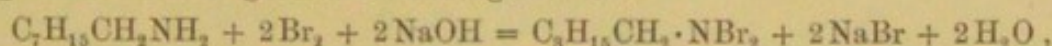
Wegen des äußerst widerlichen Geruches der Carbylamine ist diese Bildungsweise eine sehr empfindliche Reaktion auf primäre Amine, denn obenstehender Gleichung zufolge können sekundäre und tertiäre Amine keine Carbylamine liefern, also auch nicht deren üblen Geruch geben. Dieselbe fordert in der Tat, daß noch zwei direkt an den Stickstoff des Amins gebundene Wasserstoffatome vorhanden sind.

Die Carbylamine, farblose Flüssigkeiten, sind gegen Alkalien sehr beständig. Durch Säuren werden sie zersetzt, indem primäre Amine und Ameisensäure entstehen. In ätherischer Lösung mit trockenem HCl behandelt, geben sie unbeständige Additionsprodukte, z. B.: $2\text{CH}_3\text{NC} \cdot 3\text{HCl}$.

Nitrile

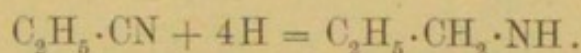
85. entstehen als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Cyankalium auf Alkyljodide oder bei der trocknen Destillation dieses Salzes mit alkylschwefelsaurem Kali. An Stelle von Cyankalium wendet man mit Vorteil wasserfreies gelbes Blutlaugensalz $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ an.

Eine andre Darstellungsweise soll später (106) besprochen werden. Außerdem kann man die Nitrile durch Einwirkung alkalischer Bromlösung (sogenannter *Bromlauge*) auf primäre Amine erhalten (HOFMANNsche Reaktion). Dieser Vorgang findet nach folgenden Gleichungen statt:



Die Reaktion verläuft nur bei höheren Gliedern der primären Amine gut.

Die Nitrile sind Flüssigkeiten mit einem spez. Gewicht von ungefähr 0.8 und haben einen eigenartigen Geruch; die niederen Glieder sind in Wasser löslich; sie werden sowohl durch Erwärmen mit Säuren wie Alkalien in die Fettsäuren mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen und Ammoniak übergeführt, was man als Verseifen bezeichnet. Sie besitzen das Vermögen, viele Stoffe zu addieren; die mehrfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff geht dabei in einfache über. Ein Beispiel solcher Addition ist die von Wasserstoff:



Dabei entsteht ein primäres Amin mit ebenso vielen C-Atomen.

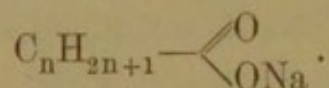
Zur Ausführung dieser Reduktion, die vor allem bei den höhern Gliedern eine gute Ausbeute gibt, bringt man Natrium in ein siedendes Gemenge von Nitril und absolutem Alkohol.

Über eine Anzahl andrer Additionsprodukte der Nitrile siehe 105.

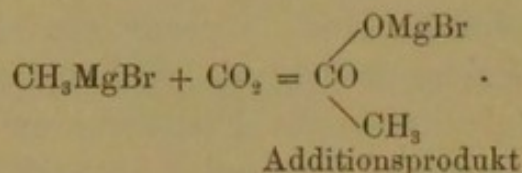
Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

86. Wie in 82 bemerkt, entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Zinkalkyl eine Lösung von Natriumalkyl in Zinkalkyl. Wird in diese trocknes Kohlendioxyd eingeleitet, so bildet sich das Natriumsalz einer Säure, die ein Kohlenstoffatom mehr als das Alkyl besitzt. Aus Natriummethyl entsteht z. B. essigsaures Natrium $C_2H_3O_2Na$. Will man sich von dem Verlauf dieses Prozesses Rechenschaft geben, so ist folgende Vorstellung annehmbar: Das Natriumatom verläßt die Alkylgruppe und wirkt auf CO_2 derart ein, daß es sich mit einem Sauerstoffatom vereinigt (da es zum Sauerstoff große Verbindungsneigung besitzt). Hierdurch geht $C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ über in $-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown ONa \end{smallmatrix}$.

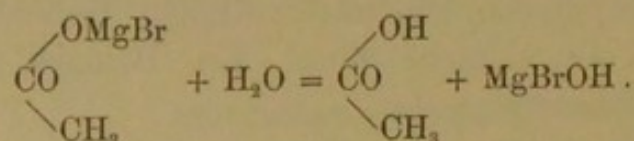
Da am Kohlenstoff dieser Gruppe eine Bindungseinheit frei ist und auch das Alkyl infolge der Abspaltung des Na-Atoms über eine freie Bindungseinheit verfügt, verbinden sich, wie man weiter annehmen kann, diese beiden Gruppen zu



Analog ist die Bildung von Säuren aus den GRIGNARDSchen Magnesiumhalogenalkylen (vgl. 82), welche durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht werden kann:



Dieses Additionsprodukt wird durch Wasser in folgender Weise zerlegt:



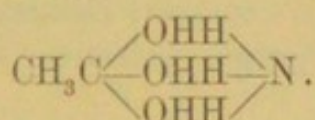
Nach dieser Auffassung des Reaktionsverlaufes müssen die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ eine Gruppe $-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ enthalten, die an Alkyl

gebunden ist. Verschiedene andre Bildungsweisen stützen eine solche Auffassung.

In erster Linie ist hier die Synthese dieser Säuren, welche in der Einwirkung von Jodalkyl auf Cyankalium und Verseifung des gebildeten Nitrils besteht, zu nennen.

Diese Verseifung muß auf eine Addition von Wasser zurückgeführt werden, welche nur an der Gruppe $-C\equiv N$ unter Aufhebung der Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff stattfinden kann. Denn wenn sie irgendwo anders in einem Nitril $CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_2 \dots CN$ stattfände, so müßte die Kohlenstoffkette gesprengt werden; eine Säure mit ebenso vielen Kohlenstoffatomen könnte also aus dem Nitril nicht entstehen. Die Verseifung liefert Säure und Ammoniak; man kann sie sich folgendermaßen vorstellen:

Die Wassermoleküle spalten sich in H und OH. Hydroxyl tritt an den Kohlenstoff, der Wasserstoff an den Stickstoff. Geschieht dies dreimal, so wird der Stickstoff in Ammoniak übergeführt und die drei Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, die im Nitril bestanden, werden aufgehoben:



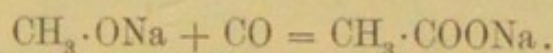
Nun besitzt die entstandene Säure jedoch nicht die Formel $CH_3 \cdot CO_3H_3$, sondern $CH_3 \cdot COOH$; das heißt, sie enthält ein Molekül Wasser weniger. Wenn aber $CH_3 \cdot CO_3H_3$ ein Molekül Wasser abgibt, so

erhält man $CH_3C \begin{array}{c} OH \\ | \\ OH \end{array} = CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$, mit andren Worten einen

Körper mit der Carboxylgruppe.

Diese Erklärung basiert auf der Annahme einer intermediären Verbindung mit drei Hydroxylen. Derartige Verbindungen sind nicht bekannt. Trotzdem ist diese Annahme nicht ganz unbegründet, da man Verbindungen mit drei Oxyalkylgruppen, die Orthoester, kennt, z. B. $CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \nearrow OC_2H_5 \\ \nearrow OC_2H_5 \\ \nearrow OC_2H_5 \end{array}$. (siehe 155).

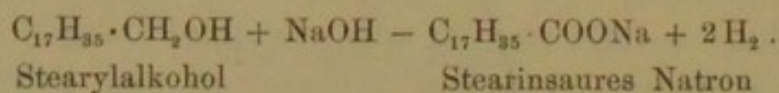
Die Säuren entstehen ferner durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkoholate bei hoher Temperatur; z. B.:



Man wird sich hier vorstellen müssen, daß CH_3-ONa sich an Kohlenoxyd addiert, indem es sich dabei in Alkyl und ONa spaltet.

In 49 und 50 wurde schon erwähnt, daß durch Oxydation primärer Alkohole Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit derselben Anzahl C-Atome entstehen.

Die höheren Glieder der primären Alkohole kann man auch durch Erhitzen mit Natronkalk in Säuren überführen, wobei Wasserstoff frei wird:



Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe im Carboxyl geht aus der Art der Einwirkung von Phosphorchloriden hervor; wie bei den Alkoholen wird hierbei OH durch Cl ersetzt.

In den Säuren dieser Reihe kann ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt werden. Da das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe, insofern es unter dem Einfluß von Sauerstoff steht, eine besondere Stelle einnimmt, so ist von vornherein zu vermuten, daß dieses Wasserstoffatom das ersetzbare sein werde. Der Beweis hierfür ist leicht zu liefern. Wenn man z. B. essigsaures Silber $C_2H_3AgO_2$ mit Jodäthyl behandelt, so entsteht Essigsäureäthylester. Wäre das Silberatom in die Methylgruppe getreten, so hätte Buttersäure entstehen müssen.

87. Die niederen Glieder dieser Säurenreihe sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, können ohne Zersetzung destilliert werden und besitzen im reinen Zustand einen höchst stechenden, intensiv sauren Geruch; mit Wasser sind sie in allen Verhältnissen mischbar. Die mittleren Glieder (C_4 bis C_9) zeigen einen unangenehm ranzigen Geruch; sie sind ölig und nicht in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Die höheren Glieder von C_{10} ab sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruchlos, paraffinartig, in Wasser unlöslich und unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillierbar. In Alkohol und Äther sind alle diese Säuren leicht löslich. Mit Ausnahme des ersten Gliedes (Ameisensäure) sind sie gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Die Säuren dieser Reihe werden gewöhnlich unter dem Namen „Fettsäuren“ zusammengefaßt, da ihre höheren Glieder aus den Fetten gewonnen werden können. Viele Fettsäuren kommen in der Natur in freiem Zustand oder als Ester vor. Sie sind sowohl theoretisch als technisch von großer Bedeutung.

In der folgenden Tabelle werden die Namen, Formeln und einige physikalische Konstanten der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit normaler Kohlenstoffkette aufgeführt:

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spez. Gewicht
Ameisensäure	CH_2O_2	+ 8.3°	101°	1.231 (10°)
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	+ 16.598°	118°	1.0515 (15°)
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	- 22°	141°	0.9985 (14°)
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	- 7.9°	162°	0.9599 (19.1°)
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	- 58.5°	186°	0.956 (0°)
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	- 1.5°	205°	0.945 (0°)
Heptylsäure	$C_7H_{14}O_2$	- 10.5°	223°	0.9186 (17.2°)
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	+ 16.5°	237.5°	0.9100 (20°)
Nonylsäure	$C_9H_{18}O_2$	+ 12.5°	254°	0.911 (Schmp.)
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	+ 31.4°	269°	0.930 (37°)
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	62.618°		
Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	60°		
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	69.32°		

Während die Siedepunkte mit der Zahl der C-Atome im Molekül regelmäßig steigen, liegen die Schmelzpunkte der Säuren

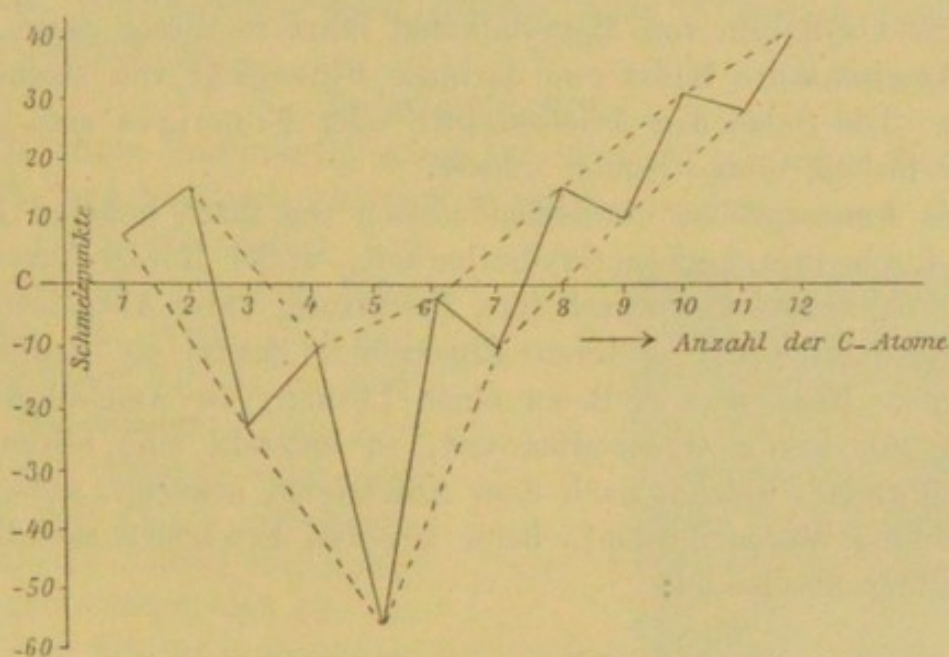


Fig. 30. Schmelzpunktskurve der Fettsäuren.

mit gerader Zahl der C-Atome höher als die der beiden nächstliegenden mit ungerader Zahl. In der graphischen Darstellung (Fig. 30) gelangt dies sehr deutlich zur Anschauung. Man trifft dieselbe Erscheinung auch in einigen andren homologen Reihen an.

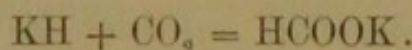
Sehr häufig hat man die Atomgruppe zu betrachten, die übrig bleibt, wenn man sich von einer Fettsäure die Hydroxylgruppe weggenommen denkt. Dieser Rest, für sich nicht bekannt, wird nach der Säure benannt, indem man ihren Namen mit der Endung „yl“ versieht, also

H·CO Formyl (von acidum formicicum),
 H₃C·CO Acetyl (von acidum aceticum),
 C₂H₅·CO Propionyl;

und so in gleicher Weise C₃H₇·CO Butyryl, C₄H₉·CO Valeryl usw.

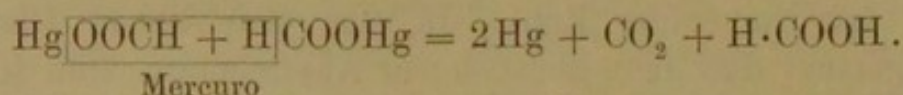
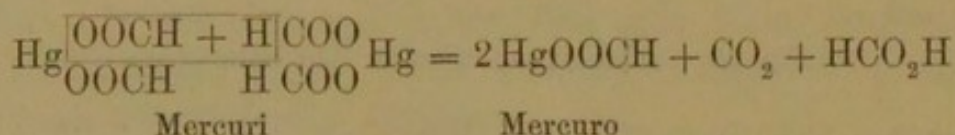
Ameisensäure, H·COOH.

88. Die Ameisensäure hat ihren Namen von ihrem Vorkommen in dem Körper der Ameisen erhalten. Sie kann durch Überleiten von CO über Natronkalk bei 210° gewonnen werden (86), was also eine Synthese dieser Säure aus ihren Elementen darstellt, da Kohlenoxyd und Natronkalk beide synthetisch zu erhalten sind. Eine Synthese von Kaliumformiat ist die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Kaliumhydrür:



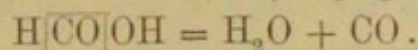
Die gewöhnliche Darstellung der Säure ist jedoch eine andre (157). Auch die Oxydation von Methylalkohol führt zu dieser Säure. Die reine Ameisensäure bildet eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Die Salze der Ameisensäure oder Formiate sind alle in Wasser löslich, einige jedoch schwer.

Die Ameisensäure unterscheidet sich von ihren höheren Homologen durch ihre leichte Oxydierbarkeit, wobei Kohlendioxyd und Wasser entstehen, und durch ihre Zersetzung unter Abspaltung von Wasser. Infolge der ersteren Eigenschaft besitzt sie Reduktionsvermögen. Fügt man z. B. zu einer Lösung von Ameisensäure in Wasser ein wenig Quecksilberoxyd, so entsteht eine Lösung von Mercuriformiat, welche, nach dem Abfiltrieren erwärmt, unter CO₂-Entwicklung Mercuriformiat, beim weiteren Erwärmen metallisches Quecksilber abscheidet:



Durch diesen Vorgang wird also die eine Hälfte der anfänglich in dem Salz vorhandenen Ameisensäure frei gemacht, die andre oxydiert. Eine ganz analoge Reaktion findet beim Erwärmen einer Lösung von Silberformiat statt, wobei metallisches Silber abgeschieden und ebenfalls die Hälfte der Säure in Freiheit gesetzt wird.

Wird Ameisensäure mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so wird sie in Wasser und Kohlenoxyd gespalten:



Das gleiche trifft ein, wenn in die wäßrige Lösung der Säure metallisches Rhodium als feines Pulver eingetragen wird. Die Zersetzung tritt dann bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein. Das Rhodium wirkt also hier als beschleunigender Katalysator. Da jedoch durch Katalyse keine Reaktion in Gang gebracht werden kann, die nicht bereits stattfindet („Unorg. Ch.“ 25), so muß man hieraus schließen, daß die Ameisensäure auch von selbst eine Spaltung in Wasser und Kohlenoxyd erleidet, wenngleich dieselbe so langsam vor sich geht, daß die Säure völlig beständig zu sein scheint. Analoges kann man von sehr vielen organischen Verbindungen behaupten.

Die leichte Oxydierbarkeit dieser Säure findet man bei ihren Homologen nicht wieder. Die Ameisensäure, als erstes Glied der Säurereihe, weicht also in einigen Eigenschaften von ihren Homologen ab. Diese Erscheinung kommt auch in andren homologen Reihen vielfach vor.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

89. Diese Verbindung, schon im Altertum als roher Weinessig bekannt, wird technisch auf zwei Weisen gewonnen:

a) Durch Oxydation von verdünnten alkoholischen Flüssigkeiten, wie Wein, Bier usw. Die gewonnene Flüssigkeit heißt *Essig*. Den Sauerstoff der Luft nimmt der Alkohol unter dem Einfluß von Pilzen (*Bacterium aceti*) auf; der Prozeß muß daher so geregelt werden, daß sich die Pilze unter möglichst günstigen Wachstumsbedingungen befinden. Hierzu gehört unter andrem, daß die Temperatur auf zirka 35° gehalten wird.

Bei der sogenannten Schnell-essigfabrikation läßt man die alkoholische Flüssigkeit auf spiralförmig zusammengerollte Buchenholzspäne, welche lose in einem aufrecht stehenden Faß gelagert sind, langsam abtropfen (Fig. 31). In die Wandung des Fasses (oder der Kùpe) sind über dem Siebboden (a) Löcher gebohrt, durch welche ein Luftstrom aufsteigt, der sich also in entgegengesetzter Rich-

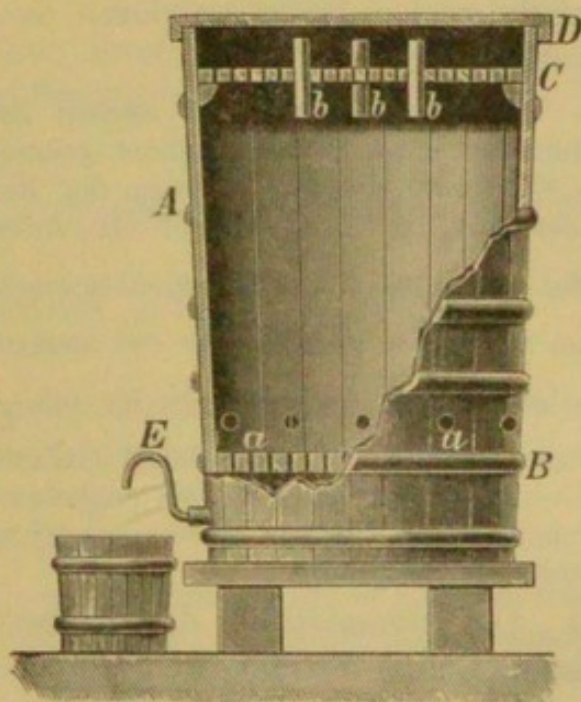


Fig. 31. Essigbildner zur Schnell-essigfabrikation.

Richtung bewegt wie der Alkohol. Die Buchenspäne haben den Zweck, für die Einwirkung der oxydierenden Luft der Flüssigkeit eine große Oberfläche zu schaffen. Durch den Schwanenhals *E* fließt der Essig ab.

b) Aus dem bei trockner Destillation des Holzes gewonnenen Holzeisig, worauf schon in 46 hingewiesen wurde. Durch Zusatz von Ätzkalk zu dem Destillat entsteht essigsaurer Kalk, aus welchem durch Destillation mit einer äquivalenten Menge konzentrierter Salzsäure die Essigsäure erhalten wird. Da diese gegen Oxydationsmittel sehr beständig ist, kann man sie durch Destillation über Kaliumbichromat oder Permanganat reinigen.

Wasserfreie Essigsäure erstarrt bei 16.598° zu einer kristallinen Masse; beim ersten Anblick glaubt man Eis vor sich zu haben, daher der Name Eisessig. Siedepunkt 118° , spez. Gew. 1.052 beim Schmelzpunkt. Sie besitzt einen stechenden Geruch. Beim Mischen mit Wasser findet Kontraktion statt. Am größten ist letztere beim Mischen von 1 Mol Essigsäure mit 1 Mol Wasser. Man hat hierin wohl einen Beweis für die Existenz der Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_3$, der Orthoessigsäure (86), gesehen.

Eine Lösung von Essigsäure in Wasser mit ca. 55% Säuregehalt besitzt dasselbe spez. Gewicht wie reiner Eisessig; das spez. Gewicht steigt zuerst, wenn Eisessig mit Wasser gemischt wird, und sinkt wieder bei weiterem Verdünnen. Man kann also den Essigsäuregehalt solcher Lösungen durch das spezifische Gewicht allein nicht bestimmen.

Der Gehalt einer sehr starken Essigsäure wird am besten durch Bestimmung ihres Schmelzpunktes gefunden, wobei man ein Thermometer mit $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Teilung benutzt. Zufolge der Beziehung (12) $A M = \text{Konst.}$, wo die Konstante der Essigsäure 39 ist, bewirkt die Gegenwart von 1% Wasser (Mol.-Gew. 18) eine Gefrierpunktserniedrigung A von $\frac{39}{18} = 2.16^{\circ}$. Da man nun mit einem Thermometer der angegebenen Art leicht $\frac{1}{20}^{\circ}$ ablesen kann, so läßt sich die Wassermenge bis auf $\frac{1}{2.16 \cdot 20} = 0.025\%$ bestimmen, d. h. mit einer Genauigkeit, welche durch Titrieren nicht zu erreichen ist.

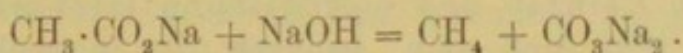
Ist keine sehr große Genauigkeit erforderlich, so ist die Bestimmung des Gehalts durch Titrieren einer abgewogenen Menge die beste Methode auch für verdünnte Essigsäure.

Die Dampfdichte der Essigsäure (und vieler anderer Säuren dieser Reihe) beträgt wenig über ihrem Siedepunkt zirka doppelt so viel, als der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ entspricht; erst bei zirka 200° wird sie normal. (Siehe auch 279.)

Die meisten essigsauen Salze, Acetate, sind in Wasser löslich, das Silbersalz jedoch ist schwerlöslich. Vermischt man die Lösung eines Acetates, z. B. Natriumacetat, mit Eisenchlorid, so entsteht

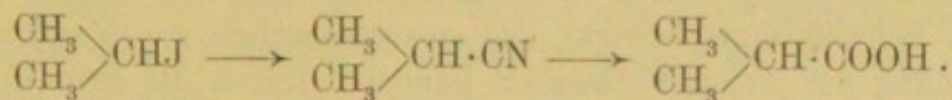
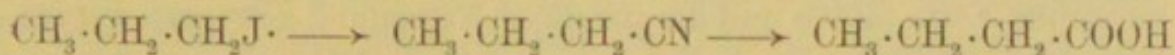
eine blutrote Färbung durch Bildung von Ferriacetat. (Jedoch zeigen Ameisen- und Propionsäure eine ähnliche Reaktion.) Wird diese Lösung gekocht, so entsteht bei genügender Verdünnung ein braunroter Niederschlag von basischem Ferriacetat $Fe \begin{smallmatrix} C_2H_3O_2 \\ (OH)_2 \end{smallmatrix}$, während Essigsäure frei wird. Dieses Verhalten dient als Reaktion auf Acetate. Eine andre sehr empfindliche Reaktion ist die Bildung von Kakodyloxyd (80). Wegen der giftigen Eigenschaften dieses Stoffes muß man dabei vorsichtig zu Werke gehen. Von technischer Wichtigkeit sind Bleiacetat oder Bleizucker, basisches Bleiacetat oder Bleiessig und Aluminiumacetat. Die ersteren dienen zur Fabrikation von Bleipräparaten (Bleiweiß), das letztere als Beizmittel in der Zeugdruckerei.

Bei der trocknen Destillation von wasserfreiem Natriumacetat mit Natronkalk bildet sich Methan:



Buttersäure, $C_4H_8O_2$.

90. Die Buttersäure hat ihren Namen daher, daß die normale Buttersäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ als Ester in der Kuhbutter vorkommt. Die Isobuttersäure hat die Formel $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH \cdot COOH$. Die Struktur dieser Säuren wird aus ihrer Synthese ersichtlich; die normale Säure entsteht aus *n*-Propyljodid, die Isosäure aus Isopropyljodid:



Die normale Buttersäure wird Gärungsbuttersäure genannt, weil sie sich durch eine besondere Art der Gärung auch aus Zucker bildet. Sie hat einen höchst unangenehmen Geruch. Gegen Oxydationsmittel ist sie sehr beständig.

Naturbutter enthält ca. 4–5% norm. Buttersäure neben geringen Mengen von andren flüchtigen Fettsäuren (Kaprinsäuren u. a.). Diese sind in der Form von Estern zugegen. Da aus andren tierischen oder pflanzlichen Fetten, welche zur Darstellung von Kunstbutter oder Margarine benutzt werden, durch Verseifung keine „flüchtigen Fettsäuren“ erhalten werden, ist deren Gegenwart das wichtigste Merkmal, an dem man natürliche von Kunstbutter unterscheidet. Der Gehalt der Kuhbutter an flüchtigen Fettsäuren ist jedoch kein konstanter, sondern kann zwischen sehr weiten Grenzen wechseln; daher ist es in manchen Fällen nicht möglich, durch Bestimmung derselben allein eine Mischung von

Natur- und Kunstbutter als solche zu erkennen. Man hat hierfür jedoch noch andre Kennzeichen, welche in zweifelhaften Fällen bisweilen Gewißheit verschaffen können.

Isobuttersäure hat ebenfalls den unangenehmen ranzigen Geruch. Sie enthält ein tertiäres Kohlenstoffatom. Die Erfahrung hat gelehrt, daß Verbindungen mit einem solchen C-Atom leicht oxydierbar sind; so auch hier. Daran können normale und Isobuttersäure unterschieden werden.

Die Calciumsalze dieser beiden Säuren zeigen auch einen charakteristischen Unterschied: das der normalen Säure ist nämlich in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem; das Calciumsalz der Isosäure dagegen folgt den gewöhnlichen Regeln, d. h. es ist in heißem Wasser löslicher als in kaltem. Eine bei 0° gesättigte Lösung von *n*-Calciumbutyrat scheidet deshalb beim Erwärmen auf ca. 80° beträchtliche Salzmenen ab.

Nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts (vgl. „Unorg. Ch.“ 103) muß sich demnach der normale buttersaure Kalk unter Wärmeentwicklung, der isobuttersaure Kalk unter Wärmeabsorption in Wasser lösen; dies hat man in der Tat auch festgestellt.

Höhere Fettsäuren, $C_nH_{2n}O_2$.

91. Von den höheren Fettsäuren kommen viele in der Natur vor, besonders die Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ und die Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, Säuren mit normalen Kohlenstoffketten (Beweis siehe 144), welche als Glycerinester den Hauptbestandteil der pflanzlichen und tierischen Fette bilden und daraus durch Verseifung gewonnen werden. Dies wird entweder durch Erhitzen mit Kalk (101) oder mit konzentrierter Schwefelsäure bewirkt, letzteres namentlich, wo es sich um die Gewinnung der freien Fettsäuren handelt. Durch die Schwefelsäure wird eine geringe Verkohlung herbeigeführt. Daher sind die abgeschiedenen Fettsäuren schwarz gefärbt. Zu ihrer Reinigung werden sie in einem Strom von überhitztem Wasserdampf destilliert.

Ein andres Verfahren zur Spaltung der Fette in Glycerin und Fettsäure beruht auf der Wirkung eines Enzyms, welches sich im Ricinussamen vorfindet. Das Fett wird mit dem entschalteten und entölten Samen verrieben und dann mit einer verdünnten Säure, z. B. $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure, gemischt, wodurch eine Emulsion erhalten wird. Bei einer Temperatur von 30–40° scheiden sich alsdann nach zwei bis drei Tagen die freien Fettsäuren in besonders reinem Zustand ab, während die Lösung Glycerin in einer Konzentration von 40–50% enthält.

Das Gemenge der Fettsäuren, welches auf eine dieser Weisen erhalten wird, ist bei gewöhnlicher Temperatur weich. Es enthält

nämlich außer den genannten beiden Säuren (deren Schmelzpunkte bei 62° und 69° liegen, und die ihren Schmelzpunkt gegenseitig erniedrigen) noch die flüssige Ölsäure, die zu einer andren Reihe von homologen Säuren gehört.

Die Ölsäure wird durch Pressen entfernt. Die verbleibende weiße feste Masse dient zur Fabrikation der Stearinkerzen. Es wird ihr zu diesem Zweck im geschmolzenen Zustand ein wenig Wachs beigemischt; dadurch wird die Kristallisation der Fettsäuren, welche die Kerzen sehr spröde machen würde, verhindert. Schließlich wird sie in die Formen gegossen, in deren Mitte der Docht gespannt ist.

Die Alkalisalze der Fettsäuren bilden die Seifen. Zu ihrer Herstellung verseift man die Fette durch Kochen mit Kali oder Natron. Die Kaliseife ist weich; sie wird grüne Seife oder Schmierseife genannt; Kaliumstearat und -palmitat sind an sich von gelblicher Farbe, werden aber durch Zusatz von ein wenig Indigo grün gefärbt. Die Kaliseife enthält neben fettsaurem Kali das gebildete Glycerin und viel Wasser.

Die Natronseife ist hart; sie wird durch „Aussalzen“ abgeschieden, indem man der kochenden Masse nach der Verseifung Kochsalz im Überschuß zusetzt. Da das fettsaure Natron in konzentrierter Kochsalzlösung unlöslich ist, scheidet es sich in geschmolzenem Zustand oben auf der Lauge (die auch das Glycerin enthält) ab. Die so gewonnenen Seifen heißen Kernseifen und bestehen bis auf einige Prozente Wasser völlig aus fettsaurem Natron.

92. Die reinigende Wirkung der Seife beruht auf folgendem Prinzip: Wenn man ein Alkalisalz der höheren Fettsäuren in viel Wasser bringt, so wird es, wie bereits von CHEVREUL im Anfang des neunzehnten Jahrhunderts beobachtet worden ist, in freies Alkali und Säure gespalten, welche letztere sich mit einem zweiten Molekül des Salzes zu einem unlöslichen Stoff vereinigt, der mit dem Wasser Schaum bildet. Man kann sich von diesem Freiwerden des Alkalis auf folgende Weise leicht überzeugen: Zu einer konzentrierten Seifenlösung gebe man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung; die Flüssigkeit bleibt nahezu farblos. Verdünnt man jedoch stark mit Wasser, so nimmt sie rote Farbe an, indem das freiwerdende Alkali Phenolphthalein rot färbt. Es erfolgt also hydrolytische Spaltung des Salzes („Unorg. Ch.“ 66), denn die höheren Fettsäuren sind sehr schwache Säuren.

Nun könnte man die Frage aufwerfen, warum nicht freies Alkali an Stelle der genannten Alkalisalze beim Waschen verwendet wird? Darauf ist zu antworten: Wird die Seife mit nur wenig Wasser

zusammengebracht, so ist die Bildung von freiem Alkali gering; beim Zufügen von viel Wasser wird sie allerdings erheblicher; aber da eben die Wassermenge größer ist, wird gleichwohl die Konzentration des Alkalis (die Menge per Volumeinheit Flüssigkeit) nicht wesentlich verändert. Die Verwendung von Seife bewirkt also, daß freies Alkali stets nur in geringer Konzentration, die sich von selbst regelt, in dem Wasser zugegen ist, was beim direkten Gebrauch von freiem Alkali natürlich nicht der Fall sein würde. Ein anderer Vorteil beim Gebrauch von Seife statt freien Alkalis besteht darin, daß der Schaum durch Einhüllen des Schmutzes zu dessen Entfernung beiträgt.

Wenn Wasser einen gewissen Gehalt an Kalksalzen besitzt, so gibt es mit Seife keinen Schaum; statt dessen bilden sich weiße flockenartige Niederschläge. Diese sind Kalksalze der Fettsäuren, welche sich in Wasser nicht lösen. Solches Wasser heißt hart („Unorg. Ch.“ 259) und ist zum Waschen weniger geeignet, da einerseits kein Schaum entsteht und andererseits das Alkali durch die Säuren der Kalksalze (Schwefelsäure, Kohlensäure) gebunden wird.

Elektrolytische Dissoziation.

93. In der „Unorg. Ch.“ 65 und 66 ist ausführlich dargelegt, weshalb man in wäßriger Lösung von Säuren, Basen und Salzen eine Spaltung dieser Moleküle in elektrisch entgegengesetzt geladene Teilchen, die Ionen, annimmt. Eine Säure ist in einer solchen Lösung völlig oder teilweise in positiv geladene Wasserstoffionen H^+ (Kationen) und negativ geladene Anionen gespalten, Essigsäure also in negative $(CH_3COO)^-$ - und positive H^+ -Ionen. Die Basen sind gespalten in das Metallion und das negativ geladene OH^- -Ion; die Salze endlich in die positiven Metallionen und in den negativ geladenen Säurerest.

In 66 der „Unorg. Ch.“ wurde auch mitgeteilt, daß man in der Lösung einer zum Teil ionisierten Verbindung einen Gleichgewichtszustand hat, den man für eine einbasische Säure ausdrücken kann durch das Zeichen



wo S den Säurerest bezeichnet. Nennt man das Volum in Litern, in welchem 1 Mol der Säure gelöst ist, v und den ionisierten Teil α , so ist die Konzentration der Ionen $\frac{\alpha}{v}$ die des nichtdissoziierten

Teils $\frac{1-\alpha}{v}$. Die Gleichung für den Gleichgewichtszustand ist daher für das obenstehende Beispiel einer einbasischen Säure

$$k \frac{1-\alpha}{v} = \left(\frac{\alpha}{v}\right)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = k.$$

k ist in dieser Gleichung eine Konstante und heißt Dissoziationskonstante. Für die meist sehr schwachen organischen Säuren hat sich ergeben, daß diese Gleichung in der Tat den Betrag der Ionisation annähernd genau für verschiedene Verdünnungen angibt, oder anders ausgedrückt den Zusammenhang zwischen der Verdünnung v und der Ionisation α richtig darstellt. Man nennt die Gleichung deshalb auch wohl das Verdünnungsgesetz.

OSTWALD hat es aufgefunden, indem er 1 Mol Säure in verschiedenen Mengen Wasser v löste und dann jedesmal durch Messung des elektrischen Leitvermögens die Ionisation bestimmte. Als dann die zusammengehörigen Werte von α und v in dem Ausdruck $\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)}$ substituiert wurden, ergab sich für denselben jedesmal der gleiche Wert, wie dies $k = \text{Konst. verlangt}$.

Da die Konstante sehr klein ist, multipliziert man sie gewöhnlich mit 100 und nennt diesen Wert K , also ist

$$K = 100 k.$$

Nachstehende Tabelle bringt einige Beispiele, welche die Richtigkeit des Gesetzes veranschaulichen.

Essigsäure			Propionsäure			norm. Buttersäure		
v	100 α	100 k	v	100 α	100 k	v	100 α	100 k
8	1.19	0.00180	8	1.02	0.00130	8	1.07	0.00144
16	1.67	0.00179	16	1.45	0.00134	16	1.54	0.00150
32	2.38	0.00182	32	2.05	0.00131	32	2.16	0.00149
64	3.33	0.00179	64	2.89	0.00135	64	3.05	0.00150
128	4.68	0.00179	128	4.04	0.00133	128	4.29	0.00150
1024	12.66	0.00177	1024	10.79	0.00128	1024	11.41	0.00144

94. Weiter hat sich gezeigt, daß das, was man gewöhnlich die „Stärke“ der Säuren nennt, nahe zusammenhängt mit dem Grade ihrer Dissoziationsfähigkeit: starke Säuren sind sehr weitgehend, schwache Säuren wenig dissoziiert. Da nun die Konstante K mit α steigt und fällt und obendrein von der Verdünnung unabhängig ist, so ist sie eine sehr geeignete Größe, um die Stärke einer Säure anzugeben.

Bei nachstehenden Fettsäuren besitzt K folgende Werte:

Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	<i>n</i> -Buttersäure	Valeriansäure
$K = 0.0214$	0.0018	0.0013	0.0015	0.0016.

Man ersieht daraus, daß die Ameisensäure wesentlich stärker ist (größere Konstante K besitzt) als die höheren Homologen; auch hierin weicht also die Ameisensäure von den übrigen Gliedern dieser homologen Reihe ab (87).

Diese Säuren sind sehr schwach im Vergleich mit starken Mineralsäuren wie Salzsäure und Salpetersäure. Man erkennt dies sofort, wenn man ihren Ionisationsgrad bei derselben Verdünnung vergleicht. Für $v = 16$ zeigt die Salzsäure den Wert $100\alpha = 95.55$, die Essigsäure dagegen nur 1.673.

Man erkennt leicht, daß die Zahl 100α anzeigt, wieviel Prozent der Säure ionisiert sind.

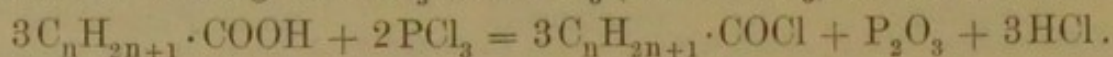
Das Verdünnungsgesetz hat sich nur für die schwachen organischen Säuren als allgemein gültig erwiesen. Die starken Mineralsäuren gehorchen demselben nicht.

Derivate der Fettsäuren durch Modifikation am Carboxyl.

95. An der Carboxylgruppe der Säuren können dadurch Veränderungen eintreten, daß in derselben Substitution durch andre Elemente oder Gruppen stattfindet.

1. Säurechloride.

In den Säurechloriden ist die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt; sie enthalten also die Gruppe $-\text{COCl}$. Man erhält diese Körper durch Einwirkung von PCl_5 oder PCl_3 (auch POCl_3) auf die Fettsäuren:

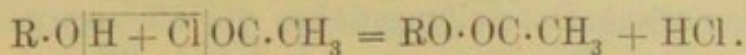


Daß hier wirklich Hydroxyl durch Chlor ersetzt ist, erkennt man an der Leichtigkeit, mit der diese Säurechloride die Fettsäure regenerieren, was bei den niederen Gliedern unmittelbar bei der Berührung mit Wasser geschieht. Wäre das Chlor in den Alkylrest der Säuren getreten, so würde dies nicht der Fall sein; denn Chloralkyl wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen.

Die Säurechloride dieser Reihe, wenigstens die niederen Glieder, sind Flüssigkeiten von scharfem, die Schleimhaut reizendem Geruch. Das Chlorid der Ameisensäure ist nicht bekannt: Acetylchlorid $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ raucht an der Luft, kann ohne Zersetzung destilliert werden, siedet bei 55° und hat ein spez. Gewicht von 1.13 bei 0° .

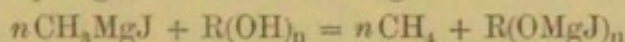
Die Säurechloride und speziell das Acetylchlorid bilden ein wichtiges Hilfsmittel zum Nachweis von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen; denn sie reagieren mit diesen ganz allgemein

unter Bildung von Acetylverbindungen. Mit Alkoholen z. B. liefert das Acetylchlorid leicht Ester:



Man läßt die Körper, die man auf Hydroxyl prüfen will, einige Zeit mit Acetylchlorid stehen oder erwärmt die Mischung gelinde. Ob dann eine Acetylverbindung entstanden ist, erkennt man aus der Analyse des Reaktionsproduktes oder auch daran, daß letzteres bei der Verseifung Essigsäure liefert.

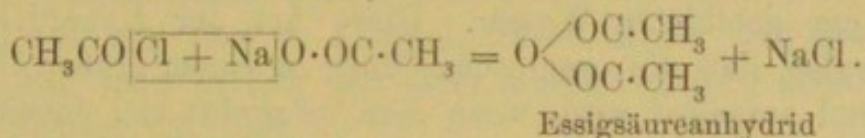
Der Nachweis von Hydroxylgruppen und sogar ihre quantitative Bestimmung kann auch geschehen durch Methylmagnesiumjodid CH_3MgJ , welches auf hydroxylhaltige Körper gemäß der Gleichung



einwirkt. Durch Messung des aus einem bestimmten Gewichte der Verbindung $R(OH)_n$ sich entwickelnden Methans erfährt man die Anzahl n der in ihr anwesenden Hydroxylgruppen.

2. Säureanhydride.

96. Diese entstehen durch Behandlung der Alkalisalze der Fettsäuren mit Säurechloriden, z. B.

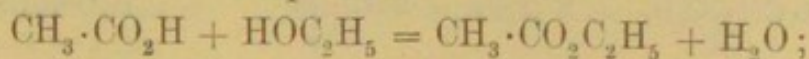


Die Säurechloride können als gemischte Chloride von Salzsäure und Fettsäure aufgefaßt werden; ihre Bildung aus Salzsäuregas und Fettsäure bei Gegenwart von P_2O_5 als wasserentziehendem Mittel steht mit dieser Auffassung in Übereinstimmung. — Auch gemischte Anhydride der Fettsäuren existieren; sie spalten sich jedoch bereits bei der Destillation in die Anhydride der beiden Säuren.

Die Säureanhydride sind Flüssigkeiten von unangenehm stechendem Geruch. Essigsäureanhydrid siedet bei 137° und hat bei 20° ein spez. Gewicht von 1.073. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa der zehnfachen Menge Wasser auf und setzt sich in dieser Lösung langsam in Essigsäure um, im Gegensatz zu Acetylchlorid, welches durch Wasser sofort unter heftiger Einwirkung in Essigsäure und Salzsäure verwandelt wird. Es dient in gleicher Weise wie Acetylchlorid als Reagens auf die Hydroxylgruppe. Das Anhydrid der Ameisensäure ist nicht bekannt.

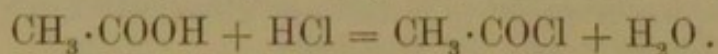
3. Ester.

97. Ester entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden und Anhydriden auf Alkohol. Auch bei direkter Einwirkung von Säuren auf Alkohole entstehen sie äußerst langsam bei gewöhnlicher, viel schneller bei erhöhter Temperatur:



ferner erhält man sie durch Behandeln des Silbersalzes einer Säure mit Jodalkyl.

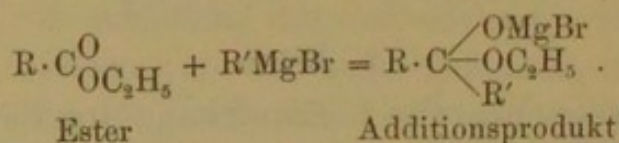
Eine eigenartige Darstellungsweise, die oft angewandt wird, ist die folgende: Eine Mischung von absolutem Alkohol und wasserfreier Säure wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und nach einiger Zeit in Wasser gegossen. Der entstandene Ester, der in Wasser wenig löslich ist, scheidet sich dann ölig ab. Man kann sich von dieser Esterbildung folgende Vorstellung machen: Die Chlorwasserstoffsäure reagiert unter Wasseraustritt mit der Fettsäure derart, daß eine sehr geringe Menge Säurechlorid entsteht:



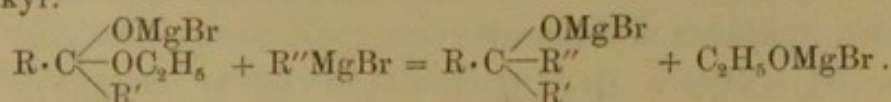
Jedes gebildete Molekül Säurechlorid findet indessen, gemäß obiger Gleichung, die äquivalente Menge Wasser vor, mit der es sich wieder in Fettsäure und Salzsäure umsetzen kann, aber auch eine sozusagen unendliche Menge von Molekülen Alkohol, mit der es Ester bilden kann. Die *Gelegenheit* für die Esterbildung ist somit viel häufiger als die für Rückbildung von Säure. Dies wird so lange der Fall sein, als die Menge Alkohol sehr groß bleibt im Verhältnis zum gebildeten Wasser. Diese Art der Esterifizierung erfordert also, daß die organische Säure in einem großen Überschuß von Alkohol aufgelöst wird, wenn man möglichst viel davon in Ester umwandeln will.

Die Ester sind farblose Flüssigkeiten, die nicht in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar sind; sie zeigen neutrale Reaktion und sind leichter als Wasser (das spez. Gewicht der meisten liegt zwischen 0.8 und 0.9). Sie besitzen oft einen sehr angenehmen Geruch, der bei vielen auffallend an den Geruch von Früchten erinnert, und werden deshalb als Fruchtesenzen fabrikmäßig hergestellt. Isovaleriansaurer Isoamylester (Siedep. 196°) riecht nach Äpfeln, buttersaurer Äthylester (Siedep. 121°) nach Ananas, essig-saurer Isoamylester (Siedep. 148°) nach Birnen usw.

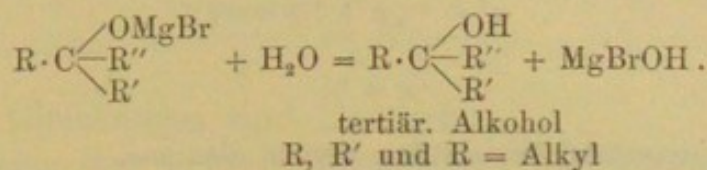
Aus Estern können primäre Alkohole durch Reduktion vom darin sich befindlichen Säurerest mit Natrium und Alkohol erhalten werden. Tertiäre Alkohole können leicht mit Hilfe von GRIGNARDS Magnesium-halogen-alkverbindungen (82) daraus erhalten werden nach folgender Reaktion:



Das entstehende Reaktionsprodukt reagiert abermals mit Magnesium-halogen-alkyl:

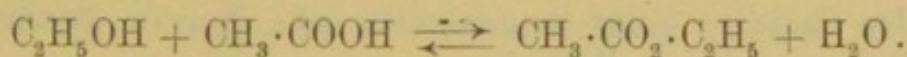


Zersetzung dieses Zwischenproduktes mit Wasser gibt endlich den tertiären Alkohol:



98. Der Prozeß der Esterbildung ist wiederholt sorgfältig studiert worden, zuerst von BERTHELOT und PÉAN DE ST. GILLES.

Es ergab sich dabei, daß die Reaktion niemals vollständig ist; stets bleibt ein Teil Alkohol und Säure unverbunden, wie lange man die Einwirkung auch fortsetzen mag. Bei Essigsäure und Äthylalkohol z. B. ist unter Anwendung äquivalenter Mengen der Endzustand so, daß auf je 1 ursprünglich anwesendes Mol Alkohol und Säure $\frac{2}{3}$ Mol Ester und Wasser entstehen und $\frac{1}{3}$ Mol Alkohol und Säure unverbunden bleiben. Dieselbe Grenze wird erreicht, wenn man, anstatt das System Alkohol + Säure als Ausgangspunkt zu nehmen, damit beginnt, Ester und Wasser in einem Verhältnis, welches demjenigen von Alkohol und Säure äquivalent ist, zusammenzubringen. Zum Schluß tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen den vier Stoffen Alkohol, Säure, Ester und Wasser ein. Offenbar hat man es hier mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun (vgl. „Unorg. Ch.“ 49).



Man kann deshalb auf den Fall der Esterbildung und Verseifung dieselbe Gleichgewichtsgleichung, welche in der „Unorg. Ch.“ 49 und 50 entwickelt wurde, anwenden, nämlich:

$$k(p-x)(q-x) = k'x^2 \quad \text{oder} \quad (p-x)(q-x) = Kx^2, \quad \dots (1)$$

wo p die Anfangskonzentration des Alkohols, q die der Säure, x die im Gleichgewichtszustand vorhandenen Mengen Ester und Wasser — alles in Mol — angibt, während k und k' Konstanten sind, wobei $\frac{k'}{k} = K$. Denn auch hier hat man zwei in entgegengesetztem Sinne verlaufende Reaktionen, so daß alle früheren Betrachtungen auch hier zur Anwendung kommen.

Kennt man p , q und K , so kann man x als einzige Unbekannte berechnen.

Durch viele Experimente ist bewiesen, daß bei dem System Äthylalkohol und Essigsäure $K = 0.25$ ist. Wenn man 1 Mol Alkohol (46 g) und 1 Mol Essigsäure (60 g) zusammenbringt, gilt also die Gleichung:

$$(1-x)^2 = 0.25x^2,$$

da hier $p = q = 1$ ist.

Durch Umformung wird sie

$$x^2 - \frac{8}{3}x + \frac{4}{3} = 0,$$

woraus

$$x = \frac{2}{3}.$$

Im Gleichgewichtszustand besteht das System also aus

$$\frac{1}{3} \text{ Mol Alkohol} + \frac{1}{3} \text{ Mol Essigsäure} + \frac{2}{3} \text{ Mol Wasser} + \frac{2}{3} \text{ Mol Ester.}$$

99. Aus Gleichung (1) lassen sich leicht einige Folgerungen ableiten, die man schon früher auf experimentellem Wege gefunden hat. Nämlich:

1. Nur wenn eine sehr große Menge Alkohol und wenig Säure angewandt wird, ist die Esterifizierung der Säuren nahezu vollständig. Das gleiche gilt für Alkohol beim Mischen mit einem sehr großen Überschuß von Säure.

Gibt man der Gleichung die Form

$$\frac{p-x}{x} = K \frac{x}{q-x},$$

so wird, wenn die Menge Alkohol (p) unendlich groß ist, die linke Seite dieser Gleichung $= \infty$. Für die rechte Seite ist dies der Fall, wenn $q-x=0$ wird, mit andren Worten, wenn die ganze Menge der Säure in Ester umgewandelt ist. Nur in diesen Fällen ist die Esterifizierung vollständig.

Wiewohl also theoretisch die Esterifizierung erst unter dieser Bedingung vollständig wird, nähert sich dieselbe schon bei endlichem Überschuß an Säure oder Alkohol derart dieser Grenze, daß sie praktisch als erreicht betrachtet werden kann. Dies ist bei der Bildung von Äthylacetat schon der Fall, wenn auf 1 Mol Säure 10 Mol Alkohol, oder umgekehrt auf 1 Mol Alkohol 10 Mol Säure genommen werden, wie sich aus obiger Gleichung leicht berechnen läßt.

2. Alkohol und Säure üben den gleichen Einfluß auf die Esterbildung aus; das will sagen, wenn man einerseits eine bestimmte Anzahl Mol Säure mit einer n -fachen Menge Mol Alkohol zusammenbringt und anderseits in einem zweiten Gemisch dieses Verhältnis von Säure zu Alkohol umgekehrt anwendet, so wird im ersten Falle von der Säure derselbe Teil in Ester verwandelt, wie im zweiten vom Alkohol.

Mischt man p Mol Alkohol mit np Mol Säure, so wird die Gleichung:

$$\frac{p-x}{x} = K \frac{x}{np-x}.$$

Mischt man umgekehrt p Mol Säure mit np Mol Alkohol, so ist:

$$\frac{np - x}{x} = K \frac{x}{p - x}.$$

Diese beiden Gleichungen sind identisch.

3. Gibt man eine gewisse Menge Ester von vornherein zu dem Gemisch von Alkohol und Säure, so übt dies auf den Gleichgewichtszustand dieselbe Wirkung aus, wie der Zusatz einer äquivalenten Menge Wasser.

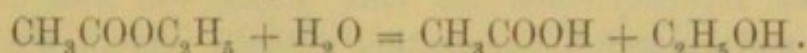
Wird zu den Mengen Alkohol p und Säure q eine Menge r Wasser oder Ester gefügt, so wird die Gleichung in beiden Fällen:

$$(p - x)(q - x) = Kx(x + r),$$

woraus ersichtlich ist, daß es für den Gleichgewichtszustand gleichgültig ist, ob dem Gemisch Wasser oder eine äquivalente Menge Ester zugesetzt wird.

100. Eine eigentümliche Anwendung des Prinzipes vom beweglichen Gleichgewicht („Unorg. Ch.“ 103) findet sich bei der Esterbildung. Obgleich die Geschwindigkeit, mit der die Reaktionen Esterbildung und -verseifung jede für sich gesondert verlaufen, sehr stark von der Temperatur abhängt, verschiebt sich das Gleichgewicht doch nur sehr wenig mit der Temperatur. Bei 10° liegt nämlich die Grenze der Esterifizierung bei 65.2% , bei 220° liegt sie bei 66.5% . Nach dem genannten Prinzip ist dies nur dann möglich, wenn die Bildungswärme des Esters sehr gering ist. Die Erfahrung hat gelehrt, daß dies auch tatsächlich der Fall ist.

101. Die Verseifung der Ester unter dem Einfluß von Säuren erfolgt nach der Gleichung:



Die zugesetzte Säure übt also nur eine katalytische Wirkung aus. Hieraus folgt, daß die Gegenwart der Mineralsäure die Verseifung nur beschleunigt, und daß das gleiche Resultat mit reinem Wasser zu erzielen sein muß, wenn auch in außerordentlich viel längerer Zeit.

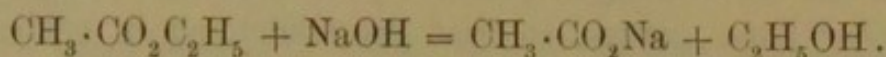
Nennt man die Konzentration des Esters c_1 , die des Wassers c_2 , x die Estermenge (alles in Mol ausgedrückt), welche nach der bestimmten Zeit t verseift ist, so wird die Verseifungsgeschwindigkeit $S = \frac{dx}{dt}$ in jedem Augenblick ausgedrückt durch die Gleichung für bimolekulare Reaktionen („Unorg. Ch.“ 51):

$$S = \frac{dx}{dt} = k(c_1 - x)(c_2 - x).$$

Ist der Ester in einer sehr großen Menge Wasser gelöst, so wird die Konzentration des Wassers durch die Verseifung nur sehr wenig geändert. Man kann also dann $c_2 - x$ konstant setzen. Die Gleichung wird dadurch vereinfacht, nämlich zu der einer monomolekularen Reaktion

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (c_1 - x).$$

Die Verseifung durch Basen erfolgt nach der Gleichung:



Dieselbe ist also ebenfalls eine bimolekulare Reaktion, für welche die obige Gleichung gilt.

Die Geschwindigkeit, mit der Ester durch Säuren verseift werden, ist in sehr hohem Maß von der Natur der zugefügten Säure abhängig. Starke Säuren verseifen schnell, schwache nur langsam. Es hat sich gezeigt, daß die Geschwindigkeit völlig durch den Grad der Ionisation bedingt wird. Hieraus darf man schließen, daß nur das Wasserstoffion verseifend wirkt, da dieses allen Säuren gemeinschaftlich ist.

Die Geschwindigkeit der Verseifung durch Basen ist sehr viel größer als die durch Säuren. Für Kali und Salzsäure in verdünnten Lösungen ($\frac{1}{10}$ normal) beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k , bei der Verseifung von Methylacetat 1350. Auch bei den Basen ist die Verseifungsgeschwindigkeit von der elektrolytischen Dissoziation sehr stark abhängig. Eine Ammoniaklösung z. B., welche viel weniger Hydroxylionen als eine solche von Kali oder Natron von gleich molekularer Konzentration enthält, verseift auch sehr viel langsamer als die letzteren. Bei den Basen ist es folglich das allen gemeinsame Hydroxylion, welches verseifend wirkt.

Bei der technischen Verseifung der Fette mit Kalk (91) benötigt man viel weniger von letzterem, als einem Äquivalent Kalk auf ein Äquivalent Säure entspricht; dennoch ist die Verseifung vollständig. Da nämlich die höheren Fettsäuren sehr schwach sind, so sind ihre Salze zu einem erheblichen Betrag hydrolytisch gespalten; infolgedessen enthält die Flüssigkeit trotz des Überschusses an Fettsäure stets freie Base oder, was dasselbe ist, Hydroxylionen, welche die Verseifung bewirken.

Da die Geschwindigkeit der Esterverseifung proportional der Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen ist, wird umgekehrt ihre Messung benutzt, um diese Konzentration zu bestimmen;

dies wird z. B. angewandt, um den Grad der Hydrolyse bei Salzen, wie Cyankalium, Alkalicarbonaten usw., oder die Wasserstoffionisation bei sauren Salzen (wie KHSO_4) zu finden.

Esterifizierung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole.

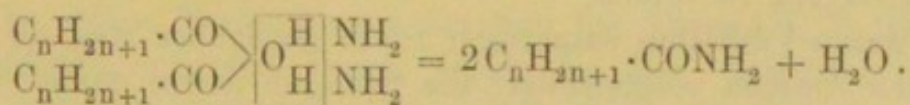
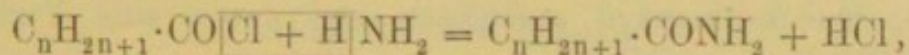
102. MENSCHUTKIN bestimmte die Quantität Ester, welche obengenannte Alkohole geben, wenn sie mit der äquivalenten Menge Essigsäure während einer Stunde auf 154° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurden. Die Versuche ergaben, daß die Zahlen, welche für die primären, sekundären und tertiären Alkohole erhalten wurden, für Alkohole derselben Gattung nahezu gleich sind, dagegen für die verschiedenen Gattungen sehr stark voneinander abweichen. Unter den genannten Verhältnissen waren nämlich von den primären Alkoholen ca. 47%, von den sekundären ca. 22% und von den tertiären nur $1\frac{1}{2}\%$ esterifiziert. Man hat also in der Esterifizierung ein Mittel, den Charakter eines Alkohols zu bestimmen.

4. Thiosäuren, $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$

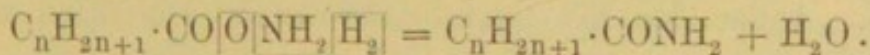
103. entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden auf KSH, woraus ihre Struktur erhellt. Sie bilden Flüssigkeiten von höchst unangenehmem Geruch, die mit Salzen der Schwermetalle erhitzt leicht die entsprechende Sauerstoffsäure und Schwefelmetall liefern.

5. Säureamide, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$

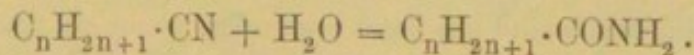
104. können auf verschiedene Weise entstehen: Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säurechloride und -anhydride, woraus ihre Struktur ersichtlich ist:



Wenn man Ammoniaksalze stark erhitzt (oder Natriumsalze der Fettsäuren mit Chlorammonium destilliert), so wird ein Molekül Wasser abgespalten, und es entstehen Säureamide:



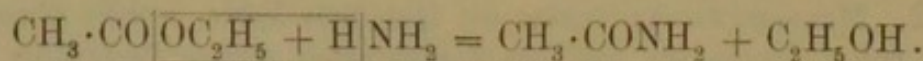
Beim Erwärmen von Nitrilen mit Säuren entstehen (86) unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser die entsprechenden Fettsäuren. Man kann indes die Reaktion mäßigen, so daß nur ein Molekül Wasser aufgenommen wird. Dann erhält man Amide:



Die Säureamide sind also Zwischenprodukte beim Übergang der Nitrile in Säuren. Aus den Amidn kann man einerseits durch

wasserentziehende Mittel (Destillation mit P_2O_5) Nitrile, andererseits durch Addition von Wasser (Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien) die zugehörigen Fettsäuren erhalten.

Die Säureamide entstehen auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Ester:



Sie sind feste kristallisierte Substanzen (Formamid $HCO \cdot NH_2$ ist jedoch flüssig); die niederen Glieder sind in Wasser löslich und in reinem Zustand geruchlos. Acetamid $CH_3 \cdot CONH_2$ z. B. schmilzt bei 82° und destilliert bei 222° ; es riecht gewöhnlich infolge geringer Verunreinigung nach Mäusen.

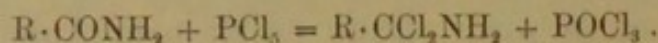
Das chemische Verhalten der Säureamide ist von dem der Amine wesentlich verschieden. Erstens darin, daß bei den Amiden leicht die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$ aufgehoben wird, während dies bei den Aminen durch die gleichen Mittel (Kochen mit Säuren oder Alkalien) nicht gelingt. Weiter sind die basischen Eigenschaften des Ammoniaks infolge der Substitution eines seiner H-Atome durch einen Säurerest sehr geschwächt. Man kennt zwar Salze, z. B. $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$, aber diese werden bereits durch Wasser zersetzt. Das eben formulierte salzsaure Salz des Acetamids entsteht, wenn man in dessen ätherische Lösung trocknes Salzsäuregas leitet. Die Säureamide besitzen sogar schwach saure Eigenschaften: Acetamid z. B. ist in wäßriger Lösung befähigt, Quecksilberoxyd aufzulösen und damit eine Verbindung $(CH_3 \cdot CONH)_2Hg$ zu bilden.

In ihrem Verhalten salpetriger Säure gegenüber sind die Säureamide den Aminen vergleichbar; die letzteren geben damit Alkohol, also Ersatz von NH_2 durch OH ; die Amide liefern dementsprechend Fettsäuren.

Über die Darstellung von primären Aminen aus Säureamiden siehe 254.

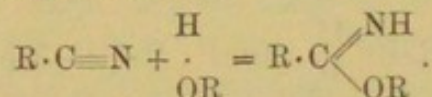
105. Außer den bis jetzt beschriebenen Derivaten sind noch andre Verbindungen bekannt, die sich von den Fettsäuren ebenfalls durch Substitution in der Carboxylgruppe ableiten. So unter andren:

Amidchloride, entstanden durch Einwirkung von PCl_5 auf Säureamide:

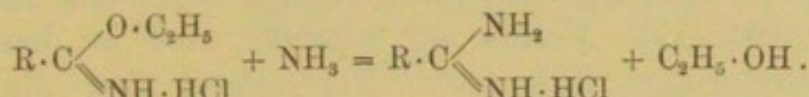


Diese Verbindungen sind nur dann beständig, wenn ein oder beide Wasserstoffatome der Amidogruppe NH_2 durch Alkyl ersetzt sind. Durch Abspaltung eines Moleküls HCl geben sie Imidchloride $R \cdot CCl=NH$, welche auch durch Addition von HCl an Nitrile erhalten werden können.

Imidoäther sind Verbindungen von dem Typus $R \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup OR \\ \diagdown NH \end{smallmatrix}$; hierin ist also der doppelt gebundene Sauerstoff des Carboxyls durch NH, die Imido-gruppe, ersetzt. Man kann sie durch Addition von Alkohol an Nitrile unter dem Einfluß von Salzsäuregas erhalten:

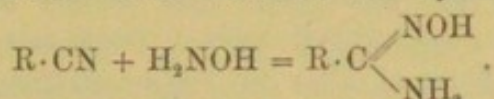


Sie bilden mit Salzsäure gut kristallisierende Salze. Behandelt man diese letzteren mit Ammoniak, so entstehen die salzsauren Salze der Amidine:



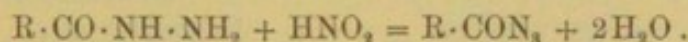
Die im freien Zustand unbeständigen Amidine sind stark einsäurige Basen, die beständige Salze bilden.

Amidoxime entstehen durch Addition von Hydroxylamin an Nitrile:



Sie können sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze bilden. Mit einer alkalischen Kupferlösung geben sie einen schmutzig braunen oder grünen, flockigen Niederschlag; dies ist eine charakteristische Reaktion der Amidoxime.

Säurehydrazide sind Verbindungen, welche durch Einwirkung von Hydrazin H_2N-NH_2 auf Säurechloride oder Ester gebildet werden. Sie haben also die Struktur $R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Bei Einwirkung von salpetriger Säure entstehen daraus die Säureazide:



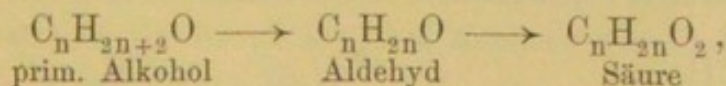
Diese sind flüchtige, explosive Körper, welche zum Teil sehr schön kristallisieren.

Aldehyde und Ketone.

106. Diese Verbindungen besitzen die Formel $C_nH_{2n}O$.

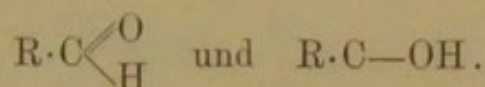
Aldehyde entstehen durch Oxydation der primären, Ketone durch Oxydation der sekundären Alkohole. Da Alkohol beider Arten die Formel $C_nH_{2n+2}O$ hat, so werden also in beiden Fällen durch die Oxydation zwei Wasserstoffatome entfernt.

Werden die Aldehyde einer weiteren Oxydation unterworfen, so entstehen durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms gesättigte Fettsäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl: aus $C_nH_{2n}O$ wird $C_nH_{2n}O_2$. Die Formel des primären Alkohols ist $C_nH_{2n+1} \cdot CH_2OH$; die der durch Oxydation daraus entstehenden Säure $C_nH_{2n+1} \cdot COOH$. Bei dieser Oxydation bleibt somit die Alkylgruppe C_nH_{2n+1} unverändert. In der Erwägung, daß Aldehyd offenbar ein Zwischenprodukt der Oxydation eines Alkohols zu Säure ist:



muß man auch in diesem Produkt die Alkylgruppe als unverändert annehmen. Hieraus folgt, daß die beiden Wasserstoffatome des Alkohols, welche wegoxydiert sind, aus der Gruppe CH_2OH stammen müssen.

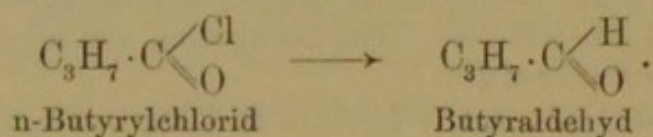
Demnach bleiben für die Aldehyde nur noch zwei Strukturformeln möglich:



Die zweite würde ein zweiwertiges Kohlenstoffatom enthalten oder zwei freie Bindungseinheiten, wodurch sie bereits sehr unwahrscheinlich wird (17). Ferner sei bemerkt, daß in dieser Formel eine Hydroxylgruppe vorkommt. Nun zeigen aber die Aldehyde keine einzige Eigenschaft, welche hydroxylierte Körper aufweisen; es ist weder Ester-, noch Ätherbildung möglich; und bei der Einwirkung von PCl_5 wird nicht etwa OH durch Cl , sondern nur das Sauerstoffatom und zwar durch *zwei* Chloratome ersetzt.

Da die zweite Formel also die Eigenschaften der Aldehyde nicht ausdrücken kann, so muß die erste die richtige sein.

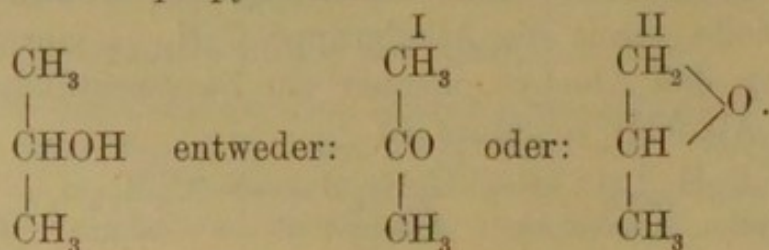
Dies findet eine weitere Stütze in der Bildung der Aldehyde aus Säurechloriden, welche erfolgt, wenn man auf deren feuchte ätherische Lösung Natrium einwirken läßt:



Das Halogenatom wird dann durch Wasserstoff ersetzt.

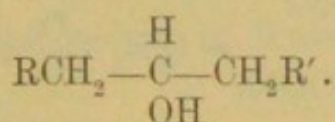
Aldehyde sind also Verbindungen, welche die Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ enthalten.

107. Bei der Oxydation sekundärer Alkohole entstehen — wie bereits erwähnt — Ketone. Auch diese entbehren der Eigenschaften, welche für die hydroxylierten Körper charakteristisch sind; der Wasserstoff des Hydroxyls muß also durch die Oxydation verschwunden sein. Sieht man von der Möglichkeit freier Bindungseinheiten ab, so kann die Wegnahme des zweiten Wasserstoffatoms nur noch an zwei Stellen stattgefunden haben, nämlich entweder an demselben C-Atom, an welches O gebunden ist, oder an einem andren; z. B. bei Isopropylalkohol:



Analog dem Vorgang bei der Aldehydbildung — Wegnahme von zwei an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatomen — darf man erwarten, daß dies auch hier der Fall sein wird; I ist daher wahrscheinlicher als II. Durch den Verlauf der Oxydation kann man zeigen, daß I die wirkliche Struktur angibt.

Die allgemeine Formel des sekundären Alkohols ist nach dessen Definition:



Durch kräftige Oxydation entstehen daraus zwei Säuren, nämlich $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{R}'\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, indem ein Teil der Alkoholmoleküle rechts, ein anderer Teil links von der Gruppe CHOH auseinander fällt. Nun liefert aber die Oxydation des Ketons, welches selbst durch vorsichtige Oxydation sekundären Alkohols erhalten wird, gerade dieselben Säuren.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Alkylgruppen des sekundären Alkohols in dem Keton noch unverändert enthalten sein müssen. Eine Struktur also wie II ist zu verwerfen; daher muß I die richtige Struktur angeben.

Ketone enthalten also die Gruppe CO , Carbonyl genannt, gebunden an zwei Kohlenstoffatome.

Nomenklatur.

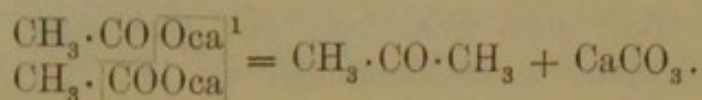
108. Der Name Aldehyd ist zusammengezogen aus Al[kohol]-dehyd[rogenatus] (Alkohol, dem Wasserstoff entzogen ist). Der Name Keton ist abgeleitet von dem ersten Glied der Reihe $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, Aceton. Die einzelnen Glieder der Aldehydreihe werden nach den Säuren benannt, die durch Oxydation daraus entstehen: H_2CO Formaldehyd, $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ Acetaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CHO}$ Propionaldehyd, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CHO}$ Valeraldehyd usw.

Die Ketone werden nach den Alkylgruppen benannt, die in ihnen vorhanden sind: $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}$ Dimethylketon; $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ Methylpropylketon usw.

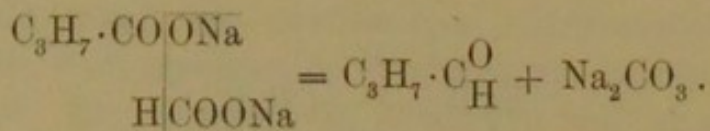
Bildungsweisen.

109. Außer der Entstehung durch Oxydation von Alkoholen gibt es noch einige den Aldehyden und Ketonen gemeinsame Bildungsweisen. Sie bilden sich z. B:

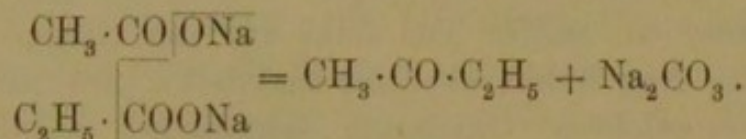
1) Bei trockner Destillation fettsaurer Salze. Bei der Destillation von essigsaurem Kalk z. B. entsteht Aceton:



Wird das fettsaure Salz mit einer äquivalenten Menge Formiat gemischt, so entsteht bei der Destillation Aldehyd:



Endlich erhält man durch Destillation einer Mischung von zwei verschiedenen fettsauren Salzen (kein Formiat) *gemischte* Ketone:

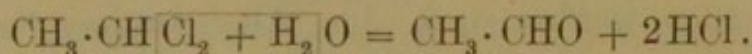


Aus diesen Bildungsweisen wird ersichtlich, daß man die Aldehyde als Ketone auffassen kann, die an Stelle einer Alkylgruppe Wasserstoff enthalten.

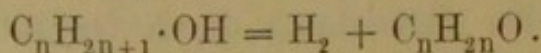
Bei den beiden letzten Reaktionen erhält man, außer dem Aldehyd oder gemischten Keton, nebenbei auch die einfachen Ketone, also z. B. in dem formulierten Fall Dimethyl- und Diäthylketon.

Die eben beschriebene Bildungsweise würde bei gegebener Struktur der Fettsäuren als Beweis für die der Aldehyde und Ketone angeführt werden können, wenn die Reaktion nicht erst bei hoher Temperatur vor sich ginge. Da jedoch erfahrungsgemäß organische Verbindungen, wenn sie hoher Temperatur ausgesetzt sind, manchmal Umlagerungen erleiden und solche besonders leicht im Augenblick der Entstehung stattfinden, dürfen im allgemeinen derartige bei hoher Temperatur verlaufende Reaktionen, pyrogene Bildungen, nicht oder wenigstens nicht ausschließlich als Beweis für eine Strukturformel gebraucht werden.

2) Aus Verbindungen, in welchen zwei Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, erhält man die Aldehyde oder Ketone durch Erhitzen mit Wasser:

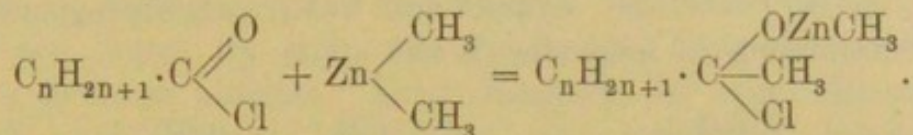


3) Beim Leiten der Dämpfe primärer oder sekundärer Alkohole über sehr fein verteiltes (aus CuO reduziertes) Kupferpulver bei einer Temperatur von 250° bis 400° spalten sich dieselben glatt in Wasserstoff und Aldehyde, bzw. Ketone:

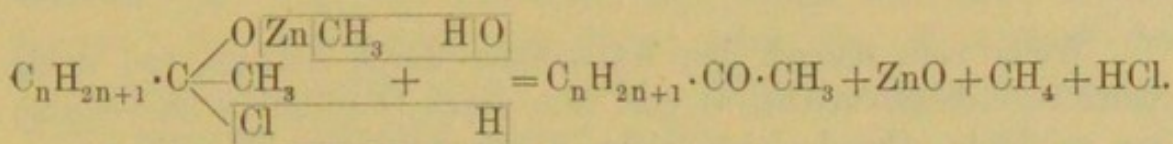


¹ ca = 1/2 Ca.

4) Für die Ketone allein ist noch eine andre Bildungsweise von Wichtigkeit, nämlich die aus Säurechloriden und Zinkalkylen. Bringt man diese Körper zusammen, so erhält man zuerst ein Additionsprodukt. Dieses kann nur dadurch entstehen, daß die doppelte Bindung des Sauerstoffs in eine einfache übergeht:



Wird dieses Additionsprodukt in Wasser gebracht, so entsteht ein Keton:



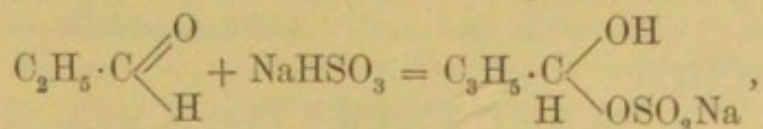
110. Die Aldehyde und Ketone haben einige Eigenschaften gemein, welche auf ihrem Additionsvermögen beruhen. Da der Sauerstoff doppelt gebunden ist, so ist die Möglichkeit gegeben, daß die doppelte Bindung in eine einfache übergeht, wodurch sowohl am Kohlenstoff als auch am Sauerstoff eine Bindungseinheit frei wird.

Die folgenden Elemente und Verbindungen können an Aldehyde und Ketone angelagert werden:

1) Wasserstoff. Dies gelingt durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wäßrige Lösung der Aldehyde und Ketone, oder beim Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Aldehyd-(Keton-)dampf über fein verteiltes Nickel. Die Aldehyde liefern dabei selbstverständlich primäre, die Ketone sekundäre Alkohole.

2) Saures Natriumsulfit. Werden Aldehyde oder Ketone mit einer höchst konzentrierten Lösung dieses Salzes geschüttelt, so entsteht eine kristallisierte Substanz, welche ein Additionsprodukt repräsentiert.

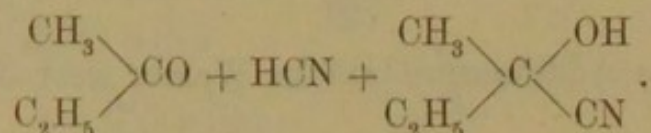
Man formuliert diesen Vorgang in folgender Weise:



weil das Additionsprodukt bei Behandlung mit verdünnten Säuren oder Soda sehr leicht Aldehyd oder Keton zurückbildet. Bei den höheren Gliedern erfolgt die Rückbildung bereits beim Lösen in Wasser. Dieses Verhalten macht eine direkte Bindung des Schwefels an Kohlenstoff unwahrscheinlich. Die sauren Sulfitverbindungen — mit Unrecht öfters Bisulfitverbindungen genannt — sind in Wasser sehr leicht löslich, aber in der höchst konzentrierten Lösung des sauren Sulfits selbst unlöslich.

Die Addition von saurem Sulfit kann mitunter ausgezeichnete Dienste zur Reinigung der Aldehyde oder Ketone leisten oder auch zur Abscheidung derselben aus Gemengen dienen.

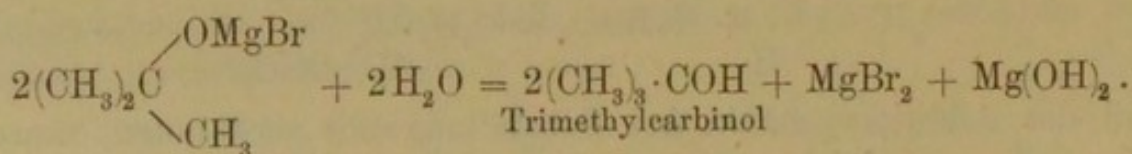
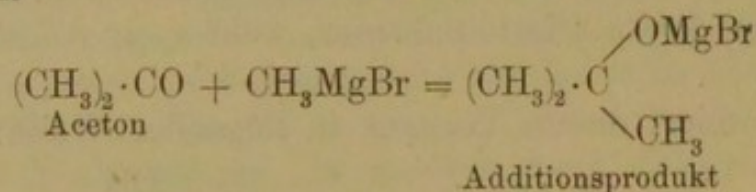
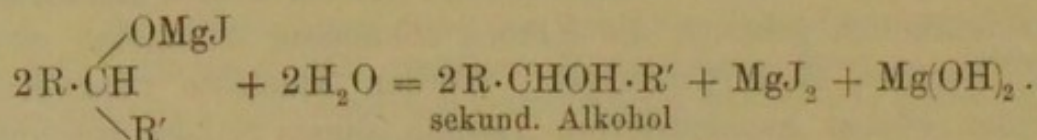
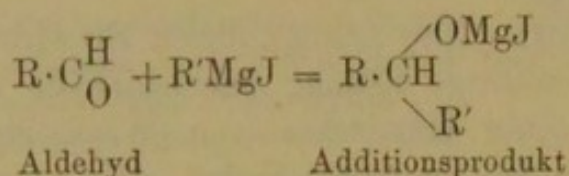
3) Blausäure. Wird ein Aldehyd oder Keton mit wasserfreier Blausäure mit einem Tropfen einer alkalisch reagierenden wäßrigen Lösung, z. B. Pottasche, Cyankalium usw., zusammengebracht, so findet Vereinigung in folgender Weise statt:



Wenn man danach den Katalysator durch Zufügen von wenig Säure unwirksam macht, so läßt sich durch Destillation im Vakuum das gebildete „Cyanhydrin“ leicht in reinem Zustande gewinnen.

Dies ist eine sehr wichtige Synthese; denn durch Verseifung der so gebildeten Oxynitrile entstehen Oxysäuren.

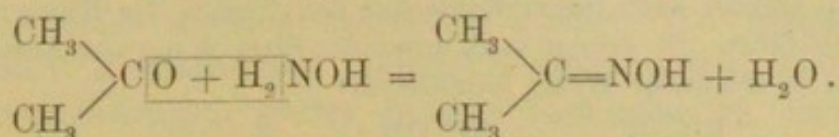
111. Aldehyde und Ketone addieren Magnesiumhalogenalkyl (82); dieses Additionsprodukt liefert bei der Zerlegung mit Wasser einen sekundären oder tertiären Alkohol. Die nachstehenden Gleichungen geben den Verlauf dieser Reaktionen wieder:



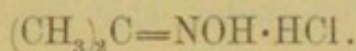
112. Andre gemeinschaftliche Eigenschaften der Aldehyde und Ketone beruhen darauf, daß das doppelt gebundene Sauerstoffatom aus dem Molekül unter Ersetzung durch andre Atome oder Atomgruppen fortgenommen werden kann.

1. Durch Einwirkung von PCl_5 wird das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt.

2. Hydroxylamin H_2NOH wirkt auf folgende Weise ein:

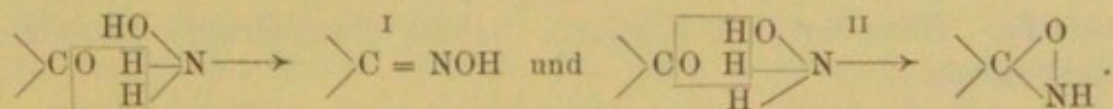


Die so entstehenden Verbindungen, Oxime benannt, heißen Aldoxime, wenn sie sich von Aldehyden, Ketoxime, wenn sie sich von Ketonen ableiten. Diese Reaktion ist sehr allgemein für Aldehyde und Ketone. Die Oxime sind teils feste kristallisierte, teils flüssige Körper, die sowohl saure wie basische Eigenschaften besitzen; das heißt, sie verbinden sich sowohl mit Basen als mit Säuren. Bei Behandlung mit Basen wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metall ersetzt; Säuren werden in gleicher Weise wie von Ammoniak addiert, z. B.:



Oxime geben beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wieder Aldehyde oder Ketone und Hydroxylamin.

Der Beweis für die oben gegebene Struktur der Oxime ist in folgender Weise geführt worden. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf ein Keton oder einen Aldehyd findet die Wasserentziehung ohne Zweifel zwischen dem Wasserstoff des Hydroxylamins und dem Carbonylsauerstoff statt; denn träten die Alkylgruppen in Aktion, so würden Aldehyd oder Keton nicht mehr so leicht aus dem Oxim zurück zu gewinnen sein. Deshalb bleiben für die Struktur der Oxime nur noch zwei Möglichkeiten übrig:

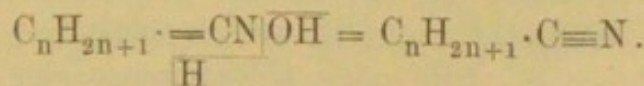


In den Oximen ist ein Wasserstoff durch Alkyl vertretbar. Beim Kochen eines solchen alkylierten Oxims mit Salzsäure wird ein Alkylhydroxylamin gebildet, dem man die Struktur $\text{H}_2\text{N—O—Alk.}$ zuerkennen muß. Denn beim Erhitzen dieses Körpers mit Jodwasserstoffsäure wird die Alkylgruppe unter Bildung von Jodalkyl abgespalten, was nicht stattfinden könnte, wenn das Alkyl an Stickstoff gebunden wäre. Denn dann würde diese Reaktion zu Alkylamin führen müssen. Deshalb ist die Struktur II ausgeschlossen, da nach dieser die Ersetzung eines Wasserstoffatoms der Gruppe NHO zu einem am Stickstoff alkylierten Körper führen müßte.

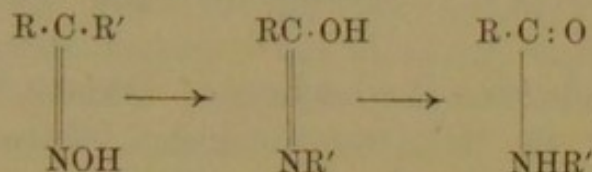
Bei kräftiger Reduktion gehen die Oxime in primäre Amine über:



Die Aldoxime liefern leicht bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Essigsäureanhydrid, die entsprechenden Nitrile:

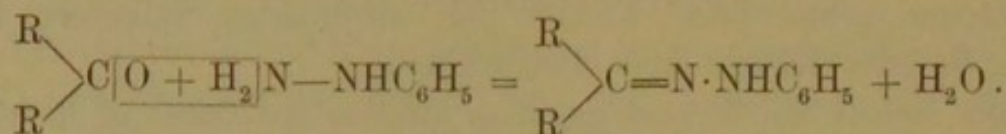


Die Ketoxime erleiden oft in ihrem Molekül eine sehr eigenartige Atomverschiebung, welche nach ihrem Entdecker den Namen der BECKMANNschen Umlagerung führt. Sie erfolgt z. B. unter der Einwirkung von Acetylchlorid. Man kann sie in folgender Weise formulieren:



In Worten ausgedrückt bedeutet dies, daß aus dem Ketoxim ein am Stickstoff substituiertes Säureamid gebildet wird. Nach obenstehender Formulierung ist die Umlagerung als ein Austausch der Hydroxylgruppe des Oxims gegen ein Alkyl des Ketons aufzufassen. Das unbeständige primäre Produkt geht durch Wanderung des Wasserstoffatoms der OH-Gruppe in das Amid über.

Eine ganz analoge Reaktion wie die mit Hydroxylamin geben die Aldehyde und Ketone mit einer aromatischen Verbindung, dem *Phenylhydrazin*, für welches später (315) die Struktur $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ bewiesen wird.



Diese Verbindungen, *Hydrazone* genannt, sind zum Teil gut kristallisierende, zum Teil flüssige Körper. Beim Erhitzen mit Salzsäure spalten sie sich unter Wasseraufnahme wieder in ihre Komponenten. Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind wichtige Mittel, um die Gegenwart einer Carbonylgruppe in einer Verbindung zu beweisen. Denn nur mit Körpern, welche diese Gruppe enthalten, reagieren sie.

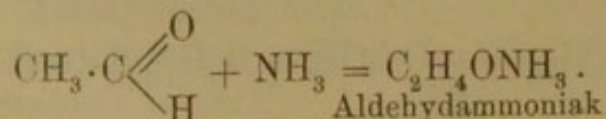
Die Struktur der Phenylhydrazone wird einerseits daraus ersichtlich, daß auch ein Phenylhydrazin, in dem der Wasserstoff der Imidogruppe (NH) durch Alkyl substituiert ist, in gleicher Weise mit Aldehyden und Ketonen reagiert; andererseits können nur diejenigen Phenylhydrazine, die noch eine nicht substituierte Amidogruppe NH_2 besitzen, Hydrazone bilden. Hierdurch ist also die

Struktur $\text{R}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ | \\ \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ausgeschlossen.

Aldehyde.

113. Außer den im vorhergehenden als den Aldehyden und Ketonen gemeinsam aufgeführten Eigenschaften besitzen die Aldehyde noch die folgenden besonderen:

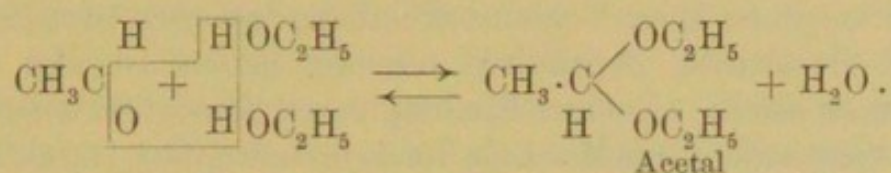
1) Addition von Ammoniak, wobei Aldehyd-Ammoniak entsteht:



Diese Verbindung scheidet sich beim Einleiten eines trocknen Ammoniakstromes in eine ätherische Lösung von Acetaldehyd in Form weißer Kristalle ab. Durch Säuren werden die Aldehydammoniakverbindungen wieder in ihre Komponenten zerlegt, aber durch Alkali kann man aus ihnen den Aldehyd nicht mehr abscheiden.

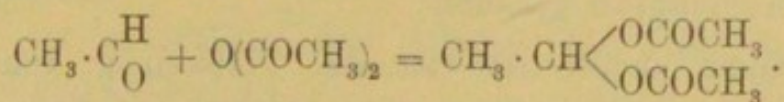
Die Molekularformel des Acetaldehydammoniaks ist bei gewöhnlicher Temperatur die dreifache der empirischen. Über Schwefelsäure verliert der Körper leicht Wasser und geht in $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH})_3$, d. h. in ein polymeres Äthylidenimin über. — Aldehydammoniak ist äußerst löslich in Wasser.

2) Verbindungen mit Alkoholen. Die Aldehyde vermögen sich unter Wasseraustritt mit zwei Molekülen Alkohol zu vereinigen, z. B.:



Diese Verbindungen heißen Acetale. Sie werden durch Mischen von Aldehyd mit 1% iger alkoholischer Salzsäure leicht erhalten. Die Reaktion ist jedoch unvollständig; sie wird durch die entgegengesetzte begrenzt, indem durch die Einwirkung von Wasser auf Acetale diese wieder in Aldehyd und Alkohol gespalten werden. Sowohl die Bildung als die Spaltung von Acetal werden erheblich beschleunigt durch die Anwesenheit einer Spur einer starken mineralen Säure, welche also auch hier (wie bei der Esterbildung 101) als kräftiger Katalysator wirkt. Die Acetale sind farblose Flüssigkeiten von angenehmem Geruch, die ohne Zersetzung destillieren und durch Alkalien nicht angegriffen, aber durch Kochen mit Säuren leicht in Aldehyd und Alkohol gespalten werden. Letztere Eigenschaft begründet wiederum die oben angegebene Struktur, nach welcher die Alkylreste durch Sauerstoff an den Aldehydrest gebunden sind; denn Kohlenstoffbindung wird im allgemeinen nicht auf diese Weise gelöst werden.

3) Addition von Säureanhydriden, z. B.:



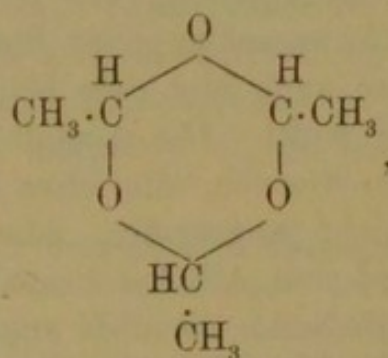
Diese, den Acetalen gleichartigen Verbindungen werden bereits durch Wasser, leichter durch Alkalien in Säure und Aldehyd gespalten.

114. Die Aldehyde zeigen ferner die Eigentümlichkeit, daß ihre Moleküle Verbindungen untereinander eingehen. Dies kann auf zweierlei Art geschehen. Gibt man zu Acetaldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$, welcher eine bei 22° siedende Flüssigkeit ist, einige Tropfen kon-

zentrierter Schwefelsäure, so bemerkt man, daß sich die Flüssigkeit erwärmt, und häufig sogar, daß sie stürmisch zu sieden beginnt. Nachdem die Reaktion beendet ist, hat man eine Flüssigkeit, die farblos ist wie die ursprüngliche, aber um ca. 100° höher siedet, ihr Siedepunkt liegt nämlich bei 124° . Die empirische Formel dieses neuen Körpers ist dieselbe wie die des Aldehydes, also C_2H_4O ; seine Dampfdichte aber ist dreimal so groß, so daß die Molekularformel $C_6H_{12}O_3$ beträgt.

Dieser Körper, Paraldehyd genannt, geht durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure leicht wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

Die Annahme einer Kohlenstoffbindung zwischen drei Molekülen Aldehyd, die sich zu Paraldehyd vereinigt hätten, ist also unwahrscheinlich, während die einer Bindung durch Sauerstoffatome von der leichten Spaltbarkeit der Moleküle Rechenschaft gibt. Durch Natrium wird Paraldehyd nicht angegriffen; Hydroxylgruppen können also nicht darin vorkommen, auch sind die charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde verschwunden. Daraus folgt, daß der Paraldehyd nicht mehr die Gruppe $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ enthalten kann. Folgende Strukturformel ist geeignet, diese Eigenschaften auszudrücken:

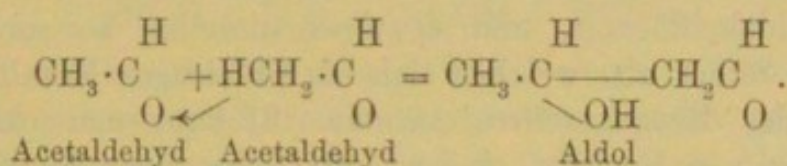


sie wird gewöhnlich für den Paraldehyd angenommen.

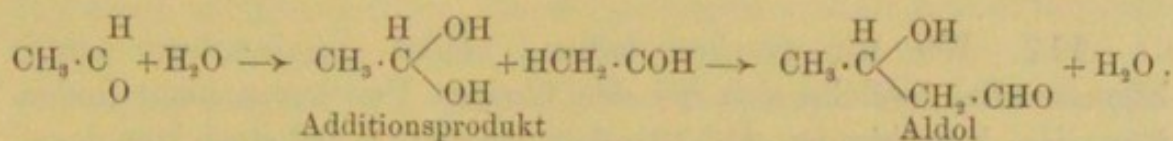
Die Verkettung zweier oder mehrerer Moleküle eines Körpers in solcher Weise, daß dieser daraus wieder regeneriert werden kann, wird Polymerisation genannt.

115. Ganz anderer Art ist die Verbindung von Aldehydmolekülen untereinander, wenn man Aldehyd mit Kali zusammenbringt. Wird nämlich eine wäßrige Lösung von Acetaldehyd mit konzentriertem Alkali erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit, und nach kurzer Zeit scheiden sich rotgelbe amorphe Massen ab; der Aldehyd ist verharzt. Diese rotgelbe Substanz führt den Namen *Aldehydharz*. Wird jedoch zu Aldehyd ein wenig verdünntes Alkali gefügt (oder Natriumacetat, Chlorzink usw.), so entsteht auch hier ein Körper

von derselben empirischen Zusammensetzung wie der Aldehyd, aber mit der doppelten Molekularformel, also $C_4H_8O_2$. Diese Verbindung führt den Namen Aldol; sie bildet eine Flüssigkeit, die unter vermindertem Druck destilliert werden kann und sich leicht polymerisiert. Das Aldol besitzt die Eigenschaften eines Aldehydes und ist z. B. zu einer Säure mit gleichvielen Kohlenstoffatomen oxydierbar. Die Säure, welche durch Oxydation entsteht und die Formel $C_4H_8O_3$ besitzt, erweist sich bei der Untersuchung als n-Oxybuttersäure, das heißt eine n-Buttersäure, in der eines der Wasserstoffatome des Alkyls durch Hydroxyl ersetzt ist; sie läßt sich in Buttersäure überführen. In der Buttersäure hat man aber eine Kette von vier Kohlenstoffatomen; man muß also auch im Aldol eine solche annehmen. Hier ist demnach die Vereinigung der Aldehydmoleküle durch Kohlenstoffbindung zustande gekommen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß man aus Aldol den Aldehyd nicht mehr zurückbilden kann. Die Vereinigung der Aldehydmoleküle zu Aldol kann man sich durch folgende Formulierung, welche gleichzeitig die Eigenschaften des Aldols zum Ausdruck bringt, veranschaulichen:



Außer auf die hier angegebene Weise (Wanderung eines der H-Atome des einen Aldehydmoleküls an das zweite) kann man sich die Aldolbildung auch so vorstellen, daß ein Aldehydmolekül sich mit einem Molekül Wasser vereinigt und nun zwischen diesem Additionsprodukt und einem zweiten Molekül Aldehyd Wasser austritt:

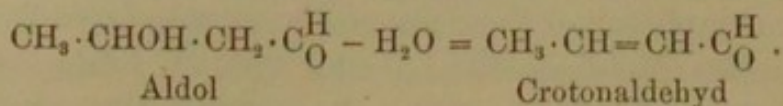


Die Annahme einer solchen Wasseraddition mit darauf folgender Abspaltung an einer andren Stelle kann mitunter zur Erklärung von Reaktionen Dienste leisten. In einigen Fällen hat man auch beweisen können, daß sie wirklich stattfindet.

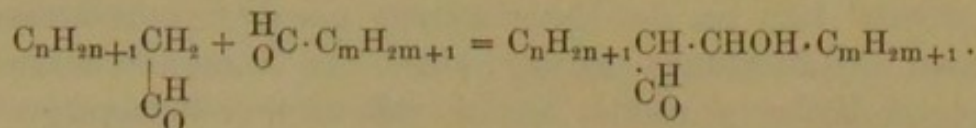
Aldol ist zu gleicher Zeit Alkohol und Aldehyd; daher sein Name Ald(ehydalkoh)ol.

Die Vereinigung von Molekülen durch Kohlenstoffbindung, bei welcher, wie bei der Aldolbildung, die Komponenten nicht mehr auf einfache Weise zurückzuerhalten sind, wird *Kondensation* genannt.

Das Aldehydharz muß wahrscheinlich als ein Produkt fortgesetzter Kondensation von Aldolmolekülen angesehen werden, die aber unter Abspaltung von Wasser erfolgt, wie Aldol selbst beim Erhitzen leicht ein Molekül Wasser abgibt und in Crotonaldehyd übergeht:



Die Kondensation der höheren Aldehyde erfolgt immer so, daß von zwei in Reaktion tretenden Aldehydmolekülen das eine Wasserstoff, der an das der Aldehydgruppe benachbarte C-Atom gebunden war, an den Aldehydsauerstoff des andren Moleküls abgibt, und diesen in OH überführt, während sich gleichzeitig die frei werdenden C-Valenzen gegenseitig sättigen:



Reaktionen auf Aldehyde.

116. Die wichtigsten Reaktionen auf Aldehyde sind: 1) Die Bildung von Aldehydharz mittels Alkalien. 2) Die Reduktion ammoniakalischer Silberlösung durch Aldehyde; zu diesem Zweck setzt man einer Silbernitratlösung Kali und dann vorsichtig so lange Ammoniak hinzu, bis der Niederschlag gerade gelöst ist. Vermischt man nun ein wenig von dieser Flüssigkeit mit der verdünnten wäßrigen Aldehydlösung, und erwärmt dieselbe, so scheidet sich metallisches Silber ab, welches sich als prächtiger Metallspiegel an die Wand des Reagenzrohres ansetzt. 3) Gibt man Aldehyd zu einer Lösung von Fuchsin, welche mit schwefliger Säure entfärbt ist, so kehrt die rote Farbe, wahrscheinlich infolge der Entstehung eines Kondensationsproduktes, zurück.

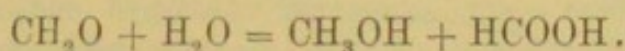
Formaldehyd, $\text{HC}\underset{\text{O}}{\overset{\text{H}}{\text{}}}.$

117. Wie wir gesehen haben, besitzt Ameisensäure einige Eigenschaften, welche sich bei den übrigen Fettsäuren nicht finden. Für diese Erscheinung, daß nämlich das erste Glied einer homologen Reihe besondere, von denen der höheren Glieder abweichende Eigenschaften aufweist, ist Formaldehyd ein frappantes Beispiel.

Formaldehyd entsteht bei der Oxydation von Methylalkohol, wenn man dessen mit Luft gemengte Dämpfe über eine erhitzte Kupferspirale leitet. Diese gerät dadurch ins Glühen und bleibt auch nach Entfernung der Flamme in Glut, wenn der Gasstrom mit genügender Schnelligkeit durch die Glasröhre streicht, in der sich die Spirale befindet. Der gebildete Formaldehyd wird in Wasser aufgefangen, in welchem er sehr leicht löslich ist.

Formaldehyd bildet sich ferner bei unvollständiger Verbrennung sehr vieler organischer Stoffe, wie Holz, Torf usw., und gelangt dadurch auch in die atmosphärische Luft.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist er ein Gas, das sehr stechend riecht; durch Abkühlen mit flüssiger Kohlensäure und Äther kann man ihn verflüssigen: Siedepunkt -20° . Bei dieser Temperatur beginnt er auch bereits sich zu polymerisieren; bei höherer Temperatur geschieht dies mit explosionsartiger Heftigkeit. Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung über konzentrierter Schwefelsäure entweicht das Gas nur teilweise; ein anderer Teil polymerisiert sich und bleibt als weiße, kristallinische Masse zurück. Das Molekulargewicht dieser polymeren Modifikation (welche den Namen Oxymethylen erhalten hat) ist noch nicht bekannt; beim Erhitzen liefert sie wieder Formaldehyd, woraus hervorgeht, daß wirklich ein polymeres Gebilde vorliegt. Mit Ammoniak gibt Formaldehyd keinen Aldehydammoniak, sondern eine komplizierte Verbindung $C_6H_{12}N_4$, Hexamethylen-tetramin, eine kristallinische Base. Mit Anilin liefert Formaldehyd ein charakteristisches Kondensationsprodukt, welches auch zu seiner Erkennung dienen kann (289). Mit Kali behandelt, verharzt Formaldehyd nicht, sondern gibt Methylalkohol und Ameisensäure:



Auch das Oxim des Formaldehyds polymerisiert sich leicht. Beim Formaldehyd und seinen Derivaten besteht also eine viel größere Neigung zur Polymerisation als bei andren Aldehyden.

Eine wäßrige, meist 40%ige Lösung von Formaldehyd kommt unter dem Namen Formol oder Formalin im Handel vor. Sie besteht aus einem Gemisch von Formaldehyd selbst und von seinem Polymeren in einem mit der Konzentration der Lösung wechselnden Verhältnis. Sie dient zur Desinfektion von Wohnräumen und als Konservierungsmittel für Nahrungs- und Genußmittel. Formol wird auch als Härtingsflüssigkeit für anatomische Präparate benutzt. Es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, Eiweißstoffe in eine elastische Masse zu verwandeln, welche in Wasser unlöslich ist. Der Dotter eines Hühnereies z. B. wird durch Eintauchen in Formol in einer halben Stunde in dieser Weise umgewandelt; Gehirnmasse nimmt die Konsistenz von Kautschuk an; Gelatine wird zu einer unlöslichen spröden, durchsichtigen und geruchlosen Masse, welche fein gepulvert werden kann.

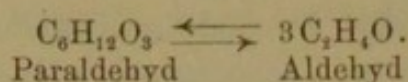
Über die Kondensation von Formaldehyd siehe 240.

Zur Bestimmung des Gehaltes einer Formollösung an Formaldehyd versetzt man dieselbe mit einem Überschuß von Doppel-Natronlauge und darauf mit Wasserstoffsuperoxyd; der Formaldehyd wird dadurch quantitativ in Ameisensäure übergeführt. Durch Zurücktitrieren des noch vorhandenen freien Ätznatrons findet man die vorhandene Menge Formaldehyd, da 1 Mol Aldehyd 1 Mol Säure liefert.

Acetaldehyd, $\text{CH}_3\text{C}^{\text{H}}\text{O}$ (Äthylaldehyd).

118. Acetaldehyd ist der Typus der Aldehyde dieser Reihe und besitzt die Eigenschaften, die allgemein für die Aldehyde angegeben worden sind. Der Acetaldehyd wird durch Oxydation des Äthylalkohols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure dargestellt. Er bildet eine Flüssigkeit, die einen unangenehmen Geruch besitzt. Siedepunkt 22° , Schmelzpunkt -118.45° . Er polymerisiert sich leicht (114) zu Paraldehyd $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$.

Beim Zusammenbringen mit verdünnter Schwefelsäure geht Acetaldehyd nicht ganz in Paraldehyd über; vielmehr entsteht der Gleichgewichtszustand:



Dieses Gleichgewicht muß auch ohne den Katalysator (Schwefelsäure) zustande kommen; die Erfahrung hat jedoch gelehrt, daß dann die Reaktion

(wenigstens bei Temperaturen unter etwa 130°) so langsam verläuft, daß ein Gemisch von Acetaldehyd und seinem Polymeren auch nach längerer Zeit keine wahrnehmbare Änderung seiner Zusammensetzung zeigt. Ein solches Gemisch läßt sich durch fraktionierte Destillation leicht in Acetaldehyd und Paraldehyd trennen, da ja ihre Siedepunkte nahezu 100° auseinander liegen. Die Beziehung zwischen Acet- und Paraldehyd, mit und ohne Katalysator, lassen sich am leichtesten durch eine graphische Darstellung übersehen. In nebenstehender Figur 32 sind die Siedepunkte von Gemischen aus Acetaldehyd und Paraldehyd durch die Kurve FHG dargestellt. Diese ist so konstruiert, daß man Gemische von bekannter Zusammensetzung am Rückflußkühler zum Sieden brachte

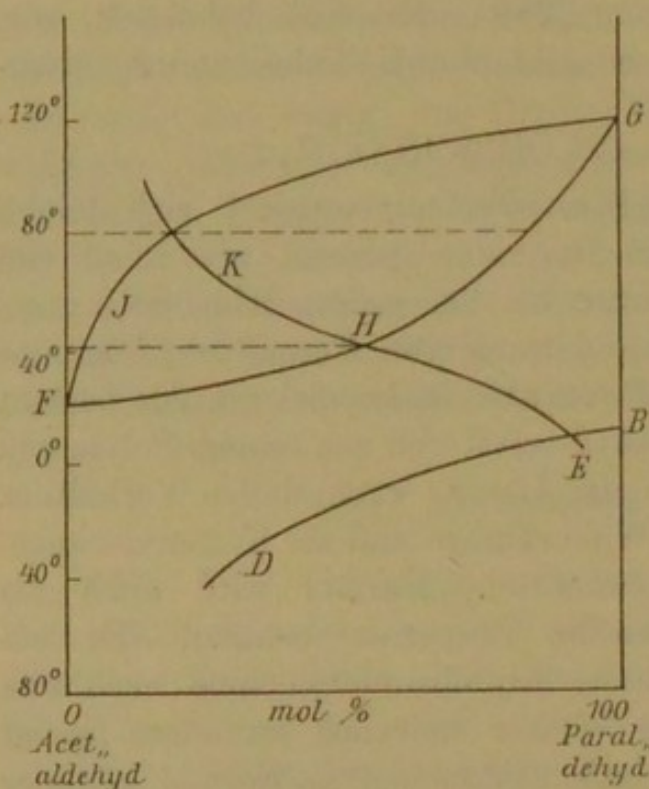


Fig. 32.
Gleichgewicht von Acet- und Paraldehyd.

und die dabei sich einstellende Temperatur ablas. Der Punkt H gibt also an, daß ein Gemisch, welches 53.5% Paraldehyd enthält, den Siedepunkt 41.7° hat.

Die Kurve FJG gibt die Zusammensetzung des Dampfes oder, was dasselbe ist, der ersten Anteile des Destillates an, welche Gemische der beiden Stoffe liefern. Will man also wissen, welche Zusammensetzung das Destillat eines bei 80° siedenden Gemisches hat, so zieht man vom Punkte 80° aus eine Horizontale; ihr Schnittpunkt mit FHG gibt die Zusammensetzung der Flüssigkeit, mit FJG die Zusammensetzung des sich aus ihr entwickelnden Dampfes an.

Die Kurve *DEB* ist ein Teil der Erstarrungskurve des Paraldehyds, wenn derselbe mit wachsenden Mengen Acetaldehyd gemischt wird. Wie immer, so wird auch hier der Erstarrungspunkt des reinen Stoffes (Paraldehyd) durch Zufügung eines Fremdkörpers (Acetaldehyd) erniedrigt.

Dies alles gilt für Gemische der mehrgenannten Körper ohne Anwesenheit eines Katalysators. Fügt man diesen zu, so wird das Bild vollständig geändert. Es zeigt sich jetzt, daß bei jeder Temperatur das Gemisch bald eine bestimmte Zusammensetzung annimmt, wobei es gleichgültig ist, ob man von einem der reinen Stoffe oder von einem beliebigen Gemenge ausgeht. Zu jeder Temperatur gehört also ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen den beiden Stoffen. Die Kurve *KHE* ist die graphische Darstellung dieser Gleichgewichte. Dieselbe durchschneidet bei 41.7° die Siedepunktskurve (Punkt *H*). Das heißt also, daß beliebige Gemische der beiden Stoffe, mit einem Katalysator erwärmt, den Siedepunkt 41.7° annehmen. Hierbei hat die Flüssigkeit die Zusammensetzung von 53.5% Paraldehyd und 46.5% Acetaldehyd. Der dazu gehörende Dampf (Punkt *J*) enthält dagegen 97.5% Acetaldehyd. Man hat hier also die Erklärung der längst bekannten Tatsache, daß man durch Destillation von Paraldehyd mit ein wenig Schwefelsäure nahezu reines Acetaldehyd erhält.

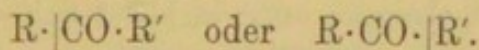
Die Gleichgewichtskurve schneidet in *E* die Erstarrungskurve; Punkt *E* entspricht einer Temperatur von 6.8° und einem Gehalt von 88.1% Paraldehyd. Jedes Gemisch + Katalysator wird also bei 6.8° erstarren, wobei reiner Paraldehyd sich abscheidet. Und auch die beiden reinen Stoffe werden sich in Gegenwart einer Spur Säure ebenso verhalten müssen. Die hierdurch erst erläuterten Verhältnisse sind ebenfalls schon lange bei der Darstellung von Paraldehyd empirisch angewandt worden.

Es gibt noch eine andre Verbindung, Metaldehyd $C_6H_{12}O_3$, welche kristallinisch und ebenfalls mit Acetaldehyd polymer ist, da sie beim Erhitzen in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandelt wird; bei beiden Verbindungen versagen die Aldehydreaktionen, z. B. werden sie durch Alkalien nicht verharzt. Paraldehyd und Metaldehyd sind vielleicht stereoisomer.

Ketone.

119. Die allgemeinen Eigenschaften der Ketone wurden bereits mitgeteilt. Das erste Glied dieser homologen Reihe kann nicht weniger als drei C-Atome enthalten. Die allgemeine Formel der Ketone ist $R \cdot CO \cdot R'$.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß bei der Oxydation die Spaltung des Moleküls stets bei der Carbonylgruppe stattfindet (**107**), die Oxydation also an derjenigen Stelle angreift, an der sich bereits Sauerstoff befindet (**49**). Die Spaltung kann jedoch in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen:



Aus Methylnonylketon $CH_3 \cdot |CO \cdot |C_9H_{19}$ z. B. würde Ameisensäure CH_2O_2 und Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$, oder Essigsäure $C_2H_4O_2$

und Pelargonsäure $C_8H_{18}O_2$ entstehen können, je nachdem die Spaltung an der Linie I oder II stattfindet, also R oder R' mit dem C-Atom des Carbonyls verbunden bleibt. Tatsächlich geht die Oxydation so vor sich, daß die Spaltung nach beiden Richtungen erfolgt, so daß im allgemeinen dabei vier Säuren entstehen. Von diesen können jedoch zwei miteinander identisch sein; bei der Oxydation des Methyläthylketons $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$ z. B. gibt die eine Spaltungsrichtung Essigsäure und Essigsäure, die andre Ameisensäure und Propionsäure. Eine der Spaltungen überwiegt jedoch in den meisten Fällen; am meisten die, bei der das Carbonyl an dem kleinsten Alkylrest gebunden bleibt. Die Oxydation der Ketone gibt also das Mittel an die Hand, die Stellung der Carbonylgruppe zu bestimmen.

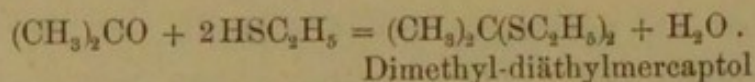
Die Ketone unterscheiden sich auch von den Aldehyden in ihrem Verhalten gegenüber Ammoniak, das für das erste Glied dieser Reihe, Aceton, genau studiert worden ist. Sie bilden mit Ammoniak unter Wasseraustritt komplizierte Verbindungen, Ketonamine, z. B. Diacetonamin $C_8H_{13}NO$ (entstanden aus: $2C_3H_6O + NH_3 - H_2O$), Triacetonamin $C_9H_{17}NO$ (entstanden aus: $3C_3H_6O + NH_3 - 2H_2O$) usw.

Die Ketone können sich nicht polymerisieren, dagegen findet bei ihnen leicht Kondensation statt.

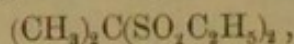
Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (Dimethylketon).

120. Gewöhnlich wird Aceton aus rohem Holzgeist (46) oder durch trockne Destillation von essigsauerm Kalk (Calciumacetat) gewonnen. Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch; Siedepunkt 56.3° , Schmelzpunkt -93.9° , spez. Gewicht 0.812 bei 0° . Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele organische Verbindungen und ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Bei der Reduktion entsteht Isopropylalkohol. Sein Oxim ist fest und kristallisiert; es schmilzt bei 69° .

Eine für die Therapie wichtige Verbindung, das Sulfonal, welche Anwendung als Schlafmittel findet, wird in folgender Weise aus Aceton dargestellt: Aceton vereinigt sich in Gegenwart von Salzsäure mit Äthylmercaptan unter Austritt von Wasser:



Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gehen die zwei S-Atome dieser Verbindung in zwei SO_2 -Gruppen über; es bildet sich also:



Diäthylsulfon-dimethylmethan oder Sulfonal. Es kristallisiert in farblosen Prismen und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Schmelzpunkt 126° .

Thioaldehyde und Thioketone.

121. Hierunter versteht man Verbindungen, welche an Stelle des Sauerstoffatoms der Aldehyde oder Ketone Schwefel enthalten. Der Thioacetaldehyd ist nicht bekannt, wohl aber seine polymere Form, der Trithioacetaldehyd $C_6H_{12}S_3$; man erhält ihn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aldehyd bei Gegenwart von Salzsäure. Bei der Oxydation liefert er ein Trisulfon (67), indem jedes S-Atom zur SO_2 -Gruppe oxydiert wird.

Das Aceton, welches an sich keine Neigung zur Polymerisation zeigt, erhält dieselbe in hohem Maße, wenn der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird, was auf ganz analoge Weise wie beim Aldehyd geschehen kann. Es entsteht ein Trithioaceton $C_6H_{12}S_3$.

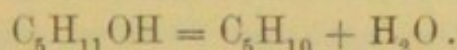
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

I. Alkyleno oder Olefine C_nH_{2n} .

Bildungsweisen.

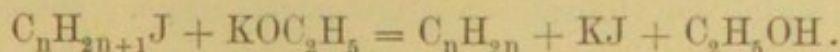
122. Olefine entstehen: 1) bei der trocknen Destillation vieler komplizierter Kohlenstoffverbindungen. Daraus erklärt sich ihr Vorkommen im Leuchtgas (4—5 %).

2) Durch Abspaltung von Wasser aus Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$:

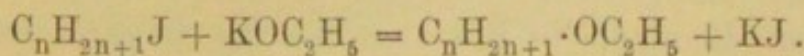


Dies kann man bisweilen durch bloßes Erhitzen (bei tertiären Alkoholen), meistens durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. konz. Schwefelsäure, wasserfreiem Chlorzink usw. erreichen. Sekundäre und tertiäre Alkohole spalten leichter Wasser ab als primäre.

3) Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenalkylen, im besonderen aus Jodiden. Dies bewirkt man durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge (Lösung von Kalihydrat in Alkohol):



Nebenher entstehen dabei aber auch Äther (62):



Die erste der beiden Reaktionen überwiegt, wenn Alkyljodide zur Anwendung gelangen; namentlich liefern die sekundären und tertiären Jodide leicht ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Übersicht der Olefine.

Name	Formel	Siede- punkt	Name	Formel	Siede- punkt
Äthylen	C_2H_4	-103°	Heptylen	C_7H_{14}	98°
Propylen	C_3H_6	—	Octylen	C_8H_{16}	124
n-Butylen	C_4H_8	— 5	Nonylen	C_9H_{18}	153
n-Amylen	C_5H_{10}	+ 35	Decylen	$C_{10}H_{20}$	172
Hexylen	C_6H_{12}	68	Undecylen	$C_{11}H_{22}$	195

Wie man sieht, werden die Namen der Glieder dieser Reihe in der Weise gebildet, daß bei dem Namen der gesättigten Kohlenwasserstoffe die Endung „an“ durch „-ylen“ ersetzt wird. Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe werden in dem gemeinsamen Namen Olefine zusammengefaßt.

Um die Stelle der doppelten Bindung anzudeuten, bezeichnet man die Alkylen häufig als substituierte Äthylene; z. B. wird $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ als symmetrisches Dimethyläthylen bezeichnet, $(CH_3)_2 \cdot C:CH_2$ als asymmetrisches Dimethyläthylen.

Eigenschaften der Olefine.

123. Ein Blick auf obenstehende Tabelle zeigt, daß die niedrigsten Glieder dieser homologen Reihe Gase sind; sie sind in Wasser ein wenig löslich. Die mittleren flüssigen und die höheren festen Olefine lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Äther. Das spez. Gewicht (beim Schmelzpunkt) beträgt bei den niederen Gliedern 0.63 und steigt mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome bis auf etwa 0.79.

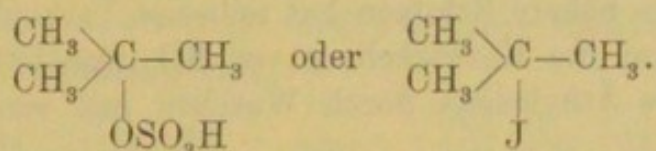
Unter den chemischen Eigenschaften tritt in erster Linie das Additionsvermögen hervor; die Olefine werden deshalb als ungesättigte Verbindungen bezeichnet.

Zu den Körpern, die von den Alkylen (sowie allgemein von Körpern mit doppelter Bindung) sehr leicht addiert werden, gehören an erster Stelle die Halogene, insbesondere Brom. Diese Addition von Brom dient als Reagens auf die doppelte Bindung. Schüttelt man nämlich einen Körper, der eine doppelte Bindung enthält, mit Bromwasser, so wird dieses entfärbt. Ein andres Reagens auf die doppelte Bindung, welches BAEYER gefunden hat, besteht in dem Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat und Natriumcarbonat. Bei mehrfacher Kohlenstoffbindung verschwindet die violette Farbe des Permanganats sehr schnell, und es tritt ein braunroter flockiger Niederschlag von einem

Hydrat des Mangansuperoxydes auf. Bei Körpern, welche, wie z. B. die Aldehyde, ohnehin diese Reaktion geben, kann sie natürlich zu vorstehendem Zweck nicht angewendet werden, sondern nur bei denjenigen, welche nicht zu einer solchen Klasse gehören, wie Kohlenwasserstoffe, ungesättigte Säuren usw.

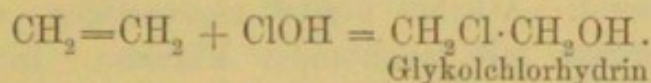
Unter den Halogenwasserstoffsäuren wird besonders Jodwasserstoff leicht addiert; hierbei entstehen Halogenalkyle.

Konzentrierte Schwefelsäure (bisweilen muß rauchende angewandt werden) wird unter Bildung von Alkylschwefelsäure addiert. Man hat bei dieser Addition wie bei der von Halogenwasserstoff bemerkt, daß der Säurerest gewöhnlich an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom der doppelten Bindung tritt. Wird z. B. Isobutylen $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} : \text{CH}_2$ mit Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure behandelt, so entsteht:

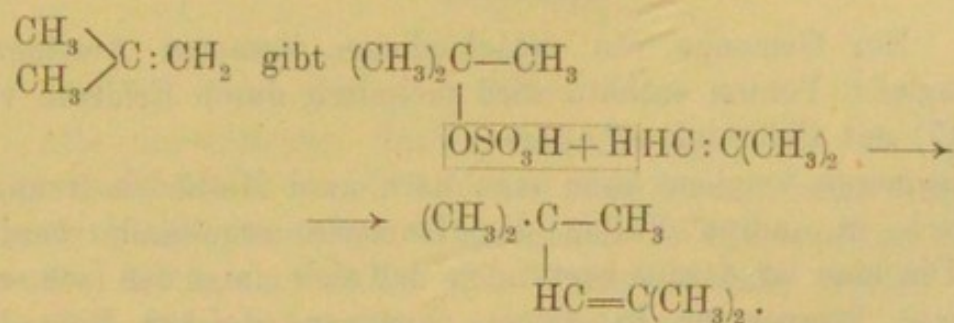


Man kann diese Tatsache auch so ausdrücken, daß bei der Addition eine Tendenz zur Vermehrung von Methylgruppen im Molekül existiert.

Ferner kann unterchlorige Säure $\text{Cl} \cdot \text{OH}$ addiert werden. Dadurch entstehen gechlorte Alkohole:



124. Die Alkylenen können sich auch selbst addieren, d. h. Kondensationen eingehen. Dies erfolgt z. B. bei Butylen und Amylen unter dem Einfluß mäßig verdünnter Schwefelsäure. (Äthylen kann nicht kondensiert werden.) Man kann diese Kondensation als eine primäre Addition von Schwefelsäure und Einwirkung eines zweiten Moleküls Alkylen auf die zuerst gebildete Alkylschwefelsäure auffassen:

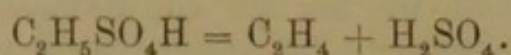


Das einfachste Glied dieser Reihe, das Methylen CH_2 , hat man bisher nicht isolieren können. Man hat unter andrem ver-

sucht, es aus Chlormethyl durch Abspaltung von HCl darzustellen. Dabei entstand jedoch Äthylen an Stelle von Methylen, d. h. zwei CH_2 -Gruppen vereinigten sich zu einem Molekül.

Äthylen.

125. Dieses Gas wird gewöhnlich durch Erhitzen eines Gemenges von Äthylalkohol und Schwefelsäure erhalten. Zuerst entsteht Äthylschwefelsäure (60), die sich beim ferneren Erhitzen in Äthylen und Schwefelsäure spaltet:



Während man bei der Ätherbildung die Temperatur nicht über 140° steigen und fortwährend neuen Alkohol zufließen läßt, wird hier dagegen die Temperatur ohne erneute Zugabe von Alkohol gesteigert. Dieses höhere Erhitzen hat teilweise Verkohlungen zur Folge, welche wiederum die Entwicklung von SO_2 und CO_2 bewirkt, von denen man das Äthylengas durch Waschen mit verdünnter Alkalilauge befreit.

Ein reineres Produkt gewinnt man, indem man Äthylalkohol auf Phosphorsäure tröpfeln läßt, die auf 200° erhitzt ist und dann die Temperatur weiter auf 220° erhält. Man kann Äthylen auch aus Äthylenbromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ darstellen, indem man dieses mit verkupferten Zink zusammenbringt, welches die beiden Bromatome leicht herausnimmt. Äthylen besitzt eigenartigen, etwas süßlichen Geruch und brennt mit leuchtender Flamme. In Brom geleitet bildet es schnell Äthylenbromid. In Wasser und in Alkohol ist es wenig löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es bei 170° leicht aufgenommen unter Bildung von Äthylschwefelsäure.

Merkwürdig ist SABATIER'S Beobachtung, daß ein Gemisch von Wasserstoff und Äthylen bei etwa 300° über Nickelpulver geleitet quantitativ in Äthan umgewandelt wird.

Amylene.

126. Ein Gemenge von verschiedenen isomeren Amylenen, welches zugleich Pentan enthält, wird technisch durch Erhitzen von Fuselöl (47) mit Chlorzink erhalten.

Die isomeren Amylene kann man nach zwei Methoden trennen, welche auch in andren Fällen der Isomerie angewandt werden können. Die eine ist darauf begründet, daß sich einige der Isomeren bei niedriger Temperatur in einem Gemenge gleicher Volumina Wasser und konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Amylschwefelsäure lösen, andre nicht. Bei dieser Behandlung geht

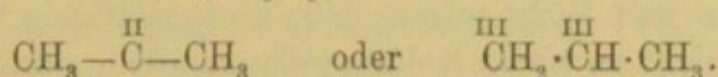
aber ein Teil der Amylene in Kondensationsprodukte über (Diamylen, Triamylen). Die andre Methode beruht auf der sehr verschiedenen Geschwindigkeit, mit der die isomeren Amylene Jodwasserstoff addieren.

Über die Natur der doppelten Kohlenstoffbindung.

127. Im vorstehenden ist angenommen, daß in den Alkylen eine doppelte Kohlenstoffbindung vorhanden ist. Diese Annahme ist jedoch rein willkürlich. Man kann nämlich bezüglich der Bindung der Kohlenstoffatome in ungesättigten Körpern von verschiedenen Annahmen ausgehen, unter denen eine Wahl zu treffen ist.

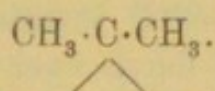
Es handelt sich um die folgenden Möglichkeiten:

1. Annahme zwei- oder dreiwertiger Kohlenstoffatome, z. B. für eine Verbindung C_3H_6 :

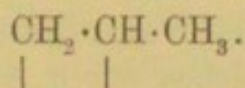


2. Annahme freier Bindungseinheiten, wobei man wieder zwei Fälle unterscheiden kann:

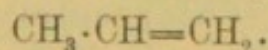
a) Mehrere freie Bindungseinheiten an demselben Kohlenstoffatom, z. B. C_3H_6 :



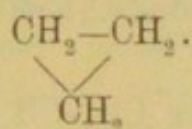
b) Freie Bindungseinheiten an verschiedenen Kohlenstoffatomen:



3. Doppelte Kohlenstoffbindung:



4. Ringförmige Bindung:



Alle ungesättigten Verbindungen zeigen, wie wir sahen, die Eigenschaft, leicht durch Addition von Atomen oder Atomgruppen in gesättigte Verbindungen überzugehen. Wenn man nun untersucht, was für Additionsprodukte sich einerseits dabei bilden, und wie andererseits durch Abspaltung von Halogenwasserstoff usw. aus den gesättigten Verbindungen ungesättigte entstehen, so kommt man in die Lage, sich für eine der vier Möglichkeiten entscheiden zu können.

Man wird dabei zunächst berücksichtigen, daß es für das Resultat der Addition vollkommen gleichgültig ist, ob man ein Kohlenstoffatom als zweiwertig oder ob man zwei freie Bindungseinheiten an demselben annimmt. Es bleibt sich z. B. gleich, ob man dem Propylen die Struktur $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{II}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ zuerkennt; in beiden Fällen wird durch

die Addition von Brom derselbe Körper $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$ entstehen. Ebenso wird die Annahme dreiwertiger Kohlenstoffatome zu denselben Additionsprodukten führen, wie die Annahme freier Bindungseinheiten an verschiedenen Kohlenstoffatomen. $\overset{\text{III}}{\text{CH}_2} - \overset{\text{III}}{\text{CH}_2}$ mit zwei dreiwertigen C-Atomen und $\overset{\text{III}}{\text{CH}_2} - \overset{\text{III}}{\text{CH}_2}$ mit freien Bindungseinheiten werden beide bei der Addition von Brom $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$ liefern. Aus diesem Grunde kann man bei der Abwägung der möglichen Fälle vorläufig Fall 1 und 2 zusammenfallen lassen.

Man kann nun leicht zeigen, daß in ungesättigten Verbindungen die Addition nicht an einem Kohlenstoffatom allein stattfindet. Wäre dies nämlich der Fall, so müßte z. B. das Additionsprodukt des Äthylens, das Äthylenchlorid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, die Struktur $\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$ haben und dem Äthylen selbst die Formel $\text{CH}_3 - \text{CH}$ zukommen.

Es wäre somit das Äthylenchlorid mit dem Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Aldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ identisch; denn beim Ersatz des Sauerstoffatoms in letzterem durch zwei Cl gelangt man zu der Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$. Nun sind aber das Additionsprodukt von Chlor an Äthylen (das Äthylenchlorid) und die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ aus Aldehyd (Äthylidenchlorid) verschieden. Ebenso ist das Propylenchlorid $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$, welches durch Addition von Chlor an Propylen entsteht, verschieden von dem Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Aceton $\text{CH}_3\text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ (Chloracetol) und auf Propionaldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ (Propylidenchlorid). Dem Äthylen kann also nicht die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{II}}{\text{CH}}$, dem Propylen nicht eine

der Formeln $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{II}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{II}}{\text{CH}}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{II}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$, oder $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{II}}{\text{CH}_2} \cdot \text{CH}$ zukommen.

Eine weitere Einsicht in die Struktur der ungesättigten Verbindungen gewinnt man bei der Betrachtung der folgenden Tatsachen:

Aus dem n-Propyljodid $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ kann man durch Abspaltung von Jodwasserstoff Propylen darstellen. Dieselbe Verbindung entsteht jedoch auch, wenn man aus Isopropyljodid

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$ Jodwasserstoff abspaltet. Daraus folgt, daß das Propylen nicht die Formel $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ oder $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ haben kann, sondern daß dafür nur noch möglich bleiben: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{III} \quad \text{III} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$.

In gleicher Weise entsteht das Isobutylen C_4H_8 durch Jodwasserstoffabspaltung sowohl aus Isobutyljodid $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]\text{J}$ als aus Trimethylcarbinoljodid $(\text{CH}_3)_2\text{CJ}[\text{CH}_2]\text{H}$. Hieraus folgt, daß das Isobutylen nur durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden kann: $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2$, $\begin{array}{c} \text{III} \quad \text{III} \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$.

Aus diesen beiden Beispielen ersieht man, daß bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus einem Halogenalkyl das Halogen- und das Wasserstoffatom von zwei direkt aneinander gebundenen Kohlenstoffatomen losgelöst werden.

Die folgenden Beispiele sollen diese allgemeine Regel näher erläutern:

Es werde dem Pentyljodid $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ Jodwasserstoff entzogen; nach der obenstehenden Regel muß das Amylen C_5H_{10} ,

welches dadurch entsteht, die Struktur $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{C}-\text{CH}_2$ besitzen. Dies

ist in der Tat so; denn wenn man an dieses Amylen wieder HJ addiert, entsteht nicht das Pentyljodid, von dem man ausgegangen

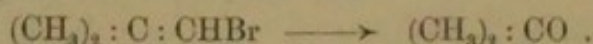
ist, sondern das Jodid $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CJ} \cdot \text{CH}_3$, was sich beweisen läßt,

indem man J durch OH ersetzt und den erhaltenen tertiären Alkohol mit dem Alkohol dieser Formel vergleicht, der seinerseits nach einer in **111** angegebenen Synthese darstellbar ist.

Dasselbe war der Fall bei einem andren Pentyljodid $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$; Entziehung von HJ lieferte C_5H_{10} ; Addition von HJ an dieses Produkt ein Pentyljodid $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$, dessen Struktur durch Überführung in einen Alkohol bewiesen wurde, welcher zufolge seiner Oxydation zu einem Keton ein sekundärer Alkohol war.

Durch eine Untersuchung von BUTLEROW ist ferner bewiesen, daß die Abspaltung von Halogenwasserstoff unterbleibt, wenn Halogen und Wasserstoff nicht an zwei unmittelbar aneinander gebundenen Kohlenstoffatomen austreten

können. Er ging hierbei von Isobutylene $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}_2$ aus, an welches zwei Bromatome addiert wurden: $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}_2\text{Br}$. Als er diesem Dibromid ein HBr entzog, entstand $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHBr}$; die Struktur dieser Verbindung erhellt aus ihrer Oxydation, welche zu Aceton führt:



Es gelang nun auf keine Weise, diesem Monobrombutylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHBr}$ aufs neue HBr zu entziehen. Diese Verbindung besitzt in der Tat keinen Wasserstoff an demjenigen Kohlenstoffatom, welches dem mit Brom verbundenen direkt benachbart ist.

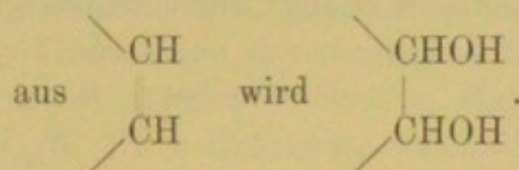
128. Aus dem Gesagten läßt sich der Schluß ziehen, daß für die ungesättigten Kohlenstoffketten nur noch die Möglichkeit dreier Strukturformeln übrig bleibt: 1) zwei freie Bindungseinheiten an zwei direkt miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen: $\text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}'$; 2) dreiwertige C-Atome, welche direkt miteinander

verbunden sind: $\text{R}-\overset{\text{III}}{\text{CH}}-\overset{\text{III}}{\text{CH}}-\text{R}'$; 3) doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen: $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$.

Aus folgenden Gründen ist der Annahme der doppelten Bindung der Vorzug zu geben. Bei Annahme von C-Atomen mit freien Bindungseinheiten und dreiwertigen C-Atomen ist es zunächst auffallend, daß diese nicht anders als unmittelbar aneinander gebunden bestehen können, da schwer einzusehen ist, warum freie Bindungseinheiten nicht auch an weiter voneinander befindlichen Kohlenstoffatomen existieren sollten; und ebensowenig, warum dreiwertige C-Atome stets direkt nebeneinander stehen müssen. Zweitens hat die Erfahrung gelehrt, daß es keine ungesättigten Verbindungen gibt, in denen eine ungerade Anzahl freier Bindungen oder dreiwertiger C-Atome anzunehmen wäre. Auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ folgen nach dem Wasserstoffgehalt C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ usw. Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ usw., in denen man eine oder drei freie Bindungseinheiten oder dreiwertige C-Atome würde unterbringen können, existieren nicht; Versuche, Methyl CH_3 , Äthyl C_2H_5 usw. zu isolieren, sind vollkommen mißglückt. Auch hierfür ist der Grund bei Annahme freier Bindungseinheiten oder dreiwertiger C-Atome nicht einzusehen. Bei der Annahme einer doppelten Bindung finden jedoch beide Tatsachen eine ganz natürliche Erklärung; denn dann muß die Abspaltung von Halogenwasserstoff an unmittelbar nebeneinander gelegenen Kohlenstoffatomen stattfinden; auch sind dann offenbar Verbindungen wie $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ausgeschlossen. Von den verschiedenen Möglichkeiten, die in 127 aufgestellt wurden, ist also nur die Annahme der doppelten Bindung imstande, den beobachteten Tatsachen völlig gerecht zu werden. Deshalb muß diese angenommen werden.

Aus dem Nichtbestehen freier Bindungen an Kohlenstoffketten hat man ferner analog geschlossen, daß solche bei andren mehrfach gebundenen Atomen (Stickstoff in den Nitrilen, Sauerstoff in den Aldehyden und Ketonen usw.) ebenfalls nicht anzunehmen sind.

129. Die Annahme mehrfacher Bindungen stößt aber auf eine gewisse Schwierigkeit in dem Additionsvermögen, welches allen diesen Körpern gemeinsam ist. Mehrmals ist bereits darauf hingewiesen worden, daß Kohlenstoffbindungen schwer zu lösen sind (40); hier sieht man jedoch, daß die doppelte Kohlenstoffbindung sehr leicht durch Addition aufgehoben wird und in eine einfache übergeht. Und noch auffallender ist die Erfahrung, daß bei der Oxydation eines Körpers, der eine doppelte Kohlenstoffbindung enthält, die Kohlenstoffkette gerade an der Stelle dieser Bindung zersprengt wird. Was letzteren Punkt anbelangt, so hat man dafür eine befriedigende Erklärung gefunden. Man vermochte nämlich in vielen Fällen zu zeigen, daß bei der Oxydation von Körpern mit doppelter Kohlenstoffbindung ein Zerfall der Kohlenstoffkette an der Stelle der doppelten Bindung nicht direkt eintritt, sondern daß sich zunächst ein Additionsprodukt bildet, indem sich zwei OH-Gruppen anlagern:



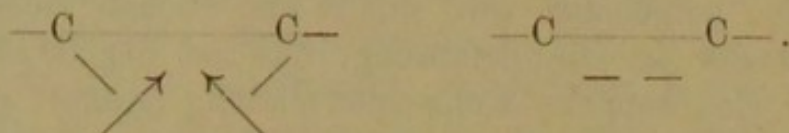
Dieses Zwischenprodukt hat man manchmal isolieren können.

Wenn nun die Oxydation — nach der in 49 gegebenen allgemeinen Regel — an der Stelle weiter wirkt, an der sie bereits begonnen hat, so muß ein Zerfall der Kohlenstoffkette an der Stelle, an der sich die doppelte Bindung befand, eintreten. Man hat also nur noch für die Leichtigkeit, mit welcher Addition erfolgt, eine Erklärung zu suchen. Dazu ist es nötig, von gewissen Vorstellungen über die Art, wie die Bindung zweier Atome zustande kommt, auszugehen.

Eine Bindungseinheit ist als eine Attraktion zu betrachten, die ein Atom auf ein andres ausübt. Besitzt ein Atom mehr als eine Bindungseinheit, so läßt sich annehmen, daß die Attraktion, die es in mehreren Richtungen ausübt, an bestimmten Punkten seiner Oberfläche konzentriert ist, ungefähr wie die Attraktion, die ein Magnet ausübt, an seinen beiden Polen konzentriert ist. Ist das Kohlenstoffatom vierwertig, so müssen auf seiner Oberfläche vier derartige Punkte, „Pole“, vorhanden sein, welche in den Ecken eines regulären Tetraeders liegen (53). Bei der einfachen Bindung werden zwei

Pole verschiedener C-Atome durch gegenseitige Anziehung sich so viel wie möglich einander zu nähern suchen.

BAEYER geht von der Vorstellung aus, daß die Bindungseinheiten — die Pole — auf der Oberfläche der C-Atome verschiebbar sind. Durch diese Verschiebung entsteht eine gewisse „Spannung“, welche bestrebt ist, die Bindungseinheiten wieder an ihren ursprünglichen Platz zu bringen. Geht z. B. die einfache Bindung zwischen zwei C-Atomen in eine doppelte über, so müssen dadurch die Richtungen der Bindungseinheiten eine erhebliche Verschiebung erleiden:



Die hierdurch entstandene Spannung verursacht die leichte Lösbarkeit der doppelten Bindung. Es wird sich zeigen, daß diese „Spannungstheorie“ von BAEYER wichtige Erscheinungen zu erklären vermag.

Obige Ausführungen zeigen, daß die doppelte Bindung nicht als eine zweimalige einfache Bindung angesehen werden darf, wie der Ausdruck „doppelte Bindung“ zunächst vermuten läßt.

II. Polymethylenverbindungen, C_nH_{2n} .

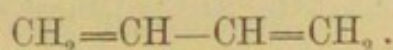
(Cyklo-Paraffine.)

130. Isomer mit den Olefinen sind eine Reihe von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} , welche sich von jenen namentlich dadurch unterscheiden, daß sie kein (oder wenigstens nur ein sehr schwaches) Additionsvermögen besitzen. Es sind meist sehr beständige Verbindungen; Pentamethylen C_5H_{10} z. B. gleicht in seinen Eigenschaften dem n-Pentan C_5H_{12} . Die Reaktionen, nach welchen diese Körper entstehen, werden wir später (270—272) kennen lernen; sie nötigen dazu, in diesen Verbindungen eine ringförmig geschlossene Kette von Kohlenstoffatomen anzunehmen.

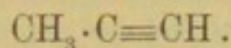
III. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-2} .

131. Für diese Verbindungen, die vier Wasserstoffatome weniger als die Paraffine enthalten, gibt es verschiedene Strukturmöglichkeiten. Zunächst werden Kohlenwasserstoffe die empirische Formel

C_nH_{2n-2} haben, wenn zwei doppelte Bindungen in ihnen vorkommen, z. B.:



Ferner haben Körper mit einer sogenannten dreifachen Bindung dieselbe empirische Zusammensetzung, z. B.:



Die Gründe, aus denen man statt freier Bindungseinheiten eine dreifache Bindung annimmt, sind ganz dieselben, wie die, welche (128) gegen freie Bindungseinheiten bei den Olefinen angeführt sind.

A. Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung.

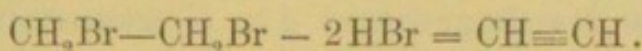
Nomenklatur.

132. Das erste Glied C_2H_2 heißt Acetylen, das zweite C_3H_4 Allylen; die höheren werden meistens als substituierte Acetylene aufgefaßt, z. B. Äthylacetylen C_4H_6 , Butylacetylen C_6H_{10} usw.

Bildung.

1. Bei der trocknen Destillation zusammengesetzter Verbindungen; daher das Vorkommen des Acetylens im Leuchtgas.

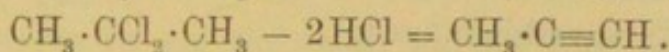
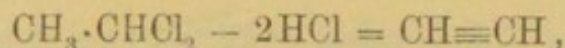
2. Durch Austritt zweier Moleküle Halogenwasserstoff aus Verbindungen $C_nH_{2n}X_2$ ($X = \text{Halogen}$), welche durch Addition von Halogen an Alkylene entstehen:



Dies geschieht am leichtesten beim Erhitzen mit alkoholischem Kali.

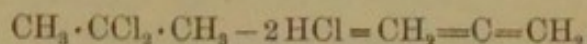
In der Addition von Halogen mit darauffolgender Abspaltung von Halogenwasserstoff hat man ein allgemeines Mittel, um zu ungesättigten Verbindungen zu gelangen. Angenommen, das Ausgangsmaterial wäre C_nH_{2n+2} . Durch Einwirkung von Brom kann man hieraus $C_nH_{2n+1}Br$ gewinnen. Erhitzen mit alkoholischem Kali liefert C_nH_{2n} ; Addition von Brom $C_nH_{2n}Br_2$; Abspaltung von $2HBr$ liefert C_nH_{2n-2} . An diese letztere Verbindung kann man wiederum Brom addieren usw.

3. Durch Abspaltung von $2HCl$ aus den Verbindungen $C_nH_{2n}Cl_2$, die durch Einwirkung von PCl_5 auf Aldehyde oder Ketone entstanden sind:

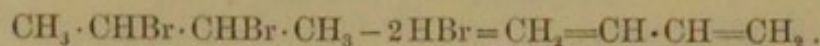


In dem letzten Falle dürfte man ebenso, wie bei der unter Nr. 2 aufgeführten Methode erwarten, daß die Abspaltung von Halogenwasserstoff

auch andres verlaufen könne, nämlich so, daß zwei doppelte Bindungen entstünden; z. B.:

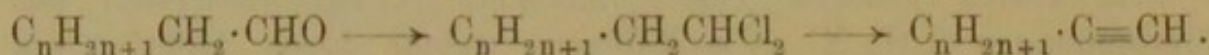


oder

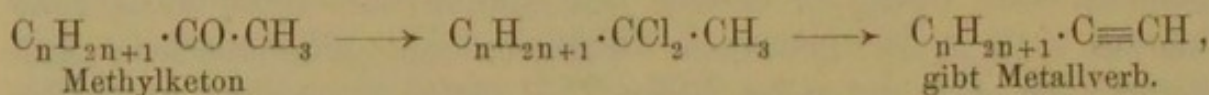


Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Welche Formel der entstehenden Verbindung zukommt, kann durch das Studium ihrer Bromadditionsprodukte und auf Grund der charakteristischen Reaktionen solcher Verbindungen, welche die Gruppe $\equiv \text{CH}$ enthalten (siehe unten), entschieden werden.

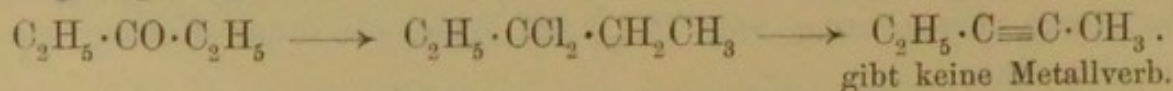
Einige der Kohlenwasserstoffe, welche nach den obenstehenden Methoden dargestellt werden, zeigen ein sehr eigenartiges Verhalten gegen ammoniakalische Kupferchlorür- oder Silberlösungen, wodurch sie leicht und scharf erkannt werden können. Leitet man Acetylen-gas in solche Lösungen ein, so scheiden sich sehr voluminöse Massen ab, die in Ammoniaklösung und in Wasser unlöslich sind. Es entstehen hierbei durch Substitution von Wasserstoff Metallverbindungen, welche explosiv sind. Die Kupferverbindungen sind gelb oder rot, die Silberverbindungen weiß. Wie Acetylen selbst, liefern von den höheren Homologen immer diejenigen diese Metallverbindungen, welche aus den aus Aldehyden dargestellten Dihalogenverbindungen entstanden sind. In diesen kommt nach ihrer Bildung die Gruppe $\equiv \text{CH}$ vor:



Hieraus ergibt sich, daß die Eigenschaft, Metallverbindungen zu liefern, an die Gegenwart der Gruppe $\equiv \text{CH}$ gebunden ist; es ist der Wasserstoff der genannten Gruppe, der durch Metalle ersetzt wird. Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß nur aus solchen Dichlorverbindungen, welche aus Methylketonen durch Ersatz von O durch Cl_2 entstanden sind, Kohlenwasserstoffe entstehen, welche Metallverbindungen zu liefern befähigt sind:



während diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche auf ähnliche Weise aus andren Ketonen erhalten werden, mit Metallen keine Verbindungen geben, z. B.:

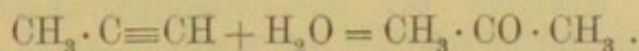


Auch die isomeren Kohlenwasserstoffe mit zwei doppelten Bindungen liefern keine Metallverbindungen.

Aus den Metallverbindungen sind die Kohlenwasserstoffe durch verdünnte Salzsäure leicht in Freiheit zu setzen. Man besitzt hier-

durch ein Mittel, die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} , welche Metallverbindungen liefern, im reinen Zustande zu gewinnen und aus Gemischen mit andren Gasen zu isolieren.

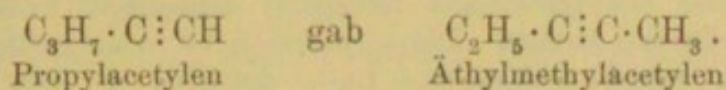
Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe vermögen vier Halogenatome oder zwei Moleküle Chlorwasserstoff zu addieren. Unter dem Einfluß von Quecksilbersalzen addieren sie auch Wasser und liefern Aldehyde oder Ketone, z. B.: $CH \equiv CH + H_2O = CH_3 \cdot CHO$



Hierbei entstehen zuerst zusammengesetzte Quecksilberverbindungen. Leitet man z. B. eine Sublimatlösung ($HgCl_2$) Allylen C_3H_4 , so entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung $3HgCl_2 \cdot 3HgO \cdot 2C_3H_4$, welcher beim Zersetzen mit Salzsäure Aceton liefert.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe besitzen das Vermögen sich zu kondensieren. Öfters kondensieren sich drei Moleküle, z. B. Acetylen C_2H_2 zu Benzol C_6H_6 , Dimethylacetylen C_4H_6 , zu Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18}$. Beim Acetylen bewirkt man diese Kondensation durch Erhitzen, bei seinen Homologen durch Schwefelsäure.

Eine merkwürdige Änderung tritt ein, wenn man Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} , welche die Gruppe $\equiv CH$ enthalten, in Einschmelzröhren mit alkoholischem Kali auf hohe Temperatur erhitzt. Dadurch wird nämlich eine Verschiebung der dreifachen Bindung zustande gebracht:



Vermutlich beruht diese Erscheinung auf einer Addition mit nachfolgender Abspaltung an andrer Stelle. Diese Verschiebung ist im vorliegenden Falle dadurch erwiesen, daß wohl das Propylacetylen Metallverbindungen liefert, nicht aber der durch Erhitzen mit alkoholischem Kali daraus entstandene Körper, der bei der Oxydation in Propionsäure und Essigsäure übergeht. Die Stelle der dreifachen Bindung ist dadurch bestimmt; denn aus dem gleichen Grunde wie im Falle der doppelten Bindung (129) zerfällt die Kohlenstoffkette auch hier bei der Oxydation an der Stelle der mehrfachen Bindung. Dem Körper muß also obenstehende Formel des Äthylmethylacetylens zukommen.

Acetylen, C_2H_2 .

133. Acetylen ist ein farbloses, giftiges Gas von widerlichem Geruch, welches in Wasser ziemlich löslich ist und bei 18° unter 83 Atmosphären Druck sich zu einer Flüssigkeit verdichten läßt.

Es kann synthetisch gewonnen werden, wenn man den elektrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre überschlagen läßt. Dabei entsteht zugleich eine kleine Menge Methan und eine Spur Äthan.

Mittels ammoniakalischer Kupferlösung kann man geringe Mengen Acetylen in Mischungen mit andren Gasen nachweisen; es entsteht ein roter Niederschlag von Acetylenkupfer; dadurch wird bewiesen, daß Acetylen bei unvollständiger Verbrennung vieler Kohlenstoffverbindungen wie Äther, Methan, Alkohol usw. entsteht; es findet sich daher auch im Leuchtgas. Es wird technisch durch Zersetzen von Calciumcarbid C_2Ca mittels Wassers dargestellt.

Calciumcarbid selbst erhält man durch Schmelzen von ungelöschtem Kalk (CaO) mit Kohle im elektrischen Ofen. Das durch die Einwirkung der Kohle auf CaO entstehende Calcium vereinigt sich bei der hohen Temperatur mit Kohlenstoff zu der genannten Verbindung. Im reinen Zustand ist dieses Carbid weiß, meistens ist es jedoch durch Verunreinigungen gefärbt.

Acetylen wird infolge seiner billigen und einfachen Darstellungsweise zu Beleuchtungszwecken angewendet, da es (beim Ausströmen aus einer feinen Öffnung) mit hellleuchtender, nicht rußender Flamme brennt, doch stellen sich seiner allgemeinen Anwendung als Beleuchtungsmittel noch Schwierigkeiten entgegen. Es bildet mit Kupfer das explosive Acetylenkupfer, weshalb Kupfer zu Acetylenapparaten nicht verwendbar ist, und liefert mit Luft ein Gasgemisch, welches mit furchtbarer Heftigkeit explodiert, wenn es mit einer Flamme in Berührung kommt. Diese Explosion ist weit gefährlicher als die einer Mischung von Leuchtgas und Luft. Acetylen ist nämlich eine stark endotherme Verbindung („Unorg. Ch.“ 97). Dazu kommt, daß die Explosionsgrenzen der Mischungen von Acetylen mit Luft viel weiter auseinander liegen als bei Leuchtgas. Die Mischung mit Luft ist nämlich explosiv, wenn sie 3—82% Acetylen enthält, während für Leuchtgas diese Grenzen bei 5—28% liegen. Acetylen dient auch zur Rußfabrikation. Komprimiertes und verflüssigtes Acetylen ist sehr explosiv.

Das aus Calciumcarbid entwickelte Acetylen enthält oft ein wenig Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff; von ersterem wird es durch Waschen mit Lauge befreit, von letzterem durch eine salzsaure Sublimatlösung. Namentlich die Entfernung von PH_3 ist wichtig, da dieser die Selbstentzündung des Gases bewirken kann.

B. Kohlenwasserstoffe mit zwei doppelten Bindungen.

134. Ein theoretisch wichtiger Kohlenstoff dieser Reihe ist das Isopren C_5H_8 , welches aus Kautschuk durch trockne Destillation als eine bei 37° siedende Flüssigkeit erhalten wird. Durch Vereinigung zweier oder mehrerer Moleküle geht es sehr leicht in Terpene $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$ usw. über. Konzentrierte Salzsäure verwandelt das Isopren in eine Masse, die viel Ähnlichkeit mit Kautschuk zeigt (vielleicht sogar damit identisch ist). Die Struktur des

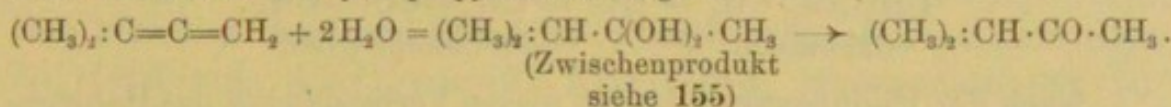
Isoprens ist $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$. Sie geht unter andrem daraus hervor, daß bei

der Addition von 2 HBr dasselbe Dibromid entsteht wie aus $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$,

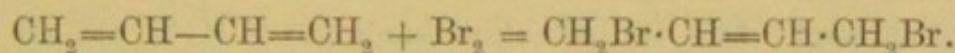
Dimethylallen + 2 HBr, nämlich $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CBr} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

Das Dimethylallen seinerseits wird folgenderweise erhalten: Dimethyläthylcarbinol $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 = \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array}$, oder Isopropylmethylcarbinol $(\text{CH}_3)_2 : \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ (beide nach 111 darstellbar) wird in Jodid verwandelt und diesem

Körper HJ entzogen. Hierdurch entsteht Trimethyläthylen $(\text{CH}_3)_2 : \text{C} = \text{CHCH}_3$; denn durch die Bildungsweise aus beiden Jodiden ist eine andre Lage der Doppelbindung ausgeschlossen. Trimethyläthylen addiert zwei Atome Brom, wodurch $(\text{CH}_3)_2 : \text{CBr} - \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ entsteht. Bei der Behandlung dieses Körpers mit alkoholischem Kali werden 2 HBr entzogen und Dimethylallen gebildet: $(\text{CH}_3)_2 : \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$. Diese Bildungsweise schließt allerdings eine andre Lage der doppelten Bindung nicht aus. Doch wird die Struktur des Dimethylallens weiter dadurch bewiesen: 1) daß es bei der Oxydation Aceton liefert (Anwesenheit der Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 2) daß es bei der Behandlung mit 50%iger Schwefelsäure in Methylisopropylketon übergeht:



Wenn eine Gruppe $\begin{array}{cccc} \text{C} & = & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} \\ 1 & & 2 & & 3 & & 4 \end{array}$ in organischen Verbindungen vorkommt (konjugiertes System von THIELE), so zeigen diese manchmal ein eigentümliches Verhalten bei der Addition von zwei einwertigen Atomen. Diese lagern sich nämlich an die Atome 1 und 4 an, und zwischen 2 und 3 entsteht eine doppelte Bindung:



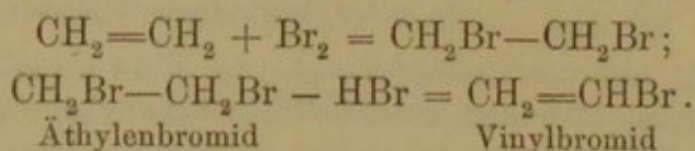
Ungesättigte Halogenverbindungen.

135. Da die gesättigten Kohlenwasserstoffe sehr indifferente Körper sind, werden die Eigenschaften der organischen Verbindungen, welche sämtlich als Substitutionsprodukte der gesättigten Kohlenwasserstoffe betrachtet werden können, bestimmt durch die Atome oder Atomgruppen, welche an Stelle von Wasserstoff in das Molekül eingetreten sind.

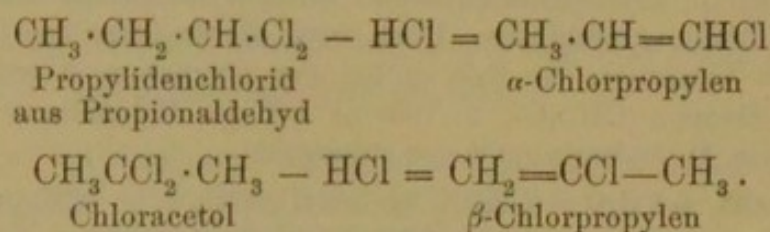
Bis jetzt haben wir nur solche Verbindungen betrachtet, deren charakteristische Eigenschaften durch die Gegenwart einer einzigen besonderen Atomgruppe im Molekül bewirkt wurden. Derartige Gruppen waren Hydroxyl, Carboxyl, mehrfach gebundene Kohlenstoffatome usw.

Im allgemeinen kann man sagen, daß diese charakteristischen Gruppen bei gleichzeitiger Anwesenheit in einem Molekül sich gegenseitig beeinflussen. Das kann jedoch in sehr verschiedenem Maße der Fall sein, wie sich bei der Betrachtung der verschiedenen Arten von ungesättigten Halogenverbindungen ergibt.

Die Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ erhält man durch Addition von Halogen an Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und darauf folgende Abspaltung eines Moleküls Halogenwasserstoff, z. B.:



Ferner durch Abspaltung eines Moleküls Halogenwasserstoff aus Verbindungen, in welchen zwei Halogenatome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, z. B.:

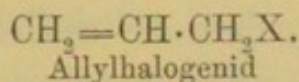


Nach der Bildungsweise ist bei diesen Verbindungen das Halogenatom mit einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom verknüpft. Sie weichen, wie derartige Verbindungen überhaupt, in ihren Eigenschaften sehr stark von solchen Verbindungen ab, deren Halogen an ein einfach gebundenes Kohlenstoffatom gekettet ist, mit andren Worten von den Halogenalkylen. Die Eigenschaften dieser letzteren kann man dahin zusammenfassen, daß sie für doppelte Umsetzung zugänglich sind. Das Halogenatom kann durch Hydroxyl, Oxyalkyl, Säurereste, Amidogruppe usw. ersetzt werden.

Diese Fähigkeit des Doppelaustausches besitzen Verbindungen, deren Halogenatom sich an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom befindet, fast gar nicht. Mit Alkalien liefern sie nicht Alkohol, mit Alkoholen nicht Äther; wenn überhaupt Reaktion eintritt, wird stets Halogenwasserstoff abgespalten, es entstehen also Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} .

Es gibt jedoch eine, den eben genannten beiden α - und β -Chlorpropylenen isomere Verbindung, das Allylchlorid, dessen Halogenatom für doppelte Umsetzung ebenso leicht zugänglich ist wie das eines Alkylchlorids. Dieses Allylchlorid erhält man durch Einwirkung von PCl_5 auf den zugehörigen Alkohol, welcher auf später (157) anzugebende Weise dargestellt werden kann. Da dieser Alkohol durch Wasserstoffaddition n-Propylalkohol liefert, muß seine Hydr-

oxylgruppe an einem endständigen Kohlenstoffatom stehen, also auch das Halogen, welches ihre Stelle einnimmt. Für die Allylhalogenverbindungen bleibt, da die Struktur des α - und β -Propylenchlorids gegeben ist (die aus der Struktur des Aldehyds und Ketons folgt), demnach nur noch übrig:



Das Halogenatom hängt in dieser Verbindung mit einem einfach gebundenen Kohlenstoffatom zusammen und hat, ungeachtet der im Molekül vorhandenen doppelten Bindung, seine normale Funktion behalten.

Da nach dem Vorangehenden die Funktion eines Halogenatoms in einer ungesättigten Verbindung ganz verschieden sein kann, so darf man aus der Fähigkeit bzw. Unfähigkeit für Doppelaustausch darauf schließen, ob das Halogenatom seinen Platz an einem einfach oder an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom hat.

Von den einzelnen Gliedern seien die folgenden erwähnt:

Vinylchlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, ein Gas; Vinylbromid $\text{CH}_2=\text{CHBr}$, eine ätherisch riechende Flüssigkeit; beide polymerisieren sich leicht. Allylchlorid, Allylbromid, Allyljodid, Siedepunkte 46° , 70° und 103° . Diese Körper werden öfters bei Synthesen zur Einführung ungesättigter Gruppen angewandt. Sie besitzen einen eigentümlichen, senfartigen Geruch.

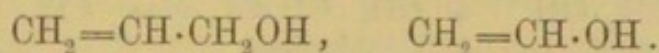
Ferner verdienen die Propargylverbindungen $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{X}$, als Halogenverbindungen von dem Typus $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{X}$, Beachtung.

Die Struktur dieser Verbindungen ergibt sich aus ihrer Befähigung zur Bildung von Metallderivaten (Gruppe $\equiv\text{CH}$) und der ihrer Halogenatome für doppelte Umsetzung; also befindet sich das Halogen an einem einfach gebundenen Kohlenstoffatom. Sie werden durch Einwirkung von PCl_5 auf Propargylalkohol gewonnen (138). Es sind stechend riechende Flüssigkeiten.

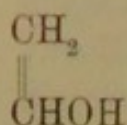
Die Verbindung $\text{CHBr}\equiv\text{C}$ Bromacetylen (in der NEF ein zweiwertiges Kohlenstoffatom annimmt) wird durch Behandlung von Acetylendibromid $\text{CHBr}\equiv\text{CHBr}$ mit alkoholischem Kali gewonnen. Sie stellt ein Gas dar, das sich an der Luft entzündet; es phosphoresziert in alkoholischer Lösung infolge langsamer Oxydation und besitzt einen Geruch, der sehr an den des Phosphors erinnert.

Ungesättigte Alkohole.

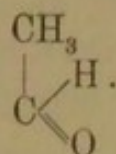
136. Auch hier kann sich das Hydroxyl an einem einfachen oder an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom befinden:



Körper der letzteren Art sind nur sehr wenige bekannt. Man erhält nämlich in den meisten Fällen, in denen man ihr Zustandekommen erwarten könnte, Isomere. Wird z. B. aus Glykol $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Wasser abgespalten, so entsteht nicht



Vinylalkohol, sondern der isomere Acetaldehyd

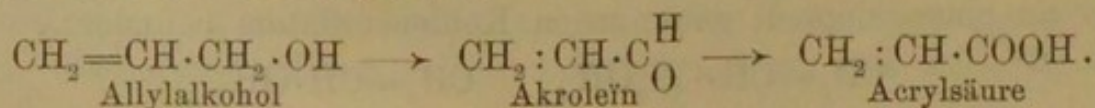


Behandelt man ferner β -Brompropylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr} : \text{CH}_2$ mit Wasser in der Hitze, so bildet sich nicht β -Oxypropylen $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}_2$, sondern das isomere Aceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Allgemein hat man die Beobachtung gemacht, daß in den Fällen, in denen man eine Atomgruppierung $-\text{CH} : \text{C}(\text{OH})-$ erwarten sollte, eine Umlagerung in $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$ stattfindet. Dieses Ergebnis der Erfahrung ist unter dem Namen „ERLENMEYERSche Regel“ bekannt. Die Körper, welche das Hydroxyl an ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom enthalten, sind also instabil, d. h. sie besitzen das Bestreben, in Isomere überzugehen. Später werden wir jedoch einige Verbindungen zu betrachten haben, in denen die Atomgruppe $-\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OH})-$ stabil ist.

Ein Vinylderivat (d. h. ein Körper, welcher die Atomgruppe $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ enthält) von großer physiologischer Bedeutung ist das Neurin; es entsteht bei der Fäulnis des Fleisches und bei andren fermentativen Prozessen. Die Struktur dieser Verbindung ist, wie aus ihrer Synthese hervorgeht, $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} < \begin{array}{c} \text{CH} : \text{CH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$. Das Neurin ist nämlich aus Trimethylamin und Äthylenbromid dargestellt worden, die sich zu dem Ammoniumbromid $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{Br} \end{array}$ vereinigen. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird HBr aus der Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ abgespalten und gleichzeitig das an Stickstoff gebundene Bromatom durch Hydroxyl ersetzt, wodurch also ein Körper von obestehender Struktur erhalten wird, der mit Neurin identisch ist.

Allylalkohol, $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

137. Man kennt viele ungesättigte Alkohole, deren Hydroxyl mit einem einfach gebundenen Kohlenstoffatom verknüpft ist. Der wichtigste ist der Allylalkohol. Dessen Darstellung siehe 157. Seine Struktur läßt sich aus der Chlorverbindung ableiten, die durch Einwirkung von PCl_5 auf diesen Alkohol entsteht (135); auch durch Oxydation kann man dieselbe ermitteln. Dadurch kann man nämlich Allylalkohol in einen Aldehyd, das Akrolein, überführen und letzteren weiter in Acrylsäure:



Der Allylkohol muß also die für primäre Alkohole charakteristische Gruppe $-\text{CH}_2\text{OH}$ enthalten. Er ist flüssig, bei -50° fest, siedet bei 96.5° , besitzt stechenden Geruch und ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Sein spez. Gewicht beträgt 0.872 bei 0° . Er vermag Halogene und auch Wasserstoff zu addieren. Auf letztere Weise entsteht n-Propylalkohol.

Es sind noch viele Verbindungen, welche die Allylgruppe $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2-$ enthalten, bekannt. Hier sei noch das Allylsulfid $(\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_2\text{S}$ angeführt, welches den Hauptbestandteil des Knoblauchöls bildet. Synthetisch ist es durch Einwirkung von Allyljodid auf Schwefelkalium erhalten worden.

Wir sahen bei den ungesättigten Halogenverbindungen und Alkoholen, daß der Einfluß der doppelten Bindung sehr stark ist, wenn sich dieselbe in unmittelbarer Nähe des Halogens oder Hydroxyls befindet, dagegen viel geringer, wenn dies nicht der Fall ist. Allgemein gilt die Regel, daß zwei Gruppen in einem Molekül vor allem dann ihre Eigenschaften gegenseitig stark beeinflussen, wenn sie sich in unmittelbarer Nähe voneinander befinden.

Propargylalkohol.

138. Ein Alkohol mit dreifacher Bindung ist der Propargylalkohol $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Man erhält ihn auf folgende Weise: $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, Tribromhydrin, (153) liefert bei der Behandlung mit Kali $\text{CH}_3:\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, aus dem durch Einwirkung von Kaliumacetat und darauffolgende Verseifung $\text{CH}_3\equiv\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ entsteht, da nur das endständige Bromatom für doppelte Umsetzung zugänglich ist (135). Bringt man diese Verbindung aufs neue mit Kali zusammen, so spaltet sich nochmals BrH ab und man erhält Propargylalkohol. Über seine Struktur erhält man Aufklärung durch diese Bildungsweise einerseits, sowie durch seine Eigenschaften anderseits: er liefert nämlich Metallverbindungen (Gruppe $\equiv\text{CH}$) und ist als primärer Alkohol durch seine Oxydierbarkeit zu einer Säure mit gleicher Kohlenstoffzahl, der Propiolsäure $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, gekennzeichnet.

Der Propargylalkohol bildet eine Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, siedet bei $114-115^\circ$ und ist in Wasser löslich. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0.963 bei 21° . Seine Metallverbindungen sind explosiv.

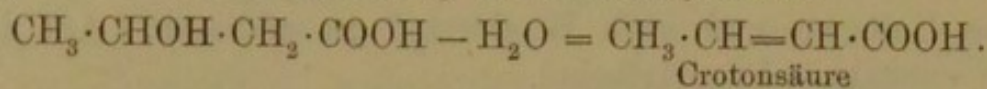
Einbasische ungesättigte Säuren.

I. Säuren, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ (Ölsäurereihe).

139. Die Säuren der Ölsäurereihe erhält man aus den gesättigten Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ auf die gleiche Weise, wie im allgemeinen ungesättigte Verbindungen aus gesättigten erhalten werden, also:

1) durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Alkylgruppe einer gesättigten Säure durch Halogen und nachherige Abspaltung von Halogenwasserstoff;

2) durch Wasserentziehung aus Monooxysäuren:



Aus ungesättigten Verbindungen werden sie erhalten durch Oxydation ungesättigter Alkohole und Aldehyde, oder auch, indem man auf ungesättigte Halogenverbindungen (z. B. Allyljodid) Cyankalium einwirken läßt und das Nitril verseift.

Nomenklatur.

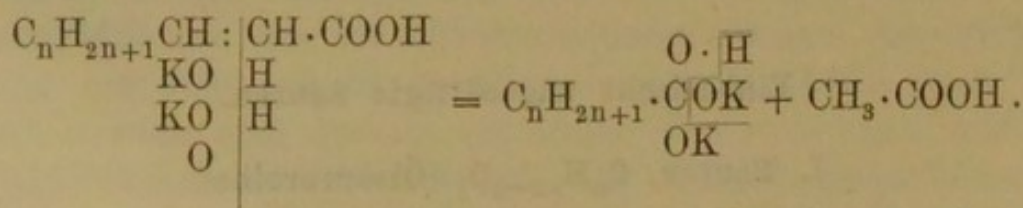
140. Die meisten Glieder führen besondere Namen, die sich vielfach von den Stoffen ableiten, aus denen man sie zuerst erhalten hat; einige der mittleren Glieder werden nach der Kohlenstoffzahl, die sie enthalten, benannt.

Das erste Glied $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ führt den Namen Acrylsäure; $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ Crotonsäure; $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ Angelika- und Tiglinsäure; $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Undecylensäure; $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ Ölsäure; $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ Eruca-säure.

Allgemeine Eigenschaften.

141. Die Säuren dieser Reihe sind, wie allgemein die Körper mit doppelter Bindung, additionsfähig. Sie sind „stärkere“ Säuren als die entsprechenden Glieder der gesättigten Reihe. Die Konstante K (93) beträgt z. B. für Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ 0.00134; für Acrylsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ 0.0056; für Buttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 0.00149; für Crotonsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 0.00204 usw.

Die leichtere Oxydierbarkeit dieser Säuren im Vergleich zu den gesättigten hat ihre Ursache in der doppelten Bindung (126). Bei der Oxydation entstehen durch Spaltung des Moleküls zwei gesättigte Säuren; man hat also in derselben ein Mittel, die Stelle der doppelten Bindung im Molekül zu bestimmen. Eine Spaltung des Moleküls unter Bildung gesättigter Fettsäuren findet auch beim Schmelzen mit Kali an der Luft statt:



Früher hat man dieses Mittel vielfach zur Bestimmung des Ortes der Doppelbindung in der Voraussetzung angewendet, daß die Spaltung der Säure am ursprünglichen Platz dieser Bindung stattfindet.

Später kam man jedoch zu der Erkenntnis, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß vielmehr unter dem Einfluß des schmelzenden Kalis und sogar beim Kochen mit Natronlauge die doppelte Bindung sich nach der Carboxylgruppe hin verschiebt.

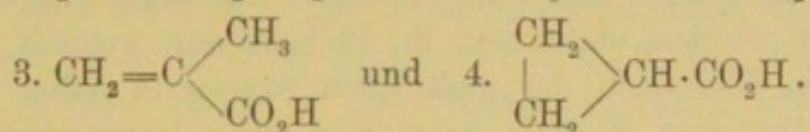
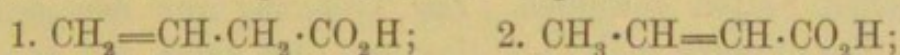
Überhaupt ist die Kalischmelze meistens kein geeignetes Verfahren, wenn es sich um Konstitutionsbestimmung handelt.

Acrylsäure, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$.

142. Diese Säure hat man aus β -Jodpropionsäure $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ durch Abspaltung von HJ und durch Oxydation von Allylalkohol (137) erhalten. Sie bildet eine stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 140° . Man kann dieselbe durch Wasserstoff *in statu nascendi* zu Propionsäure reduzieren.

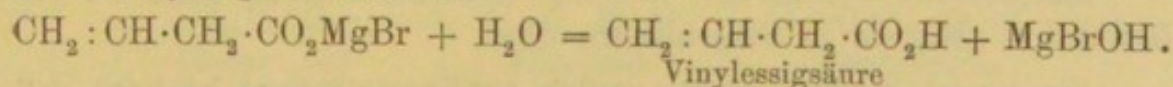
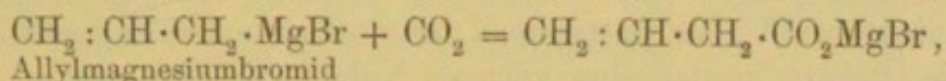
Crotonsäuren, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$.

143. Von der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ sind mehrere Säuren bekannt. Strukturtheoretisch möglich sind die folgenden:

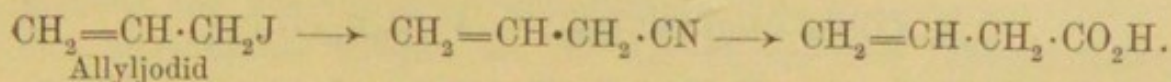


Tatsächlich sind jedoch fünf isomere Säuren $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ bekannt.

Die Säure 1, Vinylessigsäure, ist synthetisch erhalten worden durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Allylmagnesiumbromid und Zersetzung des primären Produktes mit angesäuertem Wasser:



Man sollte ihre Bildung erwarten bei der Einwirkung von Allyljodid auf Cyankalium und nachfolgender Verseifung des so entstehenden Nitrils:



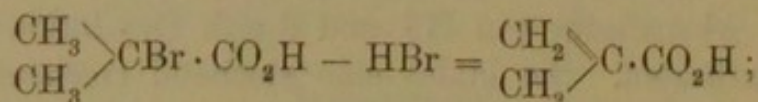
Tatsächlich wird auf diesem Wege jedoch die Säure 2 erhalten, die feste Crotonsäure (Schmelzpunkt 71° , Siedepunkt 180°). Denn bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganat liefert sie Oxalsäure $\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$. Die doppelte Bindung ist also während obenstehenden Prozessen verschoben (141).

Auch der Isocrotonsäure (Siedepunkt 172°) muß die Struktur 2 zukommen. Denn einerseits läßt sie sich (ebenso wie die feste Croton-

säure) zu n-Buttersäure reduzieren, woraus hervorgeht, daß auch sie eine normale Kohlenstoffkette enthält; anderseits gibt sie bei vorsichtiger Oxydation ebenfalls Oxalsäure.

Die gewöhnlichen Strukturformeln reichen somit nicht aus, um von den Isomerieverhältnissen dieser beiden Säuren Rechenschaft zu geben. Vielmehr muß dies auf ganz andre Weise geschehen, wie wir später (170) sehen werden.

Eine Säure von der Formel 3 entsteht aus Bromisobuttersäure durch Abspaltung von HBr:



sie heißt *Methacrylsäure*. Über die Säure 4, die Trimethylen-carbonsäure, siehe 270.

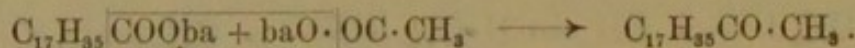
Ölsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$.

144. Man kann diese Verbindung durch Verseifung von Ölen und weichen Fetten gewinnen. Zur Trennung von den gesättigten Säuren, Stearinsäure und Palmitinsäure, die dabei aus den Fetten zugleich frei werden, stellt man ihr Bleisalz dar, welches im Gegensatz zu den Bleisalzen der gesättigten Säuren in Äther leicht löslich ist. Aus dem Bleisalz kann man die Ölsäure durch Säuren abscheiden.

Die Ölsäure schmilzt bei $+14^\circ$, ist geruchlos und bei gewöhnlicher Temperatur von ölartiger Beschaffenheit. Sie oxydiert sich leicht an der Luft und ist ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck nicht, wohl aber unter stark vermindertem Druck destillierbar.

Die Ölsäure besitzt eine normale Kohlenstoffkette, denn bei der Reduktion geht sie in Stearinsäure über.

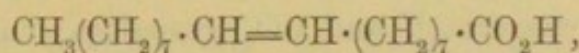
Die normale Struktur der Stearinsäure hat KRAFFT dadurch bewiesen, daß er sie auf folgende Weise nach und nach in Säuren mit kleinerer Kohlenstoffzahl übergeführt hat. Stearinsaurer Baryt wird trocken mit essigsaurem Baryt im Vakuum destilliert. Hierdurch entsteht das Keton $\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$:



Die Oxydation dieses Ketons liefert Essigsäure und eine Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Hieraus folgt, daß das Keton in unmittelbarer Nähe der Carbonylgruppe eine CH_2 -Gruppe enthalten, also die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ haben muß, da nur in diesem Fall bei der Oxydation eine Säure mit 17 Kohlenstoffatomen entstehen kann. Diese Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (Margarinsäure) wurde auf gleiche Weise in ein Keton $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ übergeführt und dieses oxydiert, wodurch eine Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ entstand. $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ muß also $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ sein und $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2$ deshalb $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Die Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ wurde wieder in ein Keton übergeführt usw. und dieses Abbauen so lange fortgesetzt, bis

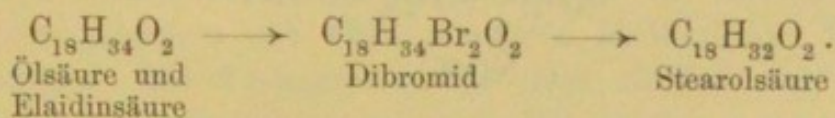
man zu einer Säure gelangte, von der durch Synthese (236) bekannt war, daß ihre Kohlenstoffkette normal ist, nämlich zur Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$.

Das Vorhandensein einer doppelten Bindung in der Ölsäure kann durch Addition von Brom und durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung festgestellt werden. Dieselbe befindet sich mitten im Molekül; die Struktur der Ölsäure ist nämlich



wie daraus hervorgeht, daß dieselbe bei vorsichtiger Oxydation Pelargonsäure $C_8H_{17} \cdot CO_2H$ und Azelainsäure $CO_2H(CH_2)_7CO_2H$ gibt. Eine ganz eigenartige Umwandlung erleidet die Ölsäure unter der Einwirkung von salpetriger Säure, selbst wenn sie nur mit sehr geringen Mengen derselben in Berührung gebracht wird. Sie wird dann nämlich nach einiger Zeit ganz fest, indem sie in eine isomere Form, die Elaidinsäure, übergeht. Diesen Vorgang bezeichnet man danach als Elaidinreaktion. Sie läßt sich dadurch bewirken, daß man die roten Dämpfe, welche sich beim Erhitzen von Salpetersäure mit Arsenik entwickeln (ein Gemenge von NO_2 und NO), in Ölsäure einleitet. Die Reaktion erfolgt auch bei Zusatz von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.25. Dieselbe Umwandlung erleidet auch die zu dieser Reihe gehörige Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$, welche durch Spuren salpetriger Säure in die isomere Brassidinsäure übergeführt wird.

Die Elaidinsäure besitzt dieselbe Struktur wie die Ölsäure; namentlich befindet sich die doppelte Bindung bei beiden an derselben Stelle des Moleküls; denn beide Säuren addieren leicht Brom und liefern bei nachheriger Abspaltung von zwei Molekülen HBr dieselbe Säure $C_{18}H_{32}O_2$, die Stearolsäure:

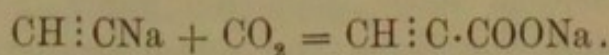


Auch werden sie durch die Addition von Wasser (1 Mol) in die gleiche Oxystearinsäure verwandelt. Letzteres erfolgt unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure. Die Isomerie der Ölsäure und Elaidinsäure (ebenso wie die der Eruca- und Brassidinsäure) ist also analoger Art wie die der beiden Crotonsäuren (143).

II. Säuren, $C_nH_{2n-4}O_2$ (Propiolsäurereihe).

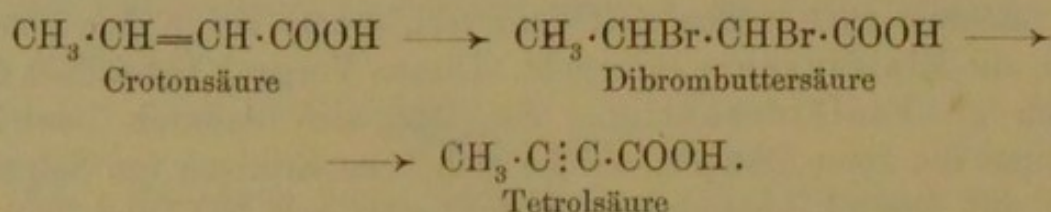
145. Die Säuren von dieser empirischen Zusammensetzung können entweder eine dreifache oder zwei doppelte Bindungen in ihrem Molekül enthalten. Die Körper der ersteren Art entstehen

durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindungen der Acetylenkohlenwasserstoffe, also Propiolsäure

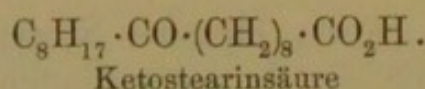


Die so gebildeten Säuren enthalten die dreifache Bindung an dem α -Kohlenstoffatom. Derartige Säuren werden sehr leicht wieder in Acetylenkohlenwasserstoff und CO_2 gespalten; namentlich ist dies bei ihren Silbersalzen der Fall.

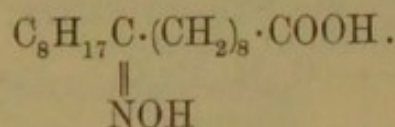
Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Säuren mit dreifacher Bindung besteht in der Addition zweier Bromatome an Säuren mit doppelter Bindung und darauffolgender Abspaltung zweier Moleküle HBr , z. B.:



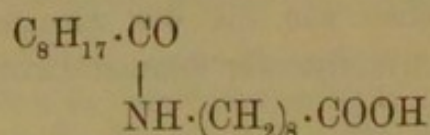
Verbindungen mit dreifacher Kohlenstoffbindung besitzen die Eigenschaft, unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure Wasser zu addieren, wodurch Ketone entstehen; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ gibt $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$. Die Stearolsäure (144) liefert so eine Ketostearinsäure:



Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketostearinsäure erhält man ihr Oxim:



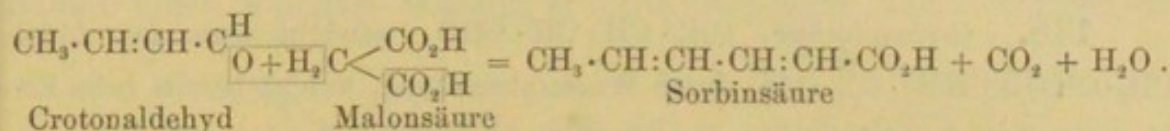
Bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure erleidet dieses Oxim die BECKMANNsche Umlagerung (112), wodurch neben andren Produkten das substituierte Säureamid



entsteht. Diese Formel folgt aus seiner Spaltung durch rauchende Salzsäure in Pelargonsäure $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{COOH}$ einerseits und in 9-Aminononansäure $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$ anderseits. Sie stützt die oben angegebene Formel der Ölsäure und Elaidinsäure, da diese in der erwähnten Weise in Stearolsäure übergeführt werden können.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ mit zwei doppelten Bindungen.

146. Derartige Säuren sind wenig bekannt. Zu nennen ist hier die Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$. Sie ist kristallinisch, schmilzt bei 134.5° und findet sich in dem Saft der Vogelbeeren. Sie kann synthetisch gewonnen werden durch Kondensation von Malonsäure mit Crotonaldehyd, wobei Pyridin als Kondensationsmittel dient:



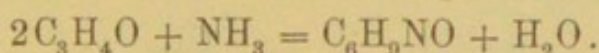
Nach dieser Synthese enthält sie ein konjugiertes System von Doppelbindungen.

Mit der Stearolsäure isomer ist die Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, die beim Verseifen des Leinöls erhalten wird. Bei vorsichtiger Oxydation mit KMnO_4 geht sie in Tetraoxystearinsäure $C_{18}H_{32}O_2(\text{OH})_4$ über, wodurch die Gegenwart zweier doppelten Bindungen in ihrem Molekül zutage tritt.

Ungesättigte Aldehyde und Ketone.

147. Das erste Glied dieser Reihe ist das Akrolein $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHO}$. Dasselbe wird aus Glycerin durch Wasserentziehung am besten mittels Kaliumbisulfat KHSO_4 erhalten (**157**). Es bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 52.4° und besitzt einen äußerst durchdringenden Geruch, dem es auch seinen Namen verdankt. (Von *acer* scharf und *oleum*; das Akrolein verursacht den scharfen Geruch, den man beim Ausblasen einer Talgkerze oder eines Öllichtes, sowie beim „Anbrennen“ von fetten Speisen wahrnimmt.) Bei der Reduktion liefert es Allylalkohol, aus dem es durch Oxydation gewonnen werden kann, bei der Oxydation Acrylsäure.

Von den charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde findet man bei dem Akrolein das eben erwähnte Reduktions- und Oxydationsvermögen, das Verharzen unter dem Einfluß von Alkalien und das Kondensationsvermögen wieder. Die zuletzt erwähnte Eigenschaft tritt beim Akrolein stark hervor, so daß es sich meistens in wenigen Tagen oder selbst Stunden bereits polymerisiert hat. Durch die doppelte Kohlenstoffbindung haben die Aldehydeigenschaften eine gewisse Änderung erfahren. Man erkennt dies aus dem Verhalten von Akrolein gegenüber Ammoniak. Die Vereinigung der beiden Stoffe findet nämlich nach folgender Gleichung statt:

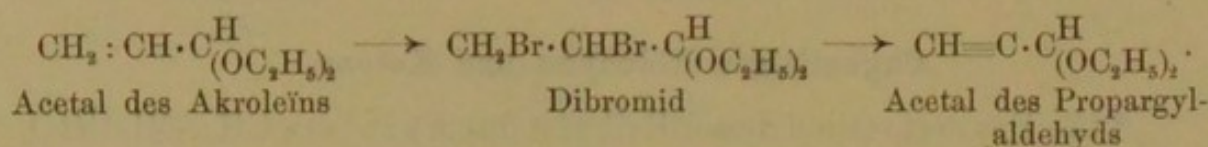


Akroleinammoniak ist eine amorphe, basische Verbindung, die in Wasser leicht löslich ist, und in ihren äußeren Eigenschaften und im Verhalten gegen Wasser Ähnlichkeit mit dem Leim zeigt.

Akrolein verbindet sich nicht wie die gesättigten Aldehyde mit einem, sondern mit zwei Molekülen Natriumbisulfit. Aus dieser Verbindung kann man es durch Säuren nicht wieder regenerieren, da durch diese nur ein Molekül NaHSO_3 abgespalten wird. Man muß daher annehmen, daß das andre Molekül an die doppelte Bindung addiert worden ist.

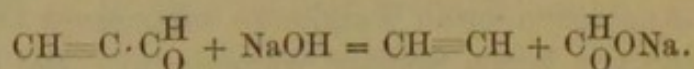
148. *Crotonaldehyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$, gewinnt man aus Aldol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (115) durch Wasserabspaltung, welche bereits beim Erhitzen auf 140° erfolgt. Der Crotonaldehyd ist eine bei $104\text{--}105^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche durch Oxydation mit Silberoxyd in feste Crotonsäure übergeht. Daraus ergibt sich die obenstehende Struktur.

Propargylaldehyd $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ wird erhalten, indem man an das Acetal von Akrolein zwei Bromatome addiert und darauf mittels Kali zwei HBr aus diesem Additionsprodukt abspaltet:

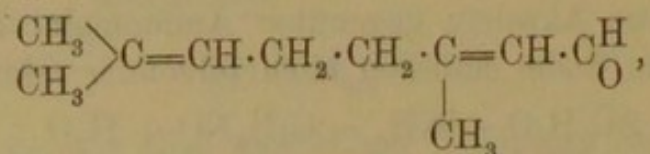


Der Aldehyd selbst wird durch Erwärmen des letzterwähnten Acetals mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; er bildet eine bei $59\text{--}61^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche ebenso stark die Schleimhäute angreift wie Akrolein.

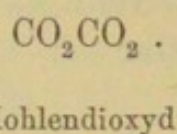
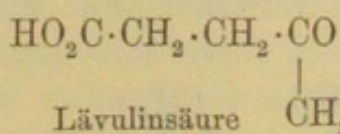
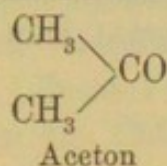
Merkwürdig ist sein Verhalten gegen Alkalien; letztere spalten ihn nämlich in Acetylen und Ameisensäure:



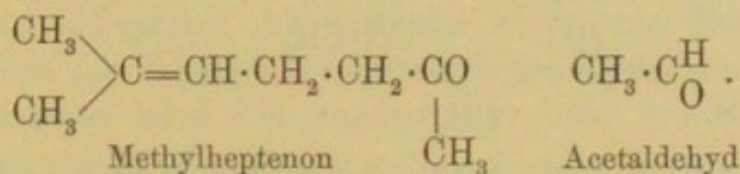
149. Ein wichtiges ungesättigtes Aldehyd ist Citral $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$; es zeichnet sich durch angenehmen Geruch aus. Es findet sich in den ätherischen Ölen vieler Pflanzen, z. B. des Zitronengrases, der Zitronen usw., und bildet deren Riechstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es flüssig und siedet bei $110\text{--}112^\circ$ unter 12 mm Druck. Die Aldehydnatur des Citrals geht daraus hervor, daß es sich zu einem Alkohol (Geraniol) reduzieren und zu einer Säure mit gleichviel C-Atomen (Geraniumsäure) oxydieren läßt. Die Struktur des Citrals ist folgende:



denn bei seiner Oxydation gibt es Aceton, Lävulinsäure (246) und Kohlendioxyd; das Molekül spaltet sich dabei an den Stellen der doppelten Bindungen:

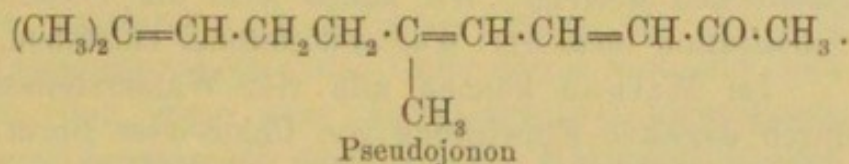
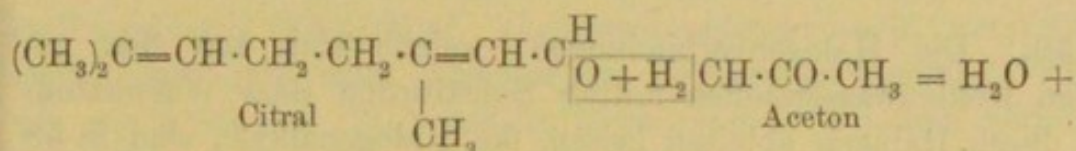


Weiter spaltet es sich beim Kochen mit Pottaschelösung, unter Aufnahme eines Moleküls Wasser, in Methylheptenon und Acetaldehyd:

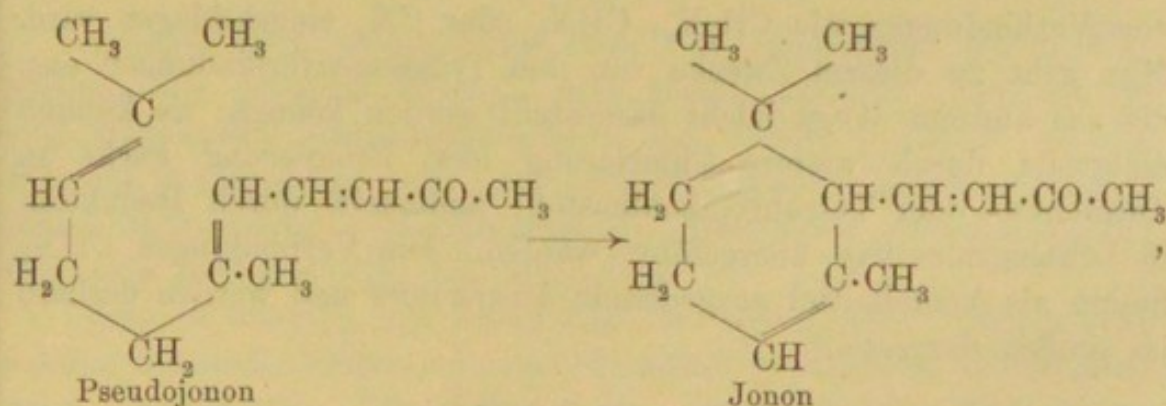


Dieses Methylheptenon wird durch Oxydation ebenfalls in Aceton und Lävulinsäure gespalten, woraus seine Struktur hervorgeht. Dieselbe ist übrigens auch durch Synthese bewiesen.

Wenn Citral mit Aceton und Baryt behandelt wird, so entsteht ein Kondensationsprodukt, das Pseudojonon:

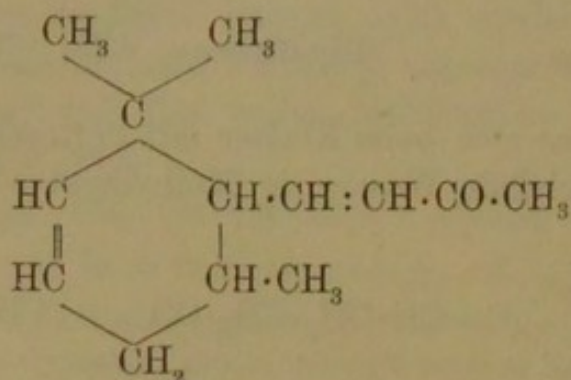


Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lagert sich dieses zu Jonon um:



dessen Struktur durch Abbau des Moleküls sichergestellt ist. Jonon wird fabrikmäßig dargestellt, weil es ein herrlicher Riechstoff ist, der intensiv nach Veilchen duftet und dem natürlichen Veilchen-

aroma — Iron — nahe verwandt ist. Iron erkennt man nämlich die Struktur



zu, welche sich nur durch die Lage der doppelten Bindung im Kohlenstoffsechsring von der des Jonons unterscheidet.

Polyhalogenverbindungen.

I. Mehrwertige Halogenderivate des Methans.

150. Die Halogenverbindungen, welche sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen mittels Substitution *eines* Wasserstoffatoms durch Halogen ableiten lassen, die Halogenalkyle, sind in 58 besprochen worden. Wir haben jetzt die Verbindungen, die durch Substitution mehrerer Wasserstoffatome entstehen, zu betrachten.

Im Methan können alle vier Wasserstoffatome nacheinander durch direkte Einwirkung von Chlor oder Brom unter Mitwirkung des Sonnenlichtes ersetzt werden. Jod wirkt auf Methan (und allgemein auf Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) nicht ein; Fluor mit großer Heftigkeit unter völliger Substitution.

Indessen ist dies nicht der Weg, der praktisch zur Darstellung von Verbindungen wie CH_2X_2 , CHX_3 oder CX_4 eingeschlagen wird. Man geht zu diesem Zwecke von den Trihalogenverbindungen aus, die auf andrem Wege leicht dargestellt werden können; sie können einerseits durch weitere Chlorierung bzw. Bromierung leicht in Tetrachlor- oder Tetrabromkohlenstoff, anderseits durch Reduktion in Dihalogenmethan übergeführt werden. Die Verbindungen CHX_3 finden als Arzneimittel ausgedehnte Anwendung und werden deshalb im großen dargestellt.

Chloroform, CHCl_3 .

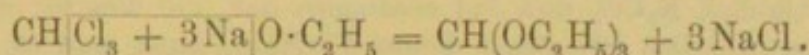
151. Chloroform wird durch Destillation von Äthylalkohol mit Chlorkalk gewonnen. Man nimmt an, daß die gleichzeitig chlorierende und oxydierende Wirkung des letzteren den Alkohol in Aldehyd

verwandelt, welcher dann in Trichloraldehyd $\text{CCl}_3\cdot\text{CHO}$ (Chloral) übergeht. Diese Verbindung wird durch Basen, in diesem Fall also durch den im Chlorkalk vorhandenen Ätzkalk, in Chloroform und Ameisensäure gespalten. (Siehe 214.)

Chloroform ist eine wasserhelle, bei -70° erstarrende, bei $+61^\circ$ siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1.498 bei 15° . Es besitzt einen eigenartigen Geruch, schmeckt süßlich und ist in Wasser wenig löslich. Einatmen des Dampfes verursacht Bewußtlosigkeit, weshalb man es zur Narkose vor chirurgischen Operationen anwendet. Äußerlich wirkt es lokal (bei Zahnschmerz usw.) anästhesierend.

Ganz ohne Gefahr ist dies nicht. Ungeachtet der großen Erfahrung, die man bei der Benutzung des Chloroforms zu diesem Zweck gesammelt hat, kommen noch von Zeit zu Zeit bei der Chloroformnarkose Todesfälle vor. Daher hat der Gebrauch von Äther als Betäubungsmittel wieder zugenommen, welcher weniger Gefahren mit sich zu bringen scheint und auch weniger unangenehme Nachwirkungen hat.

Chloroform ist eine ziemlich unbeständige Verbindung. Unter dem Einfluß des Lichtes geht es in Chlor, Salzsäure und Kohlenstoffoxychlorid COCl_2 über. (Letzteres entsteht auch, wenn Chloroformdämpfe mit einer Flamme in Berührung kommen.) Zusatz von wenig Alkohol (1%) und Aufbewahrung im Dunkeln vermindern diese Zersetzung. Diese konservierende Wirkung des Alkohols muß wahrscheinlich dem Umstand zugeschrieben werden, daß er sich sofort mit den Zersetzungsprodukten des Chloroforms verbindet und dadurch verhindert, daß diese eine katalytisch beschleunigende Wirkung auf den Zersetzungsprozeß ausüben. Die Halogenatome des Chloroforms sind für doppelte Umsetzung zugänglich; mit Natriumalkoholat entsteht z. B. der orthoameisensaure Äthylester:



Ameisensäure selbst kann man aus Chloroform durch Einwirkung von Alkalien erhalten; man nimmt an, daß dabei die für sich unbekannte Orthoameisensäure als Zwischenprodukt auftritt. Bei der Anwendung einer 40%igen wäßrigen Kalilauge entweicht jedoch Kohlenoxyd; vielleicht entsteht hierbei als Zwischenprodukt das nicht isolierte CCl_2 , Chlormethylen.

Beim Erwärmen mit Ammoniak und wenig alkoholischem Kali werden die drei Chloratome durch Stickstoff ersetzt, und es resultiert dabei Cyankalium. Die Bildung von Isonitrilen aus Chloroform, alkoholischem Kali und primären Aminen wurde in 84 bereits besprochen.

Beim Behandeln des Chloroforms mit konzentrierter Salpetersäure wird sein Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt; es entsteht CCl_2NO_2 Chlor-

pikrin, dessen Struktur sich daraus ergibt, daß es bei der Reduktion hauptsächlich Methylamin liefert. Chlorpikrin bildet eine Flüssigkeit von äußerst heftigem Geruch. Gewöhnlich stellt man es durch Destillation von Pikrinsäure mit Chlorkalk dar.

Methylenchlorid CH_2Cl_2 entsteht aus Chloroform durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Es ist flüssig, siedet bei 40° und besitzt das spez. Gewicht 1.337.

Tetrachlormethan CCl_4 — gewöhnlich Tetrachlorkohlenstoff genannt — erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform oder Schwefelkohlenstoff; es ist ebenfalls flüssig, siedet bei 76° und besitzt das spez. Gewicht 1.593 bei 20° . Durch Erhitzen mit viel Wasser auf 250° bilden sich HCl und CO_2 .

Wie man sieht, haben diese Verbindungen alle ein hohes spez. Gewicht. Bei den analogen Brom- und Jodverbindungen ist dasselbe noch höher.

Bromoform CHBr_3 wird analog wie Chloroform dargestellt. Schmelzpunkt $+7.8^\circ$, Siedepunkt 151° , spez. Gewicht 2.904 bei 15° . Es findet therapeutische Anwendung.

Jodoform, CHJ_3 .

152. Diese wichtige Verbindung wird ebenfalls aus Alkohol gewonnen, indem man denselben mit Jod und KOH oder K_2CO_3 behandelt. Ein Zwischenprodukt $\text{CJ}_3\cdot\text{CHO}$, welches dem bei der Darstellung des Chloroforms entstehenden entsprechen würde, hat nicht isoliert werden können.

Statt des Alkohols wendet man als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Jodoform (und auch von Chloroform) vielfach das billigere Aceton an.

Jodoform wird gegenwärtig auch auf elektrolytischem Wege bereitet. Man verwendet hierzu eine wäßrige Lösung, welche in 400 ccm 60 g KJ , 20 g Soda und 80 ccm Alkohol enthält. Die Temperatur wird dabei auf $60\text{--}65^\circ$ gehalten. Bei der Elektrolyse dieser Lösung wird nämlich an der Anode Jod frei, so daß man dann Alkohol, K_2CO_3 und Jod zusammen hat, wie dies für die Jodoformdarstellung erforderlich ist. Nach diesem Verfahren kann man ca. 80% des im angewandten Jodkalium enthaltenen Jods in Jodoform umsetzen. Das übrige Jod findet man zum Teil als Kaliumjodat wieder. Die Jodatbildung kann jedoch sehr beschränkt werden, wenn man die Kathode, an der das Kali entsteht, mit Pergamentpapier umgibt und dadurch verhindert, daß das Kali mit dem an der Anode frei gewordenen Jod reagiert.

Jodoform ist fest; es bildet zitronengelbe hexagonale Kristallblättchen von süßlichem Geschmack und einem eigentümlichen, „safranartigen“ Geruch; es sublimiert sehr leicht und schmilzt bei 119° .

Infolge dieser charakteristischen Eigenschaften ist seine Bildung zum Nachweis von Alkohol sehr brauchbar. Doch ist dabei zu beachten, daß auch verschiedene andre Stoffe bei der gleichen Behandlung Jodoform liefern, z. B. Aldehyd, Aceton u. a., im allgemeinen Stoffe, welche die Gruppe $\text{CH}_3\cdot\text{C}$ an Sauerstoff gebunden enthalten. Bei der Ausführung der Jodoformreaktion fügt man

zu der auf Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit zuerst Jod und dann vorsichtig so viel Kalilauge, bis die Jodfarbe gerade verschwindet. Ist viel Alkohol zugegen, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Jodoform, bei Spuren erst nach einiger Zeit. Vermöge dieser Reaktion hat man Spuren von Alkohol in Brunnen- und Regenwasser nachweisen können. Der darin vorhandene Alkohol muß jedoch zuvor durch wiederholte fraktionierte Destillation, bei der man jedesmal das zuerst Übergehende sammelt, möglichst konzentriert werden.

Jodoform findet bei der Wundbehandlung als Antiseptikum Anwendung. Es ist jedoch merkwürdig, daß es an sich nicht die Bakterien tötet, sondern seine Einwirkung auf Mikroorganismen durch eine vorhergehende Zersetzung zustande kommt, welche durch fermentative Wirkung der Wundsekrete unter Mitwirkung der Körperwärme erfolgt.

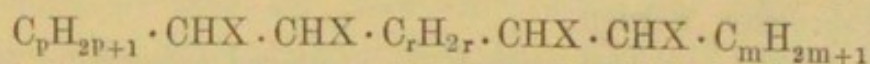
Methylenjodid erhält man durch Reduktion von Jodoform mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (zur Rückbildung von HJ).

Es ist eine farblose Flüssigkeit von hohem spez. Gewicht, nämlich 3.292 bei 18° .

II. Halogenderivate der Homologen des Methans.

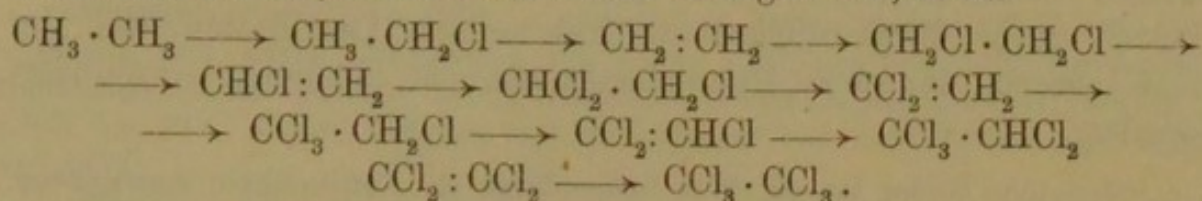
153. Die Möglichkeit zahlreicher Isomeren leuchtet hier ein. Wenn z. B. in dem normalen Pentan drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden, so könnte diese Substitution entweder in einer der Methylgruppen stattfinden, oder zwei Chloratome könnten den Wasserstoff einer Methylengruppe und das dritte Cl-Atom ein andres Wasserstoffatom des Moleküls ersetzen; ferner könnten die drei Cl-Atome an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein usw.

Von manchen Halogenverbindungen, die hierher gehören, sind die Darstellungsweisen bereits angegeben, so von den Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHX}_2$, welche durch Einwirkung von PCl_5 auf Aldehyde, von $\text{C}_p\text{H}_{2p+1} \cdot \text{CX}_2 \cdot \text{C}_q\text{H}_{2q+1}$, die durch Einwirkung von PCl_5 auf Ketone entstehen. Verbindungen, in welchen zwei Halogenatome an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, erhält man durch Addition von Halogen an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} ; solche mit vier Halogenatomen, und zwar mit je zwei an benachbarten C-Atomen, durch Addition von Halogen an Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung; Halogenverbindungen endlich vom Typus



entstehen durch Addition von Halogen an die Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$, welche zwei doppelte Bindungen aufweisen usw.

Halogenreiche Verbindungen kann man allgemein in der Weise darstellen, daß man, von den gesättigten Kohlenwasserstoffen ausgehend, in ihnen ein Wasserstoffatom durch Halogen verdrängt und dann mittels alkoholischen Kalis HX abspaltet. An den so gewonnenen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} lagert sich Halogen an, spaltet wiederum HX ab, addiert aufs neue Halogen usf., z. B.:



Eine andre allgemeine Methode für die Darstellung bromreicher Verbindungen, welche V. MEYER aufgefunden hat, beruht auf der direkten Einwirkung von Brom auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} in Gegenwart von ein wenig wasserfreiem Eisenbromid oder noch einfacher von Eisendraht.

Die Substitution durch Brom nach dieser Methode verläuft so, daß jedes Kohlenstoffatom einer normalen Kette nur ein Bromatom bindet. Aus n-Propan z. B. entsteht $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, welche Formel aus der Identität dieser Verbindung mit dem Bromadditionsprodukt des Bromallyls $CH_2 : CH \cdot CH_2Br$, dem Tribromhydrin, hervorgeht.

Sind in einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} bereits viele Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom ersetzt, so ist es nicht mehr möglich, durch direkte Einwirkung von Halogen noch mehr Wasserstoff zu ersetzen. So wirkt z. B. auf Pentachloräthan Chlor nicht mehr ein, jedoch geht die Substitution leicht vonstatten, wenn ein wenig Aluminiumchlorid zugefügt wird. Dieses spaltet nämlich zunächst Halogenwasserstoff ab; Pentachloräthan gibt mit $AlCl_3$ Tetrachloräthylen, und nun erfolgt an der entstandenen Doppelbindung Addition von Halogen, wodurch also im vorliegenden Falle Hexachloräthan resultiert.

154. Verbindungen, in welchen das Halogen mit einem endständigen Kohlenstoffatom verknüpft ist, werden durch ein vorgesetztes ω bezeichnet; bei den übrigen Verbindungen wird das endständige Kohlenstoffatom durch α , β usw. gekennzeichnet: z. B. $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ ist ω - ω' -Dibrompropan; $CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ ist ω - α -Dibrompropan.

Von den zahlreichen Verbindungen dieser Gruppe sollen einige näher besprochen werden.

Äthylenbromid wird vielfach für Synthesen angewandt; ferner dient es als Lösungsmittel. Man gewinnt es durch Einleiten von Äthylen in Brom, welches (zur Vermeidung von Bromverlusten) mit Wasser überschichtet ist.

Das Äthylen wird sehr leicht aufgenommen. Äthylenbromid ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch; bei $+8^{\circ}$ ist es fest; es siedet bei 131° . Sein spez. Gewicht bei 15° beträgt 2.189.

Äthylenchlorid $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ wird auch Öl der holländischen Chemiker, weil es am Ende des achtzehnten Jahrhunderts von DEIMAN, BONDT PAETS VAN TROOSTWIJK und LAUWERENBURGH aus Äthylen und Chlor dargestellt wurde, oder ölbildendes Gas genannt. Es bildet eine bei 84.9° siedende Flüssigkeit, deren spez. Gewicht 1.28 bei 0° beträgt.

Perchloräthan C_2Cl_6 entsteht durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Chlor, wenn ein kräftiger elektrischer Lichtbogen zwischen Kohlen spitzen in einer Chloratmosphäre unterhalten wird.

Trimethylenbromid $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ($\omega\omega'$ -Dibrompropan), welches bei Synthesen eine gewisse Rolle spielt, wird durch Anlagerung von HBr an Allylbromid $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ (aus Allylalkohol) gewonnen. Auf Grund dieser Darstellungsweise könnte man ihm auch die Struktur $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ zuerteilen. Dann müßte es jedoch mit dem Bromadditionsprodukt des Propylens $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ identisch sein. Da dies nicht der Fall ist, kommt ihm demnach die angegebene Struktur zu. Trimethylenbromid ist flüssig, siedet bei 165° und besitzt das spez. Gewicht 1.974 bei 17° .

III. Mehrwertige Alkohole.

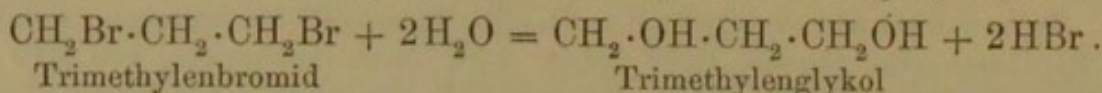
155. Sind mehrere Wasserstoffatome eines gesättigten Kohlenwasserstoffes durch Hydroxyl ersetzt, so gibt es dafür zwei Möglichkeiten. Entweder sind mehrere Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden, oder jede Hydroxylgruppe haftet an einem besonderen Kohlenstoffatom. Man sollte erwarten, Verbindungen der erstern Art durch Austausch der Halogenatome der Verbindungen $\text{R} \cdot \text{CHX}_2$, $\text{R} \cdot \text{CX}_3$, $\text{R} \cdot \text{CX}_2\text{R}'$ gegen Hydroxyl darstellen zu können. Versucht man aber dieselben auf diesem Wege zu gewinnen, indem man zunächst Silberacetat auf solche Halogenverbindungen einwirken läßt und die entstandenen Produkte verseift (126), so findet man, daß zwar Acetate wie $\text{R} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$ leicht zu erhalten und auch beständig sind, daß jedoch beim Verseifen derselben nicht der Alkohol $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, sondern, infolge Abspaltung eines Moleküls Wasser, Aldehyd entsteht. Behandelt man ferner Verbindungen von der Formel $\text{R} \cdot \text{CCl}_3$ mit Natriumalkoholat, so erhält man die Orthoester $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; bei ihrer Verseifung entsteht jedoch nicht $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH})_3$, sondern infolge von Wasserabspaltung die entsprechende Säure. Äther zweiwertiger Verbindungen, wie $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, sind bekannt; es sind die Acetale (113). Bei ihrer Verseifung erhält man aber auch nicht $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, sondern einen Aldehyd. Hieraus geht hervor, daß Verbindungen mit mehr als einer Hydroxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom nicht be-

ständig sind. Später werden wir jedoch sehen, daß solche Verbindungen in einigen wenigen Fällen erhalten worden sind.

Von Verbindungen mit mehreren Hydroxylen, aber nur je einem an jedem Kohlenstoffatom, sind viele bekannt. Einige sollen hier näher beschrieben werden.

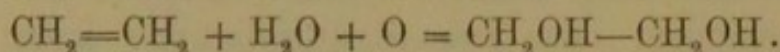
1. Glykole (zweiwertige Alkohole).

156. Diese Verbindungen entstehen analog wie die einwertigen Alkohole aus den entsprechenden Halogenverbindungen, z. B.:

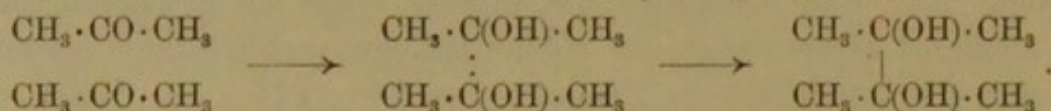


Der Austausch von Halogen gegen Hydroxyl kann bewirkt werden durch Umsetzung mit Silber- oder Alkaliacetat und nachherige Verseifung des so entstehenden Diacetats oder durch Kochen mit Sodalösung oder mit Wasser und Bleioxyd.

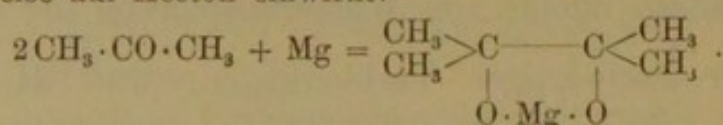
Glykole vom Typus $\text{R} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{R}$, in denen die hydroxylierten Kohlenstoffatome direkt aneinander gebunden sind, entstehen aus den Olefinen entweder durch vorangehende Addition von Brom oder durch direkte Addition zweier OH-Gruppen, welche man durch vorsichtige Oxydation mittels Permanganat bewirken kann. Aus Äthylen entsteht auf diese Weise Glykol:



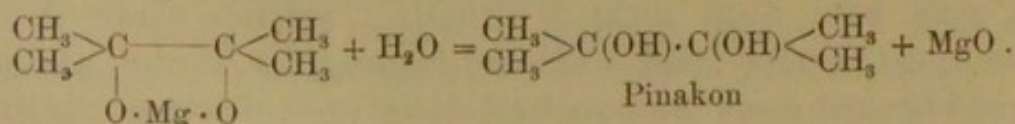
Eine andre Darstellungsweise der Glykole von diesem Typus besteht in der Reduktion der Ketone. Neben der Bildung von sekundären Alkoholen findet hierbei Bindung von zwei Molekülen statt, wobei jedes Molekül Keton nur ein Wasserstoffatom aufnimmt und die zwei ungesättigten Reste sich vereinigen:



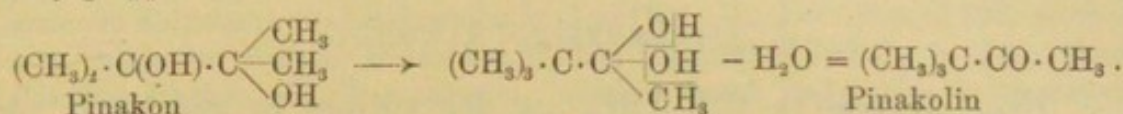
Die so gebildeten Glykole heißen Pinakone; dasjenige aus Aceton wird gewöhnlich kurzweg Pinakon genannt. Die Reduktion kann mit Natrium in wäßriger Lösung ausgeführt werden oder durch Elektrolyse. Die Bildung von sekundären Alkoholen, welche bei Anwendung dieser Reduktionsverfahren immer nebenbei stattfindet, wird vermieden bei einer andren Darstellungsmethode von Pinakonen aus Ketonen, welche auf der Wirkung von Magnesiumamalgam beruht. Löst man z. B. in trockenem Aceton ca. 10% Sublimat und bringt diese Lösung in Berührung mit Magnesiumband, so bildet sich Magnesiumamalgam, welches in folgender Weise auf Aceton einwirkt: .



Dieses Additionsprodukt wird durch Wasser unter Bildung von Pinakon zersetzt:



Pinakon erleidet bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine höchst merkwürdige intramolekulare Umlagerung in das sogenannte Pinakolin, die man durch den Platzwechsel einer Hydroxyl- und einer Methylgruppe erklären kann:

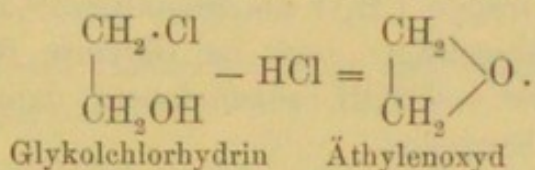


Über die Struktur des Pinakolins gibt unter andrem seine Synthese aus dem Chlorid der Trimethylelessigsäure $\text{C}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{COCl}$ und Zinkmethyl (109, 4) Aufschluß.

Die Glykole sind meist dicke farblose Flüssigkeiten von süßlichem Geschmack; daher ihr Name (von $\gamma\lambda\nu\kappa\acute{\upsilon}\varsigma$ süß). Ihr Siedepunkt und ihr spez. Gewicht liegen beträchtlich höher als die der einwertigen Alkohole von der gleichen Kohlenstoffzahl. So siedet z. B. Glykol bei 197.5° , Äthylalkohol bei 78° ; das spez. Gewicht des Glykols ist 1.128 bei 0° , das des Äthylalkohols 0.806 (bei 0°).

Die Hydroxyle der Glykole zeigen ganz dasselbe Verhalten wie das Hydroxyl der einwertigen Alkohole: Ersetzbarkeit durch Halogen, Äther-, Ester-, Alkoholatbildung, Oxydation zu Aldehyd und Säure, letzteres sofern sie primär sind.

Diese Reaktionen können sich sowohl über eine als über beide Hydroxyle erstrecken; man kennt z. B. Körper wie $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ Glykolchlorhydrin, $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Glykolmonoäthyläther, $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ Glykoldiäthyläther u. a. Einige Eigenschaften der Glykole rühren jedoch von der Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen her, z. B. die Anhydridbildung. Das erste Glied, Glykol $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$, vermag nicht direkt Wasser abzugeben; eine Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ erhält man erst dadurch, daß man eine Hydroxylgruppe durch Cl ersetzt und dann HCl abspaltet:



Diesem Anhydrid, Äthylenoxyd, erkennt man die obenstehende Struktur deshalb zu, weil es bei der Einwirkung von PCl_5 Äthylenchlorid liefert, indem das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt

wird. Hätte es die andre denkbare Struktur $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{CHOH} \end{array}$ (die jedoch von

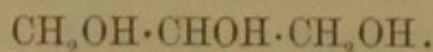
vornherein weniger wahrscheinlich ist, 136), so müßte die Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu einer andren Verbindung führen.

Einige höhere Homologe des Glykols, deren Hydroxylgruppen um 4 oder 5 Kohlenstoffatome voneinander entfernt sind, geben Anhydride, denen man eine analoge Struktur wie dem Äthylenoxyd zuspricht.

Bei den höheren Homologen des Äthylenoxydes, von denen eben die Rede war, ist das Additionsvermögen für Wasser erheblich geringer.

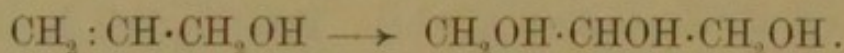
2. Dreiwertige Alkohole.

157. Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ ist der einzige in der Natur vorkommende dreiwertige Alkohol. Legt man die Regel, daß sich zwei Hydroxylgruppen nicht an einem Kohlenstoffatom befinden können, zugrunde, so kann man dem Glycerin nur die folgende Struktur zuerteilen:



Diese Struktur wird durch folgende Beweise gestützt:

a) Bei vorsichtiger Oxydation des Allylalkohols mittels $KMnO_4$ werden an der Stelle der doppelten Bindung zwei OH-Gruppen addiert:

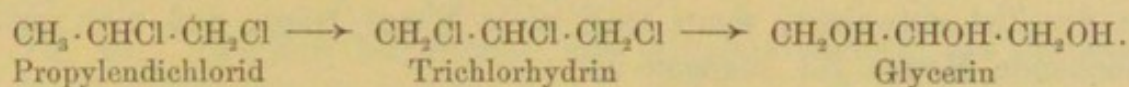
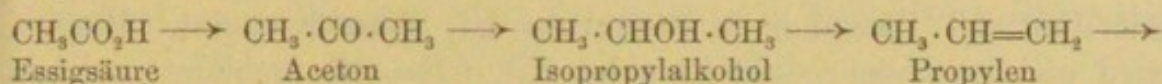


b) Wird Glycerin $C_3H_8O_3$ vorsichtig oxydiert, so entsteht zunächst $C_3H_8O_4$ Glycerinsäure, ebenso wie aus Äthylalkohol C_2H_6O Essigsäure $C_2H_4O_2$ entsteht; folglich muß sich im Glycerin eine Gruppe $-CH_2OH$ befinden. Bei weiterer Oxydation der Glycerinsäure entsteht Tartronsäure, $C_3H_4O_5$; also werden wiederum zwei H-Atome durch ein O-Atom unter Bildung einer neuen Carboxylgruppe ersetzt. Daraus geht hervor, daß zwei Gruppen $-CH_2OH$ in dem Molekül vorhanden sein müssen. Die Struktur des Glycerins würde demnach $CH_2OH(CH_2O)CH_2OH$ sein. In Anbetracht, daß die Tartronsäure $COOH(CH_2O)COOH$ noch Alkoholeigenschaften besitzt, muß in dieser der Gruppe CH_2O die Struktur $>CHOH$ zukommen. Deshalb sind wir berechtigt, auch im Glycerin für diese Gruppe $-CH_2O$ die Struktur $-CHOH$ anzunehmen; damit ist die obige Konstitutionsformel bewiesen.

c) Ein weiterer Beweis dafür ist die Bildung von Glycerin aus Tribromhydrin (153).

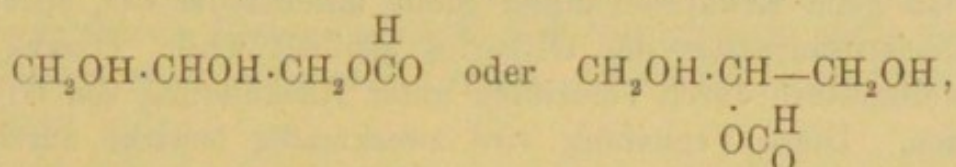
Glycerin ist eine sirupartige Flüssigkeit von süßem Geschmack; daher sein Name (von *γλυκερός* süß); es ist farblos, sehr hygroskopisch, in jedem Verhältnis mit Wasser und Alkohol mischbar, in Äther unlöslich. Ist es einmal fest geworden, so schmelzen die gebildeten Kristalle erst wieder bei $+17^\circ$. Der Siedepunkt liegt bei 290° ; das spez. Gewicht beträgt 1.265 bei 15° . Sein chemisches Verhalten ist ganz durch seine dreifache Alkoholfunktion gegeben. Es liefert also drei Reihen von Estern, je nachdem die Esterifizierung sich auf eine, zwei oder drei Hydroxylgruppen erstreckt.

Da das Glycerin in der organisierten Natur als Bestandteil der Fette eine sehr wichtige Rolle spielt, so war der Aufbau desselben aus den Elementen von großer Bedeutung. Er ist FRIEDEL und SILVA auf folgende Weise gelungen: Sie gingen aus von der Essigsäure, welche nach mehreren Methoden aus den Elementen aufgebaut werden kann (z. B. Acetylen + H_2O = Aldehyd 132, woraus durch Oxydation Essigsäure entsteht). Die Essigsäure lieferte in Form ihres Kalksalzes trocken destilliert Aceton, welches durch Reduktion in Isopropylalkohol übergeführt wurde. Letzterer wurde durch Wasserabspaltung in Propylen verwandelt; letzteres lieferte durch Addition von Chlor Propylen-dichlorid, welches durch Behandlung mit Chlorjod in Trichlorhydrin übergeführt wurde. Durch Erhitzen dieses Körpers mit Wasser endlich resultierte Glycerin:



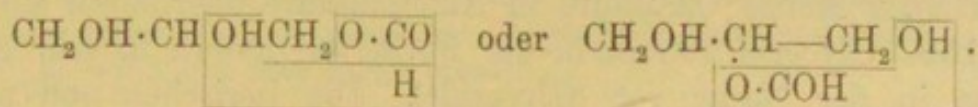
158. Aus Glycerin lassen sich verschiedene Verbindungen darstellen, die auf andrem Wege schwer zu erhalten sind. Als solche sind Allylalkohol, Allyljodid, Akrolein und Isopropyljodid zu nennen.

Allylalkohol wird erhalten, wenn man Oxalsäure in Glycerin auflöst und das Gemenge erhitzt. Hierbei entsteht zuerst der Monoameisensäureester des Glycerins, Monoformin,

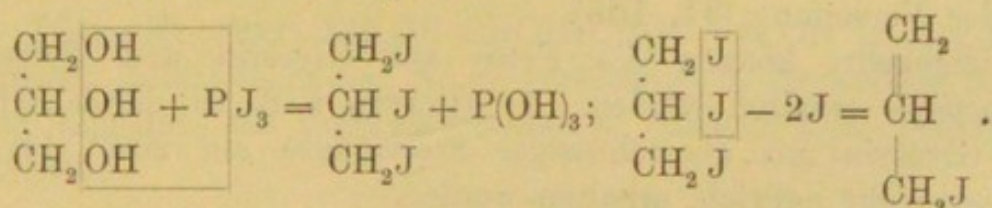


indem die Oxalsäure ein Molekül CO_2 abspaltet, wobei Ameisensäure entsteht: $[COO]H - COOH$, welche sich mit Glycerin zu dessen genanntem Ester verbindet.

Durch stärkeres Erhitzen spaltet sich letzterer in Allylalkohol, Wasser und Kohlendioxyd:

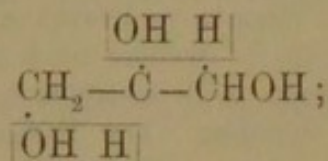


Allyljodid bildet sich beim Behandeln von wasserfreiem Glycerin mit Jod und Phosphor:



Das Trijodhydrin, welches hier entstehen müßte, ist unbeständig; es spaltet sofort zwei Atome Jod ab, so daß Allyljodid gebildet wird.

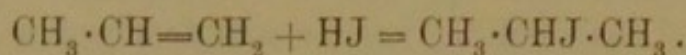
Akrolein entsteht aus Glycerin durch Wasserabspaltung (mittels KHSO_4):



hiernach würde also $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOH}$ entstehen müssen, welches jedoch sofort in $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}^{\text{H}}_{\text{O}}$, Akrolein, übergeht (136).

Isopropyljodid bildet sich, wenn man zu Glycerin, welches mit Jod und Phosphor in Berührung ist, Wasser zugibt. Hierbei wird als Zwischenprodukt Propylen $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ gebildet, welches in der Tat entweicht, wenn man nicht Sorge trägt, daß eine ausreichende Menge HJ zugegen ist.

Durch Addition von HJ (der sich aus Jod, Phosphor und Wasser bildet) entsteht Isopropyljodid



Die Einwirkung des Glycerins auf Oxalsäure ist der gewöhnliche Weg zur Darstellung der Ameisensäure (88). Wir sagten eben, daß beim Erwärmen dieser Stoffe miteinander CO_2 entwickelt und Ameisensäureester des Glycerins gebildet wird. Daraus wird die Ameisensäure durch Verseifung unter Rückbildung von Glycerin gewonnen. Diese Verseifung wird zweckmäßig bewirkt durch Zuzügen einer neuen Menge Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), deren Kristallwasser die Spaltung des Esters bewirkt; die Ameisensäure destilliert über. Das dabei regenerierte Glycerin bildet aber mit der neu zugefügten Oxalsäure wiederum Monoformin (d. h. Glycerinmonoformiat), welches abermals durch Zusatz von Oxalsäure verseift wird usf., so daß man mit einer bestimmten Menge Glycerin eine unbegrenzte Menge Oxalsäure in Ameisensäure überführen kann.

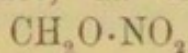
159. Glycerin kommt in der Form von Estern in sehr großer Menge in der Natur vor (Glyceride). Die tierischen und pflanzlichen Fette sind Triglyceride der höheren Fettsäuren und der Ölsäure. Aus diesem Material erhält man Glycerin und Fettsäuren bei der Verseifung (91, 105).

Umgekehrt können die Fette aus Glycerin und Fettsäuren synthetisch erhalten werden. Tristearin z. B. ist durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Stearinsäure auf 200° , bis kein Wasser mehr entwich, erhalten worden.

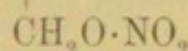
Viele Fette nehmen, wenn sie längere Zeit aufbewahrt werden, einen eigentümlichen unangenehmen Geruch und einen widrigen

Geschmack an; man nennt sie dann ranzig. Dies wird durch den Sauerstoff der Luft und Einwirkung des Lichts verursacht. Aus den ungesättigten Fettsäuren bilden sich dadurch andre mit weniger Kohlenstoffatomen im Molekül, welchen dieser unangenehme Geruch und Geschmack eigen ist.

160. Glycerin wird technisch für sehr viele Zwecke gebraucht, hauptsächlich für die Herstellung von Nitroglycerin. Letzterer Name ist falsch gebildet, da dieser wichtige Explosivstoff das



Trinitrat von Glycerin $\text{CHO}\cdot\text{NO}_2$ und also keine Nitroverbindung



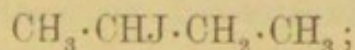
(75) ist. Bei der Verseifung mit Alkalien liefert das Trinitrat Glycerin und Alkalinitrat.

Nitroglycerin wird erhalten, wenn man Glycerin mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in bestimmtem Verhältnis bei guter Kühlung behandelt (nitriert). Gießt man das Reaktionsgemisch nach einiger Zeit in Wasser, so scheidet sich das Nitroglycerin als dicke, öartige Flüssigkeit ab, die durch Waschen mit Wasser gereinigt werden kann. In vollkommen reinem Zustand zersetzt sich Nitroglycerin nicht von selbst. Es besitzt einen schwachen Geruch, der leicht Kopfschmerzen verursacht.

Flüssiges Nitroglycerin eignet sich nicht zur technischen Verwendung. Läßt man es von Kieselgur aufsaugen, so erhält man eine teigartige Masse, das Dynamit, welches gewöhnlich aus 75% Nitroglycerin und 25% Kieselgur besteht. Durch Lösen einiger Prozente Kollodiumwolle (siehe bei Cellulose) in Nitroglycerin erhält man eine elastische Masse (sie erinnert in ihrem Äußeren an Gummi), die Sprenggelatine, die vor dem Dynamit den Vorzug besitzt, daß sie nach der Verpuffung keinen festen Rückstand hinterläßt. Die Explosion des Dynamits verläuft sehr rasch; deshalb ist es für Schußwaffen unbrauchbar, da diese gegen einen so plötzlichen Druck nicht genügend widerstandsfähig sind. Es wirkt, wie man sagt, „brisant“.

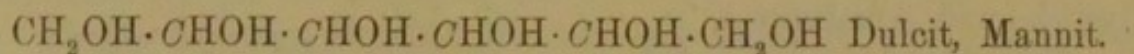
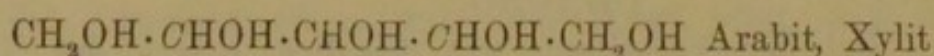
3. Vier- und mehrwertige Alkohole.

161. Erythrit $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ist der einzige in freiem Zustande in der Natur vorkommende vierwertige Alkohol. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht normal-sekundäres Butyljodid



er besitzt also eine normale Kohlenstoffkette.

Von den fünfwertigen Alkoholen sind Arabit und Xylit zu nennen, welche stereoisomer sind. Dies gilt auch für die sechswertigen Alkohole Dulcit und Mannit $C_6H_{14}O_6$, die beide in der Natur vorkommen. Sie besitzen alle, wie sich bei ihrer Reduktion mit Jodwasserstoff zeigt, normale Kohlenstoffketten, da hierdurch ebenso wie beim Erythrit normalsekundäre Jodide entstehen. Auf künstlichem Wege kann man diese Alkohole durch Reduktion der entsprechenden Aldehyde oder Ketone gewinnen. Warum man sie für stereoisomer hält, wird später (219) erörtert werden. Hier wollen wir uns mit der Bemerkung begnügen, daß in diesen höherwertigen Alkoholen asymmetrische Kohlenstoffatome vorkommen, welche in den folgenden Formeln schräg gestellt sind:



Die höherwertigen Alkohole besitzen im allgemeinen die Eigenschaft, die Fällung von Kupfer-, Ferri- und andren Salzen durch Alkalien zu verhindern. Eine Lösung von Kupfersulfat z. B., welche mit Glycerin versetzt ist, gibt mit Kali keinen Niederschlag von Kupferhydroxyd. Dies beruht auf der Substitution der Hydroxylwasserstoffe dieser Alkohole durch Metall, wodurch lösliche Metallverbindungen entstehen. Die sauren Eigenschaften des Hydroxyls, welche bei den einwertigen Alkoholen fast ganz fehlen, sind also durch die Anhäufung solcher Gruppen im Molekül bedeutend verstärkt. Die Fähigkeit, derartige Metallverbindungen zu bilden, kommt nicht nur den höherwertigen Alkoholen zu, sondern auch sehr vielen andren Körpern, welche mehrere Hydroxyle enthalten.

IV. Mehrwertige Verbindungen, die Halogen-, Hydroxyl-, Nitro- oder Aminogruppen enthalten.

162. Von den zahlreichen Verbindungen, die hierher gehören, werden wir nur einige betrachten. Allgemein gilt, daß ihr chemischer Charakter dadurch bestimmt ist, *welche* der vorstehenden Gruppen sie enthalten.

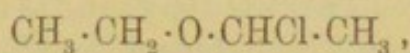
Verbindungen, die Halogen und Hydroxyl an ein und demselben Kohlenstoffatom enthalten, sind unbekannt.

In den Fällen, wo man ihre Bildung erwarten sollte, wird nämlich sofort Halogenwasserstoff abgespalten, und es entstehen Aldehyde oder Ketone. Mehrfach haben wir jedoch gesehen, daß Alkylderivate existieren von Verbindungen, die selbst unbekannt

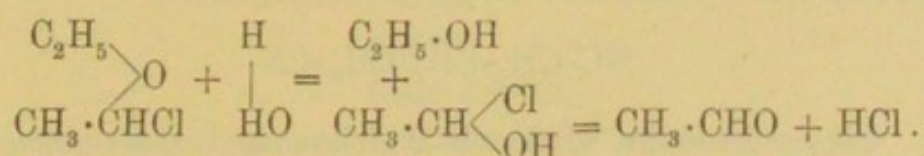
sind, z. B. die Orthoester (155). So auch hier; während Verbindungen

$R-HC \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ unbekannt sind, gibt es Körper $R-HC \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown OC_nH_{2n+1} \end{smallmatrix}$.

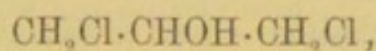
Dies sind die gechlorten Äther. Leitet man in Äthyläther Chlor ein unter Abkühlung und im Dunkeln (um Explosion zu vermeiden), so wird Wasserstoff durch Chlor ersetzt; das Monosubstitutionsprodukt besitzt die Struktur



wie aus seiner Zersetzung mit Schwefelsäure zu erkennen ist; dabei wird nämlich ein Molekül Wasser aufgenommen, und es entstehen Alkohol, Aldehyd und Salzsäure:



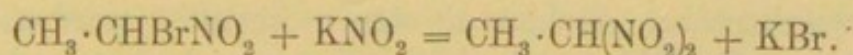
Verbindungen mit Halogen und Hydroxyl an verschiedenen C-Atomen erhält man durch teilweisen Ersatz der Hydroxyle mehrwertiger Alkohole durch Halogen. Solche Verbindungen bezeichnet man im allgemeinen mit dem Namen Halogenhydrine. Das Dichlorhydrin des Glycerins, $C_3H_5 \begin{smallmatrix} \diagup Cl_2 \\ \diagdown (OH) \end{smallmatrix}$, erhält man, wenn eine Lösung von Glycerin in Eisessig mit Chlorwasserstoff gesättigt wird. Es besitzt die symmetrische Formel



da es verschieden ist von dem Dichlorhydrin, welches durch Addition von Chlor an Allylalkohol gewonnen wird, und welches demnach die Formel $CH_2OH \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ haben muß. Beim Behandeln des Dichlorhydrins mit Kali entsteht das Epichlorhydrin, dem man die Struktur $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl$ zuspricht.



Dinitroverbindungen mit beiden Nitrogruppen an einem Kohlenstoffatom erhält man durch die Einwirkung von Kaliumnitrit auf primäre Bromnitroverbindungen:

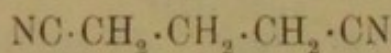


Diese primären Dinitroverbindungen besitzen den Charakter von Säuren (291), da das Wasserstoffatom, welches sich an dem mit

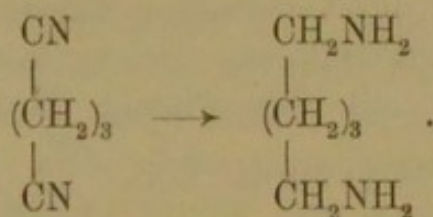
den Nitrogruppen verbundenen Kohlenstoffatom befindet, sehr leicht durch Metall ersetzbar ist.

Diamine, deren beide Aminogruppen sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, entstehen bei der Fäulnis von Fleisch usw.; sie werden mit andren hierbei entstehenden basischen Stoffen unter dem Namen Ptomaine zusammengefaßt. Unter ihnen sind zu nennen das Cadaverin (Pentamethyldiamin) $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ und das Putrescin (Tetramethyldiamin) $\text{NH}_2\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$. Man hat diese Verbindungen synthetisch erhalten und so Einblick in ihre Struktur gewonnen.

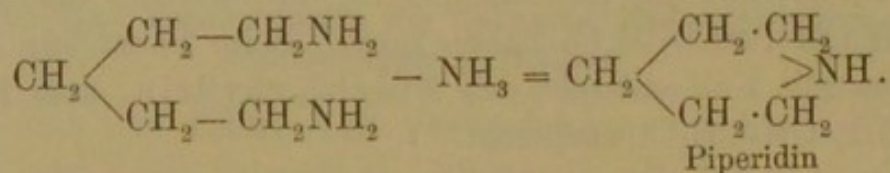
Für die Synthese des Pentamethyldiamins z. B. geht man vom Trimethylenbromid $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ aus, welches bei der Behandlung mit Cyankalium Trimethylenecyanid



liefert. Dieses Produkt wird mit Natrium und siedendem Alkohol reduziert, wodurch beide Cyangruppen in CH_2NH_2 übergehen (85), also ein Diamin entsteht:

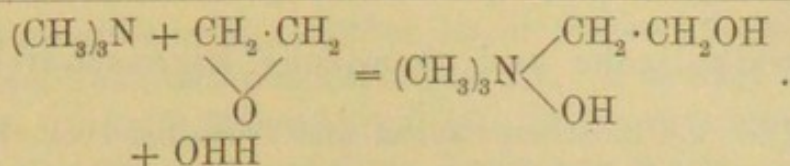


Erhitzt man das salzsaure Salz des Pentamethyldiamins, so gibt dasselbe ein Molekül Ammoniak ab und geht in Piperidin über, welches das Verhalten eines gesättigten sekundärenamins zeigt. Deshalb (und aus andren Gründen, siehe 397) erkennt man demselben nachstehende ringförmige Struktur zu:

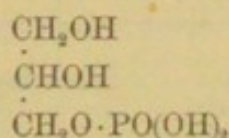


Das Tetra- und Trimethyldiamin liefern beim Erhitzen analoge Verbindungen mit geschlossener Kette, jedoch schwerer als Pentamethyldiamin; Äthyldiamin dagegen nicht mehr.

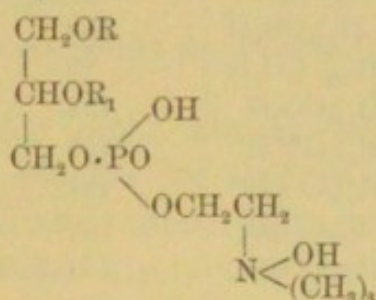
Ein Körper, der zugleich Alkohol und Amin ist, möge hier seiner physiologischen Bedeutung wegen erwähnt werden, nämlich das Cholin $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, welches im Pflanzenreich sehr verbreitet ist. Seine Struktur ergibt sich auf Grund der Synthese aus Trimethyldiamin und Äthylenoxyd in wäßriger Lösung:



Cholin ist ein Bestandteil sehr komplizierter Verbindungen, Lecithine genannt, welche sich im Pflanzen- und Tierreich, in der Gehirnsubstanz, im Eidotter usw., und in Säuren finden. Sie bestehen aus Glycerinphosphorsäure, welche an ihren alkoholischen Hydroxylgruppen durch Palmitin-, Stearin- und Ölsäure esterifiziert ist, und welche am Phosphorsäurerest Cholin gebunden enthält. Es existieren verschiedene Lecithine, mutmaßlich auch solche, welche mehr als eine der genannten Säuren in ihrem Molekül enthalten. In der Natur trifft man immer Gemenge an. Bei der Behandlung mit Barytwasser werden sie in Cholin, die genannten Fettsäuren und in Glycerinphosphorsäure gespalten. Letztere ist optisch aktiv, welches mit der Formel



übereinstimmt, deren mittleres Kohlenstoffatom asymmetrisch ist. Lecithin, welches auch optisch aktiv ist, würde dann die Formel



haben (R und R₁ Fettsäurereste). Die Lecithine lösen sich leicht in Alkohol, schwer in Äther. Sie geben sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze, was durch obige Strukturformel ausgedrückt wird.

Mehrbasische Säuren.

Gesättigte zweibasische Säuren, C_nH_{2n-2}O₄.

163. Von den vielen isomeren Säuren C_nH_{2n}(COOH)₂, mit verschiedenem Ort der Carboxylgruppen, welche der Strukturtheorie nach möglich sind, sind vor allem diejenigen Säuren, in welchen sich die Carboxylgruppen an endständigen Kohlenstoffatomen befinden, die ωω'-Säuren (154), aus mannigfachen Gründen von Wichtigkeit. Sie sollen deshalb hier vornehmlich betrachtet werden.

Die allgemeine Bildungsweise der zweibasischen Säuren ist durch die der einbasischen Säuren gegeben. So entstehen sie durch Oxydation der entsprechenden Glykole und Aldehyde und durch Verseifung der Dinitrile; für viele dieser Säuren gibt es jedoch besondere Darstellungsweisen.

Physikalische und chemische Eigenschaften.

164. Die zweibasischen Säuren sind kristallisierbar. Die Glieder mit mehr als drei Kohlenstoffatomen können ohne Zersetzung destilliert werden; jedoch spalten viele von ihnen Wasser ab, wenn die Destillation unter Atmosphärendruck erfolgt.

Der Schmelzpunkt zeigt in dieser Säurenreihe dieselbe Eigentümlichkeit wie bei den gesättigten Fettsäuren (87), nämlich die, daß die Glieder mit gerader Zahl der C-Atome einen höheren Schmelzpunkt haben als die nächstfolgenden Glieder mit ungerader Zahl der Kohlenstoffatome:

Name	Formel	Schmelzpunkt	100 Gewichtsteile Wasser lösen
Oxalsäure	$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	189° (wasserfrei)	10·2 Gew.-Tle. bei 20°
Malonsäure	$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	132°	139·37 „ „ „ 15
Bernsteinsäure	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	182	5·14 „ „ „ 14·5
Glutarsäure	$\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	98	80·3 „ „ „ 14
Adipinsäure	$\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	153	1·44 „ „ „ 15
Pimelinsäure	$\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	105	4·1 „ „ „ 20
Korksäure	$\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	141	0·142 „ „ „ 15·5
Azelainsäure	$\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	107·5	
Sebacinsäure	$\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	134·5	0·1 „ „ „ 17
Nonandicarbon- säure	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	110	
Dekamethylen- dicarbonsäure	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	125	
Brassylsäure	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2\text{H}$	112	
Dodekamethylen- dicarbonsäure	$\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	123	

Aus der nachstehenden graphischen Darstellung der Schmelzpunkte (Fig. 33) ersieht man zugleich deutlich, daß die Schmelzpunkte der geraden und ungeraden Reihen mit der wachsenden Zahl der Kohlenstoffatome mehr und mehr einander nahe kommen.

Eine Eigentümlichkeit gleicher Art zeigen einige andre physikalische Konstanten dieser Säuren; für ihre Löslichkeit in Wasser ist dies aus der letzten Spalte der Tabelle zu ersehen. Die Löslichkeit der Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl ist sehr viel größer als die der Säuren mit gerader Anzahl der C-Atome und fällt (wie stets) mit steigender C-Zahl sowohl in der geraden wie in der ungeraden Reihe.

Oxalsäure ist sehr viel stärker als die höheren Homologen, was sich aus ihrer Dissoziationskonstante ergibt. K beträgt nämlich für Oxalsäure ca. 10.0, für Malonsäure 0.163, für Bernsteinsäure 0.0065; für die übrigen Säuren hat diese Konstante Werte, die mit zu-

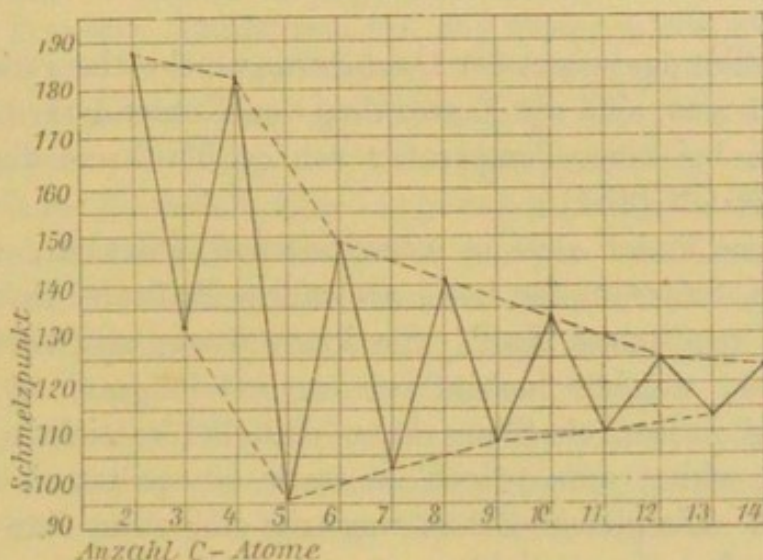


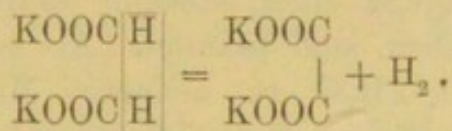
Fig. 33. Schmelzpunkt der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

nehmender Kohlenstoffzahl wohl kleiner werden, aber von der gleichen Größenordnung wie bei der letztgenannten Säure sind.

In dem Maße, wie die Carboxylgruppen weiter voneinander abrücken, werden die Säuren also schwächer.

Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

165. Zwischen Oxalsäure und Ameisensäure besteht ein genetischer Zusammenhang; man kann sowohl Ameisensäure aus Oxalsäure wie umgekehrt Oxalsäure aus Ameisensäure gewinnen. Erhitzt man Kalium- oder Natriumformiat schnell, so entwickelt sich aus der schmelzenden Masse Wasserstoff, und es bildet sich Kalium- oder Natriumoxalat:



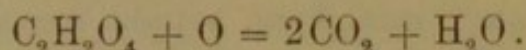
Der umgekehrte Übergang von Oxalsäure in Ameisensäure, die gewöhnliche Darstellungsweise für Ameisensäure, ist bereits (157) besprochen worden.

Oxalsäure entsteht bei der Oxydation organischer Stoffe durch Salpetersäure; sie wird z. B. beim Erwärmen von Zucker mit Salpetersäure erhalten. Technisch wird sie durch Schmelzen von Sägemehl mit Kali gewonnen. Als Zwischenprodukt entsteht hier-

bei Formiat, welches beim weiteren Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung in Oxalat übergeht. Nach dem Erkalten der Lösung wird daraus das K-Oxalat mit Wasser ausgelaugt und diese Lauge mit Kalkmilch (Calciumhydroxyd) versetzt, wodurch oxalsaurer Kalk niedergeschlagen wird, welcher mit Schwefelsäure zerlegt freie Oxalsäure liefert.

Andere Bildungsweisen der Oxalsäure, welche theoretisches Interesse beanspruchen, sind die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Kalium oder Natrium bei einer Temperatur von ca. 360° und die Verseifung von Cyan $\text{CN}\cdot\text{CN}$ (251).

Oxalsäure findet sich in verschiedenen Pflanzen, vornehmlich im Sauerklee, Sauerampfer usw., als saures Kalisalz, in den meisten Pflanzen als oxalsaurer Kalk. Sie kristallisiert mit zwei Molekülen Kristallwasser, welches bereits bei ca. 30° langsam zu entweichen beginnt. Die wasserfreie Säure kann man bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren; erhitzt man jedoch zu stark, so spaltet sie sich in CO_2 , CO und H_2O . Die gleiche Zersetzung tritt ein, wenn eine Lösung von Uranyloxalat dem Sonnenlicht ausgesetzt wird; man nimmt dann eine lebhaft Gasentwicklung, bestehend aus $\text{CO} + \text{CO}_2$, wahr. Die gleichen Produkte entstehen beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Geschwindigkeit dieser Zersetzung ist in hohem Maße abhängig von geringen Differenzen im Wassergehalt der konzentrierten Säure, und zwar liegt hier der seltene Fall vor, daß Wasser einen verzögernden Einfluß ausübt. Die Oxalsäure ist sehr leicht oxydierbar; ihre Oxydation mittels Kaliumpermanganat findet in der Maßanalyse Anwendung; ein Molekül Oxalsäure erfordert ein Atom Sauerstoff:

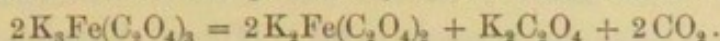


Von den *Salzen* der Oxalsäure sind nur die der Alkalisalze in Wasser löslich. Als zweibasische Säure vermag die Oxalsäure saure und neutrale Salze zu bilden. Auch sogenannte Tetraoxalate, welche durch Vereinigung eines Moleküls sauren Salzes mit einem Molekül Säure entstehen, sind bekannt. Als solches ist das Klee-salz $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu nennen. Man kennt zahlreiche Doppelsalze der Oxalsäure; von diesen sind die meisten alkali-haltigen in Wasser löslich; man verwendet sie z. B. bei der elektrolytischen Analyse.

Unter diesen Doppelsalzen ist das Kaliumferro-oxalat $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ zu erwähnen, dessen Lösung gelb gefärbt ist, und daher ein komplexes Ion, wahrscheinlich $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{--}$ enthält, weil das Ferroion selbst seinen Lösungen schwach grüne Färbung erteilt. Dieses Salz besitzt ein starkes Reduktionsvermögen und wird als photographischer Entwickler gebraucht.

Nicht weniger wichtig ist das Kaliumferrioxalat $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, das sich mit

grüner Farbe in Wasser löst und daher wahrscheinlich das komplexe Ion $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ enthält. Die wäßrige Lösung wird im Sonnenlicht rasch reduziert:



Von dieser Eigenschaft macht man beim Platin-Lichtdruck Gebrauch. Legt man nämlich ein photographisches Negativ auf ein Papier, welches jenes Ferri-doppelsalz enthält, so erfolgt an denjenigen Stellen, wo das Licht einwirkt, Reduktion zu Ferrosalz. Taucht man nun dies Papier in eine Platinalösung, so wird das Metall nur da niedergeschlagen, wo Ferrooxalat entstanden ist.

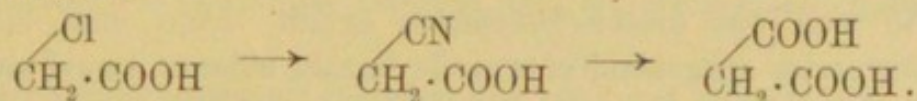
Von den Derivaten der Oxalsäure möge hier der kristallisierte Dimethylester vom Smp. 54° Erwähnung finden, der zur Gewinnung reinen Methylalkohols angewandt wird; man kann ihn nämlich durch Umkristallisieren leicht reinigen und dann durch Verseifung Methylalkohol zurückgewinnen. Der Diäthylester ist flüssig. Beide Ester erhält man leicht durch Destillieren einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in dem betreffenden Alkohol.

Das Diamid $\text{H}_2\text{NOC}\cdot\text{CONH}_2$, Oxamid, bildet einen in Wasser, Alkohol und Äther so gut wie unlöslichen Körper, der sich beim Zusetzen von Ammoniak zur Lösung des Diäthyloxalates kristallinisch abscheidet.

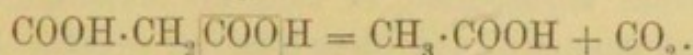
Die Monamide zweibasischer Säuren führen den Namen Aminosäuren. Das Monamid der Oxalsäure $\text{CONH}_2\cdot\text{COOH}$ heißt also Oxaminsäure. Dieselbe bildet eine kristallinische Masse, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich ist.

Malonsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

166. Die Struktur dieser Säure ergibt sich durch ihre Synthese aus Chloressigsäure. Letztere liefert beim Kochen mit Cyankalium Cyanessigsäure, welche beim Verseifen der Nitrilgruppe in Malonsäure übergeht:



Malonsäure ist in Wasser sehr leicht löslich (siehe Tabelle in 164). Wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, gibt sie unter Bildung von Essigsäure ein Molekül CO_2 ab:

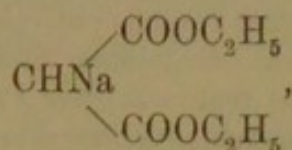


Die Erfahrung hat gelehrt, daß alle Verbindungen, welche zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthalten, beim Erhitzen ein Molekül CO_2 abspalten.

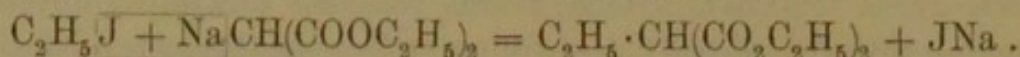
Von den Estern der Malonsäure ist vor allem Malonsäurediäthylester von Wichtigkeit, da er zu vielen Synthesen dient.

Er bildet eine Flüssigkeit von schwachem Geruch, siedet bei 198° und besitzt ein spezifisches Gewicht von 1.061 bei 15° . Bei

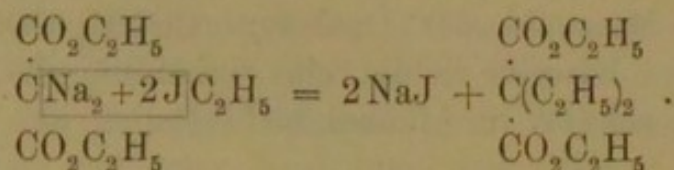
der Einwirkung von Natrium wird Wasserstoff entwickelt, und es entsteht eine feste Masse, indem ein Wasserstoffatom des Malonesters durch Natrium ersetzt wird. Diese Verbindung hat die Struktur



was man bei der Einwirkung von Halogen-(Jod-)alkyl erkennt. Dabei entsteht nämlich Halogennatrium und ein Ester, der beim Verseifen ein Homologes der Malonsäure liefert, z. B.:

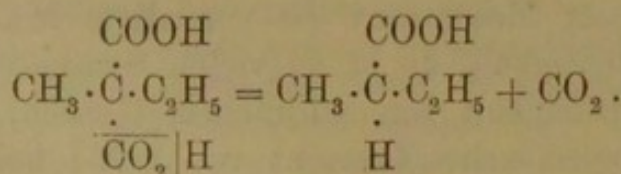


Läßt man an Stelle eines zwei Natriumatome auf ein Molekül Malonsäureester einwirken, so werden zwei Wasserstoffatome — und zwar die der Methylengruppe — ausgetauscht; indem die entstandene Dinatriumverbindung mit zwei Molekülen Alkyljodid in Reaktion gebracht wird, werden beide Natriumatome durch Alkyl ersetzt, und es entsteht beim Verseifen wieder ein Homologes der Malonsäure:



Man kann so auch zwei verschiedene Alkylgruppen einführen. Behandelt man z. B. die Mononatriumverbindung des Malonsäureesters zuerst mit Jodmethyl, so entsteht Methylmalonsäureester. Dieser liefert aufs neue eine Natriumverbindung, die bei Einwirkung von Jodäthyl Methyläthylmalonsäureester gibt.

Wie sich aus diesen Beispielen ergibt, kann man also vom Malonsäureester ausgehend eine große Anzahl höherer zweibasischer Säuren darstellen. Da alle diese Säuren zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Carboxyle enthalten und mit der Malonsäure selbst die Eigenschaft gemein haben, CO_2 beim Erhitzen wenig über den Schmelzpunkt abzuspalten, so kann die Malonsäureestersynthese auch zur Gewinnung einbasischer Säuren dienen. Beim Erhitzen von Methyläthylmalonsäure erhält man z. B. unter CO_2 -Abspaltung Methyläthyllessigsäure, deren Struktur mit der aktiven Valeriansäure (51) übereinstimmt:



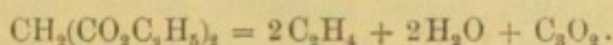
In der Tat hat man sie in ihre beiden aktiven Komponenten zerlegen können.

Malonsäureester ist also ein vorzüglicher Ausgangspunkt für die Synthese komplizierter Säuren, wovon wir noch viele Beispiele kennen lernen werden.

Praxis der Malonsäureestersynthese. Man arbeitet hierbei fast immer nach demselben Rezept: Malonester wird mit 1 Äq. Na-äthylat in 10%iger alkoholischer Lösung versetzt. Zu dieser Mischung wird 1 Mol. Jodalkyl hinzugefügt und im Wasserbade am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Man destilliert jetzt den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit Wasser, wodurch NaJ aufgelöst und der alkylierte Malonester ölförmig abgeschieden wird, so daß er mittels eines Scheidetrichters von der übrigen Flüssigkeit getrennt werden kann. Nötigenfalls wird die wäßrige Lösung ausgeäthert. Der Ester oder die ätherische Lösung wird über geschmolzenem Chlорcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und das Produkt schließlich durch Fraktionieren gereinigt.

Will man zwei gleiche Gruppen einführen, so kann man sogleich 2 Äq. Na-äthylat und 2 Mol Halogenverbindung zufügen; sollen zwei verschiedene Gruppen eingeführt werden, so führt man die Operation zweimal hintereinander aus.

Kohlensuboxyd. Bei der langsamen Destillation von Malonester über auf 300° erhitztes Phosphorpentoxyd findet folgende Zersetzung statt:



Die Verbindung C_3O_2 hat nach dieser Darstellungsweise die Struktur $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$.

Sie ist ein Gas von äußerst stechendem Geruch, zu einer Flüssigkeit kondensierbar, welche bei 7° siedet. Mit Wasser bildet sie rasch Malonsäure zurück. Das Kohlensuboxyd kann daher als ein Doppelanhydrid der Malonsäure be-

trachtet werden. Ihr eigentliches Anhydrid, $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \text{CH}_2 \\ \diagup \text{CO} \end{array} \text{O}$, welches den Anhydriden der mit Malonsäure homologen Säuren analog ist, kennt man bis jetzt nicht.

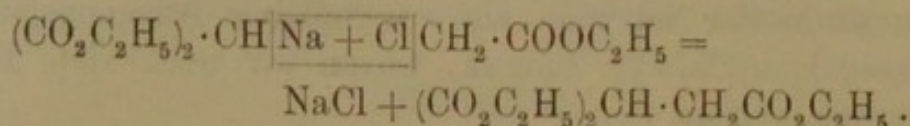
Bernsteinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

167. Diese Säure kristallisiert und schmilzt bei 182°. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (siehe Tabelle in 164). Sie findet sich im Bernstein, in der Braunkohle und in vielen Pflanzen. Synthetisch erhält man sie in folgender Weise:

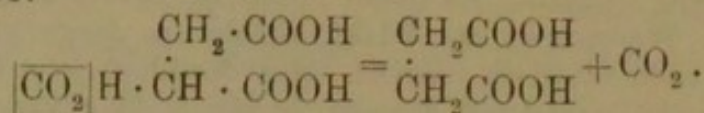
1. Aus Äthylenbromid. Beim Behandeln mit Cyankalium geht dieses in Äthylencyanid $\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ über, welches beim Verseifen Bernsteinsäure gibt.

2. Aus Malonsäure. Die Mononatriumverbindung des Malon-

säureesters wird mit Chloressigsäureester in Reaktion gebracht, wodurch ein Ester der Äthantricarbonsäure entsteht:

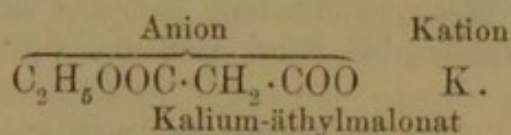


Die aus diesem Ester durch Verseifung erhaltene Äthantricarbonsäure spaltet, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, CO_2 ab und gibt Bernsteinsäure:

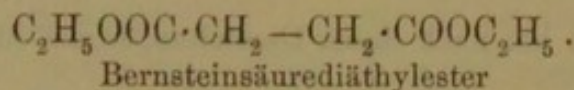


Elektrosynthese von zweibasischen und andren Säuren.

168. Wird das Estersalz einer zweibasischen Säure in wäßriger Lösung elektrolysiert, so wandert das Metall-ion an die Kathode, das Säure-ion an die Anode:



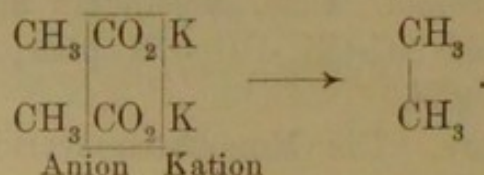
Dieses Anion ist jedoch nicht beständig; es zerfällt in CO_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 -$; zwei dieser letzteren Reste vereinigen sich, wodurch im vorliegenden Falle Bernsteinsäureester entsteht:



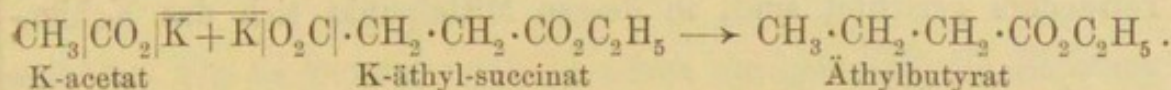
Auf diese Weise gelingt es, die höheren zweibasischen Säuren synthetisch aus den niederen zu gewinnen.

Hierzu ist es notwendig, die Anode sehr klein zu wählen, um eine hohe Stromdichte zu erzielen; unter Stromdichte versteht man die auf die Flächeneinheit der Elektrode entfallende Strommenge. Da die Konzentration der Anionen, welche an der Anode zur Entladung kommt, der Stromstärke (Ampère) äquivalent ist, muß hohe Stromdichte offenbar die Anhäufung einer großen Menge entladener Anionen an der Anode veranlassen, welche daher leicht miteinander in Reaktion treten können.

Diese Synthese zweibasischer Säuren ist die Erweiterung einer Elektrosynthese, welche KOLBE vor etwa einem halben Jahrhundert ausgeführt hat. Dieser beobachtete nämlich, daß eine Lösung von Kaliumacetat bei der Elektrolyse Äthan gibt:



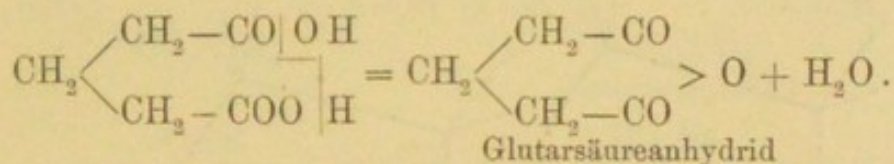
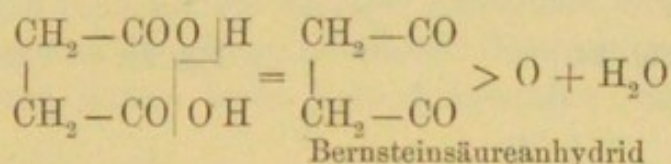
Außer dieser Erweiterung der KOLBESchen Elektrosynthese sind noch eine große Anzahl anderer Erweiterungen aufgefunden worden, von denen die folgende erwähnt sei: Elektrolysiert man eine Lösung, welche das Salz einer einbasischen Fettsäure und ein Estersalz enthält, so entsteht an der Anode der Ester einer einbasischen Säure



Anhydridbildung der zweibasischen Säuren.

169. Oxalsäure und Malonsäure sind zur Anhydridbildung nicht befähigt (siehe jedoch **166**); Bernsteinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ und Glutarsäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ sind leicht dazu geneigt.

Die Anhydridbildung besteht in der Abspaltung eines Moleküles Wasser aus einem Molekül der zweibasischen Säure, wie die Bestimmung des Molekulargewichts der Anhydride beweist:



Durch Lösen in Wasser werden diese Anhydride ziemlich rasch in zweibasische Säuren zurückverwandelt.

Von der Bernsteinsäure ist ferner noch das Succinimid $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \begin{array}{|l} \text{NH} \end{array}$ bekannt, in dem auch eine geschlossene Kette mit vier C-Atomen vorkommt. Man erhält dasselbe durch rasches Destillieren von bernsteinsaurem Ammonium. Die Atome, welche sich an den Enden einer Kohlenstoffkette befinden, treten also besonders leicht miteinander in Reaktion, wenn diese aus vier oder fünf Kohlenstoffatomen besteht; bei kürzeren Ketten erfolgt die Einwirkung schwieriger oder überhaupt nicht mehr. Analogen Erscheinungen begegneten wir bereits (**156**) bei der Wasserabspaltung der $\omega\omega'$ -Glykole und (**161**) bei der Abspaltung von Ammoniak aus den $\omega\omega'$ -Diaminen. Im allgemeinen trat diese Reaktion bei einer Kette von vier oder fünf C-Atomen sehr leicht ein und gelang nicht (oder gab zur Bildung sehr unbeständiger Verbindungen Veranlassung), wenn die

Kette kürzer war. Später werden wir noch mehr Beispiele hierfür finden. Für diese merkwürdige Tatsache ergibt sich eine befriedigende Erklärung, wenn man annimmt, daß sie durch die Richtung der Valenzen im Raume bedingt wird.

In 53 wurde davon ausgegangen, daß die vier Bindungseinheiten des Kohlenstoffatoms nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind, in dessen Mittelpunkt sich das Kohlen-

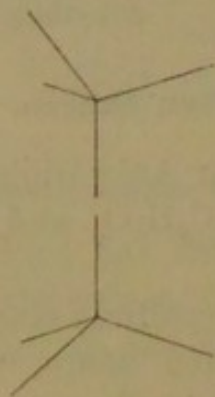


Fig. 34.

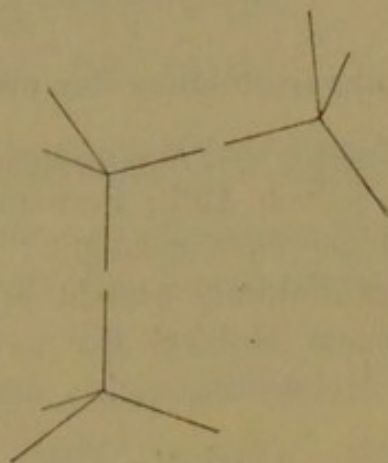


Fig. 35.

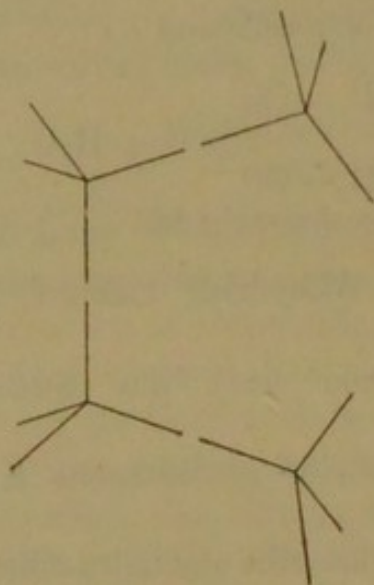


Fig. 36.

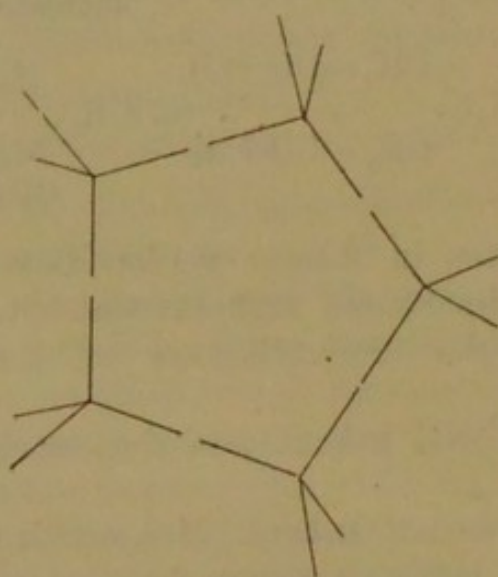


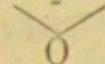
Fig. 37.

stoffatom befindet. Sind zwei C-Atome miteinander verknüpft, so stellt man sich diese so vor, daß eine Valenz eines Atoms in ihrer Verlängerung zusammenfällt mit einer Valenz des andren Atoms (vgl. Fig. 34). Hat man eine Kette von drei und mehr C-Atomen, so wird deren Lage im Raume und die ihrer Valenzen durch die Figuren 35, 36 und 37 dargestellt.

Aus Fig. 36 ersieht man, daß die endständigen Valenzen einer normalen Kette von vier Kohlenstoffatomen (Fig. 36) einander ge-

nähert werden, und daß dies bei einer Kette von fünf C-Atomen (Fig. 37) in noch stärkerem Maße geschieht. Dadurch finden die an die beiden Endglieder der Kette gebundenen Atome Gelegenheit, miteinander in Reaktion zu treten.

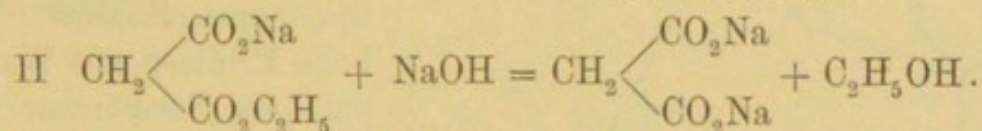
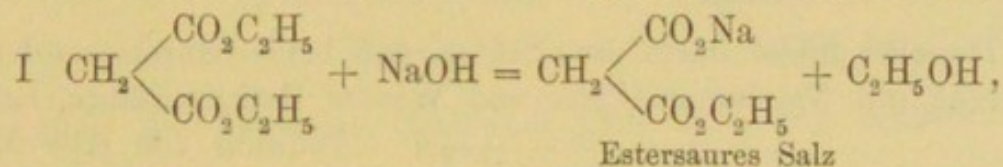
Man kennt einige Verbindungen, z. B. das Äthylenoxyd $\text{CH}_2\text{—CH}_2$, mit einer geschlossenen Kette, die nur zwei C-Atome



enthält. Fig. 34 beweist, daß in einem solchen Fall die Richtung der Bindungseinheiten erheblich aus ihrer ursprünglichen Lage verschoben werden muß, um den Kettenschluß zu ermöglichen. Die Erfahrung lehrt, daß derartige Körper sehr unbeständig sind, d. h. daß sich ihre geschlossene Kette sehr leicht wieder aufspaltet, wie es nach der Spannungstheorie von BAEYER (129) zu erwarten ist.

Verseifung der Ester zweibasischer Säuren.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Verseifung stufenweise stattfindet, d. h. daß zunächst ein Salz der Estersäure entsteht und dieses danach der weiteren Verseifung unterliegt. Besonders deutlich ist dies beim Malonester, dessen beide Verseifungsstufen folgende sind:



Die Reaktionen I und II sind hier deshalb so scharf getrennt, weil I ungefähr einhundertmal schneller wie II verläuft. Gibt man daher zu 1 Mol. Malonester 1 Mol. NaOH (in verdünnter wäßriger Lösung), so entsteht sehr rasch Estersalz, während Reaktion II ausbleibt. Dies ist bei andren Estern nicht der Fall, weil bei diesen der Unterschied der Geschwindigkeiten zwischen I und II nicht so groß ist. Fügt man z. B. 1 Mol. NaOH zu 1 Mol. Bernsteinester, so entsteht hauptsächlich Estersalz, daneben aber auch ein wenig Na-Succinat, wobei natürlich ein kleiner Teil des Esters unverseift bleibt.

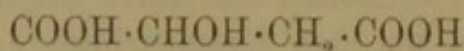
Ungesättigte zweibasische Säuren.

170. Die wichtigsten der zu dieser Gruppe gehörenden Säuren sind Fumarsäure und Maleinsäure, welche beide die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ besitzen. Sie sind der Gegenstand einer großen Zahl

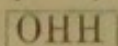
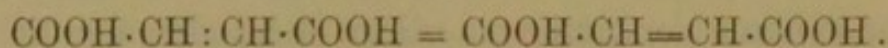
von Untersuchungen gewesen; auf Grund der stereochemischen Theorie ist es geglückt, zu einer befriedigenden Erklärung ihres isomeren Verhältnisses zu gelangen.

Fumarsäure findet sich in vielen Pflanzen; Maleinsäure hingegen ist als Naturprodukt noch nicht gefunden worden. Fumarsäure sublimiert bei 200° ohne zu schmelzen und ist in Wasser schwer löslich; Maleinsäure schmilzt bei 130° und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Beide Säuren können durch Erhitzen von Äpfelsäure



gewonnen werden; je nach der Erhitzungsweise entsteht die eine oder die andre Säure. Wird die Temperatur sehr lange auf etwa $140\text{--}150^{\circ}$ gehalten, so entsteht in der Hauptsache Fumarsäure; wird dagegen schnell und energisch höher erhitzt, so entsteht unter Wasserabspaltung Maleinsäureanhydrid, welches durch Wasseraufnahme leicht in Fumarsäure zurückverwandelt werden kann. Hieraus ergibt sich für beide Säuren die gleiche Struktur:



Dieselbe findet darin eine Stütze, daß beide Säuren bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser Bernsteinsäure, bei der

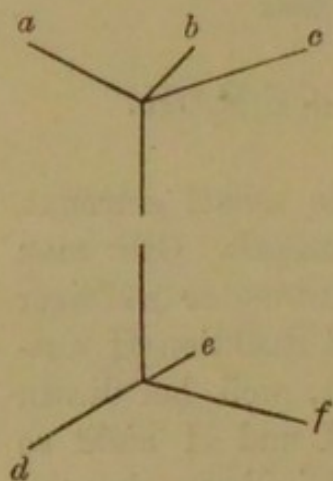


Fig. 38.

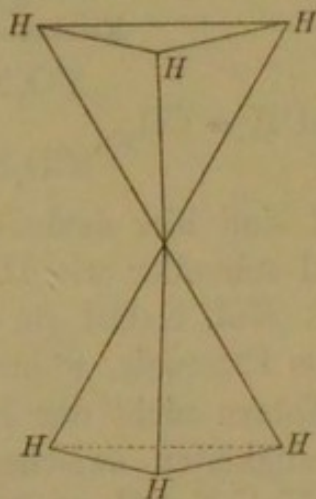
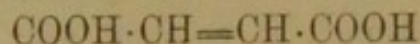


Fig. 39.

Addition von HBr Monobrombernsteinsäure und beim Erhitzen mit Wasser auf hohe Temperatur wieder Äpfelsäure liefern.

Beiden Säuren kommt also die gleiche Struktur



zu. Eine gleiche isomere Modifikation liegt, wie wir sahen, bei den Crotonsäuren (143) vor.

Wir wollen jetzt näher zusehen, wie die Stereochemie derartige Verhältnisse aufzuklären vermag.

Nach 169 stellen wir uns die einfache Bindung zwischen zwei C-Atomen entsprechend der Fig. 38 vor.

Zeichnet man die Tetraeder vollständig, so wird die einfache Bindung durch Fig. 39 veranschaulicht. Nimmt man weiter an, daß die Tetraeder um die gemeinschaftliche Verbindungslinie frei drehbar

sind, so ist Isomerie durch verschiedene Stellung der beiden Tetraeder gegeneinander nicht zu erwarten; in der Tat ist eine solche Isomerie bei Verbindungen $C(abc) \cdot C(def)$ nicht konstatiert worden.

Bei der doppelten Bindung treten vier Bindungseinheiten zweier Kohlenstoffatome miteinander in Aktion, wodurch die Fig. 40 oder die Figuren 41 und 42 erhalten werden. Die freie Drehung der Tetraeder gegeneinander ist dann nicht mehr möglich.

Man sieht leicht ein, daß in der Anordnung der Gruppen a und b eine Verschiedenheit möglich ist; denn in Fig. 41 liegen die gleichnamigen Gruppen übereinander, in Fig. 42 nicht.



Fig. 40.

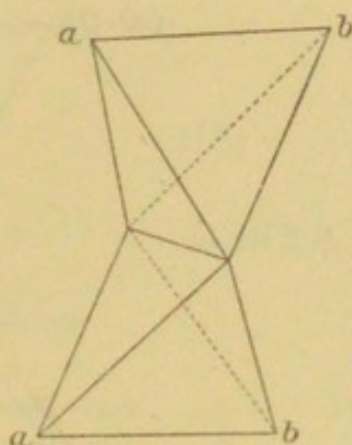


Fig. 41.

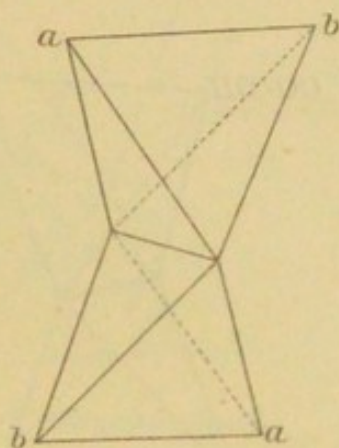
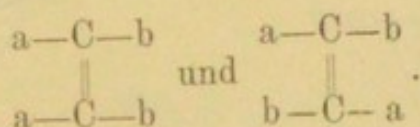
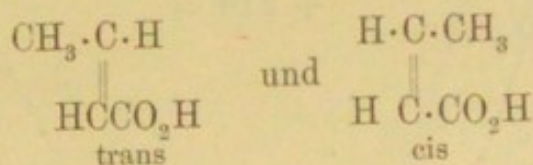


Fig. 42.

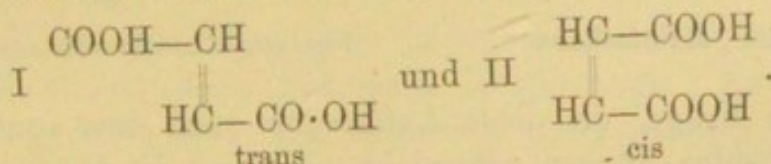
Durch die folgenden Schemata kann man dies einfacher veranschaulichen:



Die beiden Crotonsäuren werden dementsprechend durch die Formeln



wiedergegeben und Fumar- und Maleinsäure durch



Nunmehr entsteht die Frage: Welche von den beiden Formeln I und II kommt der einen und welche der andren Säure zu?

Maleinsäure ist imstande, ein Anhydrid zu bilden, Fumarsäure nicht. Bei Betrachtung der beiden Schemata sieht man,

säure in Wasser viel leichter lösliche Isodibrombernsteinsäure. Daß hier verschiedene Säuren entstehen müssen, geht aus der Betrachtung der Figuren 43—46 hervor. Die Figuren für Di- und Isodibrombernsteinsäure (Figuren 44 und 46) lassen sich durch keinerlei Drehung zur Deckung bringen; man erkennt dies noch deutlicher beim Vergleichen der Figuren 46 und 47; letztere Figur ist aus Fig. 44 durch Drehung des oberen Tetraeders um die (vertikale) Achse der

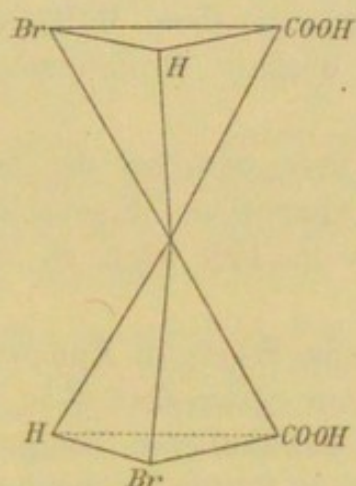


Fig. 47. Dibrombernsteinsäure.

— HBr =

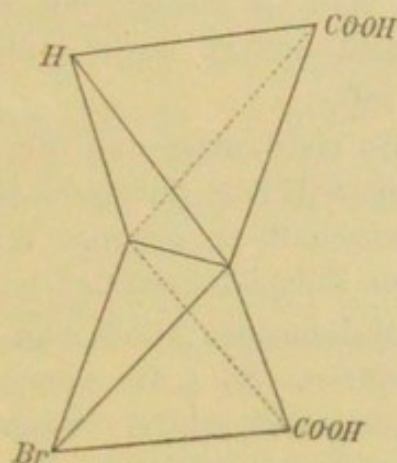


Fig. 48. Brommaleinsäure.

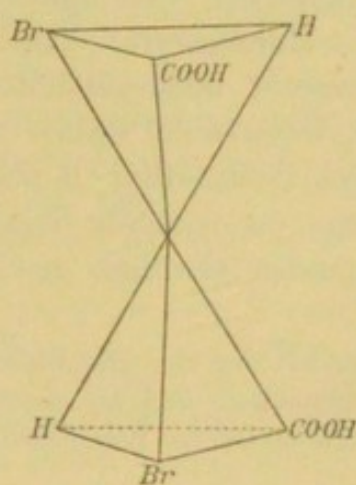


Fig. 49. Isodibrombernsteinsäure.

— HBr =

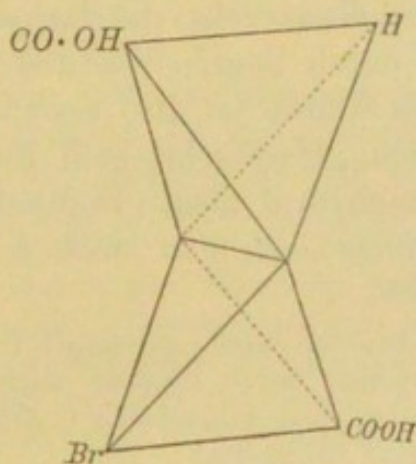


Fig. 50. Bromfumarsäure.

Figur erhalten, während das untere in seiner alten Lage verblieben ist. Nach 53 stellen diese Schemata Isomere vor. An Modellen (52, Anmerkung) kann man dies natürlich noch leichter erkennen. An den Figuren 44—49 vermag man die Verschiedenheit auch daran zu erkennen, daß bei der Isosäure die Reihenfolge H, Br und COOH an beiden Kohlenstoffatomen von links nach rechts, bei der andren Säure (Fig. 48) am unteren Kohlenstoffatom auch von links nach rechts, am oberen aber von rechts nach links besteht.

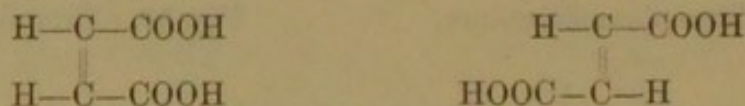
Entzieht man der Dibrombernsteinsäure (Fig. 45) ein Mol HBr , so entsteht eine Säure von der Formel $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{COOH}$ (Fig. 48), die leicht in ein Anhydrid übergeht und darum als Brommaleinsäure zu betrachten ist.

Spaltet man aus der Isodibrombernsteinsäure (Fig. 49)¹ HBr ab, so geht diese in eine Säure über, die selbst zur Anhydridbildung nicht befähigt ist, sondern bei der Abspaltung von Wasser in das Anhydrid der Brommaleinsäure übergeht, ebenso wie Fumarsäure, wenn man sie zwingt, ein Molekül Wasser abzugeben, Maleinsäureanhydrid liefert (siehe unten). Sie ist deshalb Bromfumarsäure (Fig. 50).

So sieht man, daß die angenommene Stereostruktur der beiden Säuren wirklich imstande ist, von ihren chemischen Eigenschaften Rechenschaft zu geben. Wir werden dies in 198 noch an einem andren Beispiel bestätigt finden.

Maleinsäure kann man auf verschiedene Weise in Fumarsäure überführen. So z. B., wenn man Maleinsäure einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt; wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren in Berührung läßt; wenn eine konzentrierte Maleinsäurelösung, mit etwas Bromwasser versetzt, dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, wogegen im Dunkeln die Umwandlung sehr viel langsamer verläuft. Maleinsaurer Äthylester wird durch Spuren von Jod in Fumarsäureester umgewandelt; von diesen Säuren ist also erstere die instabile, letztere die stabile Modifikation. Umgekehrt geht Fumarsäure durch Destillation in Maleinsäureanhydrid über. In die diesen Umlagerungen zugrunde liegenden Vorgänge hat man noch keinen befriedigenden Einblick gewinnen können.

Bei der zuletzt genannten Umwandlung, oder bei der von Maleinsäure in Fumarsäure durch Erhitzen allein, kann man annehmen, daß an einem der beiden doppelt gebundenen C-Atome ein Austausch zwischen Wasserstoff und Carboxyl stattfindet:

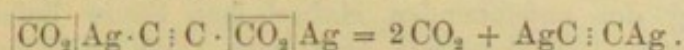


Acetylenearbonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{COOH}$.

171. Von den zweibasischen Säuren mit einer dreifachen Bindung im Molekül ist die Acetylendicarbonsäure der einfachste Vertreter. Ihre Struktur geht aus ihrer Bildungsweise hervor: Dibrombernsteinsäure $\text{COOH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}$

¹ Auf gleiche Weise aus Fig. 46 erhalten, wie Fig. 47 aus Fig. 44.

·COOH wird mit alkoholischem Kali behandelt. Ihr Silbersalz gibt 2 Mol. CO₂ ab und geht dadurch in Acetylsilber über:



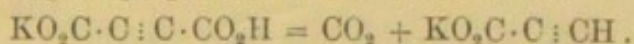
Affinitätskonstante ungesättigter Säuren.

172. Ebenso wie bei den einbasischen ungesättigten Säuren (141) ist die Affinitätskonstante bei den zweibasischen ungesättigten Säuren größer als bei den entsprechenden gesättigten Säuren. Für Bernsteinsäure ist $K = 0.00655$, für Fumarsäure 0.093 und für Maleinsäure 1.17. Hieraus ersieht man, wie sehr der Abstand der Carboxyle voneinander die Stärke dieser Säuren beeinflusst. Die Acetylendicarbonsäure endlich ist in bezug auf ihre Stärke mit der Schwefelsäure vergleichbar. Die doppelte und besonders die dreifache Bindung verstärkt also den sauren Charakter.

Bei den zweibasischen Säuren findet Ionisation stufenweise statt. Zunächst spaltet sich eine Säure H₂A in H⁺ + HA', und erst bei weiterer Verdünnung tritt weitere Ionisation von HA' in H⁺ + A'' ein. Hierbei zeigen sich auffallende Unterschiede; während bei einigen Säuren die zweite Ionisation erst anfängt, wenn die erste nahezu vollendet ist, geschieht dies bei andren Säuren schon, wenn die Ionisation des ersten Wasserstoffatoms kaum 50% erreicht hat. Es hat sich ergeben, daß dies mit der Entfernung der Carboxyle voneinander im Zusammenhang steht, und zwar in der Weise, daß das erste Wasserstoffatom um so stärker, das zweite dagegen um so weniger ionisiert wird, je näher die Carboxylgruppen beieinander stehen, und umgekehrt.

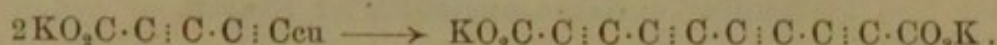
Die Erklärung hierfür ist leicht gefunden, wenn man annimmt, daß die elektrische Ladung sich am Carboxyl lokalisiert befindet. Die eine dieser Gruppen begünstigt nämlich die Ionisierung an der andren, gerade so wie jede negative Gruppe dies tun würde, und zwar um so mehr, je näher sie sich stehen (178, 183). Ist jedoch das erste Wasserstoffatom ionisiert, so wird der Rest HA' nun viel schwieriger Wasserstoff abspalten, erstens weil durch die bereits in der Flüssigkeit anwesenden Wasserstoffionen die Ionisation von HA' zurückgedrängt wird; zweitens weil die negative Ladung dieser Gruppe durch ihre Anziehung das positive H-Ion zurückhält, und natürlich desto mehr, je näher die negative Ladung sich beim Wasserstoffatom befindet. Ist dagegen der Abstand von H und die Ladung von HA' größer, so ist der Widerstand, der sich der zweiten Ionisation entgegenstellt, geringer, und die Ionisation wird deshalb leichter vor sich gehen. Hieraus ergibt sich weiter, daß die zweite Dissoziationskonstante (diejenige vom Rest HA') um so kleiner sein wird, je größer die erste Dissoziationskonstante (vom H₂A in H⁺ und HA') ist, und umgekehrt.

173. Zweibasische Säuren mit mehreren dreifachen Bindungen im Molekül sind von BAEYER aus der Acetylendicarbonsäure erhalten worden. Das saure Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure geht leicht beim Erwärmen mit Wasser unter CO₂-Abspaltung in propiolsaures Kali (145) über:



Wenn man die Kupferverbindung dieses Salzes, KO₂C·C:Ccu, mit rotem Blutlaugensalz behandelt, so bildet sich CuO und die beiden Säurereste ver-

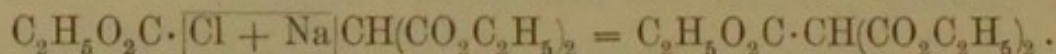
binden sich unter Bildung von $\text{KO}_2\text{C}\cdot\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{CO}_2\text{K}$, Diacetylendicarbonsäure. Das saure Salz dieser Säure spaltet wiederum leicht CO_2 ab und die Kupferverbindung der entstehenden einbasischen Säure liefert bei der Behandlung mit rotem Blutlaugensalz aufs neue CuO und Tetra-acetylendicarbonsäure:



Diese Verbindungen sind sehr unbeständig; sie werden z. B. durch das Licht zersetzt.

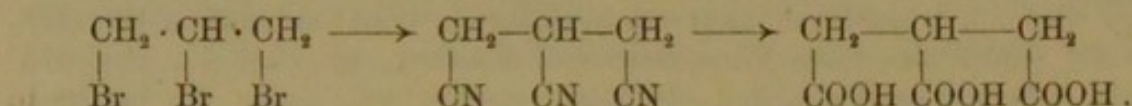
Dreibasische Säuren.

174. Säuren mit drei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom sind unbekannt; wohl aber kennt man Ester derselben. Der Triäthylester der Methantricarbonsäure z. B. wird durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriummalonsäureester gewonnen:

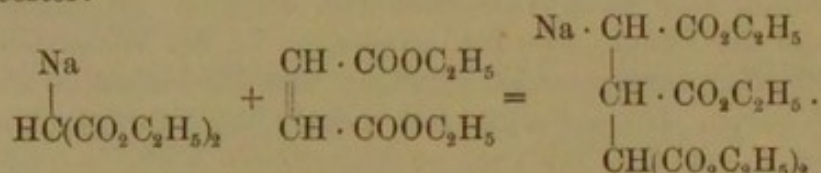


Beim Verseifen dieses Esters wird gleichzeitig CO_2 abgespalten; man erhält also an Stelle der erwarteten dreibasischen Säure Malonsäure. Wir begegnen hier aufs neue der Erscheinung, daß mehrere negative Gruppen nicht an ein Kohlenstoffatom gebunden bleiben können; für die Carboxylgruppen ist *zwei* das Maximum, welches an demselben Kohlenstoffatom möglich ist.

175. Als Beispiel einer Säure, mit drei Carboxylgruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen sei die Propantricarbonsäure- $\omega\alpha\omega'$ (Tricarballysäure) angeführt. Diese Säure erhält man aus Tribromhydrin, durch Behandlung mit Cyankalium und Verseifung des gebildeten Tricyanhydrins:



Eine eigenartige Synthese mehrbasischer Säuren besteht in der Addition von Natriummalonsäureester an Ester ungesättigter Säuren, z. B. an Fumarsäureester:



Auch hier erhält man wieder nach dem Verseifen und der Abspaltung von CO_2 Tricarballysäure.

176. Aconitsäure ist ein Beispiel für eine ungesättigte dreibasische Säure. Man erhält dieselbe beim Erhitzen von Zitronensäure (198) durch

Wasserabspaltung. Die Aconitsäure hat die Struktur $\begin{array}{ccccc} & \text{CH} & = & \text{C} & - & \text{CH}_2 \\ | & & & & & | \\ \text{CO}_2\text{H} & & & & & \text{CO}_2\text{H} \end{array}$,
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$

denn bei der Reduktion geht sie in die Tricarballysäure über.

Halogenderivate der Säuren.

177. Halogenisierte Säuren können direkt durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf die gesättigten Fettsäuren gewonnen werden. Diese Reaktion verläuft jedoch nicht glatt; sehr leicht gelangt man dagegen zu Monobromsäuren, wenn man nicht die Säure selbst, sondern ihr Bromid mit Brom behandelt. Diese Operation wird in der Weise ausgeführt, daß man Phosphor und Brom zu der Säure fügt; das entstehende PBr_3 verursacht zunächst die Bildung des Säurebromids $\text{R} \cdot \text{COBr}$, welches mit dem überschüssigen Halogen weiter reagiert.

Einige Säuren, z. B. Trimethylelessigsäure $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{COOH}$ und Tetramethylbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, lassen sich jedoch auf diese Weise nicht bromieren. In diesen befindet sich an dem α -Kohlenstoffatom (d. h. demjenigen, welches direkt an Carboxyl gebunden ist) kein Wasserstoff. Im allgemeinen lassen sich nur solche Säuren, die an diesem Kohlenstoffatom noch Wasserstoff aufweisen, so bromieren, und die entstehenden Säuren sind α -Bromsäuren; den Beweis dafür vermag man durch Überführung derselben in Oxy-säuren zu liefern, deren Konstitution als α -Verbindungen auf andrem Wege festgestellt ist (182).

Weitere Methoden zur Darstellung halogenhaltiger Säuren sind: die Addition von Halogenwasserstoff oder Halogen an ungesättigte Säuren und die Einwirkung von Halogenphosphor auf Oxy-säuren. Jodierte Säuren kann man öfter vorteilhaft aus den chlorierten Säuren durch Erhitzen mit Jodkalium gewinnen.

178. Durch Einführung von Halogen wird eine Säure, wie die Dissoziationskonstante anzeigt, wesentlich stärker:

Name	Formel	K
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	0.0018
Monochloressigsäure	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	0.155
Monobromessigsäure	$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	0.138
Monojodessigsäure	$\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	0.075
Dichloressigsäure	$\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$	5.14
Trichloressigsäure	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	121
Propionsäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	0.00134
β -Jodpropionsäure	$\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	0.0090

Aus dieser kleinen Tabelle erkennt man, daß die verstärkende Wirkung der Halogene auf die Säuren von Chlor zu Brom und Jod hin abnimmt, und daß durch Einführung mehrerer Chloratome der

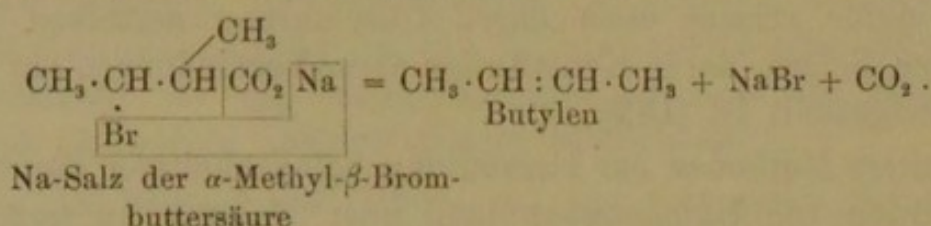
saure Charakter sehr erheblich gesteigert wird; ferner, daß auch die Stellung des Halogenatoms einen Einfluß ausübt; denn während Jodessigsäure, deren Jodatom sich in α -Stellung befindet, eine ca. 32 mal größere Konstante besitzt als Essigsäure, ist dagegen die Konstante der β -Jodpropionsäure nur 7 mal größer als die der Propionsäure.

Umgekehrt übt die Carboxylgruppe ihrerseits auf die Halogenatome insofern einen Einfluß aus, als das chemische Verhalten der Monohalogenensäuren in der Hauptsache von der Lage des Halogens in bezug auf die Carboxylgruppe abhängt.

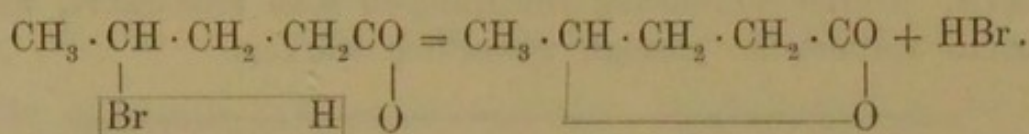
Die α -Halogenensäuren gehen beim Kochen mit Alkalien, durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl, glatt in α -Oxysäuren über.

Die β -Halogenensäuren spalten unter denselben Verhältnissen Halogenwasserstoff ab und geben ungesättigte Säuren.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten der β -Halogenensäuren gegen Natriumcarbonat. Erwärmt man dieselben mit letzterem in wäßriger Lösung, so wird dem Molekül nicht allein Halogenwasserstoff entzogen, sondern zugleich auch CO_2 abgespalten, wodurch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht; z. B.:

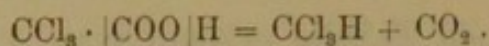


Die γ -Halogenensäuren endlich spalten beim Kochen mit Wasser oder Alkalicarbonat leicht HX ab, wobei eine eigenartige Klasse von Verbindungen, die Laktone (188), gebildet wird:



Geehlorte Essigsäuren.

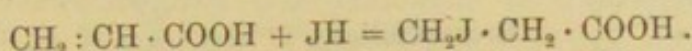
179. Monochloressigsäure $\text{ClH}_2\text{C} \cdot \text{COOH}$ erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure bei Gegenwart eines Chlorüberträgers, als welchen man hier mit Vorteil Schwefel benutzen kann. Sie bildet farblose Kristalle. Schmelzpunkt 63° . Di- und Trichloressigsäure $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{COOH}$ und $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{COOH}$ werden am besten aus Chloral dargestellt. Die Trichloressigsäure ist wenig beständig und zerfällt bereits beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und Chloroform:



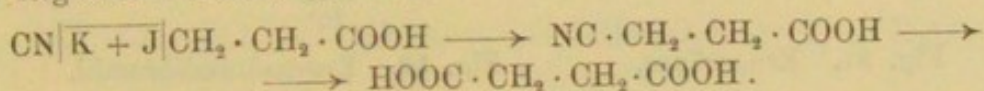
Dies ist wieder ein Beispiel dafür, daß eine Verbindung durch Anhäufung negativer Elemente oder Gruppen an einem Kohlenstoffatom unbeständig wird.

β -Jodpropionsäure.

180. Sie ist für synthetische Zwecke von einiger Wichtigkeit. Sie stellt glasglänzende Kristallblätter dar, ist in kaltem Wasser wenig löslich und schmilzt bei 82°. Man erhält sie durch Addition von Jodwasserstoff an Akrylsäure:



Im allgemeinen findet die Addition von Halogenwasserstoff an die doppelte Bindung zwischen α - und β -Kohlenstoffatomen (bezeichnet durch $\Delta^{\alpha\beta}$) in der Weise statt, daß das Halogen an das β -Kohlenstoffatom tritt. Die Struktur der β -Jodpropionsäure wird durch ihre Überführung in Bernsteinsäure nach folgendem Schema bewiesen:

**Säuren mit mehreren Halogenatomen im Molekül.**

181. Je nach der Lagerung der Halogenatome im Molekül kann man verschiedene Isomere erwarten. Bei der Addition von Halogen an eine ungesättigte Säure treten die Halogenatome natürlich an unmittelbar nebeneinander stehende Kohlenstoffatome.

Das Ergebnis der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus solchen Säuren ist ein interessanter Beweis dafür, wie die stereochemische Theorie geeignet ist, Verschiedenheiten zu erklären, die durch die gewöhnlichen Strukturformeln nicht zu deuten sind. So findet man bei den ungesättigten Säuren, daß das Dibromid der einen Modifikation (unter Abspaltung von zwei HBr) sehr leicht Säuren mit dreifacher Bindung liefert, während das Dibromid der andren Modifikation dies nicht oder doch nur äußerst schwer tut. Dies ist z. B. der Fall bei der Eruca- und Brassidinsäure (144), für welche mittels der in 145 angegebenen Methode die Struktur $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{22} \cdot \text{COOH}$ festgestellt worden ist. Durch Addition von Brom und Abspaltung von 2HBr mittels alkoholischen Kalis bei einer Temperatur von 150—170° geht Erucasäuredibromid glatt in Behenolsäure $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{22} \cdot \text{COOH}$ über, während das Dibromid der Brassidinsäure bei der gleichen Behandlung nur 1HBr abspaltet und so Monobromerucasäure liefert. Schreibt man der Erucasäure die Trans-Formel und der Brassidinsäure die Cis-Formel zu, so erklärt sich sogleich diese Verschiedenheit, wie man aus den Figuren 51—56 (S. 192) ersieht. Denn nur das Erucasäuredibromid kann durch Drehung der Kohlenstoffatome in bezug aufeinander (170) eine solche Lage einnehmen, daß beide Br-Atome über den beiden H-Atomen stehen, wodurch also die Abspaltung von 2HBr ermöglicht wird, während beim Brassidinsäuredibromid nur ein H und ein Br in korrespondierende Lage aufeinander zu liegen kommen können.

Oxysäuren oder Alkoholsäuren.**1. Einbasische Oxysäuren.**

182. Die Bildungsweise dieser Säuren ist im allgemeinen gegeben, wenn man die Methoden für die Einführung der Carboxyl- und der Hydroxylgruppe kennt. Sie entstehen:

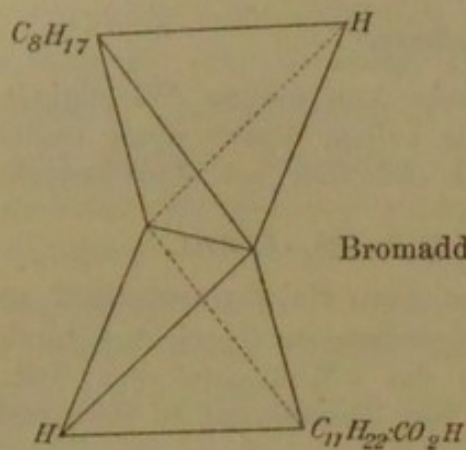


Fig. 51. Erucasäure.

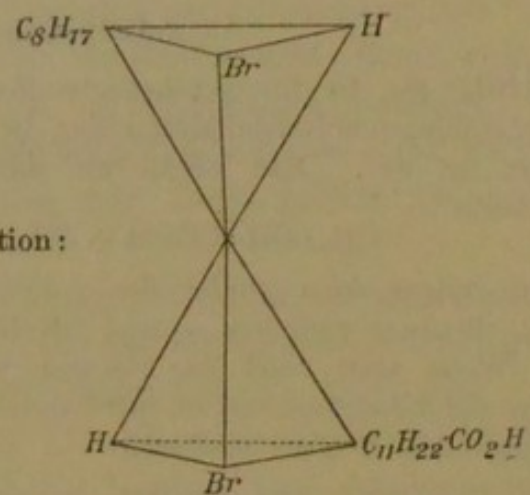


Fig. 52. Erucasäuredibromid.

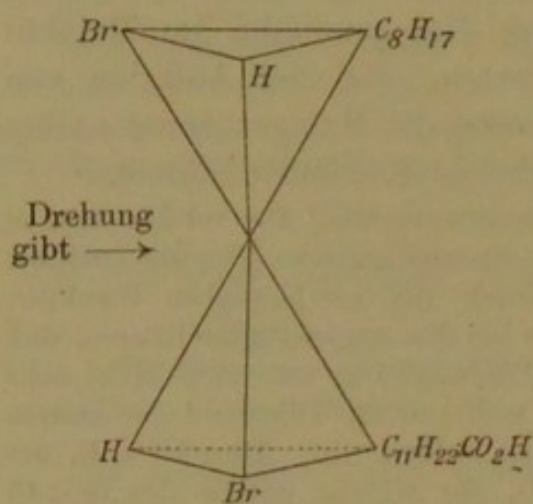


Fig. 53. Erucadibromid.
Beide H und Br stehen in korrespondierender Stellung.

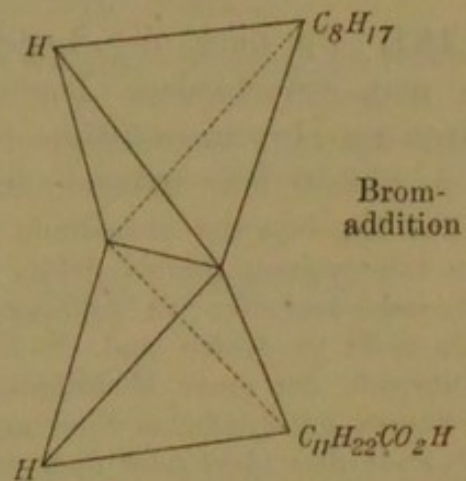


Fig. 54. Brassidinsäure.

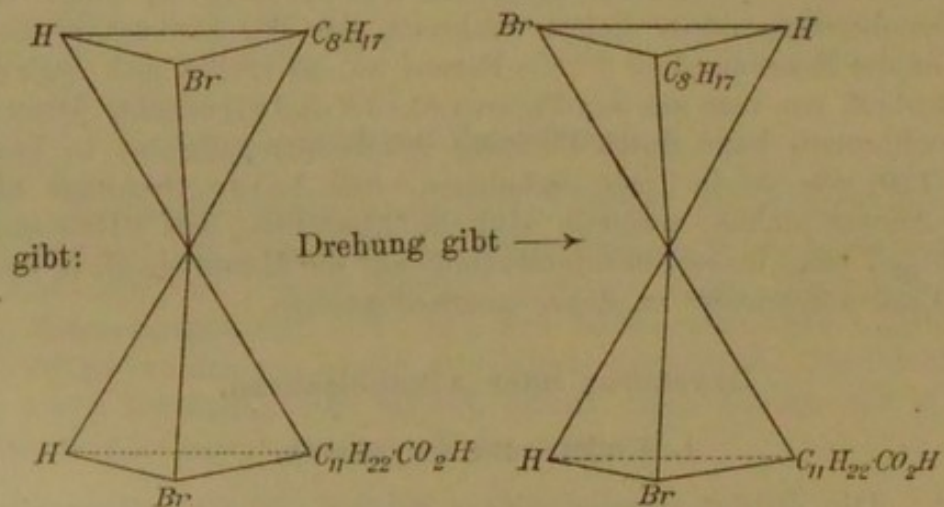


Fig. 55. Brassidinsäuredibromid.

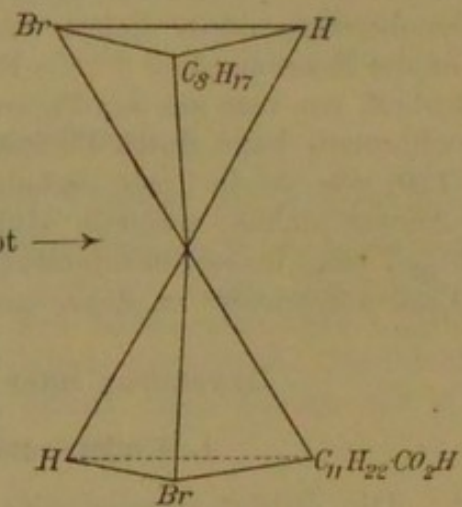


Fig. 56. Brassidinsäuredibromid.
Nur ein H und ein Br in korrespondierender Stellung.

von der Milchsäure selbst, wenn ein gewisses Quantum davon gebildet ist, getötet werden, so setzt man, um die Gärung weiterzuführen, der Zuckerlösung Kreide zu, wodurch sich die entstehende freie Milchsäure in Calciumlaktat verwandelt. Eine andre Methode zur Darstellung von Milchsäure besteht im Erhitzen von Glukose mit Natronlauge.

Die Milchsäure führt ihren Namen von ihrem Vorkommen in der sauren Milch, in der sie durch die Milchsäuregärung aus Milchezucker entsteht. Der schwach saure Geruch, den die saure Milch besitzt, wird jedoch nicht durch die Milchsäure, sondern durch Spuren flüchtiger Fettsäuren, die zugleich entstehen, verursacht. Die Milchsäure selbst ist vollkommen geruchlos. Auch in andren sauer gewordenen Stoffen, wie z. B. im Sauerkraut und in dem Preßfutter für Vieh, findet sie sich.

In vollkommen reinem Zustand hat man Milchsäure durch Destillation der noch wasserhaltigen Säure unter stark vermindertem Druck (1 mm) erhalten; dann ist sie fest, kristallisiert und schmilzt bei $+18^{\circ}$. Man kennt sie jedoch meist nur als farblose, sirupartige Flüssigkeit, die wasserhaltig ist und einen stark sauren Geschmack besitzt. Erhitzt man sie unter gewöhnlichem Druck, um sie von Wasser zu befreien, so geht gleichzeitig ein Teil der Säure in Anhydrid (Laktid, 183) über, was man an der Abnahme des Säuretiters erkennt. Von ihren Salzen soll nur das Zinksalz erwähnt werden, welches mit drei Molekülen Kristallwasser kristallisiert.

Die Struktur der Milchsäure ergibt sich auf Grund ihrer Synthese aus Acetaldehyd mittels der Cyanhydrinreaktion (182, 5) und aus ihrer Bildung durch Oxydation des Propylenglykols. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sie sich in Aldehyd und Ameisensäure; das gleiche findet beim Erhitzen der Milchsäure für sich statt; diese Spaltung ist gewissermaßen eine Umkehrung der Cyanhydrinreaktion; viele α -Oxysäuren zeigen ein gleiches Verhalten.

H
Die Milchsäure $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH}$ enthält ein asymmetrisches
OH

Kohlenstoffatom. Nach den Betrachtungen in 53 muß man also drei optisch Isomere erwarten, welche auch in der Tat bekannt sind. Die gewöhnliche, durch Synthese gewonnene Milchsäure ist razemisch, d. h. sie besteht aus gleichen Gewichtsteilen links- und rechtsdrehender Säure und ist also optisch inaktiv. Die links- und rechtsdrehende Modifikation hat man aus der inaktiven nach den Methoden dargestellt, welche in 196 ausführlich besprochen werden. Eine rechts-

drehende Modifikation, die im Fleischsaft gefunden worden ist, wird Fleischmilchsäure genannt.

186. Im allgemeinen kann man, von inaktivem Material ausgehend, durch chemische Umsetzungen nicht zu optisch aktiven Formen gelangen. Da die inaktive Modifikation zu gleichen Teilen aus rechts- und linksdrehender Säure besteht, müssen sich diese beiden bei Synthesen in gleicher Menge bilden. Wir stehen nun vor der Frage, wodurch dies veranlaßt wird.

Folgende Beispiele sind geeignet, in diese Erscheinung Einblick zu gewähren. Das Nitril der Milchsäure erhält man durch Addition von Blausäure an Acetaldehyd (**182, 5**). Diese Synthese kann man folgendermaßen darstellen:

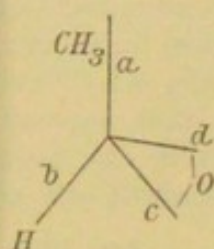


Fig. 57.
Acetaldehyd.

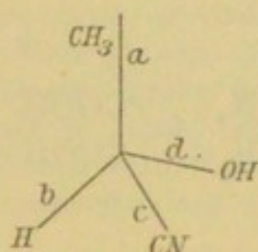


Fig. 58.
Milchsäurenitril.

oder

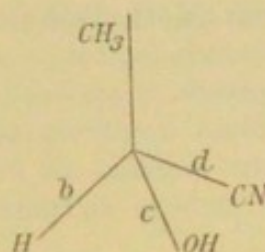


Fig. 59.
Milchsäurenitril.

Das heißt: die Addition von $\text{H}\cdot\text{CN}$ kann auf zweierlei Weise stattfinden; entweder kann sich die Bindung c des an zwei Kohlenstoffvalenzen gebundenen Sauerstoffatoms lösen und letzteres nur an d gebunden bleiben (Fig. 58), oder es kann sich d lösen und die Bindung c zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen bleiben (Fig. 59).

Diese Figuren verhalten sich zueinander als Spiegelbild und können nicht zur Deckung gebracht werden; sie sind Schemata von asymmetrischen Kohlenstoffatomen und stellen das Rechts- und das Linksnitril der Milchsäure vor. Man sieht also zunächst, daß durch diese Addition beide optisch aktiven Modifikationen gebildet werden können.

Daß sich von beiden gleich große Mengen bilden müssen, ergibt sich, wenn man die Möglichkeiten für die Bildung beider Verbindungen erwägt. Denn diese sind völlig gleich, da die Lage von d und c in bezug auf a und b vollkommen gleich ist; es kann daher weder bei der einen, noch der andren dieser beiden Bindungen ein Vorzug für das Bestehenbleiben mit Sauerstoff existieren.

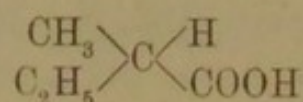
In dem hier behandelten Fall entstand ein asymmetrisches Kohlenstoffatom durch Addition. Es mag jetzt ein Beispiel folgen,

bei dem ein solches Kohlenstoffatom infolge von Substitution entsteht:

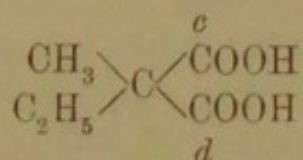
die Bildung der α -Brompropionsäure $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Br} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ aus Propionsäure

$\begin{array}{c} c\text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ d\text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$. Je nachdem Hc oder Hd durch Brom ersetzt wird, werden wiederum die beiden entgegengesetzt drehenden Säuren entstehen (siehe die Figuren 57—59); auch hier ist die Bildungsmöglichkeit für die eine wie für die andre ganz gleich.

Eine dritte Entstehungsweise eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms zeigt das Beispiel der Bildung von Methyläthyllessigsäure

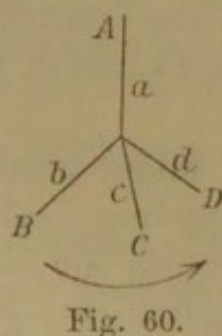


aus Methyläthylmalonsäure

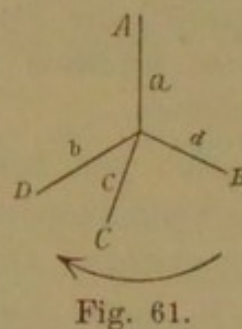


durch Abspaltung von CO_2 . Diese kann auch wieder an der Bindungseinheit e wie d mit gleichen Möglichkeiten für beide Formen stattfinden, so daß eine inaktive Mischung entsteht.

Wenn man die optisch aktiven Milchsäuren — und überhaupt aktive Verbindungen — einer starken Erwärmung aussetzt, so gehen sie in die optisch inaktive Modifikation über. Hierfür ist also erforderlich, daß der aktive Stoff zur Hälfte seiner Menge in sein optisch Isomeres übergeht. Für einen solchen Übergang ist es nötig und genügend, daß zwei der Gruppen oder Atome, die an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebunden sind, ihren Platz wechseln; um von der Fig. 60



zu ihrem Spiegelbild

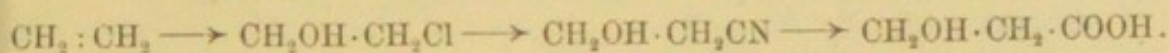


(Fig. 61) zu gelangen, ist es genügend, daß z. B. B und D den Platz vertauschen. Es kann dies jedoch nicht geschehen, ohne daß ihre Bindung mit dem Kohlenstoffatom einen Augenblick, wie kurz

er auch sein mag, aufgehoben wird, worauf dann wiederum Bindung stattfindet, sei es, daß diese wie anfänglich (B an b und D an d) oder in umgekehrter Weise (D an b und B an d) zustande kommt. Mit Rücksicht auf die vollkommen gleiche Lage von b und d in bezug auf a und c wird die Möglichkeit, daß B an b und D an d kommt, ebenso groß sein, wie dafür, daß D an b und B an d kommt. Wenn dies jedoch so ist, dann werden nach der Loslösung von B und D gleichviel links- wie rechtsdrehende Moleküle entstehen müssen, mit andren Worten, die Verbindung muß nach dem Erhitzen inaktiv geworden sein.

Erhitzen ist hierzu in einigen Fällen nicht einmal notwendig. WALDEN fand nämlich, daß rechtsdrehender Brompropionsäureisobutylester $\text{CH}_3\text{CHBr}\cdot\text{COOC}_4\text{H}_9$ und noch einige andre Körper mit einem an das asymmetrische C-Atom gebundenen Bromatom inaktiv geworden waren, nachdem sie drei bis vier Jahre gestanden hatten. Hier ist also die Umwandlungsgeschwindigkeit bereits bei gewöhnlicher Temperatur meßbar geworden, während sie in diesem Zustand meist so klein ist, daß in beträchtlicher Zeit keine merkbare Änderung sich einstellt; erst bei Eintritt höherer Temperatur wird sie meßbar, wie ja alle Reaktionen durch Wärmeentwicklung erheblich beschleunigt werden.

187. Die Äthylenmilchsäure oder β -Oxypropionsäure $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ möge hier als Beispiel einer β -Oxysäure ihren Platz finden. Synthetisch kann sie durch Addition von unterchloriger Säure HOCl an Äthylen, Behandlung des Additionsproduktes mit Cyankalium und Verseifung des so entstandenen Nitrils dargestellt werden:



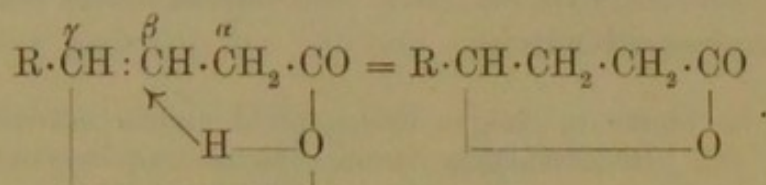
Man kann diese Verbindung auch aus β -Jodpropionsäure gewinnen. Sie ist sirupartig und unterscheidet sich vor allem dadurch von der α -Oxypropionsäure, daß sie beim Erhitzen unter Wasserabspaltung Acrylsäure liefert.

Durch Oxydation des Aldols (115) erhält man die β -Oxybuttersäure $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, welche sehr leicht durch Wasserabspaltung in Crotonsäure übergeht. Die Struktur dieser Säure ergibt sich unter andrem aus ihrer Bildung durch Reduktion der entsprechenden Ketonensäure (Acetessigsäure).

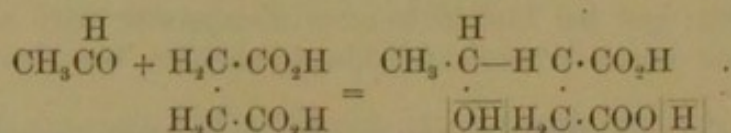
Laktone.

188. γ -Oxyfettsäuren spalten, wie oben schon bemerkt, leicht Wasser ab und gehen in Laktone über, und zwar häufig so leicht, daß γ -Oxyfettsäure, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, unter Austritt von 1 Mol. Wasser sich in ein Lakton verwandelt. Man hat hier also ein neues Beispiel für die Leichtigkeit, mit der ringförmige Gebilde von fünf Atomen gebildet werden (169). In vielen Fällen sind die γ -Oxyfettsäuren selbst nicht bekannt, wohl aber ihre Ester, Salze und Amide. Die Laktone sind beständig

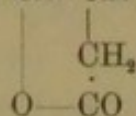
gegenüber der Einwirkung einer wäßrigen Sodalösung, werden aber durch Ätzalkalien in Salze von γ -Oxyfettsäuren verwandelt, woraus sich ihre Struktur ergibt. Sie können als die inneren Ester der Oxyfettsäuren betrachtet werden. Laktone können auf verschiedene Weise gewonnen werden. Säuren mit doppelter Bindung an der $\beta\gamma$ - oder $\delta\gamma$ -Stelle werden durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Laktone umgewandelt. Man kann diese Laktonbildung als eine Anlagerung des Carboxyls an die doppelte Bindung auffassen:



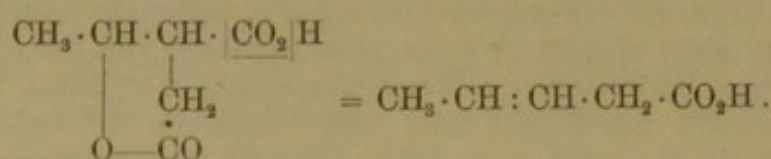
Ungesättigte Säuren $\Delta^{\beta,\gamma}$ (Bedeutung dieses Zeichens siehe 180) erhält man unter andrem durch Einwirkung der Aldehyde auf bernsteinsaures Natron bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid; z. B.:



Durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entsteht eine Laktonsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche bei der trocknen Destillation CO_2 abgibt und in



die gewünschte ungesättigte Säure übergeht:



Eine andre Methode zur Darstellung von Laktonen besteht in der Reduktion der γ -Ketonsäuren, deren Synthese später näher besprochen werden wird.

Durch Kochen mit Wasser gehen die Laktone zum Teil in die betreffenden Oxy Säuren über; die Menge Säure, die dadurch gebildet wird, ist unter andrem von der Menge des Wassers abhängig; zwischen der Säure einerseits und dem Lakton + Wasser anderseits entsteht ein Gleichgewichtszustand:



Es sei die Konzentration der γ -Oxybuttersäure (in Molekülen pro Liter) anfangs A ; nach dem Ablauf der Zeit t seien x Moleküle in Lakton übergegangen, dann ist die Geschwindigkeit der Laktonbildung in jenem Augenblick:

$$s = k(A - x),$$

wo k die Reaktionskonstante ist. Nun wird jedoch auch umgekehrt Lakton und Wasser wieder in Säure zurückverwandelt. Ist das Lakton in einer sehr großen Menge Wasser aufgelöst, so kann ohne merklichen Fehler angenommen werden, daß die Quantität des letzteren konstant ist. Die Geschwindigkeit der rückläufigen Umwandlung wird also ausgedrückt durch

$$s' = k'x,$$

wo k' wieder die betreffende Reaktionskonstante ist. Die Gesamtgeschwindigkeit der Laktonbildung in jedem Augenblick ist also gegeben durch die Differenz jener beiden Geschwindigkeiten:

$$s - s' = \frac{dx}{dt} = k(A - x) - k'x \dots\dots\dots (1)$$

Ist der Gleichgewichtszustand erreicht, so ist $s = s'$ geworden; wenn x dann den Wert x_1 angenommen hat, so ist:

$$k(A - x_1) - k'x_1 = 0 \text{ oder } \frac{k}{k'} = \frac{x_1}{A - x_1} \dots\dots\dots (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) kann man (mit Hilfe höherer Rechnung) nach k und k' auflösen. Genau die gleiche Rechnung läßt sich auch auf die Esterbildung aus Säure und Alkohol anwenden; man kann auf diese Weise also die Reaktionskonstante für die Esterbildung einerseits und für die Esterzersetzung anderseits berechnen.

Außer Wasser vermögen die Laktone auch HBr zu addieren, wodurch γ -Bromsäuren entstehen, was sich bei der Rückverwandlung dieser Br -Säuren in Laktone zu erkennen gibt (178); ferner addieren sie Ammoniak, wodurch Amide von γ -Oxysäuren erhalten werden.

2. Zweibasische Oxysäuren.

189. Die einfachste Säure dieser Art ist die Tartronsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die sich durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Brommalonsäure darstellen läßt. Die Tartronsäure ist fest und kristallinisch. Sie schmilzt bei 187° unter Kohlensäureabspaltung; die Glykolsäure, die hierbei entstehen müßte, spaltet sofort Wasser ab und geht in ein Polymeres des Glykolids über (184).

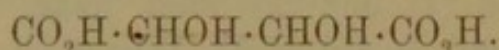
190. Von größerer Wichtigkeit ist die Äpfelsäure $C_4H_6O_6$, die in verschiedenen unreifen Früchten vorkommt und am besten aus unreifen Vogelbeeren gewonnen werden kann. Dieselbe ist fest, kristallinisch, schmilzt bei 100° und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die natürlich vorkommende Äpfelsäure ist optisch aktiv.

Die Äpfelsäure ist eine Oxybernsteinsäure $CO_2H \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Dafür gibt es verschiedene Beweise. So z. B. ihre Reduzierbarkeit zu Bernsteinsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure; ihre Überführung in Monochlorbernsteinsäure durch PCl_5 usw. Die Alkoholfunktion eines Hydroxyls ergibt sich auch aus ihrer Fähigkeit ein Acetat zu bilden, wenn man den Diäthylester mit Acetylchlorid behandelt.

Die Darstellung der Fumar- und Maleinsäure durch Erhitzen von Äpfelsäure ist bereits (170) besprochen worden. Außer der natürlichen linksdrehenden kennt man noch eine aus Rechtsweinsäure erhaltene rechtsdrehende und eine inaktive Säure, welche letztere durch fraktionierte Kristallisation ihres Cinchoninsalzes in ihre beiden aktiven Komponenten gespalten werden kann. Die Strukturformel der Äpfelsäure enthält, wie man sieht, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Weinsäuren $C_4H_6O_6$.

191. Man kennt vier Weinsäuren gleicher Struktur, nämlich:



Sie führen die Namen: Rechtsweinsäure, Linksweinsäure, Traubensäure und Antiweinsäure; die beiden letzteren sind optisch inaktiv. Die vorstehende Strukturformel ergibt sich auf Grund der Entstehung aus Dibrombernsteinsäure (Fumar- oder Maleinsäure + Brom) beim Kochen ihrer Silbersalze mit Wasser und aus Glyoxal mittels der Cyanhydrinreaktion. Bei diesen Synthesen entstehen natürlich die inaktiven Formen (186).

In dem Molekül der Weinsäuren befinden sich nach der aufgestellten Strukturformel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome.

Die Formel einer solchen Verbindung wollen wir mit $C(abc)-C(def)$ wiedergeben. Die Gruppen, an jedes der asymmetrischen Kohlenstoffatome gebunden, sind bei dieser allgemeinen Formel ungleich; in solchem Falle nennt man die asymmetrischen C-Atome ungleichwertig. Da nun die Gruppierung an jedem dieser C-Atome sowohl die zu Rechts- wie die zu Linksdrehung führende sein kann,

so sind in einer Verbindung mit zwei ungleichwertig asymmetrischen C-Atomen die folgenden Kombinationen möglich:

	¹	²	³	⁴	
C(abc)	rechts	rechts	links	links	
C(def)	rechts	links	links	rechts	—

mit andren Worten, es sind vier Isomere möglich, abgesehen von denjenigen inaktiven Kombinationen, welche aus gleichen Mengen von zwei Isomeren bestehen (1 mit 3; 2 mit 4).

Sind drei ungleichwertig asymmetrische C-Atome in einem Molekül anwesend, so verdoppelt sich die Zahl der Isomere, wird also $2^3 = 8$, da dann jede der vier obigen Kombinationen noch mit dem dritten, links- oder rechtsdrehenden C-Atom verbunden ist. Man kann in derselben Weise schließen, daß die Gegenwart von n asymm. C-Atomen 2^n Isomere veranlaßt, ganz abgesehen von den inaktiven Verbindungen, welche durch Zusammenfügung von je zwei aktiven, aber entgegengesetzt drehenden Isomeren zu erwarten sind.

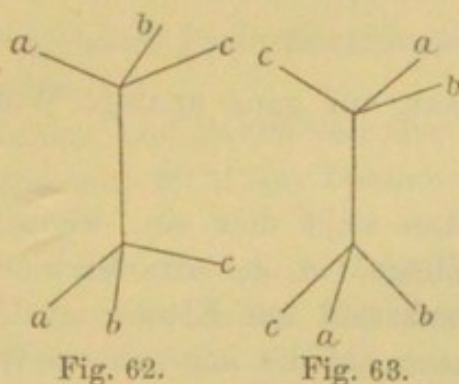
In der Weinsäure liegt jedoch eine Verbindung vor, deren asymmetrische Kohlenstoffatome beide mit den gleichen Gruppen verbunden, das heißt gleichwertig sind.

Hierdurch werden die Fälle 2 und 4 identisch; mithin sind drei Isomere zu erwarten. Da ferner 1 und 3 zu einem razemischen Körper zusammentreten können, wird die Gesamtzahl der optisch Isomeren 4, nämlich:

	¹	²	³	⁴	
CH(OH)(CO ₂ H)	rechts	rechts	links	inaktive Kombination	
				von 1 und 3	
CH(OH)(CO ₂ H)	rechts	links	links		

Die oben aufgezählten vier Säuren C₄H₆O₆ entsprechen nun in ihren Eigenschaften in der Tat diesen vier theoretisch möglichen. Denn Rechts- und Linksweinsäure müssen durch 1 bzw. 3 ausgedrückt werden; die beiden Kohlenstoffatome drehen die Polarisationssebene in derselben Richtung, verstärken also einander in ihrer Wirkung. Die optisch inaktive Säure 2 ist die Antiweinsäure, da sich hier die dem numerischen Betrag nach gleich stark aber in entgegengesetzter Richtung drehenden C-Atome in ihrer Wirkung aufheben. Traubensäure endlich ist das Isomere 4.

Zwischen den beiden inaktiven Isomeren, Traubensäure und Antiweinsäure, besteht ein wichtiger Unterschied. Die eine, durch

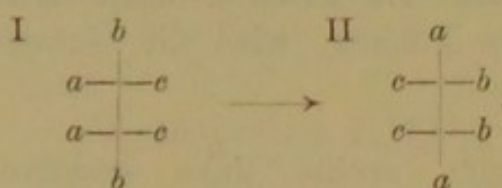


Mischung einer Lösung von gleichviel Rechts- und Linkswinsäure gewonnen, läßt sich wieder in ihre Komponenten zerlegen, die andre dagegen ist unspaltbar, da sie nur aus Molekülen einer Art besteht. Die Drehung, welche Rechts- und Linkswinsäure bewirken, ist natürlich dem numerischen Betrag nach gleich, aber von verschiedenem Vorzeichen.

Hier möge eine vereinfachte von E. FISCHER angegebene Schreibweise der räumlichen Formeln eingeführt werden, die uns auch später noch manchen Dienst leisten wird. Figg. 62 und 63 veranschaulichen die räumliche Vorstellung von zwei miteinander ver-

bundenen Kohlenstoffatomen einer Verbindung $\begin{array}{c} Cab \\ | \\ Cab \end{array}$ (169).

Wenn man sich die beiden Bindungen, welche die Kohlenstoffatome zusammenhalten, in der Papierebene liegend denkt, so sind die Bindungen a und c nach hinten und b nach vorn gerichtet. Man denke sich nun a , b und c auf die Papierebene projiziert und a und c gleichzeitig so gerichtet, daß die Linie ac senkrecht auf die Verbindungslinie zu stehen kommt, und daß b in die Verlängerung dieser Linie fällt. Dadurch erhält man die folgende Figur I:

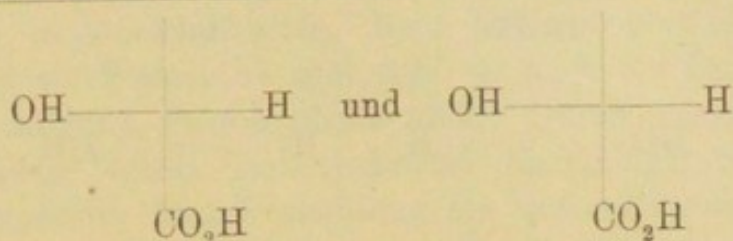


Wird Fig. 62 um ihre vertikale Achse gedreht, so daß z. B. a vor die Papierebene tritt (Fig. 63), so liefert die Projektion die Figur II, welche man aus der Projektion der Fig. 62 erhält, indem a , b und c je um einen Platz verschoben werden.

Bei Ketten von mehreren Kohlenstoffatomen (z. B. für vier) wird man auf ganz analoge Weise die Projektionsfigur: $\begin{array}{c} | \\ | \\ | \\ | \\ | \end{array}$ erhalten.

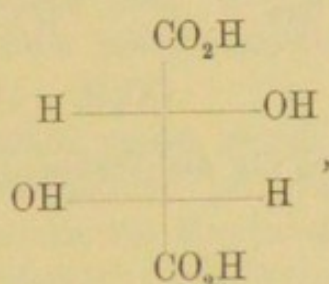
Man sieht dies ein, wenn man sich die Figuren in 169 mit der Ebene, in der die Verbindungslinien der Kohlenstoffatome liegen, senkrecht zur Ebene des Papiers gestellt denkt und dieselben danach auf die angegebene Weise projiziert.

Wenn man die Projektionsfigur für zwei asymmetrische C-Atome in der Mitte der Vertikalen durch eine Horizontale halbiert und dann die obere Hälfte in der Papierebene um 180° dreht, so zeigt eine identische Gruppierung von HO, H und CO₂H um die asymmetrischen C-Atome



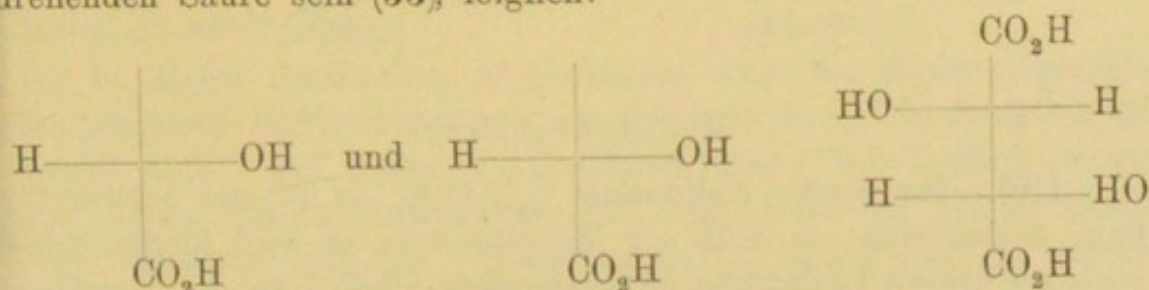
an, daß beide C-Atome die Polarisationssebene in derselben Richtung drehen. Nehmen wir willkürlich an, daß sie die für die rechtsdrehende Gruppierung sei.

Werden die beiden Kohlenstoffatome nun wieder miteinander verbunden (durch Verschiebung der einen Projektionsfigur in der Papierebene), so entsteht die Figur:



welche somit die Projektionsformel der rechtsdrehenden Säuren ist.

Bei der linksdrehenden Säure muß die Gruppierung an den beiden C-Atomen das Spiegelbild der Gruppierung der rechtsdrehenden Säure sein (53), folglich:

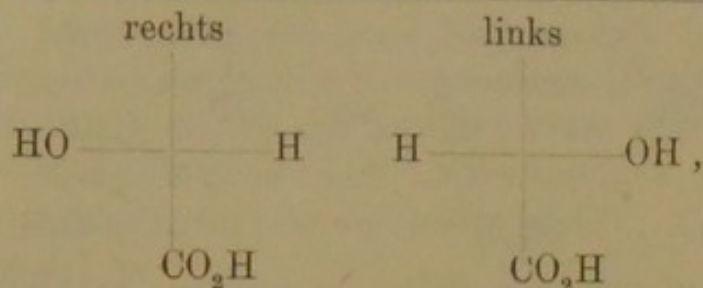


und durch deren Zusammenfügung die obenstehende Projektionsformel für die linksdrehende Säure erhalten werden.

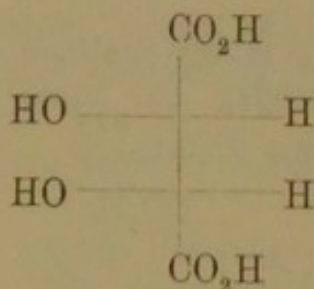
Die so entstandenen Schemata für Links- und Rechtsweinsäure können durch Verschiebung in der Papierebene¹ nicht zur Deckung gebracht werden; sie sind also verschieden.

Enthält die Säure ein rechts- und ein linksdrehendes C-Atom (Antiweinsäure), so wird die Gruppierung um diese beiden C-Atome durch die Projektionsformeln wiedergegeben:

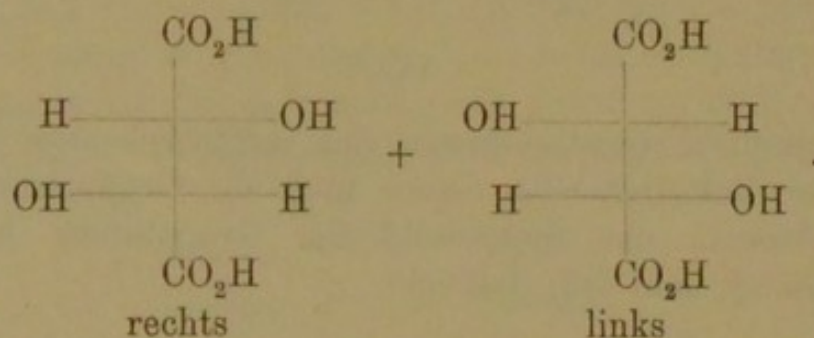
¹ Diese Projektionsformeln sind durch eine Drehung um 180° um eine HO—H-Linie zwar zur Deckung zu bringen. Dies würde jedoch ein Herausgehen aus der Projektionsebene sein und ist deshalb nicht statthaft. Man überzeuge sich an einem Modell, daß die Raumformeln nicht zur Deckung zu bringen sind.



so daß für die Säure selbst die Projektionsformel entsteht:



Die Projektionsformel für die Traubensäure endlich wird dann:



Rechtsweinsäure.

192. Ihr saures Kaliumsalz $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$, in Wasser schwer löslich, findet sich im Saft der Weintrauben; es wird infolge seiner noch geringeren Löslichkeit in verdünntem Alkohol bei der Vergärung dieses Saftes zu Wein mit Hefe gemengt ausgefällt. Es setzt sich als weiße oder rote Masse an den Wänden der Fässer ab und wird roher Weinstein (Tartarus) genannt. Durch Kristallisation gereinigter Weinstein ist in gepulvertem Zustand als Cremor Tartari bekannt. Zur Gewinnung der Rechtsweinsäure wird der rohe Weinstein mit Salzsäure aufgeköcht und danach mittels Kalkmilch das Calciumtartrat $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ gefällt. (Die weinsauren Salze führen den Namen Tartrate.) Nach dem Auswaschen wird dasselbe mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure zersetzt, wobei sich Gips abscheidet und Weinsäure in Lösung geht. Aus dieser erhält man die Weinsäure beim Eindampfen in großen, durchsichtigen Kristallen von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (also ohne Kristallwasser).

Rechtsweinsäure schmilzt bei 170° , ist in Wasser und Alkohol

leicht löslich, in Äther unlöslich. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet sie Wasser ab und geht, je nach der Dauer und dem Grad der Erhitzung, in Anhydride über. Durch stärkeres Erhitzen wird die Masse braun und verbreitet Karamelgeruch, bei noch höherer Temperatur tritt Verkohlung ein unter Bildung von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure. Durch Einwirkung gewisser Bakterienarten kann sie in Bernsteinsäure übergeführt werden.

Außer dem sauren Kaliumsalz sind hier noch das in Wasser leicht lösliche neutrale Kaliumsalz und das Kaliumantimonyltartrat von der Zusammensetzung $2[\text{KO}_2\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}_2(\text{SbO})] + \text{H}_2\text{O}$ — wegen seiner Erbrechen erregenden Wirkung Brechweinstein genannt — der Erwähnung wert; das letztere erhält man durch Kochen von saurem K-Salz mit Antimonoxyd und Wasser. Es ist in Wasser leicht löslich.

Aus vielen Metallsalzen werden durch Alkalien Hydroxyde nicht gefällt, wenn Weinsäure zugegen ist. So schlägt z. B. KOH bei Anwesenheit von Weinsäure aus Kupfersalzen kein $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nieder. Eine Mischung von Kupfersulfat mit Weinsäure und Kali (im Überschuß) ist unter dem Namen FEHLINGSche Lösung bekannt. Letztere ist ein sehr gebräuchliches Reagens, um Verbindungen auf ihr Reduktionsvermögen zu prüfen, da reduzierende Stoffe aus der dunkelblauen Flüssigkeit gelbrotes Kupferoxydul (oder ein Hydrat desselben) abscheiden.

In dieser alkalischen Kupferlösung sind die Hydroxylgruppen der mittleren Kohlenstoffatome mit Kupferhydroxyd in Reaktion getreten; denn 1 Mol neutrales Alkalitartrat löst 1 Mol Kupferhydroxyd auf; solche Kupferalkalitartrate hat man auch in kristallisierter Form erhalten, z. B. die Verbindung $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6\text{Na}_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$, welcher man die Strukturformel $\text{Cu} \begin{matrix} \text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{Na} \\ \text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{Na} \end{matrix} + 2\text{H}_2\text{O}$ gibt.

In wäßriger Lösung ist diese Verbindung ionisiert in Na und das komplexe Anion $\text{Cu} \begin{matrix} \text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2 \\ \text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2 \end{matrix}$; dies folgt erstens daraus, daß die Flüssigkeit die gewöhnlichen Reaktionen auf Cu-Ionen nicht gibt, da ja kein Kupferhydroxyd niederschlägt, obgleich die Flüssigkeit alkalisch ist, und daß zweitens bei der Elektrolyse das Kupfer an die Anode wandert.

Die FEHLINGSche Lösung ist ziemlich wenig haltbar, weshalb man sie am besten stets für den Gebrauch frisch bereitet. Eine andre, von Ost angegebene alkalische Kupferlösung, die viel beständiger ist und zu dem gleichen Zweck wie die FEHLINGSche benutzt werden kann, besteht aus einer Mischung von Kupfersulfat mit saurem und neutralem Kaliumcarbonat und enthält ein lösliches Doppelcarbonat von Kupfer und Kalium.

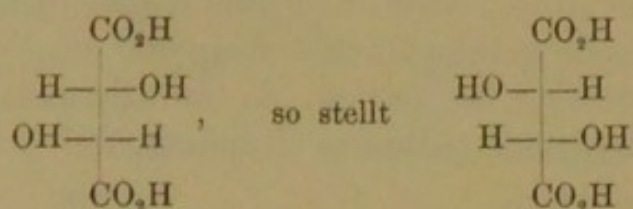
Linksweinsäure.

Sie wird aus Traubensäure gewonnen. Abgesehen von ihrem optischen Verhalten zeigt sie sowohl wie auch ihre Salze gleiche Eigenschaften wie Rechtsweinsäure. Ihre Salze mit aktiven Alkaloiden als Base sind jedoch hinsichtlich der Löslichkeit von denen der Rechtssäure verschieden.

Traubensäure.

193. In **186** sahen wir, daß durch Erhitzen optisch aktive Stoffe inaktiv gemacht, d. h. in eine Mischung gleicher Teile der in entgegengesetzter Richtung drehenden Isomere übergeführt werden können. Dies wird durch die Anwesenheit gewisser Stoffe oft erheblich erleichtert. So auch im vorliegenden Fall: Rechtsweinsäure, mit viel überschüssiger Natronlauge während 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wird inaktiv. Erhitzt man mit Wasser allein, so muß man auf beträchtlich höhere Temperatur und länger erhitzen, um die Umsetzung zu bewirken. Dabei entsteht auch Antiweinsäure (**194**).

Die Inaktivierung beruht auf dem Übergang der einen Hälfte der Säure in die entgegengesetzt drehende Modifikation. Entspricht nun der Rechtsweinsäure das Schema:



das Schema für die linksdrehende Säure dar; man sieht an diesen Schemata, daß der Austausch der Gruppen, durch den eine aktive Verbindung in die entgegengesetzt drehende isomere umgewandelt wird (**186**), an beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen stattfinden muß, wenn die Rechts- in die Linkssäure übergehen soll.

Traubensäure ist in Wasser schwerer löslich als die beiden aktiven Säuren und unterscheidet sich von diesen durch ihre Kristallform. Im kristallisierten Zustande besitzt sie die Zusammensetzung $2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Auch ihre Salze zeigen zum Teil einen andren Kristallwassergehalt als die entsprechenden der aktiven Säuren. Ihre Zusammensetzung aus den beiden aktiven Komponenten erkennt man daraus, daß sie, wie PASTEUR zeigte, durch Mischung von Lösungen der Rechts- und Linkssäure synthetisch entsteht. Sind diese Lösungen konzentriert, so tritt beim Mischen Wärmeentwicklung ein und die viel schwerer lösliche Traubensäure kristallisiert aus. Umgekehrt kann Traubensäure in diese beiden Säuren gespalten werden.

Traubensäure, welche sich im festen Zustand, wie wir sahen, von der Rechts- und Linksweinsäure unterscheidet, scheint in Lösung

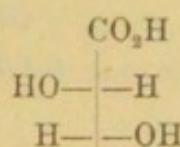
oder als Ester in Dampfform nur aus einer Mischung der beiden aktiven Säuren zu bestehen; wenigstens deutet die Gefrierpunkts-erniedrigung ihrer verdünnten Lösung auf das Molekül $C_4H_6O_6$ und die Dampfdichte der Ester ebenso auf die einzelnen Moleküle an Stelle von Molekülen doppelter Größe.

Die Bezeichnung *razemisch* rührt von der Traubensäure, *Acidum racemicum*, her, an welcher zuerst diejenige optische Inaktivität, welche durch Anwesenheit von gleichen Mengen entgegengesetzt drehender Isomere verursacht wird, von PASTEUR beobachtet wurde.

Antiweinsäure (Mesoweinsäure).

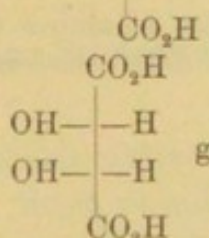
194. Diese Säure ist, ebenso wie Traubensäure, optisch inaktiv und läßt sich nicht in aktive Weinsäuren zerlegen. Sie entsteht neben Traubensäure, wenn man Rechtsweinsäure mit sehr viel überschüssiger Natronlauge am Rückflußkühler während einiger Stunden kocht.

Spricht man der Rechtsweinsäure die Konfiguration



zu, so

findet man, daß es für die Bildung der Antiweinsäure



genügend

ist, wenn nur an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom Vertauschung zweier Gruppen stattfindet, während zur Bildung von Traubensäure an beiden Atomen Vertauschung notwendig ist. Demgemäß entsteht sowohl beim Kochen von Rechtssäure mit verdünnter Alkalilauge, als auch beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zunächst Antiweinsäure und erst später Traubensäure. Es ist daher wahrscheinlich, daß Traubensäure nur aus primär gebildeter Antiweinsäure entsteht. Nur bei energischer Behandlung der Rechtssäure mit konzentrierten Alkalien wird aus ihr auch direkt Traubensäure gebildet.

Das saure Kaliumsalz der Antiweinsäure ist in kaltem Wasser leichter löslich wie das entsprechende Salz der andren Weinsäuren.

195. Die vorstehende Auffassung der Stereostruktur der Weinsäuren befindet sich in völliger Übereinstimmung mit dem Zusammenhang, der zwischen diesen Säuren einerseits und Fumar- und Maleïnsäure (170) anderseits besteht; man kann Traubensäure und Antiweinsäure nämlich durch Behandlung mit Permanganat in wäßriger Lösung erhalten, wobei zwei Hydroxylgruppen addiert werden; Fumarsäure geht in Traubensäure, Maleïnsäure in Antiweinsäure über. Man kann sich vorstellen, daß bei der Addition von zwei OH an Maleïnsäure entweder die Bindung 1·1' oder 2·2' in Fig. 64 aufgehoben wird.

Hierdurch entstehen die Konfigurationen für die Weinsäuren (Fig. 65 und Fig. 66):

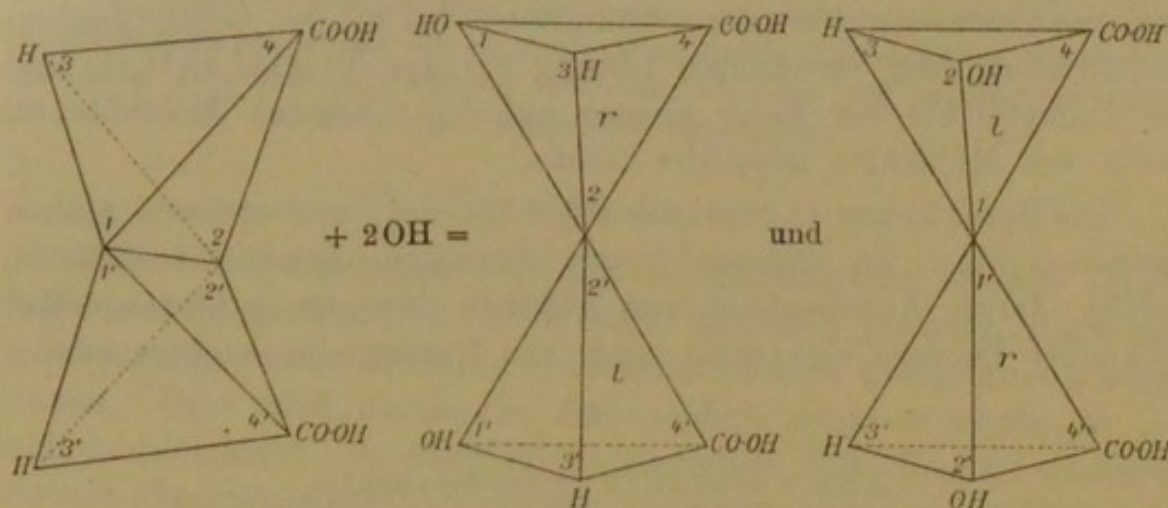
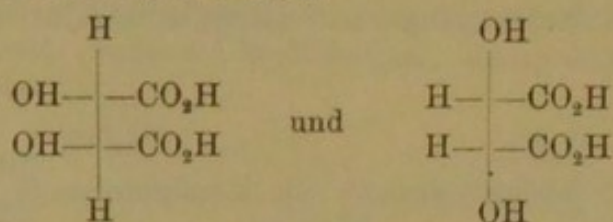


Fig. 64.
Maleinsäure.

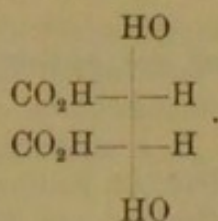
Fig. 65.
Antiweinsäure.

Fig. 66.
Antiweinsäure.

oder in Projektionsformeln geschrieben:



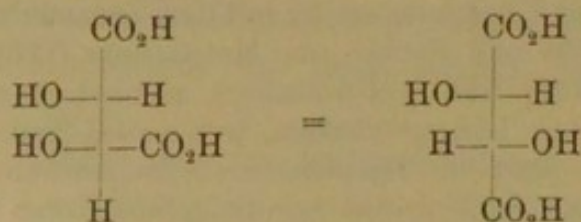
Diese scheinbar verschiedenen Konfigurationen sind tatsächlich identisch, was sich durch eine andre Schreibweise der ersteren leicht ergibt (191):

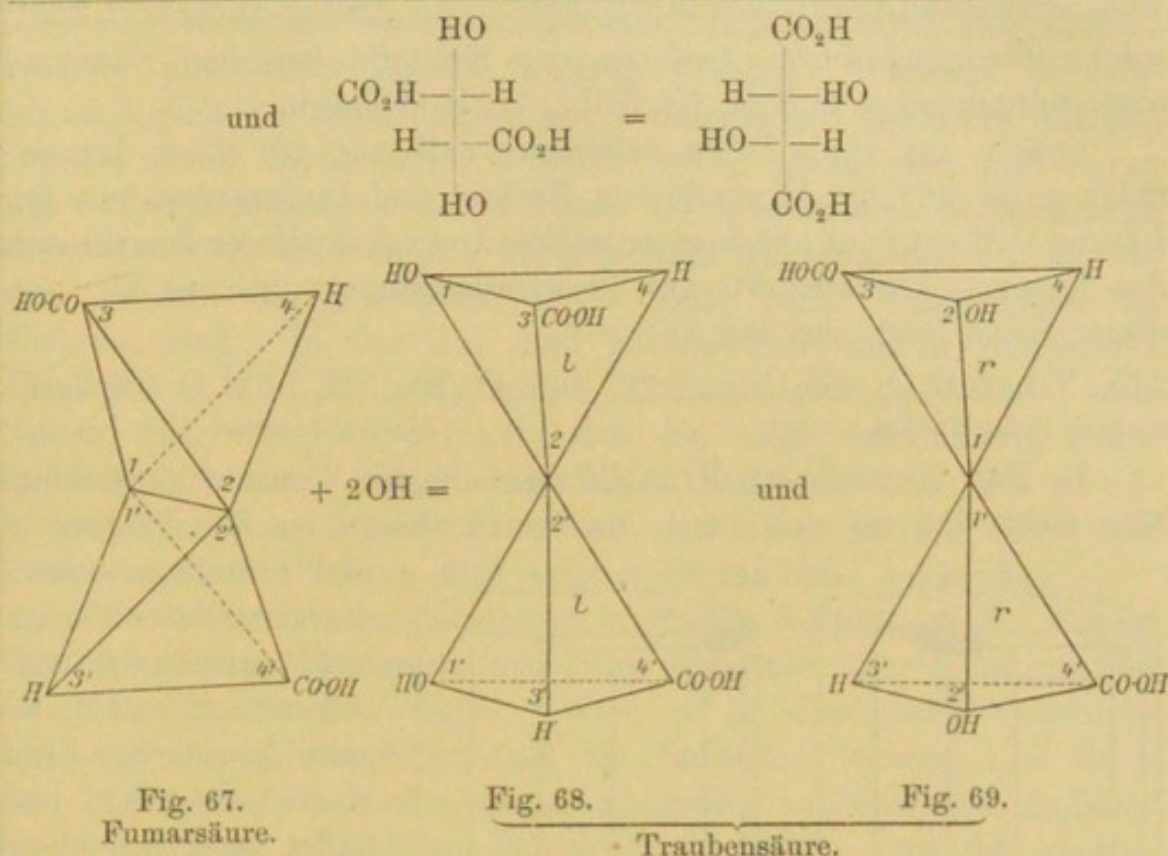


Dreht man diese Formel in der Papierebene um 180° , so kann sie mit der ersten zur Deckung gebracht werden. Beim Vergleich mit dem Schema in 196 erkennt man die Konfiguration der Antiweinsäure. So zeigt sich, daß bei der Addition von 2OH an Maleinsäure nur Antiweinsäure entsteht.

Anders ist es bei der Addition von 2OH an Fumarsäure, wovon die Figuren 67, 68 und 69 eine Vorstellung geben.

Hierbei entstehen, je nachdem die Bindung 1·1' oder 2·2' durch Addition aufgehoben wird, zwei Konfigurationen, die durch keinerlei Drehung zur Deckung gebracht werden können, was man noch besser aus den folgenden Projektionsformeln erkennen kann:





Beim Vergleich mit den Projektionsformeln (191) erkennt man deren Identität mit Rechts- und Linksweinsäure.

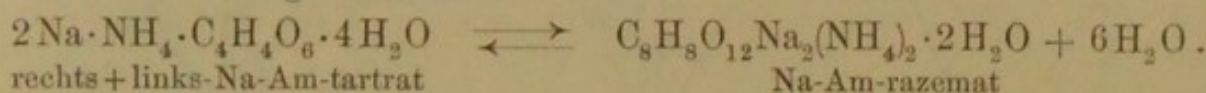
Über razemische Verbindungen und ihre Spaltung in optisch aktive Komponenten.

196. Die Erfahrung hat gelehrt, daß optisch aktive aber in entgegengesetzter Richtung drehende Isomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften völlig übereinstimmen; nur in dem Drehungsvermögen und einigen noch wenig studierten physiologischen Wirkungen weichen sie voneinander ab. Sie besitzen also die gleiche Löslichkeit, den gleichen Schmelz- bzw. Siedepunkt; ihre Salze kristallisieren mit gleichviel Molekülen Kristallwasser usf. Daher ist die Zerlegung eines razemischen Gemisches in seine aktiven Komponenten mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht möglich, weil die Voraussetzung dafür, die Verschiedenheit der physikalischen und chemischen Eigenschaften, fehlt.

PASTEUR hat drei Verfahren angegeben, wie man diese Trennung bewirken kann. Das erste beruht darauf, daß aus einer Lösung der Salze razemischer Säuren sich bei langsamer Kristallisation zwei verschiedene Arten von Kristallen, solche der rechtsdrehenden und solche der linksdrehenden Modifikation, abscheiden, welche sich durch Auslesen voneinander sondern lassen. PASTEUR führte eine

solche Trennung durch Auslesen der Kristalle bei dem Natrium-ammoniumrazemat $C_8H_8O_{12}Na_2(NH_4)_2 + 2H_2O$ durch.

Später hat VAN'T HOFF gefunden, daß nur bei einer Temperatur unter 28° die Kristalle von Rechts- und Linkstartrat aus der Lösung sich getrennt abscheiden, während oberhalb dieser Temperatur das Razemat kristallisiert; der Umwandlungspunkt („Unorg. Ch.“ 70) dieser Salze liegt also bei 28° .



In Fig. 70 sind die Kristallformen beider Tartrate abgebildet. Man sieht, daß sie sich durch die verschiedene Lage der Flächen *a*

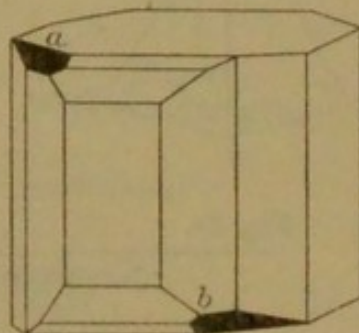
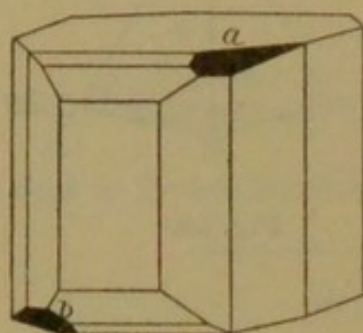


Fig. 70.

Kristallformen von rechts- und links-Na-Am-tartrat.

und *b* unterscheiden: die Kristalle verhalten sich zueinander wie Gegenstand und Spiegelbild; was bei dem einen rechts liegt, befindet sich bei dem anderen links; ihre Flächen lassen sich durch Drehung nicht zur Deckung bringen.

Die zweite Trennungsmethode, welche PASTEUR aufgefunden hat, beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Salze aktiver Säuren, deren Base ein optisch aktiver Stoff ist. Ist die Base, mit der die rechts- oder linksdrehende Säure sich vereinigt hat, optisch inaktiv (wie bei den Metallsalzen), so bleibt der innere Bau des Moleküls von der Salzbildung unberührt. Die Konfiguration der Salzmoleküle wird ebenso wie die der freien Säuren durch Schemata veranschaulicht, welche sich zueinander als Spiegelbild verhalten; sie ändert sich jedoch, wenn die rechts- und linksdrehende Säure sich mit einer aktiven, z. B. rechtsdrehenden Base vereinigen: dann geben die Konfigurationen der Salzmoleküle kein Spiegelbild mehr; und da nur bei Spiegelbildisomerie Gleichheit der physikalischen Eigenschaften besteht, so ist diese jetzt nicht mehr vorhanden. Traubensäure z. B. läßt sich durch ihr Cinchoninsalz spalten, da Cinchonin-linkstartrat schwer löslich ist, deshalb eher auskristallisiert als Rechtstartrat. Des Strychninsalzes als aktiver Base bedient man sich mit Vorteil, um Milchsäure in ihre Komponenten zu zerlegen usf.

Die Überführung optisch aktiver isomerer Verbindungen in andre, deren Konfigurationen zueinander kein Spiegelbild aufweisen, läßt sich auch noch auf andre Weise ausführen. Bei Säuren z. B. durch Ester-

bildung mit einem optisch aktiven Alkohol. Während die Geschwindigkeit der Esterbildung mit einem optisch inaktiven Alkohol für die beiden „optischen Antipoden“ völlig gleich sein muß wegen des vollkommen symmetrischen Baues der entstehenden Ester, müssen diese Geschwindigkeiten wie bei gewöhnlichen Isomeren verschieden sein, sobald die gebildeten Ester nicht mehr Spiegelbilder zu einander sind. In der Tat fand MARCKWALD, als er razemische Mandelsäure (357, 3) mit Menthol (372) als aktivem Alkohol eine Stunde lang auf 155° erhitze, daß die nicht esterifizierte Säure linksdrehend war. In gleicher Weise ließ sich auch die Amidbildung aus einer razemischen Base und einer aktiven Säure zur Trennung dieser Base in ihre aktiven Bestandteile verwenden.

Die dritte Trennungsmethode PASTEURS beruht auf der Eigentümlichkeit von Mikroorganismen, die Moleküle einer Konfiguration als Nahrung zu bevorzugen. Wird z. B. eine sehr verdünnte Milchsäurelösung mit Nährsalzen für Bakterien versetzt und dann der *Bacillus acidi lactici* darin ausgesät, so wird die anfangs inaktive Lösung allmählich linksdrehend, indem nur die rechtsdrehende Säure von den Bakterien zerstört ist. Bringt man Sporen des Schimmelpilzes *Penicillium glaucum* in eine verdünnte Lösung von Traubensäure, so bleibt nach einiger Zeit nur die Linksweinsäure zurück, während die Rechtsweinsäure verschwunden ist.

Das Prinzip dieser Methode ist das gleiche wie das der vorhergehenden. Die Organismen erzeugen nämlich während ihres Wachstums eigentümliche Substanzen, die Enzyme, welche auf noch nicht ganz aufgeklärte Weise die Zersetzung anderer Stoffe bewirken. Die Enzyme sind optisch aktiv; somit ist ihre verschiedene Wirkung auf optische Antipoden analog wie in den oben besprochenen Fällen aufzufassen.

197. Wenn ein razemischer Stoff flüssig oder gasförmig ist, so besteht er meistens aus einem Gemisch der beiden Antipoden; wir sahen dies bereits bei der Traubensäure und bei ihren Estern (195). Ist er jedoch kristallisiert, so sind drei Fälle möglich. Erstens können die Kristalle für sich rechts- oder linksdrehend sein, so daß man sie durch Auslesen trennen kann. Man bezeichnet die razemische Substanz dann als ein Konglomerat der Antipoden.

Zweitens kann eine wirkliche Verbindung von rechts- und linksdrehender Modifikation vorliegen. In diesem Falle hat man eine razemische Verbindung. Ihre Bindung ist mit der eines Doppelsalzes zu vergleichen, wenn man eine Lösung, die zwei Salze enthält, unter bestimmten Umständen kristallisieren läßt.

Auch für den dritten Fall gibt es eine Analogie mit dem Auskristallisieren gemischter Salzlösungen. Hierbei treten nämlich häufig Kristalle auf, welche beide Salze enthalten; das Verhältnis der betreffenden Salze wechselt in den Einzelkristallen. Häufig können die Salze in allen Verhältnissen zusammenkristallisieren, in vielen Fällen dagegen kann das Verhältnis sich nur innerhalb

bestimmter Grenzen ändern. Durch dieses Auskristallisieren aus Salzen entstehen Mischkristalle; erfolgt es bei Antipoden, so spricht man von pseudorazemischen Mischkristallen.

Was aus einer gegebenen Lösung oder Schmelze einer razemischen Substanz auskristallisieren wird, ein Konglomerat, eine razemische Verbindung oder pseudorazemische Mischkristalle, kann u. a. von der Temperatur, bei welcher die Kristallisation erfolgt, abhängen. Wir lernten ein Beispiel dafür bereits bei dem Na-Am-razemat kennen; oberhalb 28° kristallisiert aus der Lösung dieses Salzes das Razemat (d. h. die razemische Verbindung, so genannt, weil sie zuerst bei der Traubensäure beobachtet wurde), unterhalb dieser Temperatur scheiden sich dagegen die Tartrate gesondert für sich (d. h. das Konglomerat) aus.

BAKHUIS ROOZEBOOM hat angegeben, auf welche Weise man die genannten drei Kategorien von Stoffen unterscheiden kann. Bei einem Konglomerat ist dies einfach. Bereitet man eine gesättigte Lösung desselben, so ist diese sowohl in bezug auf die rechtsdrehende wie die linksdrehende Verbindung gesättigt; diese Lösung ist natürlich inaktiv. Gibt man nun feste Links- oder Rechtssubstanz zu und schüttelt aufs neue, so nimmt die Lösung nichts mehr auf, da sie in bezug auf das Zugeführte bereits gesättigt ist. Die Menge gelöster Substanz muß also dieselbe bleiben und die Lösung muß nach wie vor inaktiv sein. Hat man dagegen eine razemische Verbindung gehabt, so war die anfängliche Lösung zwar in bezug auf diese gesättigt, aber nicht in bezug auf die beiden aktiven Modifikationen. Setzt man also dieser gesättigten Lösung links- oder rechtsdrehende Substanz zu, so ändert sich die Gesamtmenge der gelösten Substanz und die Flüssigkeit wird optisch aktiv. Weniger einfach ist es häufig, zu erkennen, ob man mit pseudorazemischen Mischkristallen zu tun hat.

Höherbasische Oxysäuren.

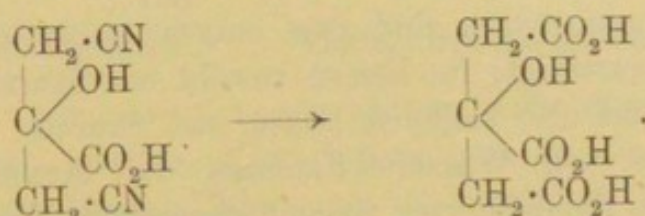
198. Von diesen sei nur die im Pflanzenreich sehr verbreitete dreibasische Zitronensäure $C_6H_8O_7 + H_2O$ erwähnt, die man auch in der Milch gefunden hat. Man gewinnt sie aus dem Saft nicht ganz reifer Zitronen, in dem bis zu 6–7% freier Zitronensäure vorkommen. Die Eigentümlichkeit ihres Tricalciumsalzes, in kaltem Wasser leicht, in heißem sehr schwer löslich zu sein, benutzt man zu dessen Abscheidung aus dem Zitronensaft; aus dem Salz wird die Zitronensäure mittels verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Eine andre Darstellungsweise gründet sich darauf, daß durch zwei Schimmelpilze (*Citromyces Pfefferianus* und *C. glaber*) mittels Gärung aus Glukose oder Zucker Zitronensäure gebildet wird.

Synthetisch kann man sie auf folgendem Wege, der auch ihre Struktur erschließt, gewinnen. Man geht von dem symmetrischen Dichlorhydrin $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$ (**162**) aus, indem man es durch Oxydation in das symmetrische Dichloraceton überführt. Mittels

der Cyanhydrinreaktion entsteht hieraus $CH_2Cl \cdot C \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \rightarrow CH_2Cl \\ \searrow CN \end{array}$ und durch

Verseifung des letzteren die Oxysäure $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{COOH} \end{matrix}$. Durch Behandeln derselben mit Cyankalium erhält man ein Dicyanid, welches schließlich beim Verseifen Zitronensäure liefert:



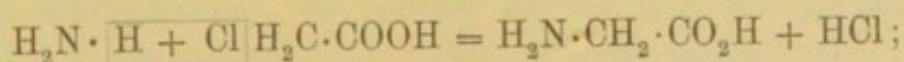
Die Alkoholfunktion der Zitronensäure erkennt man daran, daß beim Behandeln ihres Triäthylesters mit Acetylchlorid eine Acetylverbindung entsteht.

Zitronensäure schießt mit einem Molekül Kristallwasser in wasserhellen Kristallen an, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Dampft man die wäßrige Lösung bis zu einer Temperatur von 130° ein, so scheidet sich beim Erkalten die wasserfreie Säure in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 153° ab. Sie dient zur Bereitung erfrischender Getränke und als Heilmittel; auch in der Kattundruckerei findet sie Verwendung.

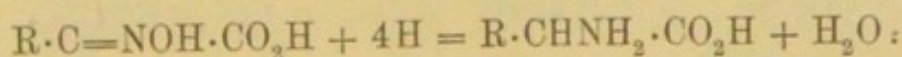
Aminosäuren.

199. Als Aminosäuren bezeichnet man Säuren, in denen an Kohlenstoff befindlicher Wasserstoff durch eine Aminogruppe ersetzt ist. Sie sind physiologisch sehr wichtig, da viele von ihnen als Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe auftreten und einige auch in der Natur vorkommen. Synthetisch kann man sie auf verschiedene Weise darstellen:

1) Analog den Aminen durch Einwirkung von Ammoniak auf Halogenfettsäuren:

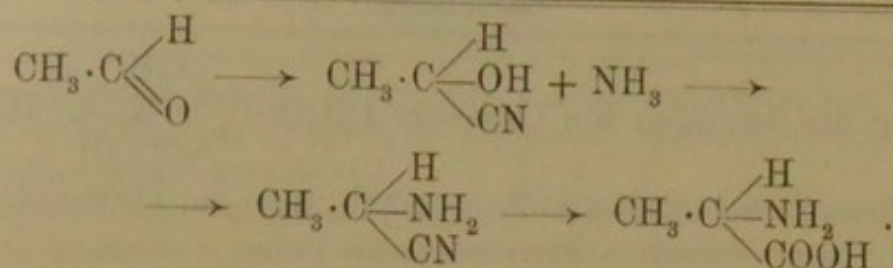


2) durch Reduktion der Oximsäuren mittels Natriumamalgam:



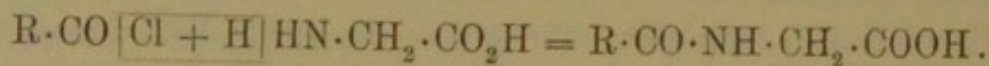
In dieser Reaktion besitzt man also ein Mittel zur Überführung von Ketonensäuren in Aminosäuren.

3) α -Aminosäuren entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf die Cyanhydrine der Aldehyde oder Ketone und darauffolgende Verseifung der Nitrilgruppe, z. B.:



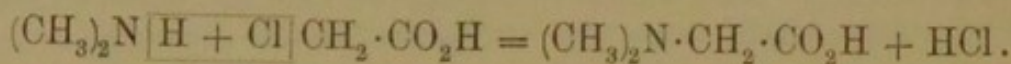
Bei den Aminosäuren sind zwei entgegengesetzte Funktionen in einem Molekül vereinigt; sie liefern sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze, sind also zugleich Basen und Säuren.

Der Ersatz von Wasserstoffatomen der Aminogruppe durch Radikale liefert komplizierter zusammengesetzte Aminosäuren. Mit Säurechloriden z. B. bilden sie, wie bei der Einwirkung von Ammoniak, Säureamide, nur daß in denselben ein Wasserstoffatom der Aminogruppe substituiert ist:



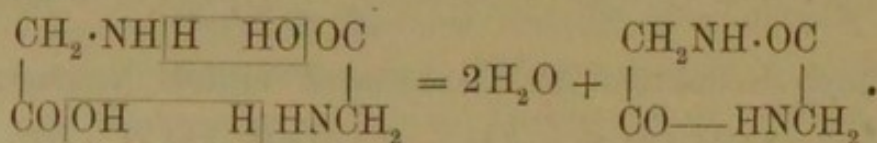
Verbindungen letzterer Art sind also zugleich Aminosäuren und Säureamide.

Auch sind verschiedene Aminosäuren bekannt, deren Aminowasserstoff durch Alkyl substituiert ist. Sie werden dargestellt, indem man statt Ammoniak Amine auf Halogensäuren einwirken läßt, z. B.:

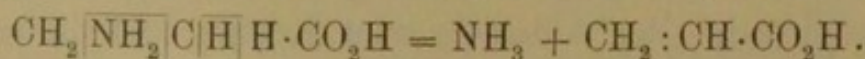


Man findet bei den Aminosäuren die meisten Reaktionen der Amine wieder. So z. B. die mit salpetriger Säure, durch welche hier Oxy-säuren entstehen wie Alkohole aus den primären Aminen.

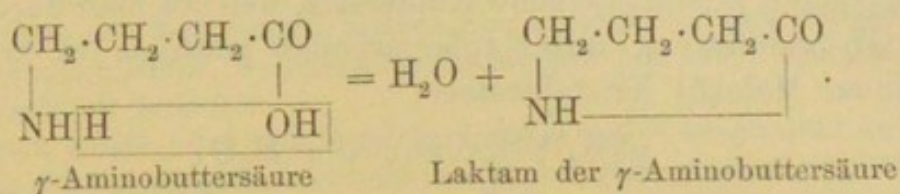
Bei den Aminosäuren kehren dieselben charakteristischen Verschiedenheiten wieder, die durch die Lage der Aminogruppe in bezug auf die Carboxylgruppe bedingt werden, wie wir sie bei den Oxy- und bei den Halogensäuren zu beobachten Gelegenheit hatten (178 und 183). Die α -Aminosäuren geben durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus zwei Molekülen Säure leicht Anhydride (Säureamide):



β -Aminosäuren spalten leicht unter Bildung ungesättigter Säuren Ammoniak ab. So liefert z. B. β -Aminopropionsäure (erhalten aus β -Jodpropionsäure beim Erhitzen mit Ammoniak) Acrylsäure:



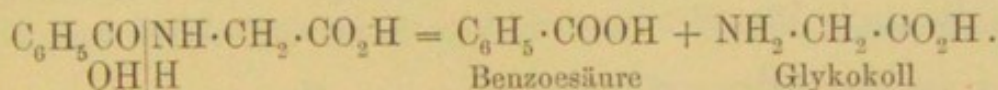
γ -Aminosäuren endlich bilden in gleicher Weise wie γ -Oxy-säuren innere Anhydride, die den Laktonen analog gebaut sind und den Namen „Laktame“ erhalten haben:



Ester der Aminosäuren können nach der gewöhnlichen Methode gewonnen werden, d. h. indem man in die absolut-alkoholische Lösung der Säuren Chlorwasserstoff einleitet (94). Zunächst entstehen hier Chlorhydrate der Ester (z. B. $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, salzsaurer Glykokollester), weil die Aminogruppe in diesen Estern ihre gewöhnlichen basischen Eigenschaften besitzt. Die Ester selber werden aus diesen Salzen hergestellt, indem man deren wäßrige Lösung mit einer konzentrierten Kali- oder Pottaschelösung bei niedriger Temperatur versetzt und die Flüssigkeit direkt mit Äther extrahiert. E. FISCHER hat gezeigt, daß diese Ester für die Reinigung und Trennung von Aminosäuren sehr nützlich sind, und dies ist von großer Wichtigkeit für die Chemie der Proteinsubstanzen, weil diese sowohl bei der Einwirkung von Basen wie von Säuren als hauptsächlichste Spaltungsprodukte eine Reihe von Aminosäuren geben.

Einzelne Glieder.

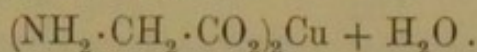
200. Glykokoll, Aminoessigsäure $\text{NH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Diese Verbindung, die wegen ihres süßen Geschmackes auch den Namen „Leimsüß“ führt, kann durch Kochen von Leim mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser dargestellt werden. Man gewinnt sie auch aus Hippursäure, die im Pferdeharn vorkommt. Letztere ist ein Glykokoll, in dem ein Wasserstoffatom der Aminogruppe durch den Benzoylrest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$ substituiert ist; sie besitzt demnach die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Kocht man Hippursäure mit verdünnter Schwefelsäure, so erleidet sie wie alle Säureamide eine Spaltung durch Wasseraufnahme; demnach entstehen im vorliegenden Fall Benzoesäure und Glykokoll:



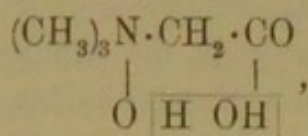
Synthetisch stellt man Glykokoll aus Monochloressigsäure und Ammoniak dar.

Glykokoll ist fest und kristallisiert; schmilzt bei 232° unter Zersetzung und ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol

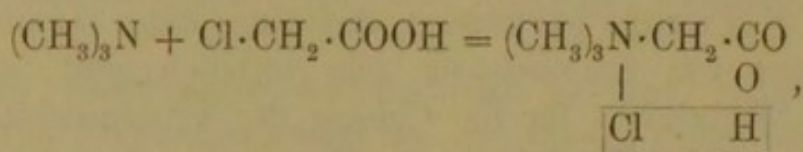
unlöslich. Charakteristisch für das Glykokoll, wie überhaupt für viele Aminosäuren, ist das in Wasser schwer lösliche und in dunkelblauen Nadeln kristallisierende Kupfersalz, welches man durch Kochen einer Glykokolllösung mit Kupfercarbonat gewinnt; es kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser:



Betain $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ ist ein Trimethylderivat des Glykokolls; es ist in dem Saft der Zuckerrüben aufgefunden und sammelt sich bei der Zuckerfabrikation in der Melasse an. Man faßt diese Verbindung meistens als ein inneres Ammoniumsalz auf:



und stützt diese Auffassung auf die Bildung des Betains aus Trimethylamin durch Addition von Monochloressigsäure:

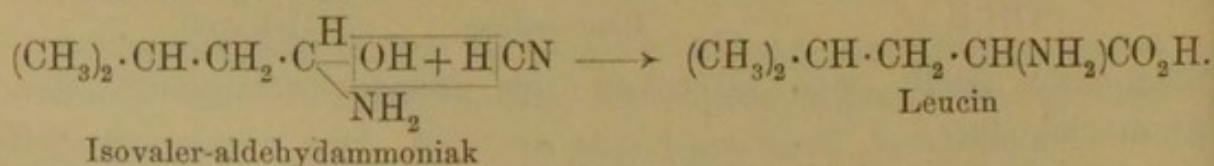


die also ganz analog der Addition der Alkylhalogene an tertiäre Amine unter Bildung von Salzen der Ammoniumbasen verläuft. Es kristallisiert in großen Kristallen mit einem Molekül Wasser, welches bei 100° , sowie beim Stehen über Schwefelsäure verloren geht. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Trimethylamin-dämpfen.

Viele tertiäre Amine sind befähigt, Körper zu geben, die in ihrer Struktur dem Betain entsprechen, d. h. innere Salze von Ammoniumbasen sind. Sie werden im allgemeinen als Betaine bezeichnet.

Alanin oder α -Aminopropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ gewinnt man synthetisch durch Einwirkung von NH_3 auf α -Chlorpropionsäure.

Leucin, α -Aminoisobutylelessigsäure, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, entsteht neben Glykokoll durch Fäulnis aus Eiweißstoffen oder durch Zersetzung mit Säuren oder Alkalien. Synthetisch erhält man es aus Isovaleraldehydammoniak und Blausäure und Verseifung des so gewonnenen Nitrils:

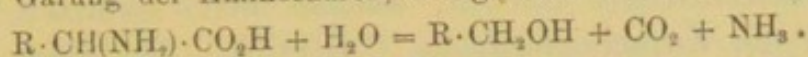


Das aus Eiweißstoffen erhaltene Leucin ist optisch aktiv; seine Formel enthält, wie man sieht, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Bei der Spaltung der Eiweißsubstanzen wird auch ein Isoleucin von der Formel $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ erhalten. Seine Struktur ist bewiesen durch Synthese aus dem optisch aktiven Amylalkohol, der zum entsprechenden Aldehyd oxydiert wurde, welches nach der Methode von 199, 3 eine Aminosäure gab, identisch mit Isoleucin.

EHRLICH zeigte, daß das Fuselöl, welches als Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung entsteht, nicht aus den Zuckerarten, sondern aus Leucin und Isoleucin gebildet wird. Diese Körper stammen aus den Eiweißkörpern (aus Korn, Kartoffel oder andren Grundstoffen), die sich in den gärenden Flüssigkeiten vorfinden. EHRLICH fand nämlich, daß bei der Vergärung von Zucker mit einer Reinkultur beim Zufügen von Leucin Isobutylcarbinol, beim Zufügen von Isoleucin der optisch aktive Amylalkohol gebildet wird, welche die Hauptbestandteile des Fuselöls sind.

Die Spaltung dieser Aminosäuren durch die Hefe, man könnte sagen die alkoholische Gärung der Aminosäuren, erfolgt nach der Gleichung:



Auch andre Aminosäuren sind nach dieser selben Gleichung durch Hefe vergärbar.

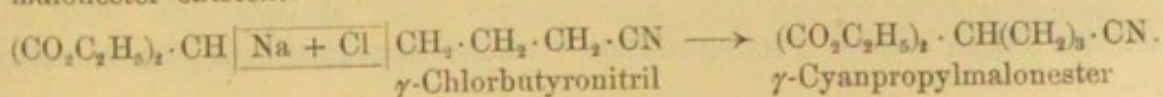
Asparagin findet sich vielfach im Pflanzenreich, namentlich in den Keimlingen von Leguminosen, in den Sprossen von Spargel usw. In Lupinenkeimlingen findet es sich bis zu einem Betrage von 20—30% der Trockensubstanz. Es muß als Halbamid (165) der Aminobernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ aufgefaßt werden; denn durch Verseifung geht es in Aminobernsteinsäure, Asparaginsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, über, deren Struktur man bei der Behandlung mit salpetriger Säure erkennt, wobei Äpfelsäure entsteht. Das aus Keimlingen gewonnene Asparagin ist zuweilen rechts-, meistens linksdrehend. Das letztere ist geschmacklos, das rechtsdrehende hingegen süß.

Homolog mit dem Asparagin ist das ebenfalls in keimenden Samen vorkommende Glutamin. Es ist die Aminosäure von α -Aminoglutarinsäure.

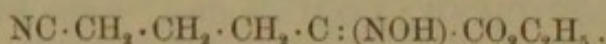
Bei der Zersetzung von Eiweißstoffen mit Säuren werden außer Monoaminosäuren auch Diaminosäuren erhalten, wovon einzelne hier erwähnt werden mögen.

Lysin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ zerfällt bei der Fäulnis in Cadaverin oder Pentamethyldiamin (162); da es als Säure eine Carboxylgruppe enthält, wird durch diese Spaltung die Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, wonach es eine α - ϵ -Diaminocaprinsäure ist, wahrscheinlich gemacht.

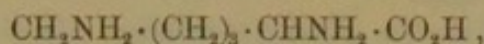
E. FISCHER hat die Formel durch Synthese bewiesen. Natriummalonester wird dazu mit γ -Chlorbutyronitril zusammengebracht, wodurch γ -Cyanpropylmalonester entsteht:



Bei der Behandlung mit Äthylnitrit und Na-alkoholat tritt aus diesem Ester Carbäthoxyl aus und entsteht das Na-Salz eines Oxims:



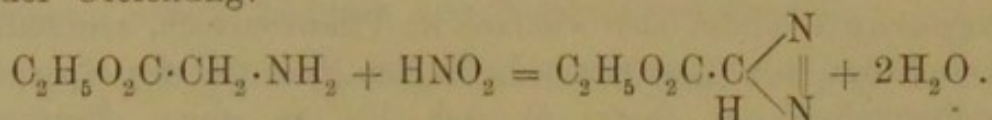
Wird dieses Oxim durch Natrium und Alkohol reduziert, so werden gleichzeitig die NOH-Gruppe zu NH_2 und die Cyangruppe zu CH_2NH_2 , wodurch



d. h. inaktives Lysin, erhalten wird.

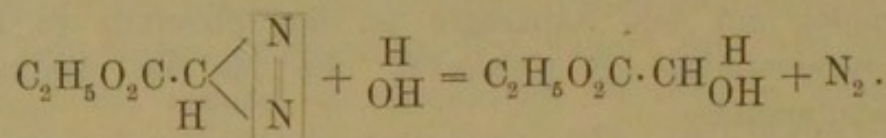
Ornithin ist das nächst niedere Homologe des Lysins; es hat die Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ oder $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$; unter der Wirkung von Bakterien liefert es Putrescin (Tetramethyldiamin), s. 162. Seine Struktur ist durch die Synthese, welche E. FISCHER ausgeführt, bewiesen (vgl. 338).

201. Durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Äthylester des Glykokolls erhielt CURTIUS ein eigentümliches gelbes Öl von charakteristischem Geruch, welches beim Erhitzen explodiert. Es besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$. Es bildet sich nach folgender Gleichung:



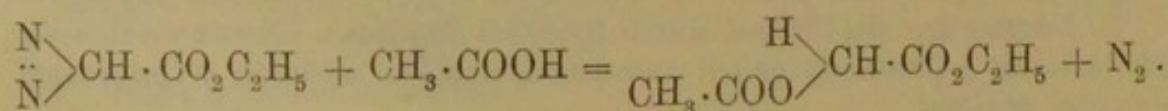
Diese Verbindung hat den Namen Diazoessigester erhalten. Sie ist zu sehr mannigfaltigen Umsetzungen befähigt (wodurch obestehende Strukturformel bewiesen wird), die sich in drei Gruppen zusammenfassen lassen.

Zu der ersten Gruppe gehören diejenigen Umwandlungen, die sich unter Abgabe des Diazostickstoffs vollziehen. Beim Zusammenbringen mit verdünnten Säuren entsteht z. B. Glykolsäureester:



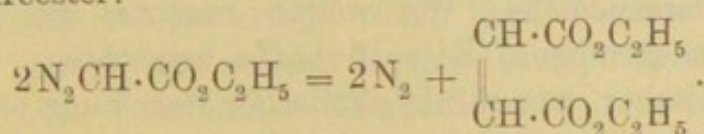
BREDIG hat gefunden, daß diese Reaktion sehr stark katalytisch durch Wasserstoffionen beschleunigt wird, und hierauf eine der empfindlichsten Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung dieses Ions gegründet.

Auf gleiche Weise entsteht mit Salzsäure Monochloressigester und mit Jod Dijodessigester. Mit organischen Säuren entstehen Acidylglykolsäureester:



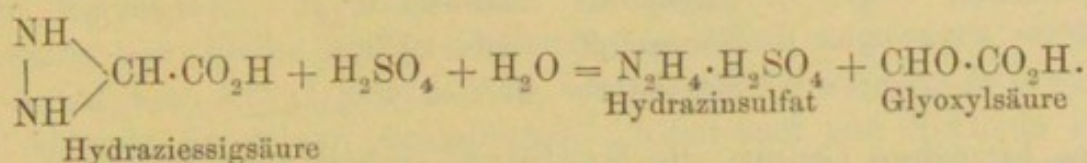
In der Nähe seines Siedepunktes vermag der Diazoessigester auch

an und für sich seinen Gesamtstickstoff abzugeben unter Bildung von Fumarsäureester:



Die zweite Gruppe umfaßt diejenigen Umwandlungen, bei welchen Stickstoff nicht gasförmig austritt, sondern die Diazogruppe einseitig vom C-Atom losgelöst wird. Hierbei entstehen Pyrazolderivate.

Die dritte Gruppe von Reaktionen besteht in Additionen, wobei die doppelte Bindung zwischen den Stickstoffatomen in einfache Bindung übergeht. Als Beispiel sei die Addition von Wasserstoff erwähnt, wobei Hydraziessigsäure entsteht, welche mit Säuren bereits in der Kälte in Glyoxylsäure und Hydrazinsalz zerfällt:



Das Wasserstoffatom der Gruppe CHN_2 ist durch Metall ersetzbar. Natrium löst sich z. B. unter Wasserstoffentwicklung in Diazoessigsäureester auf.

Eiweißstoffe.

202. Diese im Körper aller lebenden Wesen, im Pflanzenreich wie im Tierreich, vorkommenden Verbindungen bereiten der chemischen Untersuchung wegen ihrer höchst komplizierten Zusammensetzung die größten Schwierigkeiten. Ihre große physiologische Wichtigkeit geht daraus hervor, daß Eiweiß für die Nahrung der Menschen und Tiere unentbehrlich ist, und daß die Trockensubstanz des tierischen Körpers, von Fett und unorganischen Bestandteilen abgesehen nahezu ganz aus Eiweißstoffen besteht. Während Fette und Kohlehydrate eine Zeitlang bei der Ernährung entbehrt werden können, geht das Tier bei Unterbrechung der Zufuhr von Eiweißstoffen sicher zugrunde.

Außer der komplizierten Zusammensetzung erschweren noch andre Eigenschaften der Eiweißstoffe ihre Untersuchung. Mit geringen Ausnahmen sind sie nämlich nicht zu kristallisieren; keine einzige läßt sich unzersetzt destillieren. Diese wichtigen Hilfsmittel zur Isolierung einheitlicher Substanzen versagen also hier. Zudem sind viele Eiweißstoffe sehr veränderlich und zeigen untereinander wenig scharfe Unterschiede.

Unter der allgemeinen Bezeichnung Proteinstoffe oder Eiweißstoffe werden verschiedene Gruppen stickstoffhaltiger Verbindungen zusammengefaßt. Wir wollen zunächst die eigentlichen oder nativen (genuinen) Eiweißstoffe betrachten. Sie zeigen sowohl in chemischer, wie in physikalischer Beziehung oft ein sehr verschiedenes Verhalten; zunächst sollen die gemeinsamen Eigenschaften, durch welche die Eiweißstoffe charakterisiert werden, angegeben werden.

Die Eiweißstoffe bestehen aus nur fünf Elementen. Ihre prozentische Zusammensetzung schwankt innerhalb enger Grenzen; dieselbe bewegt sich zwischen folgenden Zahlen:

Kohlenstoff	50—55%
Wasserstoff	6.5—7.3%
Stickstoff	15—17.6%
Sauerstoff	19—24%
Schwefel	0.3—2.4%.

Eine besondere Gruppe, die Nucleine, enthält auch Phosphor.

203. Die Lösungen der Eiweißstoffe sind sämtlich optisch aktiv und zwar linksdrehend. Die Eiweißstoffe zählen zu den Kolloiden, d. h. sie diffundieren nicht durch Pergamentpapier usw. Diese Eigenschaft wird oft zu ihrer Trennung von Salzen und andren diffundierbaren Beimengungen benutzt.

Nur wenige Eiweißstoffe sind bisher kristallisiert erhalten worden, z. B. Hämoglobin und Serumalbumin; die meisten sind weiße amorphe Körper und haben keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern verkohlen beim Erhitzen unter Gasentwicklung.

Manche Eiweißstoffe lassen sich aus ihren Lösungen aussalzen, andre nicht. Dies ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Erkennung und Trennung der Arten. Das Aussalzen geschieht meistens durch Kochsalz oder Magnesiumsulfat; sehr bemerkenswert ist, daß nicht nur alle Eiweißstoffe, sondern die Proteinstoffe überhaupt sowohl aus neutraler wie aus saurer Lösung durch Sättigen mit Ammoniumsulfat vollkommen ausgesalzen werden. Die nativen Eiweißstoffe können aus ihrer wäßrigen Lösung durch zunehmende Konzentration der Ammoniumsulfatlösung fraktioniert gefällt werden. Die Konzentration, bei welcher ein Salz Eiweiß zu fällen beginnt, ist ebenso charakteristisch für Eiweiß wie die Löslichkeit für eine kristallisierte Substanz. Wenn das Aussalzen bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, so werden die Eiweißstoffe dadurch nicht verändert, da sie nach dieser Operation die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie vorher.

Durch Alkohol werden die Eiweißstoffe aus wäßriger Lösung unverändert niedergeschlagen; durch starken Alkohol werden sie jedoch koaguliert. Dies erfolgt auch beim Kochen mit Wasser. Jedes native Eiweiß hat seinen eigenen Koagulationspunkt, d. h. koaguliert bei einer bestimmten Temperatur.

Durch die Koagulation sind alle Unterschiede in der Löslichkeit der verschiedenen Eiweißstoffe aufgehoben; sie sind in neutralen Lösungsmitteln unlöslich geworden. Das einzige Mittel, sie wieder in Lösung zu bringen, ist, sie mit verdünnten Laugen oder Mineralsäuren zu behandeln.

Eine Lösung von gleichem Verhalten erhält man durch Kochen von nicht koagulierten Eiweißstoffen mit viel Essigsäure oder Alkalilauge. Eiweiß wird hierbei, wie man sagt, denaturiert: es verliert die Eigenschaft, beim Erhitzen zu gerinnen, seine Zusammensetzung usw. bleibt jedoch erhalten. War Alkali angewandt worden, so erhält man Alkalialbuminat; war eine Säure angewandt worden, so entsteht Syntonin (Acidalbumin). Albuminat und Syntonin sind in Wasser unlöslich; in verdünnten Säuren und Alkalien löslich. Durch Neutralisieren der Lösungen werden sie gefällt.

Die Eiweißstoffe werden aus ihrer Lösung durch mancherlei Stoffe gefällt, indem sie entweder koaguliert werden oder in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen. Ersteres wird durch Zufügen von Mineralsäuren bewirkt, am besten durch Salpetersäure.

In Wasser unlösliche Verbindungen werden durch die Salze der meisten Schwermetalle, besonders Kupfersulfat, Eisenchlorid und angesäuerte Sublimatlösung gefällt. Die Eiweißstoffe verhalten sich also wie schwache Säuren, welche mit den Oxyden dieser Metalle salzartige Verbindungen liefern.

Auch mit einigen schwachen Säuren entstehen ebenfalls unlösliche Verbindungen; Eiweiß verhält sich also zugleich wie eine Base und wie eine Säure; hierin zeigt es völlige Analogie mit seinen Hauptspaltungsprodukten, den Aminosäuren. Solche schwache Säuren sind Gerbsäure, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure und andere; da die letztgenannte Säure Eiweißstoffe vollständig fällt, so benutzt man sie neben der Koagulierung durch Kochen und Niederschlagen mit Alkohol zur Abscheidung von gelöstem Eiweiß.

204. Es gibt verschiedene Farbenreaktionen der Eiweißstoffe: 1) MILLONS Reagens (Merkurinitrat, welches salpetrige Säure enthält); beim Kochen damit werden Eiweißstoffe purpurrot. 2) Die Xanthoproteinreaktion, d. h. Auftreten einer Gelbfärbung beim

Erhitzen mit Salpetersäure. 3) Die Biuretreaktion: durch Zufügen von Kali und darauffolgendes Zutropfen einer verdünnten (2%) Kupfersulfatlösung entsteht eine schön violette Färbung. Diese Reaktion hat ihren Namen daher, weil Biuret dieselbe Reaktion gibt (263).

Man teilt die Eiweißstoffe in folgender Weise ein:

I. Eigentliche oder native Eiweißstoffe:

- a) Albumine; zu ihnen gehören: Serumalbumin, Eieralbumin, Laktalbumin (Milchalbumin), Muskelalbumin.
- b) Globuline: Serumglobulin, Muskelglobulin, Eierglobulin, Laktoglobulin, Pflanzenglobuline, Zellglobuline.
- c) Koagulierende Eiweißstoffe: Fibrinogen, Myosin, Myogen.
- d) Nucleoalbumine: Kasein, Vitellin.

II. Umwandlungsprodukte der eigentlichen Eiweißstoffe:

- a) Acidalbumine (Syntonine) und Alkalialbuminate.
- b) Albumosen und Peptone.

III. Proteide. Zusammengesetzte Eiweißstoffe, die in Eiweiß und andre organische Verbindungen zerlegt werden können.

- a) Nucleoproteide: Verbindungen der Nucleinsäure mit Eiweiß.
- b) Hämoglobine.
- c) Glykoproteide: Verbindungen von Eiweiß mit Kohlehydraten (Schleimstoffe, Mucine).

IV. Albuminoide.

Hier noch einiges über die besonderen Eigentümlichkeiten dieser Gruppen.

Die Albumine sind die bekanntesten und am leichtesten zugänglichen Eiweißstoffe; sie sind sämtlich in gut ausgebildeten Kristallen gewonnen worden und gehören somit zu den wenigen Eiweißstoffen, von welchen man mit einiger Gewißheit behaupten kann, daß sie chemische Individuen sind. Sie sind in reinem Wasser löslich.

Ihre neutralen Lösungen werden weder durch NaCl noch durch $MgSO_4$ ausgesalzen, und ebensowenig durch halbgesättigte Ammoniumsulfatlösung. Hierin unterscheiden sie sich von den Globulinen, welche stets neben ihnen zugegen sind.

Die Globuline unterscheiden sich von den Albuminen außer durch ihre Aussalzbarekeit auch darin, daß sie in reinem Wasser unlöslich sind; in verdünnten neutralen Salzlösungen und in Alkalikarbonatlösungen dagegen sind sie löslich. Von Magnesiumsulfat werden sie bei 30° vollkommen, durch Kochsalz unvollkommen ausgesalzen. Die Globuline sind nicht kristallisiert erhalten worden.

Koagulierend nennt man die Eiweißstoffe, welche die Eigenschaft besitzen, unter dem Einfluß eines Ferments zu gerinnen, d. h. aus einem löslichen in einen unlöslichen Zustand überzugehen.

Die Nucleoalbumine sind phosphorhaltig und deutlich sauer; sie färben Lackmus rot, sind für sich in Wasser schwer löslich, sehr leicht dagegen in Form ihrer Alkali- oder Ammoniaksalze. Die Lösung ihrer Salze ist nicht koagulierbar; sie wird beim Kochen nicht verändert.

Von den unter IIa genannten Umwandlungsprodukten der Eiweißstoffe war oben bereits die Rede.

Aus allen Proteinstoffen kann man durch gemäßigte Hydrolyse Produkte erhalten, die noch den allgemeinen Charakter der Eiweißstoffe zeigen, nämlich in Alkohol unlöslich sind und neben der Xanthoproteinreaktion auch die Biuretreaktion geben. Diese (unter IIb erwähnten) Verbindungen heißen Albumosen und Peptone. Sie entstehen auch durch Einwirkung des Magensaftes auf die Proteinstoffe. Sie sind als Zwischenprodukte der vollständigen hydrolytischen Spaltung aufzufassen; die Albumosen stehen hierbei den Proteinstoffen, die Peptone den Aminosäuren näher.

205. Den eigentlichen Eiweißstoffen sehr nahe stehen die Proteide, Verbindungen von Eiweiß mit andren, meist kompliziert zusammengesetzten organischen Verbindungen. Sie sind, wie die eigentlichen Eiweißstoffe, unlöslich in Alkohol; fast alle sind durch Alkohol koagulierbar.

1. Die Nucleoproteide heißen so, weil sie die Hauptbestandteile des Zellkerns bilden. Sie sind Verbindungen von Eiweiß mit Phosphorsäure oder mit Nucleinsäure. Unter Nucleinsäure versteht man eine Phosphorsäure, die zu einem Teil mit Basen, wie Hypoxanthin, Guanin, Xanthin u. a., abgesättigt ist. Die Zusammensetzung der Nucleine weicht demgemäß wesentlich von derjenigen der eigentlichen Eiweißstoffe ab; der Kohlenstoffgehalt beträgt ca. 41%, der Sauerstoffgehalt ca. 31% und der Phosphorgehalt ca. 5.7%.

Die Nucleine besitzen stark sauren Charakter; sie sind in Wasser unlöslich, in Alkalilauge löslich, in verdünnten Säuren ganz unlöslich. Sie geben die Farbenreaktionen der Eiweißstoffe.

2. Hämoglobine sind Verbindungen von Eiweißstoffen mit eisenhaltigen Farbstoffen. Hämoglobin ist der Farbstoff der roten Blutkörperchen und läßt sich in Eiweiß und Hämatin spalten. Es vereinigt sich mit dem Sauerstoff der eingeatmeten Luft in der Lunge zu Oxyhämoglobin, welches seinen Sauerstoff leicht wieder

abgibt und auf diese Weise den Oxydationsprozeß bewirkt, dessen Folge die Wärmebildung im tierischen Körper ist. Mit Kohlenoxyd vereinigt sich Hämoglobin zu Kohlenoxydhämoglobin, welches keinen Sauerstoff mehr aufnehmen kann. Auf dieser Bildung beruht die giftige Wirkung eingeatmeten Kohlendunstes. — Oxyhämoglobin liefert bei der Behandlung mit Eisessig und Kochsalz salzsaures Hämatin, Hämin genannt, welches in charakteristischen rotbraunen Tafeln kristallisiert. Diese Kristalle sind in der forensischen Medizin für den mikroskopischen Nachweis von sogar viele Jahre alten Blutflecken wichtig.

3. Glykoproteide sind Verbindungen von Eiweiß mit Kohlehydraten. Zu ihnen zählen die Mucine oder Schleimstoffe. Wie die Nucleoalbumine besitzen sie sauren Charakter und sind in reinem Wasser unlöslich, in sehr wenig Kalkwasser (oder Alkali) löslich. Die erhaltene Lösung ist neutral, besitzt schleimiges Aussehen und gerinnt nicht beim Kochen. Im Gegensatz zu den eigentlichen Eiweißstoffen werden diese Lösungen durch Salpetersäure nicht gefällt. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien entstehen einerseits Syntonine bzw. Peptone, anderseits Kohlehydrate. Infolge der Gegenwart (stickstofffreier) Kohlehydrate ist der Stickstoffgehalt bei den Mucinen wesentlich kleiner als bei den eigentlichen Eiweißstoffen; er beträgt nur 11.7—12.3%.

206. Die Albuminoide weisen gegenüber den eigentlichen Eiweißstoffen charakteristische Besonderheiten auf. Sie kommen nur in ungelöstem Zustande vor; sie bilden die Gerüstsubstanzen des tierischen Körpers und dienen ihm als Stütze und Decke.

Man unterscheidet drei Arten: Keratin, Elastin und Kollagen.

1. Keratin (Hornstoff) bildet den Hauptbestandteil der Epidermis, der Haare, Nägel, Hufe, Hörner und Federn. Es ist besonders reich an Schwefel (4—5%). Seine Spaltungsprodukte gleichen denen eigentlicher Eiweißstoffe. Keratin gibt mit Salpetersäure die Xanthoproteinreaktion; darauf beruht die Gelbfärbung, welche nach Berührung mit Salpetersäure auf unserer Haut entsteht.

2. Elastin bildet das elastische Gewebe bei den höheren Tieren, welches in Bändern, Muskelscheiden usw. auftritt. Seine Spaltungsprodukte sind qualitativ denjenigen der echten Eiweißstoffe gleich. In verdünnten Säuren und Alkalien ist Elastin ganz unlöslich.

3. Die Kollagene sind die in unsrem Körper in größter Menge verbreiteten Albuminoide. Sie bilden u. a. den Hauptbestandteil des Bindegewebes, des Knochen- und des Knorpelgewebes.

Sie unterscheiden sich in mehrfacher Hinsicht von den eigentlichen Eiweißstoffen. In ihrer Zusammensetzung weichen sie von

diesen durch einen Mehrgehalt an Stickstoff (17.9%) ab. Sie enthalten keine aromatischen Kerne; bei der hydrolytischen Spaltung geben sie kein Tyrosin, dagegen als wichtigstes Spaltungsprodukt Glykokoll; daneben treten Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure auf.

Beim Behandeln mit kochendem Wasser geht Kollagen in Glutin oder Leim über. Aus seinen Lösungen wird Leim durch Salpeter- oder andre Mineralsäuren nicht gefällt, wohl aber durch Sublimatlösung auf Zusatz von Salzsäure, sowie durch Tannin. Reiner, farbloser Knochenleim heißt Gelatine.

207. Bei den niederen Tieren hat man eine Reihe von Stoffen gefunden, die sich in ihren chemischen Eigenschaften mehr oder weniger den Kollagenen oder auch wohl dem Elastin nähern. Von diesen sei das Spongin, der Hauptbestandteil der Schwämme, erwähnt; es ist gegen Natronlauge und Barytwasser viel beständiger als Kollagen. Wird Spongin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vollständig hydrolysiert, so entstehen Leucin und Glykokoll, aber kein Tyrosin, woraus sich ergibt, daß es ein Kollagen ist.

Rohseide läßt sich durch andauerndes Kochen spalten in Fibroin, welches selbst bei 200° von Wasser nicht weiter angegriffen wird, und in Serizin (Seidenleim).

Endlich möge hier noch das Kornein genannt werden, der organische Grundstoff der Korallen. Bei der hydrolytischen Spaltung liefert es Leucin und einen aromatischen Körper von noch unbekannter Zusammensetzung.

Über den Bau des Eiweißmoleküls.

208. Im Laufe des vorigen Jahrhunderts zur Erforschung des Baues des Eiweißmoleküls ausgeführte Untersuchungen haben ergeben, daß dieser Bau sehr kompliziert sein muß. Zu dieser Einsicht ist man durch die sehr große Mannigfaltigkeit der Spaltungsprodukte des Eiweißes gelangt.

Bei der trocknen Destillation wurde ein schwarzes Öl erhalten, welches eine ganze Reihe Stickstoffbasen enthält; außerdem bildeten sich Blausäure, H_2S , CO_2 , H_2O , Benzol und Homologe und manche andre Körper.

Durch Fäulnis bilden sich neben NH_3 und H_2S flüchtige Fettsäuren (Butter- und Valeriansäure), Aminosäuren (Leucin, Tyrosin), Skatol, Ptomaine, Kresol usw.; in der Kalischmelze werden wesentlich dieselben Produkte erhalten.

Die Oxydation wurde in verschiedener Weise ausgeführt, wobei

wieder HCN, Nitrile, Benzoësäure usw. neben einer ganzen Reihe von flüchtigen Fettsäuren isoliert wurden.

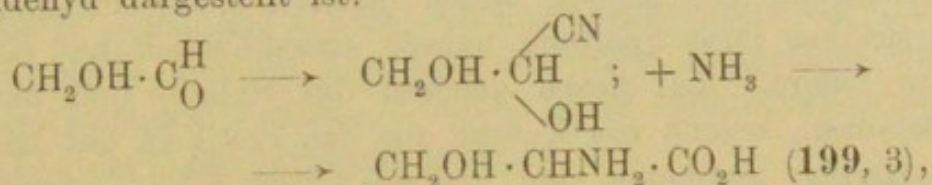
So lieferte jeder neue Eingriff immer wieder neue Spaltungsprodukte. Doch gelang es so nicht, einen Einblick in den Bau des Eiweißmoleküls zu bekommen; denn als Hauptmasse gaben diese Abbauversuche amorphe, undefinierbare Körper. Es war deshalb als ein großer Fortschritt zu betrachten, als es SCHÜTZEMBERGER gelang, durch Erhitzen mit Barytwasser in einem Autoklav auf hohe Temperatur (200 °) während mehrerer Stunden Eiweißstoffe in lauter kristallisierte Substanzen zu zerlegen. Da das Gewicht der Spaltungsprodukte (nach Entfernung des Baryts) dasjenige des Ausgangsmaterials übertraf, konnte dies nur von der Aufnahme von Wasser herrühren; mit andren Worten, durch die Wirkung des Barytwassers war eine Hydrolyse des Eiweißes zu kristallisierten Derivaten erreicht.

Eine Trennung des höchst komplizierten Reaktionsgemisches gelang ihm aber nicht völlig; er konnte nur einige schwer lösliche Körper, wie Leucin und Tyrosin, isolieren. Doch wurde durch Analysen und durch die Eigenschaften dieses Reaktionsgemisches mit Sicherheit erwiesen, daß ein Gemenge von Aminosäuren vorlag. Daß die Bausteine des Eiweißmoleküls Aminosäuren sind, gerade so wie die Monosen als die Bausteine der Polyosen zu betrachten sind (220), ist als das Hauptergebnis von SCHÜTZEMBERGERS glanzvoller, durch mehrere Hunderte von Analysen erhärteter Untersuchung anzusehen. Die früher erhaltenen Spaltungsprodukte sind als Zersetzungsprodukte von Aminosäuren aufzufassen.

209. Für das weitere Eindringen in die Kenntnis des Eiweißmoleküls war es notwendig, nicht nur zu wissen, welche, sondern auch wieviel von den verschiedenen Aminosäuren aus einer bestimmten Eiweißart entstehen. Das unentwirrbare Gemenge der Aminosäuren mußte dazu in seine einzelnen Bestandteile zerlegt werden. Dies gelang EMIL FISCHER; da die fraktionierte Kristallisation SCHÜTZEMBERGER nicht zum Ziele geführt hatte, führte FISCHER die Aminosäuren auf die in 199 angegebene Weise in ihre Ester über und konnte jetzt durch fraktionierte Destillation im Vakuum dieses Gemenge der Ester, wenigstens der Hauptsache nach, trennen. Durch diese großartigen Untersuchungen hat man jetzt als Spaltungsprodukte, welche durch Hydrolyse der Eiweißstoffe zu erhalten sind, folgende kennen gelernt:

- 1) Einbasische Monoaminosäuren: Glykokoll, Alanin, α -Aminovaleriansäure, Leucin (200), Phenylalanin.
- 2) Zweibasische Monoaminosäuren: Asparaginsäure, Glutaminsäure (Aminoglutarsäure).

- 3) Diaminosäuren: Ornithin, Lysin (200); hierzu kann man auch das Arginin rechnen, welches durch Anlagerung von Cyanamid an Ornithin entsteht (266).
- 4) Hydroxylhaltende Aminosäuren: Von diesen war das Tyrosin (357) schon lange bekannt; später entdeckt ist das Serin $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welches synthetisch aus Glykolaldehyd dargestellt ist:



woraus seine Struktur hervorgeht, welche noch dadurch bestätigt wurde, daß es sich zu α -Alanin reduzieren ließ. Weiter ist hier noch ein zusammengesetzter Körper $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_5$, ein Spaltungsprodukt des Kaseins, zu nennen, die Diaminotrioxydodekansäure.

- 5) Verbindungen mit einer stickstoffhaltigen geschlossenen Kette; hierzu gehört die α -Pyrrolidincarbonsäure (von FISCHER Prolin genannt) und die Oxypyrrolidin- α -carbonsäure (Oxyprolin). Wahrscheinlich enthält auch das Histidin $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, und das Tryptophan $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ eine solche Kette, wiewohl ihre Struktur noch nicht ganz feststeht. Letztgenannte Verbindung ist dadurch charakterisiert, daß sie mit Bromwasser einen violetten Niederschlag bzw. Färbung gibt.
- 6) Schwefelhaltende Körper: unter diesen ist Cystin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ der wichtigste, eine Substanz, welche schon im Anfang des vorigen Jahrhunderts als Hauptbestandteil von einzelnen Blasensteinen gefunden wurde. Seine Struktur ist $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{S} - \text{SCH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; durch Reduktion geht es über in Cystein $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SH}$, welches durch Oxydation an der Luft wieder Cystin gibt. Die Struktur von Cystein ist bewiesen durch seine Bildung aus Benzoylserin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ an N) durch Zusammenschmelzen mit P_2S_5 , wodurch die Gruppe CH_2OH in CH_2SH verwandelt wird. Durch Abspaltung von Benzoyl wird dann Cystein erhalten.

Bemerkt sei noch, daß FISCHER die Hydrolyse durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder mit Schwefelsäure von 25% ausführt, da sich herausstellte, daß die Hydrolyse dann leichter erreicht wird, als mit Barytwasser.

Über die quantitative Untersuchung der Spaltungsprodukte des Eiweißes, welche mittels FISCHERS Estermethode durchgeführt werden

konnte, soll hier sehr kurz etwas mitgeteilt werden, wobei bemerkt werden muß, daß in den meisten Fällen nicht mehr als etwa 70% (oft sogar bedeutend weniger) Eiweiß in der Form von bestimmten Verbindungen zurückerhalten worden sind; der verbleibende ansehnliche Rest konnte wegen der außerordentlichen Schwierigkeiten dieser Untersuchungen nicht weiter bestimmt werden.

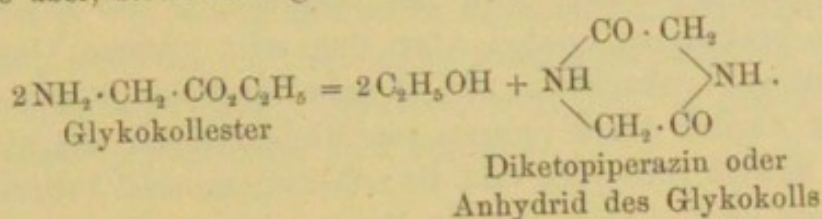
Einzelne Eiweißstoffe weisen insofern einen einfachen Bau auf, als sie bei ihrer Spaltung nahezu ausschließlich nur eine Aminosäure liefern. Zu diesen gehören das Salmin und das Clupetin, Substanzen, welche von KOSSEL aus den Testikeln des Lachses bzw. des Herings gewonnen sind und 84.3 bzw. 82.2% Arginin liefern. In weitaus den meisten Fällen geben jedoch die Eiweißstoffe eine ganze Reihe von Aminosäuren, allerdings in sehr verschiedener Menge für die einzelnen Glieder. Leucin ist fast immer quantitativ vorherrschend, so z. B. im Hämoglobin, Keratin und Elastin; nur im Fibroin und im Leim tritt es stark zurück, in welchen dagegen Glykokoll in großer Menge vorkommt. Von den zweibasischen Aminosäuren wird Asparagin meistens in geringer Menge gefunden; im Kasein kommt Glutamin in erheblicher Menge vor. Tyrosin ist ein Hauptspaltungsprodukt des Fibroins neben Alanin und Glykokoll. Cystin ist ein wichtiger Bestandteil des Keratins; aus Kuhhaaren kann es in einer Menge von 8% gewonnen werden. Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht; die Ziffern bedeuten Prozente:

	Hämoglobin	Kasein	Leim	Keratin aus Horn	Fibroin aus Seide
Glykokoll	0	0	16.5	4.7	viel
Alanin	4	0.9	0.8	—	21
Leucin	27.8	10.5	2.1	7.1	1.5
Asparaginsäure	4.3	1.2	0.6	—	—
Glutaminsäure	1.7	10.7	0.9	3.7	—
Arginin	5.2	4.8	7.6	—	1
Histidin	10.5	2.6	0.4	—	—
Tyrosin	1.3	4.5	—	3.2	10
Prolin	2.3	3.2	5.2	3.4	—
Cystin	0.3	0.1	—	8	—

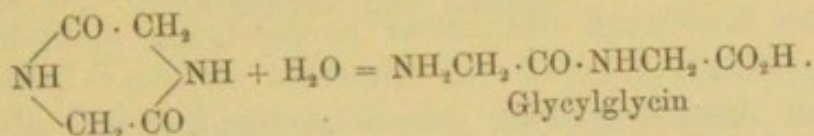
210. Nachdem er über die Bausteine des Eiweißmoleküls Klarheit erlangt hatte, ist E. FISCHER an die Lösung eines Problems herangetreten, das von jeher als das höchste gegolten hat, welches die organische Chemie zu lösen hat, nämlich die Synthese der Eiweißstoffe.

Zwar ist man schon lange der Meinung gewesen, daß die Aminosäuren „amidartig“ zusammengekoppelt sein müßten, wie im Glycylglycin $\text{NH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}-\text{NHCH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, wo das eine Molekül Glykokoll, in gleicher Weise wie bei den Säureamiden, in die Carboxylgruppe des andern eingreift. Aber erst durch E. FISCHERS Untersuchungen hat man hierüber Gewißheit erlangt. Es ist ihm nämlich gelungen, verschiedene Aminosäurereste in der eben beschriebenen Weise aneinander zu reihen und dadurch Verbindungen darzustellen, welche er Polypeptide genannt hat, und die große Ähnlichkeit mit den natürlichen Peptonen besitzen. Gemäß ihrer Bildungsweise müssen sie die oben erwähnte Struktur besitzen.

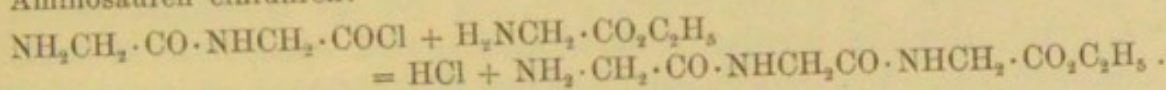
Eine nähere Beschreibung dieser synthetischen Methoden würde zu weit führen; einzelne sollen jedoch ganz kurz erwähnt werden. Die Ester der Aminosäuren gehen beim Erwärmen, unter Verlust von zwei Molekülen Alkohol, in Anhydride über, bisweilen sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur:



Unter der Einwirkung von verdünnter Lauge nimmt dieses Anhydrid 1 Mol H_2O auf und gibt ein Dipeptid:



Wird ein Dipeptid in Acetylchloridlösung mit PCl_5 behandelt, so verwandelt sich Carboxyl zu COCl , und dieses Säurechlorid läßt sich wieder in andre Aminosäuren einführen:



Aus dieser Verbindung entsteht durch Verseifung ein Tripeptid usw.

Die Ähnlichkeit dieser Polypeptide, namentlich der höheren, mit den natürlichen Peptonen geht aus folgender Zusammenstellung der Eigenschaften hervor, welche beiden gemeinsam sind: Die meisten sind in Wasser leicht löslich, unlöslich dagegen in Alkohol; die schwer in Wasser löslichen werden sowohl durch Säuren wie durch Basen leicht gelöst. Sie schmelzen meist erst oberhalb 200° unter Zersetzung; sie schmecken bitter und fade; sie werden von Phosphorwolframsäure gefällt; sie geben die Biuretreaktion, die Polypeptide um so deutlicher, je länger ihre Kette ist. Sie werden durch Sieden mit konzentrierter Salzsäure während fünf Stunden völlig hydrolysiert; gegenüber Alkalien sind sie bei gewöhnlicher Temperatur beständig;

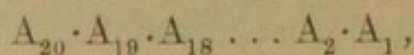
durch Pankreassaft unterliegen sie der Hydrolyse. FISCHER betrachtet demnach die Darstellung der Polypeptide als den Anfang der Synthese der natürlichen Peptone. Letztere sind mutmaßlich Gemische von verschiedenen Polypeptiden, welche zu trennen noch nicht gelungen ist.

Daß in den Eiweißstoffen die Aminosäuren amidartig aneinander gebunden sind, ergab sich auch aus dem stufenweisen Abbau des Fibroins. Wird dies mit starker Salzsäure übergossen, so bildet sich Sericoin, das durch Kochen mit dieser Säure in ein Pepton umgewandelt wird. Durch Pankreassaft ließ sich aus diesem Pepton Tyrosin abspalten; neben dieser Verbindung bildete sich ein neues Pepton, das noch Biuretreaktion ergab. Wurde dieses zweite Pepton jedoch mit Barytwasser erwärmt, so verschwand diese Reaktion, und aus den nun erhaltenen Spaltungsprodukten ließ sich ein Dipeptid, das Glycylalanin, gewinnen.

211. Über das Molekulargewicht der Eiweißstoffe besitzen wir keine sicheren Kenntnisse; es hat sich jedoch ergeben, daß dasselbe jedenfalls sehr hoch ist. Man hat versucht, es auf kryoskopischem Wege zu bestimmen, dabei aber nur sehr geringe Gefrierpunktserniedrigungen beobachtet. Es ist sehr fraglich, ob dieselben nicht verursacht werden durch Spuren von Mineralsalzen, die sich noch im benutzten Eiweiß vorfanden und die erfahrungsgemäß äußerst schwierig zu entfernen sind. Auch ist die Frage nicht gelöst, ob das Eiweiß nicht kolloidal in der Flüssigkeit sich vorfindet, wodurch eine Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung gegenstandslos sein würde, da Kolloiden überhaupt eine solche Erniedrigung nicht hervorrufen (Unorg. Ch. 195).

Einigen Anhalt gewährt der Schwefelgehalt der Eiweißstoffe. Dieser beträgt für einige Eiweißarten ca. 1%. Da im Eiweißmolekül nicht weniger als 1 Atom Schwefel = 32 Gewichtsteilen vorkommen kann, würde ein Gehalt von 1% auf ein Molekulargewicht von 3200 schließen lassen, wenn wirklich nur 1 Atom S im Molekül anwesend ist. Aus dem Eisengehalt des Hämoglobins würde sich in analoger Weise aber ein Molekulargewicht von etwa 12500 für dasselbe ergeben; und auch andre Daten sprechen dafür, daß das Molekulargewicht vieler Eiweißkörper etwa um 10000 liegen muß.

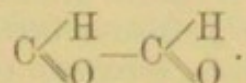
Durch den nunmehr gewonnenen Einblick in den Bau des Eiweißmoleküls läßt sich theoretisch eine fast unendliche Mannigfaltigkeit von Eiweißstoffen voraussehen, auch wenn man nur die Verschiedenheit in der Art und der Anzahl der Aminosäuren in Betracht zieht, aus welchen sie aufgebaut sind. Nehmen wir an, daß ein Eiweißmolekül aus 20 Aminosäureresten aufgebaut ist (was gewiß sehr niedrig gegriffen ist), die sämtlich verschieden seien. Man würde dieses Molekül dann vorstellen können durch



wo A die Aminosäurereste sind. Wird die Reihenfolge dieser Reste geändert, so stellt jede andre Gruppierung ein neues Isomer vor. Die Permutationslehre ergibt, daß $20! = 20 \times 19 \times 18 \times \dots \times 3 \times 2 \times 1 = \text{ca. } 2.3 \times 10^{18}$, d. h. 2.3 Trillion Gruppierungen, also Isomere möglich sind. Es kommen jedoch noch weitere Gründe hinzu, die dafür sprechen, daß diese Zahl sich vergrößern muß. Erstens sterische Gründe. Eine Anzahl Aminosäuren enthält asymmetrische C-Atome; hat man deren n in dem Eiweißmolekül, so ist die Anzahl der stereoisomeren 2^n . War in obigem Beispiel $n = 10$, so würde jeder dieser 2.3 Trillion Körper noch in $2^{10} = 1024$ optisch isomeren Formen vorliegen können. Zweitens kann die Gruppe $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$ sowohl in dieser als in ihrer tautomeren Form $-\text{C}(\text{OH})\text{:N}-$ vorkommen. Die Anzahl Isomere ist demnach fast unbegrenzt. Sie ist so groß, daß man die Möglichkeit begreift, daß jedes lebende Einzelwesen (welches ja von jedem andren verschieden ist) sein individuelles Eiweiß besitzt, und daß die unendliche Mannigfaltigkeit der Formen, welche die organische Natur aufweist, zum Teil in den Isomerien der Eiweißmoleküle begründet sein könnte.

Mehrwertige Aldehyde und Ketone. Halogenverbindungen der Aldehyde und Ketone.

212. Der einfachste Vertreter der Doppelaldehyde ist das Glyoxal, eine Vereinigung der beiden Aldehydgruppen

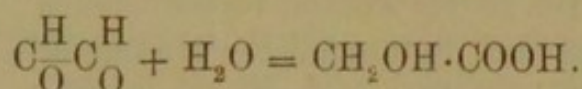


Man gelangt auf folgende Weise zu dieser Verbindung: In einen hohen Glaszylinder bringt man starke Salpetersäure, überschichtet dieselbe mit Wasser und dieses wieder vorsichtig mit Alkohol, wobei man Sorge tragen muß, daß sich die einzelnen Schichten nicht mischen. Sowohl Salpetersäure als auch Alkohol diffundieren in das Wasser, in welchem nun eine allmähliche Oxydation des Alkohols zu Glyoxal unter gleichzeitiger Bildung von Glykolsäure, Oxalsäure und andren Oxydationsprodukten vor sich geht.

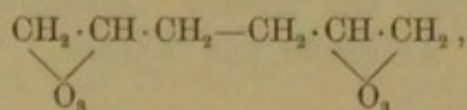
Das so erhaltene Glyoxal ist eine farblose, amorphe Masse, die noch wasserhaltig und in Wasser leicht löslich ist, aber wenn einmal getrocknet (im Vakuum bei $110-120^\circ$), nur sehr langsam wieder in Lösung geht. Es ist ein Polymer von unbekannter Größe, welches, in Wasser gelöst, wie das einfache Molekül reagiert. Bei der Destillation des Polymers mit Phosphorpentoxyd entweicht ein intensiv smaragdgrünes Gas, welches sich in einer stark gekühlten Vorlage zu schönen gelben Kristallen verdichtet, welche bei noch stärkerer Abkühlung farblos werden. Der Schmelzpunkt dieser Kristalle liegt

bei 15° und die erhaltene gelbe Flüssigkeit siedet bei 51°. Es ist das monomolekulare Glyoxal, das nur kurze Zeit existenzfähig ist; namentlich durch Spuren Wasser geht es rasch in das Polymer über. Es ist der einfachste Vertreter einer gefärbten Verbindung, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht.

Die Struktur des Glyoxals als Doppelaldehyd gibt sich durch die Vereinigung mit zwei Molekülen saurem schwefligsaurem Natron und durch die Bildung eines Dioxims zu erkennen. Ferner zeigt es auch die andren Reaktionen der Aldehyde, z. B. Spiegelbildung. Durch Aufnahme zweier Atome Sauerstoff geht Glyoxal in Oxalsäure über, deren Doppelaldehyd es ist. Bei der Behandlung mit Kali entsteht aus Glyoxal Glykolsäure; hierbei wird die eine Aldehydgruppe reduziert, die andre oxydiert. Man kann sich vorstellen, daß dies durch Wasseraufnahme geschieht nach dem Schema:

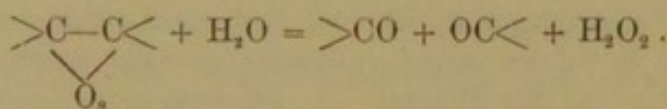


Bernsteindialdehyd $\text{C}^{\text{H}}_{\text{O}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}^{\text{H}}_{\text{O}}$ wurde von HARRIES erhalten durch Behandlung von Diallyl $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, in Chloroform gelöst, mit Ozon. Es bildet sich dann ein Additionsprodukt:



das heißt, jede Doppelbindung nimmt ein Molekül Ozon auf. Dieses Diozonid ist eine sirupöse, explosive Flüssigkeit, die sich beim allmählichen Erhitzen mit Wasser unter Bildung vom genannten Dialdehyd zersetzt.

HARRIES hat eine ganze Reihe derartiger Ozonide dargestellt, wobei die doppelte Bindung immer wie hier O_3 addierte. Mit Wasser zersetzen sie sich allgemein nach dem Schema



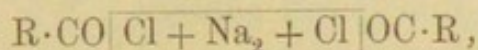
Man besitzt in diesen Ozoniden und ihrer nachherigen Spaltung durch Wasser ein vortreffliches Hilfsmittel zur Bestimmung der Lage von Doppelbindungen. Für Ölsäure wurde diese z. B. bestimmt und ihre Formel von 144 dadurch bestätigt.

Diketone.

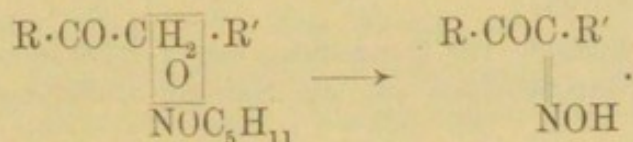
213. Die Bildungsweisen und Eigenschaften dieser Verbindungen sind je nach dem Abstand der Carbonylgruppen verschieden. Man

kennt 1·2-Diketone, $\overset{1}{\text{CO}} \cdot \overset{2}{\text{CO}}$; 1·3-Diketone $\overset{1}{\text{CO}} \overset{2}{\text{CH}_2} \overset{3}{\text{CO}}$; 1·4-Diketone mit der Gruppe $\overset{1}{\text{CO}} \cdot \overset{2}{\text{CH}_2} \cdot \overset{3}{\text{CH}_2} \cdot \overset{4}{\text{CO}}$, und noch höhere.

1.2-Diketone. Man sollte glauben, daß sich diese Körper in der Weise künstlich darstellen lassen müßten, daß man aus den Säurechloriden mittels Metall das Chlor herausnimmt:

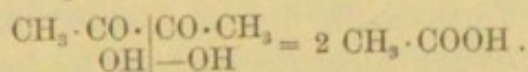


doch hat sich dies nicht verwirklichen lassen. Es ist jedoch gelungen, 1.2-Diketone auf einem andren Wege darzustellen. Gibt man zu einem Keton Amylnitrit und ein wenig Salzsäure, so wird eine CH_2 -Gruppe in $C=NOH$ umgewandelt:

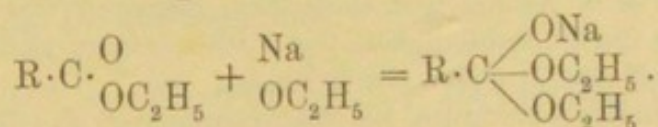


Solche Verbindungen nennt man Isonitroso-ketone. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Oximgruppe in Form von Hydroxylamin abgespalten und das Diketon gebildet. Auf diese Weise können auch Verbindungen entstehen, die zugleich Keton und Aldehyd sind, die Ketoaldehyde mit der Gruppe $-CO \cdot C \begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ O \end{array}$.

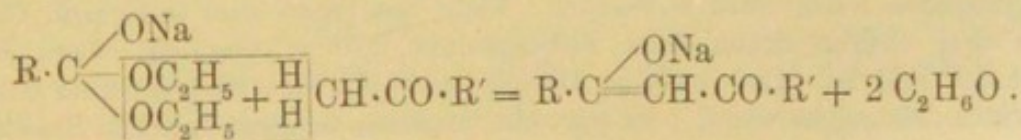
Diacetyl, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, wird auf diese Weise aus Methyläthylketon erhalten. Es bildet eine gelbe Flüssigkeit von stechend süßlichem Geruch und ist in Wasser löslich; seine Dämpfe zeigen die Farbe des Chlors. Siedepunkt 88° , spez. Gewicht 0.973 bei 20° . Es verhält sich ganz wie ein Stoff mit zwei Carbonylgruppen, addiert 2 Mol HCN , gibt ein Mono- und ein Di-oxim usw. Daß die beiden Carbonyle wirklich nebeneinander stehen, zeigt die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, durch welche es leicht und quantitativ in 2 Mol Essigsäure übergeführt werden kann:



1.3-Diketone werden nach einem von CLAISEN und W. WISLIZENUS entdeckten Kondensationsverfahren dargestellt, das ganz allgemein anwendbar ist. Als Kondensationsmittel dient dabei Natriumäthylat. Bringt man dieses mit einem Ester zusammen, so bildet sich ein Additionsprodukt:



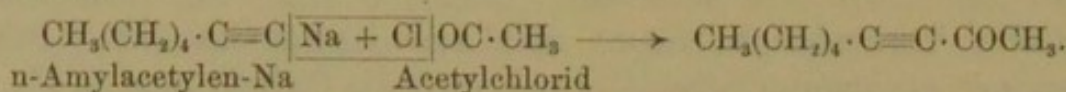
Auf dieses Additionsprodukt wirkt alsdann ein Keton $R_1 \cdot CO \cdot CH_3$ mit seiner Methylgruppe in der Weise ein, daß 2 Mol Alkohol unter Bildung eines Kondensationsproduktes austreten:



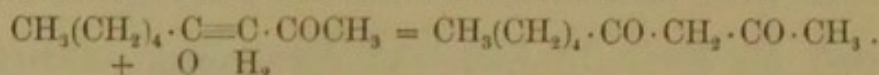
Behandelt man dieses Kondensationsprodukt mit einer verdünnten Säure, so wird Na durch H ersetzt. Hierdurch müßte der Strukturformel nach zunächst ein Stoff entstehen, der Hydroxyl an doppelt gebundenem Kohlenstoff aufweist. Wir sahen jedoch (136), daß allgemein solche Verbindungen nicht beständig sind, sondern die

Gruppierung $\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{=CH—}$ sich fast immer spontan in $\text{—CO—CH}_2\text{—}$ umlagert. So auch hier: aus $\text{R} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{=CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$ wird $\text{R} \cdot \text{CO—CH}_2\text{—CO} \cdot \text{R}'$, d. h. ein 1.3-Diketon.

Eine andre Methode zur Darstellung von 1.3-Diketonen besteht in der Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumverbindungen der Acetylenhomologen



Behandelt man das so entstehende Keton mit konzentrierter Schwefelsäure, so nimmt es Wasser auf und man erhält ein Diketon:



In diesen Diketonen ist Wasserstoff durch Metalle ersetzbar. Sie zeigen den Charakter schwacher Säuren; die Dissoziationskonstante für $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ Acetylaceton z. B. ist jedoch sehr klein. Da hier eine Methylengruppe unter dem Einfluß zweier negativer Reste (CO) steht, liegt es nahe anzunehmen, daß die Wasserstoffatome eben dieser Gruppe durch Metalle ersetzbar sind. Dies ergibt sich auch daraus, daß nur zwei H-Atome substituierbar sind; wenn diese Eigenschaft den H-Atomen der beiden Methylgruppen zukäme, so wäre nicht einzusehen, weshalb nicht alle sechs H-Atome derselben ersetzbar sein würden, da diese vollkommen gleichartig im Molekül gebunden sind.

Acetylaceton wird nach vorstehender Reaktion durch Kondensation von Essigester und Aceton erhalten. Es bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 137° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0.979 bei 15°. Beim Kochen mit Wasser wird es in Aceton und Essigsäure gespalten und bildet somit ein neues Beispiel für die Unbeständigkeit von Verbindungen, in denen ein Kohlenstoffatom mit negativen Gruppen überladen ist.

Von den Metallverbindungen des Acetylacetons ist das in Wasser schwer lösliche Kupfersalz $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$ zu nennen, sowie das flüchtige Aluminiumsalz, dessen Dampfdichte von COMBES bestimmt wurde, was zu der Formel $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ führte, in der Aluminium als dreiwertiges Element auftritt.

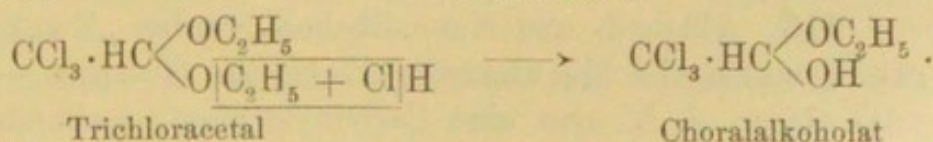
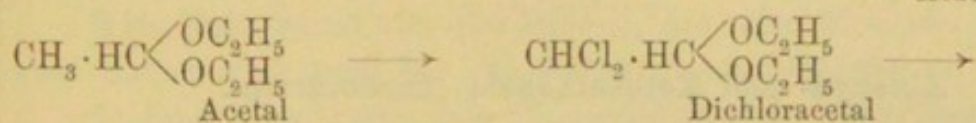
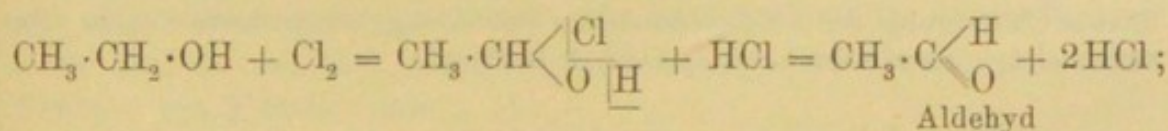
Diese Metallverbindungen besitzen Eigenschaften, welche von denen der gewöhnlichen Salze stark abweichen. Viele von ihnen sind in Benzol, Chloroform und andren organischen Flüssigkeiten löslich, was bei echten Salzen nicht der Fall ist. Ihre wäßrige Lösung leitet den elektrischen Strom nur sehr schwach. Sie zeigen nicht, oder nur sehr langsam, die gewöhnlichen Reaktionen

der Metalle. Auch sind sie, wiewohl bei den Ferri- und Tonerdeverbindungen sowohl die Basis wie die Säure sehr schwach sind, nicht hydrolytisch gespalten in ihrer wäßrigen Lösung, weil sie durch Pergamentpapier unzersetzt diffundieren. Sie haben deshalb sehr viel Ähnlichkeit mit Quecksilbercyanid, welches ebenfalls, durch nahezu vollkommenen Mangel an Ionisation, die Eigenschaften der gewöhnlichen Salze vermissen läßt.

1.4-Diketone. Als Beispiel dieser Klasse von Verbindungen ist das Acetonylacetone $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zu nennen, dessen Darstellung später (245, 4) angegeben wird. Es bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 194° und spez. Gewicht 0.970 bei 21° . Aus diesem und aus andren 1.4-Diketonen vermag man verschiedene Verbindungen mit geschlossener Atomkette darzustellen, worüber Näheres später (401—403) berichtet werden soll.

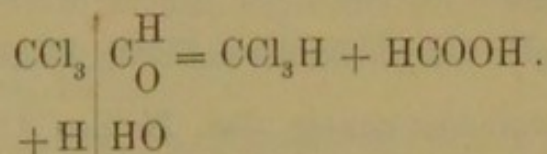
Halogenisierte Aldehyde.

214. Unter diesen findet sich eine Verbindung von großer Wichtigkeit, das Chloral oder Trichloracetaldehyd $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}^{\text{O}}_{\text{H}}$, welches mit 1 Mol Wasser kristallisiert unter dem Namen Choralhydrat als ein besonders wirksames Schlafmittel angewendet wird. Das Chloral wird technisch durch Einleiten von sorgfältig getrocknetem Chlor in absoluten Äthylalkohol dargestellt, welcher anfangs gut gekühlt werden muß; nach einigen Tagen verlangsamt sich die Reaktion; alsdann wird die Temperatur allmählich zuerst auf 60° , später auf 100° gebracht. Mit dem Einleiten von Chlor wird bis zur Sättigung des Alkohols fortgefahren. Man kann sich den Verlauf dieser Reaktion in folgender Weise vorstellen: Aus dem Alkohol wird zuerst Aldehyd gebildet, der nacheinander in Acetal, Dichloracetal und Trichloracetal übergeht. Die letztgenannte Verbindung wird durch die entstandene Salzsäure in Chloralalkoholat $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ übergeführt. Einige der hier angegebenen Zwischenprodukte sind isoliert worden, z. B. Dichloracetal.



Das Endprodukt der Chlorierung ist Chloralalkoholat, eine kristallisierte Masse. Aus diesem erhält man durch konzentrierte Schwefelsäure das Chloral $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$ als eine farblose ölige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Es siedet bei 97° und hat ein spez. Gewicht von 1.512 bei 20° . Behandelt man diese Flüssigkeit mit Wasser, so erstarrt sie unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einer kristallisierten Verbindung, Chloralhydrat, dem man die Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ gibt, weil es nicht mehr *alle* Aldehydreaktionen zeigt. So färbt es z. B. fuchsinschweflige Säure nicht rot. In dieser Verbindung haben wir also einen der wenigen Körper mit zwei OH-Gruppen an *einem* Kohlenstoffatom vor uns. Die Struktur des Chlorals ergibt sich daraus, daß es, wie die Aldehyde, mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel liefert und durch Salpetersäure zu Trichloressigsäure oxydiert wird.

Alkalische Flüssigkeiten spalten das Chloral bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroform und Ameisensäure:



Da sich das so bereitete Chloroform durch große Reinheit auszeichnet, wendet man dieses Verfahren zur Gewinnung des offizinellen Chloroforms an.

Die Bildung des Chloroforms aus Chloral durch Einwirkung alkalischer Flüssigkeiten gab Veranlassung zu dem Versuche, das Chloral als Schlafmittel anzuwenden, in der Erwartung, daß das alkalisch reagierende Blut aus dem Chloral Chloroform abspalten und letzteres also im Körper selbst entstehen würde. LIEBREICH fand, daß das Chloral in der Tat die erwartete Wirkung ausübte; später angestellte Versuche zeigten jedoch, daß die Wirkung des Chlorals nicht auf der Bildung von Chloroform beruht, da das Chloral in Form einer zusammengesetzten Verbindung (Urochloralsäure) ausgeschieden wird.

Halogenisierte Ketone.

215. Ein Beispiel dieser Klasse von Körpern haben wir bereits in dem symmetrischen Dichloraceton $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (198) kennen gelernt. Durch direkte Chlorierung des Acetons entstehen verschieden substituierte Ketone, von denen einige einen sehr heftigen Geruch besitzen.

Aldehyd- und Ketonalkohole (Zuckerarten).

216. Aldehyd- und Ketonalkohole werden „Zuckerarten“ genannt, wenn sie die charakteristische Gruppe $-\text{CHOH} \cdot \text{CO}-$ enthalten, d. h. also eine Carbonylgruppe, verbunden mit einem

Kohlenstoffatom, welches eine Hydroxylgruppe trägt. Die Zuckerarten werden in zwei Hauptgruppen eingeteilt. Die eine umfaßt die Arten, welche sich durch Hydrolyse in einfachere Körper spalten lassen, die noch alle Eigenschaften der Zuckerarten besitzen. Man nennt sie Polyosen. Die zweite Gruppe vereinigt alle Arten, welche sich in dieser Weise nicht weiter in Zucker spalten lassen. Man nennt sie Monosen. Wir beginnen unsere Betrachtungen mit diesen.

Nomenklatur der Monosen und ihrer Derivate. Allgemeine Eigenschaften.

217. Sind die Monosen Aldehyde, dann spricht man von Aldosen, sind sie Ketone von Ketosen. Um die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül anzugeben, hängt man die Endung „ose“ an das entsprechende Zahlwort, z. B. Pentose, Hexose, Heptose usw. Ob eine Verbindung ein Aldehyd oder Keton ist, wird durch Vorsetzen von „Aldo-“ bzw. „Keto-“: Aldohexose, Ketohehexose, ausgedrückt.

Bestehen die Polyosen aus zwei Monosen minus $1\text{H}_2\text{O}$, so nennt man sie Biosen, z. B. Hexobiosen, wenn sie aus zwei Mol. Hexose aufgebaut sind; bestehen sie aus drei Mol. Monose minus $2\text{H}_2\text{O}$, so führen sie den Namen Triosen, z. B. Hexotriose usw.

Die Aldosen lassen sich als Aldehyde durch Oxydation in die entsprechenden einbasischen Säuren überführen. Aus den Pentosen entstehen also die einbasischen Pentonsäuren, aus den Hexosen die Hexonsäuren usw. Die Oxydation kann jedoch weiter gehen; die Formel einer Aldose ist nämlich im allgemeinen $\text{CH}_2\cdot\text{OH}(\text{CHOH})_n\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{O}$ (siehe unten); die Gruppe CH_2OH kann ebenfalls zu Carboxyl oxydiert werden, wodurch eine zweibasische Säure entsteht. Die Ketosen liefern natürlich bei der Oxydation Säuren mit einer geringeren Anzahl Kohlenstoffatome.

Durch Reduktion (Aufnahme zweier Wasserstoffatome) entstehen aus den Aldosen und Ketosen die entsprechenden Alkohole; aus einer Hexose entsteht also durch Reduktion ein Hexit, aus einer Pentose ein Pentit usw.

218. Man kennt vier Reaktionen, die allen Monosen zukommen; zwei davon sind auch für die Aldehyde charakteristisch (116):

1) Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Silberspiegel.

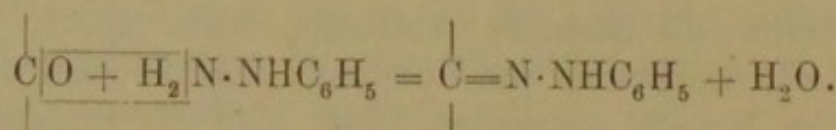
2) Beim Erwärmen mit Alkalien färben sich die Monosen gelb, später braun und verharzen.

3) Eine alkalische Kupferlösung (nach FEHLING oder OST 192) wird beim Erwärmen reduziert.

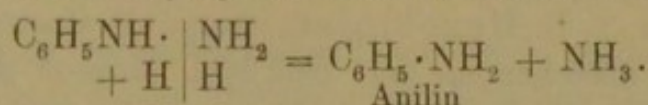
4) Mit einem Überschuß von Phenylhydrazin $C_6H_5HN-NH_2$ in verdünnter essigsaurer Lösung erwärmt liefern sie einen gelben, fein kristallinen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, ein Osazon. Die Bildung der Osazone verläuft folgendermaßen:

Wie oben hervorgehoben wurde, ist für die Zuckerarten die Gruppe $-CHOH-CO-$ charakteristisch.

In 112 wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Carbonylgruppe bereits besprochen; es entsteht unter Wasseraustritt das Hydrazon:



Hier wirkt zugleich ein zweites Molekül Phenylhydrazin auf die Gruppe $\begin{array}{c} | \\ CHOH \\ | \end{array}$ ein, indem letztere zwei Wasserstoffatome abgibt, welche ein Molekül Phenylhydrazin in Ammoniak und Anilin spalten:



Durch diesen Austritt zweier Wasserstoffatome wird also die Gruppe $-CHOH-$ in Carbonyl $-CO-$ umgewandelt, welches dann mit einem dritten Molekül Phenylhydrazin unter Hydrazonbildung reagiert.

Somit entsteht aus der Gruppe $\begin{array}{c} | \\ CHOH \\ | \\ CO \\ | \end{array}$ die Gruppe $\begin{array}{c} | \\ C=N \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ C=N \cdot NHC_6H_5 \\ | \end{array}$,

welche die charakteristische Gruppe des Osazons ist. Später (222) wird gezeigt werden, daß die beiden Phenylhydrazinreste in der Tat an unmittelbar benachbarte Kohlenstoffatome herantreten. Die Osazone sind zur Erkennung der Monosen von großer Bedeutung; denn die Monosen sind in Wasser sehr leicht löslich und bei Gegenwart von andren Stoffen, z. B. Salzen, sehr schwer zum Kristallisieren zu bringen, weshalb sie oft aus ihren Lösungen nicht ausgeschieden werden können. Durch Umsetzung in die in Wasser schwer löslichen Osazone vermag man aber die Monosen von der wäßrigen Lösung zu trennen. Man kann dann durch die Bestimmung des Schmelzpunktes feststellen, von welcher Monose man das Osazon in Händen hat, da dieses durch Umkristallisieren aus einer verdünnten Pyridinlösung leicht rein erhalten werden kann.

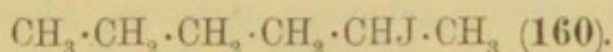
Struktur der Monosen.

219. Wir werden nunmehr die Struktur der Aldohexosen beweisen; ist diese bekannt, so sind damit zugleich die Strukturformeln der übrigen Monosen gegeben, da letztere mit den Hexosen in genetischem Zusammenhange stehen. Die Struktur ergibt sich aus den folgenden Tatsachen:

1) Die Molekularformel der Hexosen ist $C_6H_{12}O_6$.

2) In ihrem Molekül befindet sich eine Carbonylgruppe; denn sie sind Aldehyde oder Ketone, was hervorgeht aus den oben bereits angeführten Reaktionen, nämlich der Oxydation zur Säure, der Reduktion zum Alkohol und den Aldehydreaktionen, weiter noch aus dem Vermögen Blausäure zu addieren.

3) In den bis jetzt bekannten Hexosen kommt eine normale Kette von sechs Kohlenstoffatomen vor; denn nach der Reduktion zu Hexit liefert dieser bei weiterer Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur n.-sek.-Hexyljodid:



Die Struktur dieses Jodids erkennt man durch Überführung in den entsprechenden Alkohol und Oxydation desselben zu n-Propylaceton $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (da dieses Keton bei weiterer Oxydation n-Buttersäure und Essigsäure gibt).

4) Die Hexosen besitzen fünf Hydroxylgruppen. Erwärmt man sie mit Essigsäureanhydrid (und wenig Natriumacetat oder Chlorzink), so entstehen Penta-Acetylverbindungen.

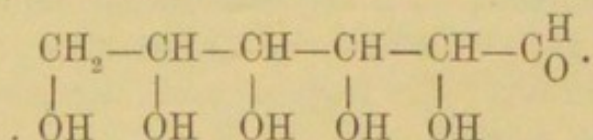
Diese Tatsachen führen zu folgender Strukturformel für eine Aldohexose:

Normale Kohlenstoffkette $C-C-C-C-C-C$;

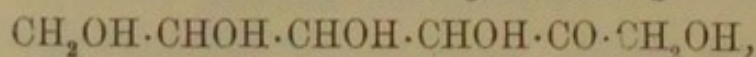
eine Aldehydgruppe: $C-C-C-C-C-C \begin{smallmatrix} H \\ O \end{smallmatrix}$;

fünf Hydroxyle: $C-C-C-C-C-C \begin{smallmatrix} H \\ O \end{smallmatrix}$.
 $\begin{array}{cccccc} | & | & | & | & | & | \\ OH & OH & OH & OH & OH & OH \end{array}$

Es bleiben nun von der Molekularformel $C_6H_{12}O_6$ noch sechs Wasserstoffatome übrig, die auch gerade noch Platz finden können, wenn die C-Atome der Kette untereinander sämtlich nur mit einer Bindung verknüpft sind; die Formel der Aldohexose wird also:



Für eine Ketohexose findet man ganz analog:



wobei die Stelle der CO-Gruppe durch Oxydation gefunden wird (222, 2).

Einigermassen willkürlich ist in diesen Formeln nur noch die Verteilung der Hydroxylgruppen (und somit auch der Wasserstoffatome) auf die Kohlenstoffatome; denn hierbei ist nur die allgemeine Regel von 155, daß jedes Kohlenstoffatom gewöhnlich nur mit einer Hydroxylgruppe verbunden ist, maßgebend gewesen. Man kann indes den Beweis, daß in den Monosen nicht zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, in folgender Weise genauer führen: Bei der Reduktion einer Hexose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ zu einem Hexit $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ werden zwei Wasserstoffatome aufgenommen. Dies kann nur am doppelt gebundenen Sauerstoffatome stattgefunden haben. Es müßten also auch in dem gebildeten Hexit zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom vorkommen, wenn dies in der Hexose der Fall wäre. Nun besitzen aber Körper, welche zwei OH-Gruppen an einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, Aldehyd- oder Keton-eigenschaften, da sie leicht Wasser abspalten und in Aldehyde oder Ketone übergehen (214). Die Hexite sind jedoch Verbindungen von ausschließlicher Alkoholnatur, sie zeigen keine der für die Aldehyde oder Ketone charakteristischen Reaktionen. Sie enthalten daher nicht zwei OH-Gruppen an einem Kohlenstoffatom; deshalb kann dies auch bei den Hexosen nicht der Fall sein.

Auch die Existenz dreier Hydroxyle an einem endständigen Kohlenstoffatom ist ausgeschlossen. Solche Körper müßten, wenn sie aufträten, ein Molekül Wasser abspalten und in Säuren über-

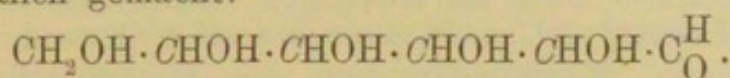
gehen: $-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \text{O} \text{H} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ (86). Die Monosen besitzen indessen keine sauren

Eigenschaften; ihre wäßrige Lösung leitet den elektrischen Strom nicht, wogegen für eine Säure mit so vielen Hydroxylgruppen eine ansehnlich höhere Dissoziationskonstante zu erwarten wäre, wie für eine gesättigte Fettsäure mit der gleichen Anzahl C-Atome (183).

Man kennt jedoch Verbindungen von Kohlehydraten mit Basen, z. B. mit Kalk oder Strontian (sogenannte Saccharate). Diese sind daher als Alkoholate aufzufassen.

Somit bleibt für die Struktur der Aldohexosen nur die oben aufgestellte Formel übrig. Da der für diese gelieferte Strukturbeweis für alle Monosen gilt, so müssen sie sämtlich auch die gleiche Strukturformel besitzen. Ihre Isomerie muß also sterischer Art sein; das ist in der Tat möglich, weil die Strukturformel asymmetrische

Kohlenstoffatome aufweist; und zwar besitzt eine Aldohexose deren vier, wodurch $2^4 = 16$ optisch Isomere zu erwarten sind; in nachstehender Formel sind die asymmetrischen C-Atome durch schrägen Druck kenntlich gemacht:

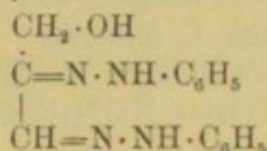


Bildungsweisen der Monosen.

220. 1) Durch Hydrolyse (Spaltung unter Wasseraufnahme) der Polyosen (**216**).

2) Durch Oxydation der entsprechenden Alkohole, z. B. mit Salpetersäure. Auf diese Weise gibt Arabit $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ Arabinose $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, Xylit Xylose, Mannit Mannose usw.

Wird Glycerin mit Salpetersäure oder mit Brom und Soda vorsichtig oxydiert, so erhält man eine sirupartige Flüssigkeit, welche die oben angeführten vier Reaktionen der Monosen gibt. Diese Verbindung wird Glycerose genannt. Ihr Osazon, das Glycerosazon

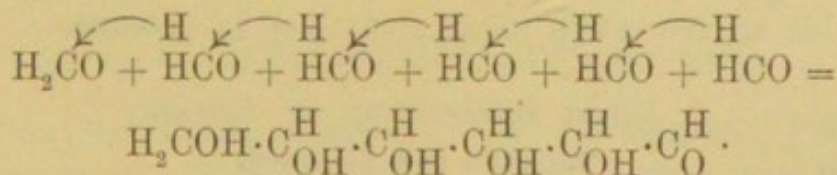


kristallisiert in gelben Blättchen und schmilzt bei 131° . Nach der oben angeführten Nomenklatur ist die Glycerose als eine Triose zu bezeichnen.

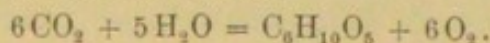
3) Aus Bromverbindungen der Aldehyde durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl; dies kann mittels kalten Barytwassers bewirkt werden.

Auf diese Weise ist aus dem Monobromaldehyd $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ das einfachst denkbare Glied der Zuckergruppe, der Glykolaldehyd $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$, dargestellt worden, welcher alle Reaktionen der Monosen zeigt.

4) Durch Aldolkondensation des Formaldehyds; unter dem Einfluß von Kalkwasser entsteht eine süß schmeckende, sirupartige Masse, welche Verbindungen der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ enthält. Das rohe Kondensationsprodukt hat den Namen Formose erhalten. Sechs Moleküle Formaldehyd haben sich also analog wie bei der Aldolbildung vereinigt:



Die Pflanzen nehmen aus der Luft Kohlendioxyd auf und bilden aus diesem und Wasser unter dem Einfluß des Sonnenlichtes Stärke. Letztere ist eine Polyose; ihre Formel ist $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$. Empirisch kann man also die Stärkebildung ausdrücken durch die Gleichung:

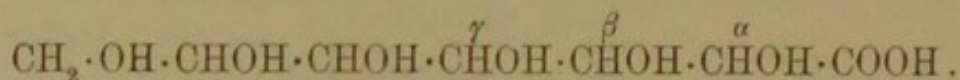


BAEYER hat die Vermutung ausgesprochen, daß diese Stärkebildung durch vorangehende Reduktion von CO_2 zu Formaldehyd CH_2O und durch Kondensation des letzteren zu einer Monose, die dann in eine Polyose übergeht, zustande komme.

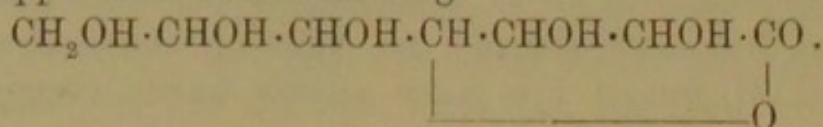
BERTHELOT erhielt durch die Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf ein Gemenge von CO , CO_2 und H_2 Substanzen von der Natur der Kohlehydrate.

Auch durch Aldolkondensation des Glycerinaldehydes (zwei Moleküle also) ist eine Hexose gewonnen worden. Als Ausgangsmaterial diente das Akrolein, aus dessen Dibromadditionsprodukt, durch Behandlung mit kaltem Barytwasser, Glycerinaldehyd dargestellt wurde. Die aus Akrolein erhaltene Hexose wurde Akrose genannt. Akrose ist auch ein Bestandteil der Formose; sie ist optisch inaktiv, wie alle rein synthetisch dargestellten Stoffe.

5) Endlich ist noch eine Methode von Wichtigkeit, die es gestattet, aus einer Aldose eine neue zu gewinnen, welche ein Kohlenstoffatom mehr enthält. Eine Aldohexose z. B. vermag Blausäure zu addieren und dieses Additionsprodukt liefert beim Verseifen eine einbasische Säure mit sieben C-Atomen:



Die γ -Hydroxylgruppe dieser Säure reagiert leicht mit der Carboxylgruppe unter Laktonbildung:



Diese Laktone lassen sich durch Natriumamalgam in wäßriger Lösung zu den entsprechenden Aldehyden, den Aldosen reduzieren.

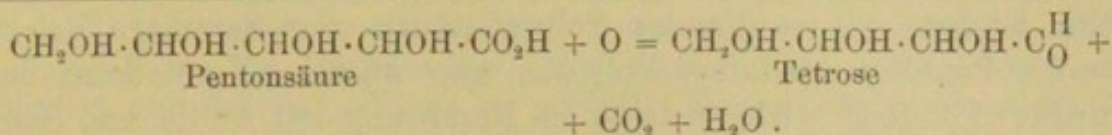
Die große Bedeutung dieser Synthese leuchtet ein; durch jeweilig abwechselnde Anwendung der Cyanhydrinsynthese und der Reduktion des Laktons kann man Schritt für Schritt Aldosen mit einer, theoretisch gesprochen, willkürlich hohen C-Atomzahl aufbauen. Aus einer Aldohexose z. B. erhält man eine Heptonsäure, deren Lakton zu einer *Heptose* reduzierbar ist; die Heptose kann wieder in eine Oktose übergeführt werden und so fort. Es ist auf diese Weise geglückt, bis zu Nonosen (neun C-Atome) zu gelangen.

I. Nähere Beschreibung der Monosen.

Tetrosen und Pentosen.

221. Über Biosen und Triosen ist oben bereits kurz gesprochen worden.

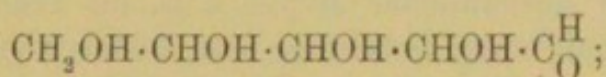
Tetrosen können erhalten werden, wenn man Pentonsäuren in Form ihrer Calciumsalze mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferriacetat oxydiert, welches letztere als Sauerstoffüberträger wirkt:



Auf dieselbe Weise kann man von Hexosen zu Pentosen gelangen.

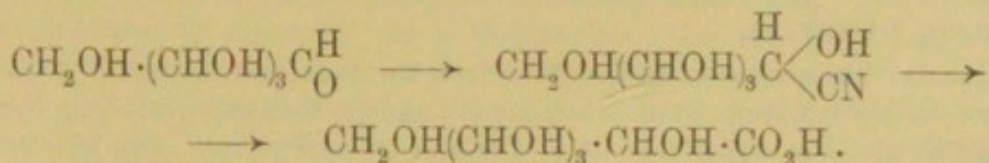
Man kennt verschiedene Pentosen. Von diesen betrachten wir hier näher die Arabinose und die Xylose. Polyosen beider (Pentosane) kommen in vielen Pflanzen vor. Arabinose gewinnt man aus arabischem Gummi und Kirschgummi durch Kochen mit verdünnten Säuren; die razemische Arabinose kommt bei der sogenannten Pentosurie auch im Harn vor; Xylose (Holzzucker) durch den gleichen Prozeß aus Kleie, Holz, Stroh, besonders aus den Schalen von Aprikosenkernen usw. Pentosane finden sich in verholzten Zellen in Begleitung der Ligninstoffe. Arabinose kristallisiert gut, schmilzt bei 160° und schmeckt süß. Ihr Osazon schmilzt bei 157° . Xylose kristallisiert ebenfalls gut, ihr Osazon schmilzt bei 160° .

Die Formel für Arabinose und für Xylose ist



es sind also Aldosen.

Ihre Struktur gibt sich bei gemäßigter Oxydation mit Bromwasser zu erkennen, wodurch Arabonsäure, bzw. Xylonsäure, beide von der Formel $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gebildet wird. Diese Säuren sind also stereoisomer. Bei kräftiger Oxydation entsteht aus beiden Trioxylglutarsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (Strukturbeweis: Reduktion zu Glutarsäure); die Säure aus Arabinose ist optisch aktiv, die aus Xylose inaktiv. Deshalb ist auch hier Stereoisomerie anzunehmen. Aus den Pentosen entstehen durch Reduktion stereoisomere, fünfwertige Alkohole, Arabit bzw. Xylit. Mittels der Cyanhydrinsynthese können die Pentosen in Hexosen übergeführt werden, ein Beweis, daß auch in den Pentosen die Kohlenstoffkette normal und an jedes C-Atom nur eine OH-Gruppe gebunden ist:



Das Lakton der zunächst entstehenden Hexonsäure läßt sich zu Hexose reduzieren. Die genannten beiden Pentosen sind also stereoisomer. Sie besitzen drei asymmetrische Kohlenstoffatome und sind optisch aktiv.

Die Pentosen zeigen eine gemeinschaftliche Reaktion, an der sie leicht zu erkennen und von den Hexosen zu unterscheiden sind.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure liefern nur die Pentosen (und ihre Polyosen) eine flüchtige Verbindung, das Furfurol C_5H_4O (401), welches in Berührung mit Anilin und Salzsäure einen intensiv roten Farbstoff bildet.

Um Pentosane z. B. im Stroh nachzuweisen, bringt man dasselbe in einen mit verdünnter Schwefelsäure beschickten Kolben, der mit einem Kühler verbunden ist, und destilliert. Das Destillat liefert mit Anilin und Salzsäure eine intensiv rote Farbe, wodurch die Anwesenheit von Furfurol charakterisiert ist.

Hexosen.

222. Sie sind farblose Verbindungen von süßem Geschmack, welche schwer kristallisieren und nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. In Wasser sind sie leicht, in Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich. Da alle Aldosen stereoisomer sind (219), so muß dies auch bei ihren Oxydationsprodukten, den einbasischen und zweibasischen Säuren der Fall sein.

1) Glukose, Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, kommt in vielen Pflanzen vor, in ansehnlicher Menge z. B. im Traubensaft, und in andren süßschmeckenden Früchten. Sie findet sich ferner im Harn Zuckerkranker und in geringer Menge auch im normalen Harn. Die Glukose kann aus vielen Polyosen gewonnen werden; so gibt z. B. Rohrzucker bei der Hydrolyse (hier auch Inversion genannt, 227) ein Gemenge von Glukose und Fruktose (Invertzucker); Stärkemehl gibt nur Glukose. Aus dem Stärkemehl wird Glukose technisch durch Kochen mit verdünnten Säuren gewonnen. Man kann sie aus Wasser oder Alkohol umkristallisieren. Die aus Methylalkohol kristallisierte Substanz ist kristallwasserfrei und schmilzt bei 146° . In 47 wurde bereits erwähnt, daß Glukose leicht in Gärung gerät, wobei hauptsächlich Alkohol und Kohlendioxyd entstehen. Glukose ist rechtsdrehend. Man hat auf synthetischem Wege auch eine linksdrehende und eine inaktive Glukose dargestellt. Die rechtsdrehende wird mit einem *d* (*dexter*), die linksdrehende mit einem *l* (*laevus*) und die inaktive mit einem *i* (*inaktiv*) bezeichnet: also *d*-Glukose, *l*-Glukose, *i*-Glukose.

Man ist übereingekommen, alle andren Monosen, die aus einer *d*-, *l*- oder *i*-Hexose dargestellt sind, auch wenn sie ein andres Drehungsvermögen besitzen, als diese Buchstaben angeben, mit *d*, *l* oder *i* zu bezeichnen. Die gewöhnliche linksdrehende Fruktose z. B., welche man aus *d*-Glukose erhalten hat, wird wegen ihres genetischen Zusammenhanges mit *d*-Glukose als *d*-Fruktose bezeichnet. Dieselbe Methode der Klassifikation wird auch auf die Hexite, Hexonsäuren usw. und im allgemeinen auf alle Derivate angewandt.

d-Glukose ist eine Aldose, wie das Produkt der Oxydation, die *d*-Glukonsäure $CH_2OH(CHOH)_4CO_2H$ beweist; durch weitere Oxydation entsteht die zweibasische *d*-Zuckersäure $CO_2H \cdot (CHOH)_4 \cdot CO_2H$.

Die Zuckersäure bildet ein charakteristisches, schwer lösliches, saures Kaliumsalz, das zum Nachweis der *d*-Glukose dienen kann. Zu diesem Zweck oxydiert man den auf Glukose zu prüfenden Körper mit Salpetersäure; bei Gegenwart dieser Hexose entsteht Zuckersäure, die sich, durch Versetzen mit einer konzentrierten Lösung von K-acetat, in Form des obengenannten Kaliumsalzes abscheiden läßt.

Bei der Reduktion liefert die *d*-Glukose einen sechswertigen Alkohol, den *d*-Sorbit. Ihr Osazon, das *d*-Glukosazon, ist in Wasser schwer löslich und kristallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 204—205°.

Glukoselösung zeigt eine eigentümliche, Multirotation genannte Erscheinung. Eine gleiche Erscheinung ist auch bei andren Zuckerarten beobachtet worden. Ihre Lösungen besitzen nämlich die Eigenschaft, in frisch bereitetem Zustand die Polarisationssebene anders abzulenken, als einige Zeit später. Traubenzucker z. B. zeigt unmittelbar nach Darstellung seiner wäßrigen Lösung eine Drehung $\alpha_D = 110^\circ$; nach einigen Stunden ist diese Drehung auf $\alpha_D = 52.5^\circ$ gesunken und bleibt nun weiter konstant. Rascher wird dies erreicht, wenn man die Lösung aufkocht, sofort, wenn man ihr ein wenig Alkali zufügt.

Die Erklärung dieser Erscheinung muß in einem partiellen Übergang der Glukose in eine isomere Modifikation von andrem Drehungsvermögen gesucht werden; die Drehung ist konstant geworden, sobald sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hat.

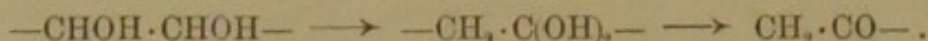
Es ist nämlich gelungen, verschiedene Modifikationen des Traubenzuckers in kristallisiertem Zustande zu erhalten, welche mit α , β und ϵ bezeichnet worden sind. Die α -Form ist die gewöhnliche Glukose, welche mit 1 Molekül Wasser kristallisiert und in kaltem Wasser rasch gelöst die oben angegebene hohe Rotation zeigt. Die β -Form hat in wäßriger Lösung nur ein Drehungsvermögen von $\alpha_D = 19^\circ$; durch Stehenlassen, Aufkochen oder durch Zufügung von ein wenig Alkali erhöht es sich auf $\alpha_D = 52.5^\circ$. Die ϵ -Form endlich ist diejenige, welche, in Wasser gelöst, sofort die Drehung $\alpha_D = 52.5^\circ$ zeigt. Durch die Bildung dieser letzteren aus den beiden andren wird es wahrscheinlich, daß ϵ keine selbständige Modifikation, sondern ein im Gleichgewichtszustand befindliches Gemisch von α und β ist. Folgender Versuch bestätigt dies. Eine sehr konzentrierte Lösung von ϵ wird bei 0° zur Kristallisation gebracht. Die Lösung der so erhaltenen Kristalle, bei niedriger Temperatur hergestellt, verringert ihre Rotation durch Zufügen von wenig Ammoniak. Die auskristallisierte Substanz ist demnach die α -Modifikation. Ist nun die ϵ -Form wirklich ein Gemisch von α und β , so muß β in der Mutterlauge geblieben sein, und diese muß dann beim Hinzufügen von Alkali ihr Drehungsvermögen erhöhen. In der Tat ist dies beobachtet worden.

Man ist noch nicht völlig einig darüber, welche Strukturformeln diesen isomeren Modifikationen gegeben werden müssen. Sie haben gleiches Molekulargewicht, wie kryoskopisch bewiesen worden ist.

Die *d*-Glukose findet wegen ihres süßen Geschmackes (der jedoch weniger intensiv als der des Rohrzuckers ist) mannigfache technische Anwendung. Mit wenig Wasser liefert sie eine farblose, sirupartige Flüssigkeit, die als weißer Sirup zu Likören, in Zucker-

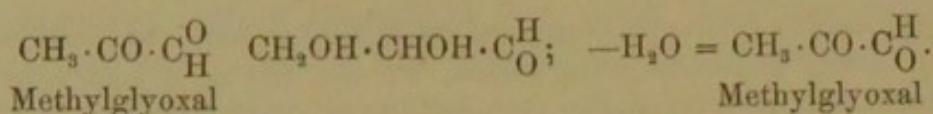
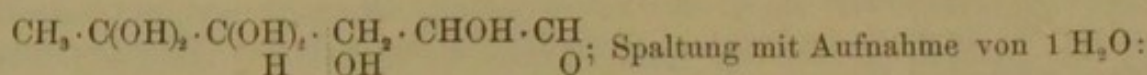
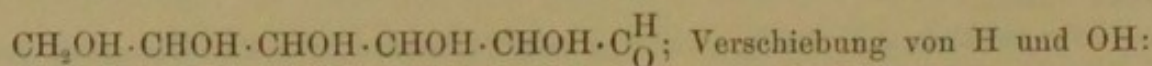
bäckereien usw. Anwendung findet. Ferner wird *d*-Glukose als Surrogat für Rohrzucker gebraucht.

Der Mechanismus der Bildung von Äthylalkohol und Kohlendioxyd aus Glukose bei der Gärung ist wahrscheinlich auf Verschiebungen der Hydroxylgruppen und Wasserstoffatome zurückzuführen, die sich so erklären lassen, daß, nachdem Wasser in der üblichen Weise abgespalten ist, Wanderung eines Wasserstoffatoms stattfindet. Die Atomgruppierung $\text{—CHOH}\cdot\text{CHOH—}$ geht zunächst unter Wasserverlust in —CH=COH— über und diese wieder in $\text{—CH}_2\cdot\text{CO—}$. Das Ergebnis ist also das gleiche, als wenn Wasserstoff und Hydroxyl ihren Platz gewechselt hätten und danach Wasser abgespalten worden wäre:

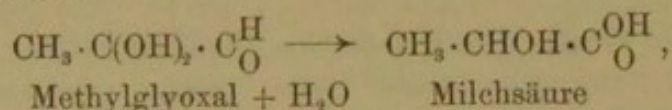


Verschiedene Analogien eines derartigen Vorganges sind bekannt, so die Bildung von Akrolein aus Glycerin (158), und von Brenztraubensäure aus Weinsäure (244).

Bei der Behandlung von Glukose mit verdünntem Alkali konnte als Spaltungsprodukt Methylglyoxal in Form seines Osazons gefaßt werden. Seine Bildung läßt sich in eben angegebener Weise deuten:

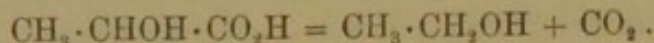


Bei der alkoholischen Gärung wurde weiter Milchsäure als Zwischenprodukt nachgewiesen, welche aus Methylglyoxal in folgender Weise entstanden gedacht werden kann:



also wieder durch einen Platzwechsel von Hydroxyl und Wasserstoff.

Die Milchsäure endlich liefert durch Verlust von Kohlendioxyd Äthylalkohol:

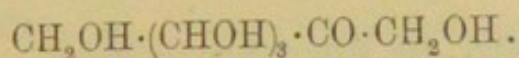


Es ist nicht unwahrscheinlich, daß zwei Enzyme bei diesen Prozessen mitwirken; eins, unter dessen Einfluß der genannte Platzwechsel zustande kommt, welches also zur Milchsäure führt; ein zweites, welches die Milchsäure in Alkohol und Kohlendioxyd spaltet.

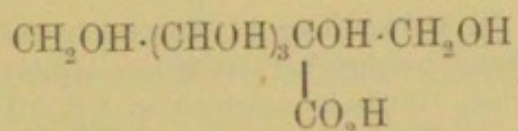
2) *d*-Fruktose. Diese Verbindung findet sich neben *d*-Glukose in den meisten süßen Früchten. Sie bildet einen Bestandteil des Invertzuckers (227) und des Honigs (der in der Hauptsache aus natürlichem Invertzucker besteht). Inulin, eine Polyose, die in den Dahliaknollen enthalten ist, liefert bei der Hydrolyse ausschließlich *d*-Fruktose, ebenso wie Stärkemehl *d*-Glukose gibt. *d*-Fruktose

kristallisiert sehr schwer, ist linksdrehend, läßt sich in Gärung überführen und löst sich leicht in Wasser, jedoch schwieriger als Glukose.

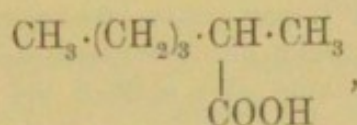
Die *d*-Fruktose ist eine der wenigen Ketosen; sie besitzt die Formel:



Dies geht erstens hervor aus den Produkten ihrer Oxydation mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Barythydrat; sie liefert dabei Glykolsäure $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und Trioxylglutarsäure $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_3\text{CO}_2\text{H}$. Indem die Oxydation an der Stelle des Carbonyls angreift, müssen — bei obenstehender Strukturformel — diese Säuren entstehen. Einen zweiten Beweis der obenstehenden Strukturformel liefert die Cyanhydrinsynthese. Dieselbe muß bei einem Körper der angegebenen Struktur zu einer Heptonsäure der folgenden Zusammensetzung führen:

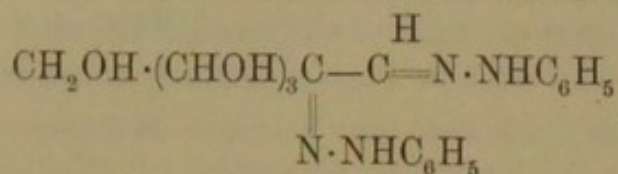


In der Tat hatte die erhaltene Oxysäure diese Struktur; denn beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperatur wurden ihre Hydroxylgruppen durch Wasserstoff ersetzt, wodurch eine Heptylsäure



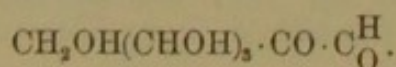
d. i. Methyl-*n*-Butylelessigsäure, entstand, wie aus ihrer Synthese (245) hervorging.

Das Osazon aus *d*-Fruktose ist mit dem aus *d*-Glukose identisch. Vergleicht man die Formeln der *d*-Glukose $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \overset{\alpha}{\text{CHOH}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ und der *d*-Fruktose $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ miteinander, so sieht man ein, daß die beiden Osazone nur dann identisch sein können, wenn bei der *d*-Glukose das α -Kohlenstoffatom, bei der *d*-Fruktose das endständige Kohlenstoffatom nach vorangegangener Hydrazonebildung den zweiten Phenylhydrazinrest aufnimmt; mit andren Worten, wenn in beiden Fällen diese Aufnahme an einem direkt mit der Carbonylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom stattfindet. Deshalb nimmt man an, daß bei der Osazonbildung die beiden Phenylhydrazinreste immer an unmittelbar aneinander befindliche Kohlenstoffatome treten. Das Glukosazon = Fruktosazon besitzt also die Struktur:

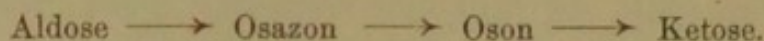


Es ist merkwürdig, daß Methylphenylhydrazin $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N} \cdot \text{NH}_2$ nur mit Ketosen, aber nicht mit Aldosen Osazone gibt. Letztere liefern in diesem Fall farblose Hydrazone, welche von den intensiv gelb gefärbten Osazonen leicht zu trennen sind. Methylphenylhydrazin ist somit ein wertvolles Mittel, um Ketosen aufzufinden.

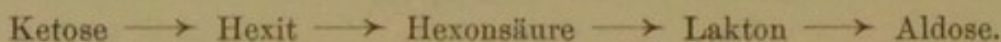
Aus den Osazonen gelingt es durch vorsichtiges Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure zwei Moleküle Phenylhydrazin abzuspalten und dadurch Verbindungen mit zwei Carbonylgruppen, sogenannte Osone, zu erhalten. Aus Glukosazon z. B. entsteht Glukoson



Dieselben werden bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert, wobei, wie die Erfahrung gelehrt hat, stets die endständige Gruppe Wasserstoff aufnimmt. Aus dem Glukoson entsteht so $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, d. i. Fruktose. Hierin besitzt man ein Mittel zur Überführung der Aldosen in Ketosen.



Umgekehrt kann man auch aus einer Ketose eine Aldose erhalten. Zu diesem Zweck unterwirft man die Ketose der Reduktion, wodurch Hexit erhalten wird. Durch Oxydation führt man diesen sechswertigen Alkohol in die einbasische Hexonsäure über, welche durch Wasserabspaltung in das entsprechende Lakton übergeht. Dieses Lakton gibt endlich bei der Reduktion die Aldose:



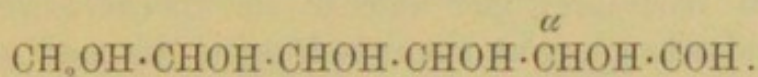
3) *d*-Mannose. Eine dieser Aldose entsprechende Polyose kommt in den Schalen der Steinnuß vor. Diese Aldose ist durch vorsichtige Oxydation des sechswertigen Alkohols Mannit, der sich in verschiedenen Pflanzen findet, erhalten worden; *d*-Mannose bildet eine harte hygroskopische Masse, die leicht in Gärung versetzt werden kann. Charakteristisch für die *d*-Mannose ist ihr in Wasser schwer lösliches *Hydraxon* (Schmelzpunkt 195—200°), da die Hydrazone der andren Monosen in Wasser leicht löslich sind. Bei der Oxydation der *d*-Mannose bildet sich die einbasische *d*-Mannonsäure $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, durch weitere Sauerstoffzufuhr die zweibasische *d*-Mannozuckersäure $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_4\text{CO}_2\text{H}$.

Die *d*-Mannose kann nach einer Methode, die auch in andren Fällen erlaubt, stereoisomere Aldosen gegenseitig umzuwandeln, in *d*-Glukose übergeführt werden. Zu diesem Zweck führt man die *d*-Mannose zunächst in *d*-Mannonsäure über. Diese wird mit Chinolin erhitzt, wodurch sie teilweise in die stereoisomere *d*-Glukonsäure

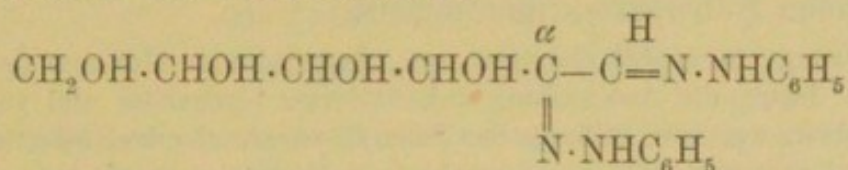
übergeht, die sich in Form ihres Laktens zu *d*-Glukose reduzieren läßt. Umgekehrt geht *d*-Glukonsäure durch Erhitzen mit Chinolin teilweise in *d*-Mannonsäure über, wodurch der Übergang der *d*-Glukose in *d*-Mannose ermöglicht ist.

Die Mannonsäure ist ein Zwischenprodukt bei der von E. FISCHER ausgeführten vollständigen Synthese der Glukose. Er bewirkte dieselbe in folgender Weise: Die aus Glycerinaldehyd gewonnene Akrose (220, 4) liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam *i*-Mannit; dieser gibt bei der Oxydation *i*-Mannose, welche durch weitere Oxydation in *i*-Mannonsäure übergeführt wird. Letztere wird mit Hilfe ihres Strychninsalzes in die optisch aktiven Modifikationen gespalten. Die so gewonnene *d*-Mannonsäure wird durch Erhitzen mit Pyridin in *d*-Glukonsäure übergeführt, welche letztere, in Form des Laktens mit Na-Amalgam reduziert, *d*-Glukose liefert.

Die Stereoisomerie der *d*-Mannose und *d*-Glukose und also auch der *d*-Mannonsäure und *d*-Glukonsäure beruht nur auf verschiedener Anordnung der Gruppen am α -Kohlenstoffatom:



Denn das Osazon der *d*-Mannose ist dem der *d*-Glukose identisch. Da die Struktur der beiden Osazone



ist, ist diese Identität nur möglich, wenn der Rest $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3$ in der *d*-Mannose und *d*-Glukose gleich ist; als Grund für die Stereoisomerie der *d*-Glukose bleibt also nur die verschiedene Anordnung der Gruppen des α -C-Atoms übrig.

Soweit man Umsetzungen dieser Art studiert hat, hat sich stets gezeigt, daß Veränderung nur an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom stattfindet und zwar an dem, welches an die Aldehydgruppe gebunden ist, dem α -Kohlenstoffatom.

4) und 5) *l*-Glukose und *l*-Mannose sind wegen ihrer Bildungsweise von großer Wichtigkeit. Sie entstehen nämlich durch die Cyanhydrinsynthese aus *l*-Arabinose in der mehrfach besprochenen Weise: Verseifung des Cyanhydrins und Reduktion der so gebildeten Säure in Form ihres Laktens. In 186 wurde die Tatsache hervorgehoben, daß bei dieser Synthese (wenn auf Aldehyde angewandt) zwei Stereoisomere entstehen. Der dort schon angegebene Grund dafür ist, daß ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, welches zu der Bildung zweier optisch aktiver Isomeren Veranlassung gibt. Wenn bereits asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sind wie bei der Arabinose, so kommt durch diese Synthese also noch eines hinzu: die beiden Isomeren werden zwar verschiedenes Drehungsvermögen zeigen, aber nicht mehr gleiches und entgegengesetztes, da das bestehende Drehungsvermögen durch das neu gebildete asymmetrische Kohlenstoffatom bei dem einen Isomeren

vermehrt, bei dem zweiten um ebensoviel vermindert wird. Nur in dem Fall, daß das ursprüngliche Molekül inaktiv ist, werden die Isomeren gleich und entgegengesetzt drehen.

6) *d*-Galaktose kann durch Hydrolyse des Milchzuckers erhalten werden und ist das Oxydationsprodukt des sechswertigen Alkohols Dulcit, der in einigen Pflanzen vorkommt. Sie ist kristallisiert, schmilzt bei 168° , ist stark rechtsdrehend, kann vergoren werden und zeigt Multirotation. Durch Oxydation entsteht die einbasische *d*-Galaktonsäure $C_6H_{12}O_7$, die Galaktose ist also eine Aldose; durch weitere Oxydation erhält man die zweibasische Schleimsäure $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$; diese letzte ist inaktiv und nicht spaltbar. Schleimsäure ist in Wasser schwer löslich und kann als Reagens auf *d*-Galaktose dienen; zu diesem Zweck oxydiert man die zu untersuchende Hexose mit Salpetersäure.

Eine allgemeine Reaktion auf Hexosen besteht in deren Behandlung mit Salzsäure, mit welcher sie Lävulinsäure liefern; gleichzeitig entstehen braune amorphe Massen, die man als Humusstoffe bezeichnet. Die Lävulinsäure wird durch Darstellung ihres in Wasser schwer löslichen und in charakteristischen Kristallen sich abscheidenden Silbersalzes identifiziert.

Oft gelingt in einem Gemisch von verschiedenen Monosen deren Nachweis leicht durch die Anwendung substituierter Hydrazine und von Phenylhydrazin selbst, weil die Bildung der Phenylhydrazone oder Osazone für jede Monose am leichtesten mit einem bestimmten Hydrazin stattfindet.

Will man z. B. Arabinose und Glukose nebeneinander nachweisen, so gibt man zu ihrer Lösung zunächst asymmetrisches Methylphenylhydrazin und Essigsäure, wodurch sich Arabinose-methylphenylhydrazon abscheidet. Zum Filtrat dieses Körpers fügt man essigsäures Phenylhydrazin, wodurch nach Erwärmung Phenylglukosazon auskristallisiert.

Heptosen, Oktosen und Nonosen.

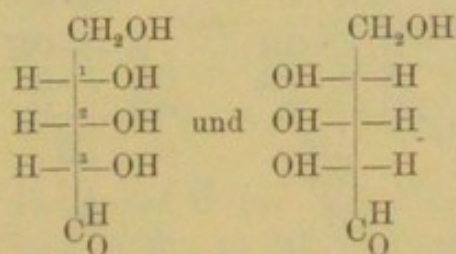
223. Sie sind mittels der Cyanhydrinsynthese aus den Hexosen als Ausgangsmaterial aufgebaut worden. In der Natur kommen sie nicht vor. Von der Mannose ausgehend, hat man die Manno-heptose, Manno-oktose und die Manno-nonose dargestellt.

Bestimmung der Konfiguration von Monosen.

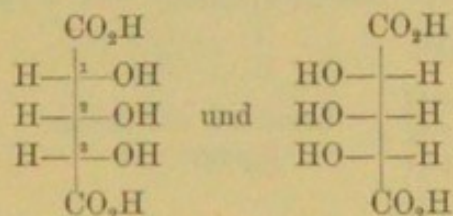
224. Es ist oben bereits mitgeteilt worden, daß die Aldopentosen und die Aldohexosen sämtlich die gleiche Struktur besitzen, und daß ihre Isomerie räumliche Art sein muß.

Es würde viel zu weit führen, die Konfiguration aller bekannten Pentosen und Hexosen abzuleiten; doch ist es wünschenswert, eine Einsicht in die Methode zu gewinnen, durch welche es gelungen ist, dieselbe zu bestimmen in Fällen, wo, wie bei den vorliegenden Verbindungen, eine beträchtliche Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome vorhanden ist.

In 191 ist erwähnt, daß die Anzahl der Stereoisomeren bei Gegenwart von zwei asymmetrischen C-Atomen im Molekül bei ungleichwertiger Asymmetrie dieser Kohlenstoffatome größer ist, als bei gleichwertiger. Man kann sich an einer Projektionsformel leicht klar machen, daß dies auch für die Gegenwart einer größeren Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül gilt. Betrachten wir zu diesem Zweck zwei Aldopentosen, deren Konfigurationen durch die Projektionsformeln



dargestellt werden, so erkennt man, daß sie durch Drehung in der Ebene des Papiers nicht zur Deckung gebracht werden können (191). Sie sind also nicht identisch. Die entsprechenden Trioxylglutarsäuren



sind jedoch identisch, da sie durch die Drehung zur Deckung gebracht werden. In der Tat sind die asymmetrischen C-Atome 1 und 3 hier gleichwertig, während sie bei den Pentosen ungleichwertig sind.

Nehmen wir den Fall an, daß man auf irgend eine Weise die Konfiguration einer Trioxylglutarsäure hat bestimmen können, und daß diese Konfiguration im vorliegenden Fall durch die obige Projektionsformel wiedergegeben wird, so würde sich daraus der Schluß ergeben, daß die Pentose, aus welcher die Säure durch Oxydation entstanden ist, eine der beiden Konfigurationsformeln haben muß unter Ausschluß aller andren Möglichkeiten. Bei der Frage nach der Raumformel dieser Pentose hat man also nur noch zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu wählen.

Um über die Raumformel einer Pentose eine Entscheidung treffen zu können, muß man also zunächst die Konfiguration der entsprechenden Trioxylglutarsäure ermitteln. Hierzu gibt das optische Verhalten dieser Säuren ein Mittel an die Hand. Bei der Oxydation von optisch aktiver Xylose entsteht eine Trioxylglutarsäure (Schmelzp. 152°), welche optisch inaktiv ist. Die Inaktivität muß durch intramolekulare Kompensation verursacht sein, da man nicht von einer razemischen Substanz, sondern von einer einzigen optisch aktiven Verbindung ausgegangen ist; die Konfigurationsformel dieser Trioxylglutarsäure muß also dieser Tatsache Rechnung tragen.

Wenn nun eine Verbindung durch intramolekulare Kompensation inaktiv ist, so muß ihre Projektionsformel das folgende Kennzeichen aufweisen: sie muß mit ihrem Spiegelbild durch Drehung in der Papierebene zur Deckung gebracht werden können; denn wären die Spiegelbilder nicht zur Deckung zu bringen, mit andren Worten, wären die Spiegelbilder nicht identisch, dann

müßten zwei enantiomorphe Modifikationen möglich sein, während bei intramolekularer Kompensation nur eine einzige Konfigurationsmöglichkeit besteht.¹

Wir wollen das Vorstehende auf die Bestimmung der Konfiguration der Arabinose anwenden. Für eine Pentose ergeben sich acht Raumformeln, von denen je zwei jedoch sich als Spiegelbild zueinander verhalten. Man erhält somit vier verschiedene Typen:

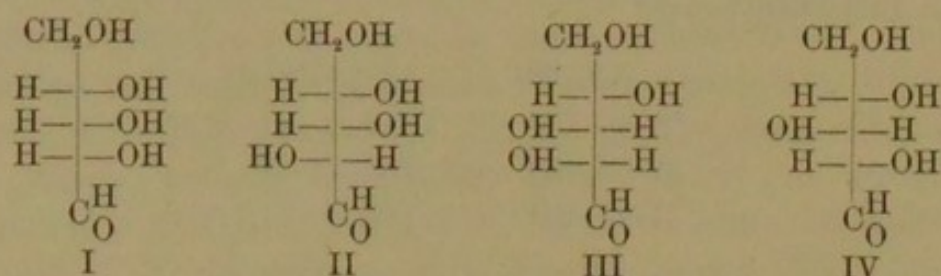
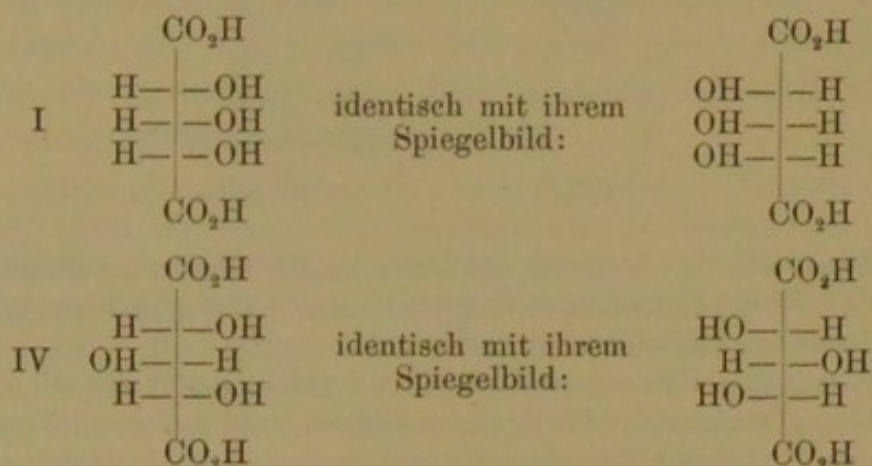


Bild und Spiegelbild von I sind auch auf S. 253 dargestellt.

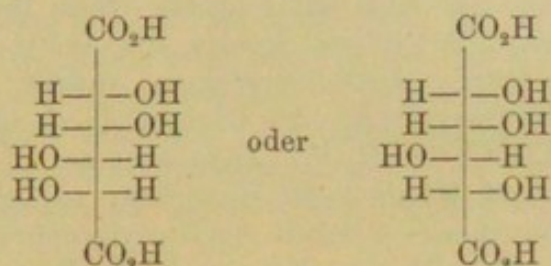
Die Oxydation der Arabinose führt zu einer optisch aktiven Trioxyglutarsäure. Mithin sind diejenigen Trioxyglutarsäuren, welche aus den Typen I und IV entstehen würden, ausgeschlossen, da sie mit ihren Spiegelbildern identisch sind, also optisch inaktive Säuren sein müssen.



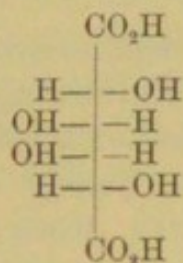
Die Wahl zwischen den Typen II und III endlich läßt sich dann treffen auf Grund der Tatsache, daß Arabinose bei der Cyanhydrinsynthese ein Gemenge von Glukose und Mannose liefert. Werden diese beiden letzteren der Oxydation unterworfen, so entstehen Zuckersäure und Mannozuckersäure, welche ihrerseits wieder optisch aktiv sind. Da bei der Cyanhydrinsynthese nur die

¹ Eine einfache Methode zur Beurteilung, ob eine Projektionsformel mit ihrem Spiegelbild identisch ist, ist die folgende: In 44 wurden die optisch aktiven Moleküle als solche definiert, welche infolge der Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms keine Symmetrieebene besitzen. Diese Asymmetrie des Moleküls, gekennzeichnet durch das Fehlen von Symmetrieebenen, muß auch dann vorhanden sein, wenn mehrere asymmetrische C-Atome zugegen sind, sofern die Verbindung optisch aktiv ist. Da nun in der Projektionsfigur bei zweckmäßiger Projektion eine Symmetrieebene als Symmetrielinie erscheint, braucht man nur zu prüfen, ob sich die Projektionsfigur durch eine Gerade symmetrisch halbieren läßt. Ist dies der Fall, so entspricht sie einer durch intramolekulare Kompensation inaktiven, d. h. mit ihrem Spiegelbild identischen Konfiguration; im entgegengesetzten Fall hat man die Projektion eines optisch aktiven Moleküls.

Gruppe $\text{C}_\text{O}^\text{H}$ in $\text{C}_\text{OH}^\text{H}\text{C}_\text{O}^\text{H}$ übergegangen ist, ohne daß die Konfiguration an den andren Kohlenstoffatomen geändert wurde, so müssen Zuckersäure und Mannozuckersäure die Konfiguration



haben, wenn Arabinose die Formel II hat. Keine von beiden läßt sich mit ihrem Spiegelbild zur Deckung bringen, so daß die Formel II für die Arabinose paßt. Daß für die letztere III ebenfalls ausgeschlossen ist, folgt daraus, daß dann eine der genannten Säuren die Konfiguration

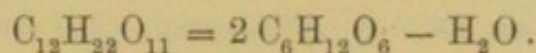


haben müßte; diese Projektionsformel ist jedoch mit ihrem Spiegelbild identisch, sie stellt demnach eine inaktive Säure dar, während jene Säuren beide aktiv sind.

Der Arabinose kommt somit die Konfiguration II zu; unentschieden bleibt dabei allerdings, ob sie der obigen Formel II selbst oder deren Spiegelbild entspricht.

II. Biosen.

Die zahlreichen Biosen, welche man kennt, sind fast ausschließlich aus Hexosen zusammengesetzt, haben also die Formel



Biosen, die in eine Pentose und eine Hexose spaltbar wären, sind unbekannt. Man kennt jedoch sowohl solche, die bei der Hydrolyse zwei verschiedene Monosen, als auch solche, die nur eine einzige geben.

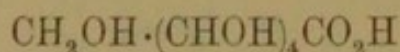
Außer durch Kochen mit verdünnten Säuren kann die Hydrolyse auch durch Enzyme bewirkt werden (232). Wegen der Leichtigkeit, mit welcher die hydrolytische Spaltung erfolgt, nimmt man an, daß in den Polyosen (Biosen, Triosen usf.) die Monosereste nicht durch Kohlenstoffbindung, sondern durch ein oder mehrere Sauerstoffatome verknüpft sind. Die Synthese von den natürlichen Biosen ist bis jetzt nicht gelungen.

Dagegen ist aus einem Gemisch von Glukose und Galaktose, unter der Einwirkung von einem Enzym, welches in den Kefirkörnern enthalten ist (Laktase genannt), eine Biose erhalten worden, welche von ihrem Entdecker E. FISCHER Isolaktose genannt worden ist.

Derselbe Forscher hat auch auf folgende Weise Biosen synthetisch dargestellt. Die Monosen, z. B. Glukose, werden von Acetylchlorid in Aceto-chlorverbindungen übergeführt. Aceto-chlorglukose enthält vier Acetylgruppen, während die fünfte Hydroxylgruppe der Glukose durch Chlor ersetzt ist; ihre Formel ist also $C_6H_7O \cdot Cl \cdot (OC_2H_3O)_4$. Läßt man auf diese Aceto-chlorverbindungen eine Monose und Na-alkoholat einwirken, so bilden sich die Tetra-acetyl-derivate von Biosen, aus welchen die Acetylgruppen mittels Natronlauge abspaltbar sind. Die freien Biosen sind nun in der Form ihrer Osazone isolierbar. Durch Kombination von Aceto-chlorgalaktose mit Glukose wurde eine Biose erhalten, welche wahrscheinlich mit Melebiose (234) identisch ist.

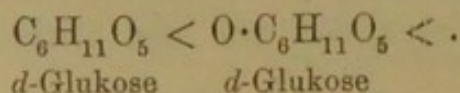
Malzzucker (Maltose).

225. Diese Biose, in kristallisiertem Zustand $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, entsteht aus Stärke bei der Einwirkung von Diastase (47), ist also für die Gärungsindustrie ein wichtiges Zwischenprodukt. Maltose kristallisiert in feinen weißen Nadeln und dreht stark nach rechts. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht ausschließlich *d*-Glukose. Maltose zeigt noch ganz die Reaktionen der Monosen: sie reduziert alkalische Kupferlösung, bildet ein Osazon ($C_{12}H_{22}O_{11} - 2H_2O - 2H + 2C_6H_5NHNH_2 = C_{24}H_{32}O_9N_4$ Maltosazon), und läßt sich zu einer einbasischen Säure, der Maltobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$, oxydieren, die bei der hydrolytischen Spaltung *d*-Glukonsäure.



liefert.

Aus diesen Eigenschaften sieht man, daß von den zwei Carbonylgruppen, die sich in zwei Molekülen *d*-Glukose befinden, hier nur eine intakt geblieben ist. Hierfür spricht die Bildung des Osazons mit zwei, anstatt mit vier Molekülen Phenylhydrazin und die Oxydation zur einbasischen anstatt zur zweibasischen Säure. Die Bindung der beiden Moleküle *d*-Glukose muß also in der Weise zustande gekommen sein, daß dabei nur der Carbonylsauerstoff des einen Moleküls in Reaktion getreten ist (vgl. 228). Diese Art der Bindung zwischen zwei Monosen wird Monocarbonylbindung genannt. Bezeichnet man sie durch das Zeichen $<$ und ein reaktionsfähiges Carbonyl in einem Molekül durch $<$, so kann man Maltose durch folgendes Schema ausdrücken:

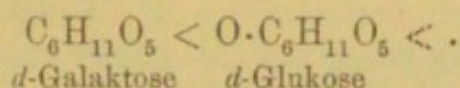


Milchzucker (Laktose).

226. Diese Biose findet sich in der Milch; sie wird auch daraus gewonnen.

Gewöhnlich verwendet man zur Gewinnung die Molken; so heißt die von Fett und Kasein befreite Flüssigkeit, die von der Milch übrigbleibt, nachdem sie entrahmt und die so erhaltene Magermilch auf Käse verarbeitet worden ist. Die Molken enthalten noch nahezu allen Milchzucker und einen großen Teil der unorganischen Bestandteile der Milch. Durch Abdampfen zur Kristallisation wird Milchzucker daraus gewonnen und durch Umkristallisieren gereinigt.

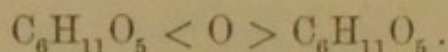
Milchzucker bildet mit 1 Mol Wasser eine kristallinische Masse oder ein kristallinisches Pulver. Er schmeckt nicht so süß wie Rohrzucker; infolge der Härte seiner Kristalle hat er einen sandigen Beigeschmack und knirscht zwischen den Zähnen, weshalb er auch Sandzucker genannt wird. Durch Hydrolyse wird er in *d*-Galaktose und *d*-Glukose gespalten. Er zeigt die Reaktionen der Monosen; in derselben Weise wie bei der Maltose läßt sich nachweisen, daß in seinem Molekül noch eine Carbonylgruppe frei vorkommt, so daß auch hier die Bindung zwischen der *d*-Glukose und *d*-Galaktose eine Monocarbonylbindung sein muß. Die freie Carbonylgruppe ist die der *d*-Glukose; denn bei der Oxydation mittels Bromwasser entsteht aus Milchzucker Laktobionsäure, welche bei der Hydrolyse in *d*-Galaktose und in *d*-Glukonsäure (222) gespalten wird. Milchzucker kann man daher veranschaulichen durch:



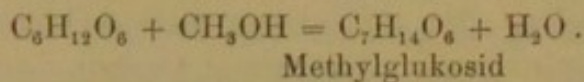
Rohrzucker (Saccharose).

227. Rohrzucker findet sich in vielen Pflanzen und wird besonders aus den Wurzeln der Zuckerrübe und den Stengeln des Zuckerrohrs gewonnen. Es ist ein kristallinischer Körper, der in Wasser leicht löslich ist. Er schmilzt bei 160° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen glasigen Masse, die aber nach einiger Zeit wieder kristallinisch wird. Bei stärkerem Erhitzen bräunt er sich und liefert Karamel, ein Gemisch verschiedener Zersetzungsprodukte. Bei der Hydrolyse entstehen *d*-Glukose und *d*-Fruktose. Während der Rohrzucker selbst stark rechts dreht, ist ein Gemenge dieser Monosen linksdrehend, da die *d*-Fruktose stärker links dreht, als die gleiche Menge *d*-Glukose rechts. Bei der Hydrolyse wird die Drehungsrichtung also geändert. Wegen dieser Umkehr des Drehungsvermögens nach der entgegengesetzten Richtung wird die Reaktion als Inversion bezeichnet, eine Benennung, die auch für die Hydrolyse anderer Biosen und Polyosen angewandt wird. Das

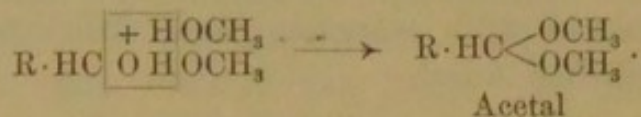
Reaktionsprodukt heißt Invertzucker. Beim Rohrzucker findet man die charakteristischen Reaktionen der Monosen *nicht* wieder. Er reduziert alkalische Kupferlösung nicht, wird durch Kali nicht braun gefärbt und bildet kein Osazon. Man darf hieraus schließen, daß freie Carbonylgruppen nicht vorhanden sind, sondern daß vielmehr die beiden Carbonyle zur Bindung der beiden Monosen in Reaktion getreten sind. Eine solche Bindung zweier Monosen wird Dicarbonylbindung genannt; man stellt sie dar durch das Zeichen $< O >$; Rohrzucker ist dann



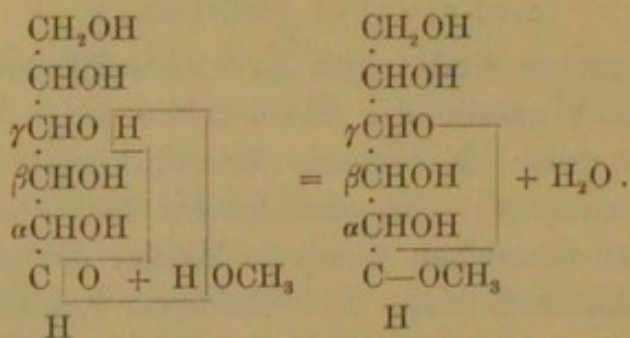
228. In die Art der Mono- und Dicarbonylbindung hat man durch die Entdeckung, daß sich Alkohole (unter dem Einfluß von Salzsäure) mit Monosen unter Wasseraustritt zu vereinigen vermögen, Einsicht gewonnen. Die so entstehenden Körper bezeichnet man als Glukoside, da sie viel Analogie mit den in der Natur vorkommenden Glukosiden zeigen. Letztere sind Substanzen, die beim Kochen mit verdünnten Säuren einen Zucker liefern neben einem oder mehreren Spaltungsprodukten verschiedener Art. Die künstlichen Glukoside entstehen aus einem Molekül Alkohol und Monose:



E. FISCHER, der Entdecker dieser Verbindungen, legt ihnen eine Struktur bei, die derjenigen der Acetale einigermaßen analog ist:

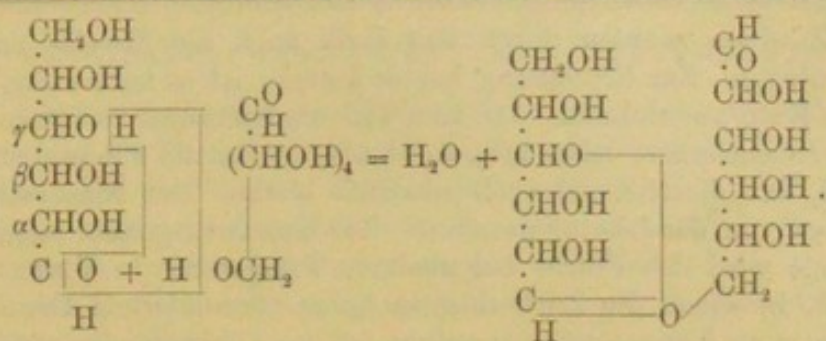


Da bei der Glukosidbildung nur ein Molekül Alkohol auf die Aldose einwirkt, fungiert diese selbst mit einer Hydroxylgruppe wie ein zweites Alkoholmolekül:

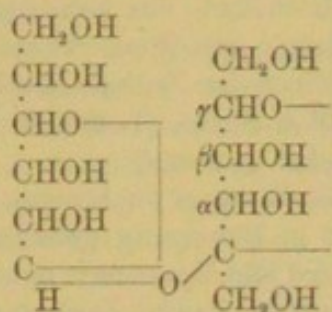


Diese Struktur ist aus folgenden Gründen wahrscheinlich: 1) weil die Glukoside leicht in ihre Komponenten gespalten werden, wodurch Kohlenstoffbindung ausgeschlossen ist; 2) man nimmt das Hydroxyl des γ -C-Atoms als dasjenige an, welches in Aktion tritt, weil andre Verbindungen mit der Gruppe $-CHOH \cdot CO-$ keine Glukoside bilden, demnach also das α -Hydroxyl nicht reagiert. Dann ist jedoch das Wahrscheinlichste, daß das γ -Hydroxyl in Reaktion tritt, da analoge Fälle bekannt sind; man denke z. B. an die Laktone.

Die Monocarbonylbindung kann man sich nun analog der Glukosidbindung vorstellen. Für Maltose und Milchzucker z. B., die noch eine reaktionsfähige Carbonylgruppe besitzen, folgendermaßen:



Für Rohrzucker, in dem Fructose und Glukose durch Dicarbonylbindung verbunden sind, gelangt man in analoger Weise zu der Struktur:



Vom Rohrzucker sind Verbindungen mit Basen, Saccharate, bekannt, z. B. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{CaO}$, die sich in Wasser leicht lösen. Kocht man eine solche Lösung, so fällt das sehr schwer lösliche Tricalciumsaccharat $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus.

Die technische Gewinnung des Rohrzuckers.

229. Das Rohmaterial für die Gewinnung des Rohrzuckers ist in Europa die Zuckerrübe, in den tropischen Ländern das Zuckerrohr. Der Zucker befindet sich im Zellsaft der Zuckerrüben und des Zuckerrohrs gelöst. Derselbe kann aus den Zellen nicht diffundieren, weil das gegen die Zellmembranen anliegende Protoplasma eine halbdurchlässige Wand bildet („Unorg. Ch.“ 10), welche den Austritt des Zuckers hindert. Bringt man die Rüben jedoch in Wasser von 80—90°, so wird das Protoplasma getötet; es erstarrt, und zugleich bilden sich feine Risse, durch welche der Zucker diffundieren kann. Um diesen Vorgang zu erleichtern, werden die Zuckerrüben in dünne Schnitzel von 2—3 mm Dicke geschnitten.

Um die Diffusion mit möglichst wenig Wasser so vollkommen wie möglich zu gestalten, werden die Schnitzel in eisernen Zylindern (Diffuseure) in der Weise mit Wasser ausgelaugt, daß das frische Wasser stets auf das Gefäß mit den erschöpftesten Schnitzeln geleitet wird, während dessen Saftinhalt auf das vorhergehende geschickt wird. Der zuckerreichste Saft gelangt so schließlich in den Zylinder, der gerade mit frischen Schnitzeln gefüllt worden ist (Prinzip des Gegenstromes).

Durch dieses Verfahren erhält man eine Zuckerlösung, die ungefähr ebensoviel Zucker enthält wie die Rüben selbst, nämlich 12—15%.

Zu dieser Lösung gibt man Kalk, wodurch zweierlei erreicht wird. Erstens werden die in dem Saft enthaltenen freien Säuren (Oxalsäure, Zitronensäure usw.), wie auch die Phosphate gefällt. Die Entfernung der Säuren ist notwendig, weil sie sonst beim Eindampfen der Flüssigkeit Inversion bewirken

würden. Zweitens werden durch den Kalk auch die Eiweiß- und Farbstoffe niedergeschlagen. Zur Erreichung beider Zwecke ist es notwendig, einen Überschuß von Kalk anzuwenden, der zum Teil als Saccharat in Lösung geht. Um denselben zu entfernen, leitet man Kohlendioxyd in die Flüssigkeit ein, jedoch nur so viel, daß dieselbe schwach alkalisch bleibt. Der Niederschlag wird in Filterpressen von der Lösung getrennt. Zur Gewinnung einer möglichst großen Zuckermenge wird das Filtrat bei niedriger Temperatur in Vakuumpfannen abgedampft, in denen die Zuckerlösung unter vermindertem Druck eingekocht wird. Das erste Konzentrationsprodukt ist der Dicksaft, der natürlich stärker alkalisch reagiert als die ursprüngliche Lösung. Durch erneutes Einleiten von Kohlendioxyd wird der überschüssige Kalk gefällt; der Dicksaft ist dann nahezu neutral und wird nach dem Abfiltrieren des kohlensauren Kalkes bis zur Abscheidung einer reichlichen Menge von Zuckerkrystallen verkocht. Man läßt nun erkalten, worauf sich noch mehr Zucker abscheidet; in dem Rückstand befindet sich neben den Krystallen Sirup. Letzterer wird durch Zentrifugieren von dem auskrystallisierten Zucker getrennt.

Um diesen Sirup zur Krystallisation zu bringen, wird er durch ein langsam sich drehendes Rührwerk in Bewegung gehalten. Ist die Krystallisation auf diese Weise beendet, so wird die Masse aufs neue geschleudert. Sirup, der nicht weiter dazu gebracht werden kann, Zucker auszukristallisieren, heißt Melasse und wird am besten auf Spiritus verarbeitet.

Der auf diese Weise gewonnene Rohrzucker ist noch nicht rein; er ist braungelb und siruphaltig. Zur Reinigung wird er „raffiniert“, d. h. er wird aufs neue geschmolzen, und die Kochkläre wird in Vakuumpfannen eingedampft.

Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers.

230. Die große praktische Bedeutung des Rohrzuckers macht es wünschenswert, seinen Gehalt in einer Lösung schnell und genau quantitativ bestimmen zu können. Zu diesem Zweck benutzt man jetzt fast ausschließlich das Polarimeter, und zwar deshalb, weil der Rohrzucker ein sehr starkes Drehungsvermögen besitzt: $[\alpha]_D = +66.5^\circ$ (nach rechts) — eine geringe Menge Zucker verursacht also noch eine gut wahrnehmbare Drehung — und ferner, weil das Drehungsvermögen von Zuckerlösungen wenig von der Temperatur abhängt und praktisch der Konzentration proportional ist. Natürlich setzt diese Methode voraus, daß keine andren optisch aktiven Stoffe in der Lösung anwesend sind. Ist dies der Fall, so müssen diese entweder entfernt, oder ihr Drehungsvermögen in Rechnung gezogen werden. Bei der Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben tut man ersteres, indem man in der zu untersuchenden Lösung die neben Rohrzucker vorhandenen, ebenfalls drehenden Eiweißstoffe mit Bleiessig fällt und filtriert. Wenn neben Rohrzucker noch eine andre Zuckerart in Lösung ist, so wird man am besten den zweiten Weg einschlagen. Man nehme z. B. an, daß außer Rohrzucker noch Glukose in Lösung sei. Man wird dann zuerst das Drehungsvermögen der gegebenen Lösung bestimmen; sie wird rechts drehen. Wird sie danach invertiert, so wird die Rechtsdrehung vermindert oder sogar in Linksdrehung übergehen, da Invertzucker links dreht. Kennt man ferner das Drehungsvermögen, welches eine Lösung von Invertzucker zeigt, die aus einer Rohrzuckerlösung von bekanntem Gehalt hergestellt ist, so läßt sich aus diesen beiden Beobachtungen der Gehalt an Glukose und Rohrzucker durch eine einfache Rechnung ableiten.

Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers.

231. Auf die Inversion des Rohrzuckers kann man dasselbe Prinzip anwenden, wie auf die Verseifung der Ester (101); demnach ist die Rohrzucker-
menge, die in einer bestimmten Zeiteinheit invertiert wird, der dann vor-
handenen Menge dieses Stoffes proportional. War anfänglich die Menge p
Rohrzucker zugegen, und ist davon x nach Verlauf einer gewissen Zeit in-
vertiert, dann kann die Geschwindigkeit s in der darauffolgenden Zeiteinheit
ausgedrückt werden durch

$$s = \frac{dx}{dt} = k(p - x),$$

wenn k eine Konstante ist.

Die Inversion kann durch verschiedene Säuren bewirkt werden, und zwar
ist die Geschwindigkeit der Reaktion von der Natur der angewandten Säure
abhängig; es werden also für k , die Geschwindigkeitskonstante, ver-
schiedene Werte gefunden. Vergleicht man nun den Wert dieser Konstanten
bei verschiedenen Säuren mit dem Betrag ihrer elektrolytischen Dissoziation,
so bemerkt man zwischen diesen Größen Proportionalität: eine stark
in Ionen gespaltene Säure invertiert schnell, ein wenig dissoziierte invertiert
langsam. Daraus folgt, daß nur derjenige Teil der Säuren, der elektrolytisch
dissoziiert ist, invertierende Wirkung ausübt; und in Anbetracht, daß alle
Säuren nur das Wasserstoffion gemeinsam haben, gelangt man zu dem Schluß,
daß die Inversion durch Wasserstoffionen bewirkt wird. Umgekehrt
kann man durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit die Konzentration der
Wasserstoffionen bestimmen, z. B. in der Lösung eines sauren Salzes.

Erfolgt die Inversion durch ein Enzym, so kann durch obenstehende Formel
der Verlauf der Reaktion nicht wiedergegeben werden. Dies ist dem Umstand
zuzuschreiben, daß die Intensität der Wirkung eines Enzyms sowohl von
der Konzentration des Rohrzuckers wie von derjenigen seiner Spaltungs-
produkte abhängig ist, was bei der Wirkung einer Säure nicht der Fall ist.

Über Gärung und Enzymwirkung.

232. Die alkoholische Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten ist
einer der am längsten bekannten chemischen Prozesse. Im Laufe
des neunzehnten Jahrhunderts hat man noch eine Reihe anderer
Reaktionen als Gärungsprozesse erkannt, so z. B. die milchsaure und
die buttersaure Gärung des Milchsuckers, die Fäulnis u. a. Unter
Gärungsprozessen versteht man gegenwärtig eine Anzahl bei ge-
wöhnlicher Temperatur eintretender langsam verlaufender Reaktionen,
welche meist von einer Gasentwicklung und einem positiven kalorischen
Effekt begleitet sind, und bei welchen Mikroorganismen (Hefezellen,
Bakterien, Spaltpilze) eine Rolle spielen.

Über die Bedeutung, welche Mikroorganismen für den Gärungs-
prozeß haben, sind die Meinungen sehr geteilt gewesen. LIEBIG
vertrat die Anschauung, daß die Hefe ein in freiwilliger Zersetzung

befindlicher organischer Stoff sei, der eine chemische Bewegung auf die gärungsfähigen Stoffe übertrage; PASTEUR dagegen wies gestützt auf eine Reihe langwieriger und genialer Untersuchungen nach, daß die Gärung nur unter dem Einfluß der Hefepilze vor sich gehe und demnach als eine physiologische Erscheinung, d. h. als ein Erfolg der Lebenstätigkeit der Zellen, aufgefaßt werden müsse. Keine Gärung ohne lebende Hefe; diese Meinung wurde alsbald die allgemein herrschende. LIEBIG'S Vermutung, daß die Hefe nur eine sekundäre Bedeutung dabei habe, wurde vollständig verlassen.

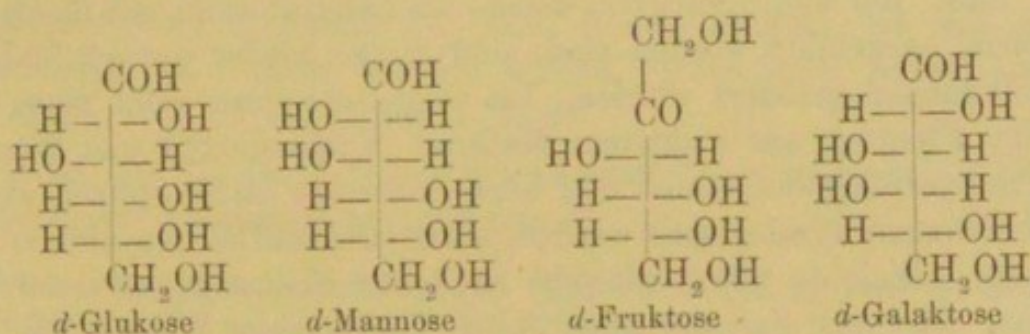
Nach PASTEUR'S Theorie ist die Gärung an die Gegenwart lebender Hefezellen und deren Vermehrung unzertrennlich gebunden. Gelänge es, eine Trennung zu erreichen, so würde der Theorie der Boden entzogen sein. Nun ist E. BUCHNER in der Tat der Nachweis gelungen, daß man die Gärwirkung von der lebenden Hefezelle abtrennen kann. Er hat aus Hefe nach Zerreiben mit Quarzsand und Kieselgur zur Zerstörung der Zellwände durch Auspressen der Masse unter sehr starkem Druck einen vollkommen zellfreien Preßsaft hergestellt, der eine Zuckerlösung in starke Gärung versetzen kann. Die Gärung wird dabei nicht durch etwa noch darin vorhandene lebende Hefe oder durch lebendes Protoplasma hervorgerufen; denn man kann die Hefezellen, indem man sie in Aceton bringt, zuvor töten, ohne daß der daraus gewonnene Preßsaft in seiner Gärwirkung dem aus lebenden Zellen gewonnenen nachsteht.

Die Gärung wird also verursacht durch eine lösliche Substanz, welche nach ihren Eigenschaften (u. a. koaguliert sie beim Erwärmen) zu den Eiweißstoffen gerechnet werden muß; sie ist eine Art Enzym; BUCHNER hat sie Zymase genannt. Die Hefezellen haben nur die Bedeutung, daß sie Zymase erzeugen. Es ist BUCHNER auch auf analoge Weise gelungen, nachzuweisen, daß andre Gärprozesse, wie die Milchsäure- und die Essiggärung, ebenfalls nicht durch die Spaltpilze selbst, sondern durch ein in ihnen enthaltenes Enzym bewirkt werden.

Über die genaue chemische Zusammensetzung der Enzyme ist man noch völlig im unklaren. Die meisten hat man bisher nicht in reinem Zustand erhalten können. Ebenso ist noch vollständig rätselhaft, wodurch sie die Fähigkeit besitzen, jene Zersetzungen und Spaltungen hervorzubringen. Vorläufig hat man auch nur eine sehr lückenhafte Kenntnis der Umstände, von denen ihre Wirkung abhängt. Zunächst wirken die Enzyme nur bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur; unterhalb des Gefrierpunktes hört ihre Wirkung auf, kehrt jedoch mit dem Übergang zur gewöhnlichen Temperatur unserer Umgebung wieder; beim Erhitzen zersetzen sie

sich. Ferner werden die Enzyme unwirksam durch die Gegenwart von oft nur sehr kleinen Mengen gewisser Stoffe, durch „Gifte“, so z. B. durch Blausäure. Drittens ist sehr merkwürdig, daß ein bestimmtes Enzym nur auf einige wenige Stoffe einwirkt, andre ähnliche jedoch unverändert läßt. So können von den verschiedenen Monosen mit 2 bis 9 C-Atomen nur die Triosen, Hexosen und Nonosen in alkoholische Gärung geraten. Es sind auch nur diese, welche zufolge ihrer Formel glatt in CO_2 und $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ gespalten werden können. Nur die Monosen werden durch Enzyme in Gärung versetzt; Biosen werden zuvor in Monosen gespalten. Die Hefe enthält ein Enzym, die Invertase, welche Rohrzucker zunächst in Fruktose und Glukose spaltet. Diejenigen Hefearten, welche keine Invertase enthalten, vermögen Rohrzucker nicht in Gärung zu bringen; z. B. vermag der von BEYERINCK entdeckte *Schizosaccharomyces octosporus* wohl Maltose, aber nicht Rohrzucker zu vergären. In der Tat enthält diese Hefeart keine Invertase, aber wohl Maltase (d. h. das Maltose hydrolysierende Enzym).

Die eigentümliche Umwandlung der Monosen durch Enzyme steht in nahem Zusammenhang mit ihrer räumlichen Konfiguration, wie E. FISCHER gezeigt hat. Die folgenden drei in der Natur vorkommenden Hexosen, *d*-Glukose, *d*-Mannose und *d*-Fruktose, sind der Gärung zugänglich und ihre Konfigurationen weisen große Ähnlichkeit auf:



denn nur die Gruppierung an den beiden oberen Kohlenstoffatomen ist verschieden. Die ebenfalls in der Natur vorkommende *d*-Galaktose differiert etwas mehr und wird langsamer, durch einige Hefearten überhaupt nicht, vergoren. Auch sind die Spiegelbilder dieser Körper, *l*-Glukose u. a. nicht vergärbar.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in dem asymmetrischen Bau des Enzymmoleküls. Denn wenn man auch diese Substanzen noch nicht in reinem Zustand kennt, so ist doch ihre Beziehung zu den Eiweißstoffen so deutlich und ihre Entstehung aus diesen so wahrscheinlich, daß sie ohne Zweifel

als optisch aktive, d. h. als asymmetrische Moleküle angesehen werden dürfen. Dies hat zu der Hypothese geführt, daß zwischen den Enzymen und den durch sie umgewandelten Substanzen Analogie der molekularen Konfiguration bestehen muß, wenn eine Wirkung erfolgen soll. FISCHER hat den sehr treffenden Vergleich aufgestellt: Enzym- und Substanzmolekül müssen wie Schlüssel und Schloß ineinander passen.

Überträgt man diese Betrachtungsweise auf die chemischen Prozesse in den höher entwickelten Organismen, so gelangt man zu der Vorstellung, daß allgemein bei Umwandlungen, bei denen Proteinstoffe als wirksame Substanzen fungieren, wie dies ohne Zweifel im Protoplasma der Fall ist, die Konfiguration des Moleküls häufig eine ebenso große Rolle spielt, wie seine Struktur. So wird z. B. die Erscheinung erklärlich, daß von den beiden optisch aktiven Asparaginen das eine süß schmeckt, während das andre geschmacklos ist; daß die drei stereoisomeren Weinsäuren im Körper eines Hundes verschieden stark oxydiert werden; daß, wenn man *l*- oder *r*-Arabinose einem Kaninchen unter die Haut einspritzt, von ersterer nur 7.1%, von letzterer dagegen 36.0% den Körper unverändert verlassen u. a. m.

Über das Entstehen von optisch aktiven Verbindungen. (Asymmetrische Synthese.)

233. Bei den Synthesen, welche im Laboratorium mit inaktivem Material ausgeführt worden sind, sind immer wieder optisch inaktive Verbindungen geliefert worden. Im Gegensatz dazu sieht man, daß in den Pflanzen aus inaktivem Material (Kohlendioxyd und Wasser) die rechtsdrehende Glukose und noch zahlreiche andre optisch aktive Verbindungen synthetisiert werden, auch stickstoffhaltige aktive, wie Eiweiß, Alkaloide usw., wiewohl auch der Stickstoff entweder als solcher oder als Salpetersäure dabei Verwendung findet. Bei der Durchforschung dieses Problems stößt man auf zwei Fragen: 1. Wie ist die erste optisch aktive Substanz aus inaktivem Material entstanden? 2. Wie kommt unter der Wirkung eines bereits vorhandenen optisch aktiven Körpers die Bildung von andren aktiven Körpern aus inaktivem Material zustande?

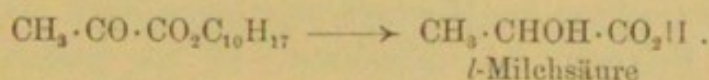
Auf die erste Frage kann eine bestimmte Antwort noch nicht gegeben werden. Zwar hat man versucht, die Entstehung von optisch aktiven Verbindungen in der Beeinflussung des auf der Erdoberfläche vorhandenen zirkular-polarisierten Lichtes zu suchen; aber obwohl die Hypothese nicht unwahrscheinlich ist, so fehlt bis jetzt ein sicherer experimenteller Beweis.

In der Beantwortung der zweiten Frage ist man etwas weiter vorgerückt. E. FISCHER hat gezeigt, daß bei Benutzung von optisch aktiven Stoffen die Cyanhydrinsynthese nicht immer die zwei möglichen optischen Isomere liefert (186). So entsteht aus Mannose durch die Cyanhydrinsynthese die Mannoheptonsäure. Man sollte hier wie bei allen Cyanhydrinsynthesen wieder die Bildung zweier isomeren Mannoheptonsäuren in gleicher Menge erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es entsteht nur *eine* solche Säure. Man sieht also, daß bei einmal bestehender Asymmetrie eines Moleküls auch der fernere Aufbau im asymmetrischen Sinn verlaufen kann. Man nehme den Fall an, daß man von der Mannose ausgehend durch dreimalige Anwendung der Cyanhydrinsynthese zu einer Manno-nonose gelangt sei, und daß diese Synthese stets einseitig verlaufen sei. Diese Nonose werde darauf durch das eine oder andre Mittel in die ursprüngliche Hexose und ein Produkt mit drei Kohlenstoffatomen gespalten; dann würde letzteres auch optisch aktiv sein. Ein aktives Molekül hätte somit ein andres hervorgebracht.

Die Zuckerbildung in den Pflanzen findet aller Wahrscheinlichkeit nach durch einen analogen Vorgang statt. In den Chlorophyllkörpern entsteht die Glukose; diese Körner selbst sind aus optisch aktiven Stoffen zusammengesetzt. Man kann nun annehmen, daß vor dem Entstehen von Zucker Verbindungen dieser Stoffe mit Kohlensäure oder Formaldehyd (220, 4) sich bilden, und daß die Kondensation zu Zucker bei der bereits vorhandenen Asymmetrie ener Stoffe auch asymmetrisch verläuft.

Es ist nun in der Tat auch in einzelnen Fällen gelungen, solche asymmetrische Synthesen auszuführen.

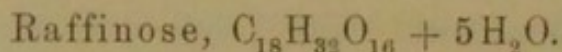
Wird z. B. die Benzoylameisensäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$ reduziert, so bildet sich die inaktive Mandelsäure $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$. Reduziert man aber einen Ester dieser Ketonssäure mit einem optisch aktiven Alkohol, z. B. dem linksdrehenden Menthol, so bildet sich ein Gemisch des *d*-Säureesters mit einem geringen Überschuß des *l*-Säureesters, woraus durch Verseifung (also Entfernung des eingeführten asymmetrischen Gebildes) aktive Mandelsäure erhalten wird. Auf analogem Wege entsteht *l*-Milchsäure durch Reduktion des Brenztraubensäure-*l*-Bornylesters mittels Aluminiumamalgam:



In der Natur finden sich nur selten sämtliche optisch möglichen Isomere einer Verbindung vor. Die Glukose kommt z. B. nur als *d*-Glukose, die Weinsäure und Milchsäure nur rechts-

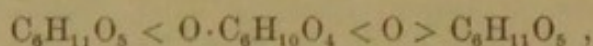
drehend vor. Auf die Frage, warum die Natur nicht auch das chemische Spiegelbild der bestehenden Flora und Fauna geschaffen habe, da ursprünglich die Bedingungen für das Entstehen nach unserer heutigen Kenntnis doch gleich gewesen sein müssen, läßt sich eine Antwort nicht geben.

III. Polyosen.



234. Triosen sind nur wenige bekannt; ihre Formel ist $3C_6H_{12}O_6 - 2H_2O = C_{18}H_{32}O_{16}$; eine der bekanntesten ist die Raffinose. Dieser Körper ist eine Hexotriose, da er bei der Hydrolyse unter Aufnahme zweier Moleküle Wasser in gleichviel Moleküle *d*-Fructose, *d*-Glukose und Galaktose übergeht. Bei vorsichtigem Operieren glückt es, die Raffinose quantitativ zunächst in *d*-Fructose und eine Biose (Melebiose genannt) zu spalten, die ihrerseits ebenso wie Milhzucker in *d*-Glukose und Galaktose spaltbar ist und auch eine freie Carbonylgruppe enthält, aber dennoch nicht mit Milhzucker identisch ist. Durch Einwirkung von Emulsin wird Raffinose in *d*-Galaktose und Rohrzucker gespalten.

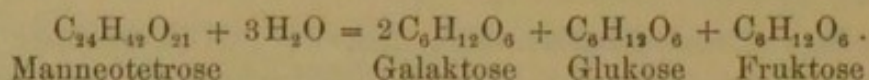
Die Raffinose zeigt die Zuckerreaktionen nicht: sie ist z. B. gegen alkalische Kupferlösungen indifferent. Man wird sich ihre Struktur also in folgender Weise vorstellen müssen:



da keine freie Carbonylgruppe darin vorkommt.

Raffinose kristallisiert in schönen, dünnen Prismen mit 5 Mol Kristallwasser. Rohrzucker, welchem eine gewisse Menge dieses Körpers beigemischt ist, kristallisiert in eigenartigen spitzen Kristallen (Spitzenzucker).

In der Manna befindet sich eine Tetrose, Manneotetrose genannt, welche sich bei der Hydrolyse in 2 Moleküle Galaktose, 1 Mol. Glukose und 1 Mol. Fructose spaltet:



Höhere Polyosen.

235. Die meisten sind amorph und nicht süß; viele sind in Wasser unlöslich. Durch Hydrolyse werden sie in Monosen, nämlich in Pentosen oder Hexosen gespalten, so daß man auch hier Sauerstoffbindung zwischen den Monosen annehmen darf. Das Molekulargewicht der Polyosen ist unbekannt; es ist jedoch sicher sehr hoch. Ihre Formel kann dargestellt werden durch den Ausdruck $n \cdot C_6H_{12}O_6 - (n-1)H_2O$. Ist n sehr groß, so nähert sich derselbe $nC_6H_{12}O_6 - nH_2O = n(C_6H_{10}O_5)$. Dies ist die Zusammensetzung, welche durch die Elementaranalyse gefunden wird.

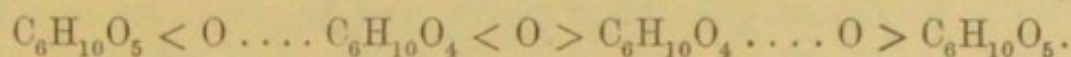
Fast alle Polyosen liefern bei der Hydrolyse Monosen mit der gleichen Anzahl C-Atome; im Pflanzenschleim (von Leinsamen) sind jedoch wahrscheinlich Polyosen zugegen, welche sich in Hexose und Pentose spalten lassen.

Stärke.

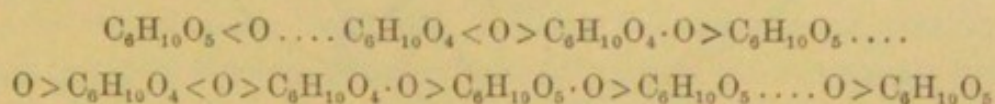
236. Die Stärke ist eines der ersten Assimilationsprodukte in der lebenden Pflanze. Sie findet sich in den verschiedensten Geweben und Organen der Pflanze, und zwar in mikroskopischen Körnchen in Pflanzenzellen eingelagert. Die Körnchen sind ihrer Größe und Form nach sehr verschieden; sie sind kugelig, oval usw., wie die Figuren 71 und 72 zeigen.

Die Stärke ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser quillt sie stark auf (Kleister), ohne eigentlich in Lösung zu gehen. Durch verdünnte Jodlösung wird sie intensiv blau gefärbt, welches Verhalten als Reaktion auf Stärke dient. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird sie vollkommen gespalten; es entsteht dabei nur *d*-Glukose. Beim Behandeln von Kleister mit Diastase beobachtet man, daß zunächst Lösung erfolgt; danach tritt Spaltung des Moleküls ein und schließlich resultiert Maltose (und Isomaltose $C_{12}H_{22}O_{11}$). Bei beiden Behandlungsweisen entstehen jedoch Zwischenprodukte, gummiartige Körper, Polyosen, deren Moleküle kleiner sind als die der Stärke; sie heißen Dextrine.

Dextrin entsteht auch durch Erhitzen von Stärke für sich oder mit wenig Salpetersäure (auf 110°). Die Stärke zeigt nicht die Reaktionen der Monosen; sie reduziert nicht alkalische Kupferlösung, verharzt nicht mit Alkalien und gibt keine Verbindung mit Phenylhydrazin. Ihr Molekül besitzt also keine freie Carbonylgruppe und entspricht daher dem Schema:



Man kann jedoch die Frage aufwerfen, ob nicht etwa mehr als eine Dicarbonylbildung im Stärkemolekül vorhanden ist, seine Formel also z. B. durch das Schema



repräsentiert wird. Diese Frage muß verneint werden; denn bei der Hydrolyse eines solchen Körpers würde neben *d*-Glukose auch ein Körper $>C_6H_{12}O_6<$ mit zwei Carbonylgruppen auftreten müssen; ein solcher ist jedoch bei der Hydrolyse der Stärke nicht beobachtet worden.

Dextrin reagiert mit Phenylhydrazin und zeigt auch die anderen Reak-

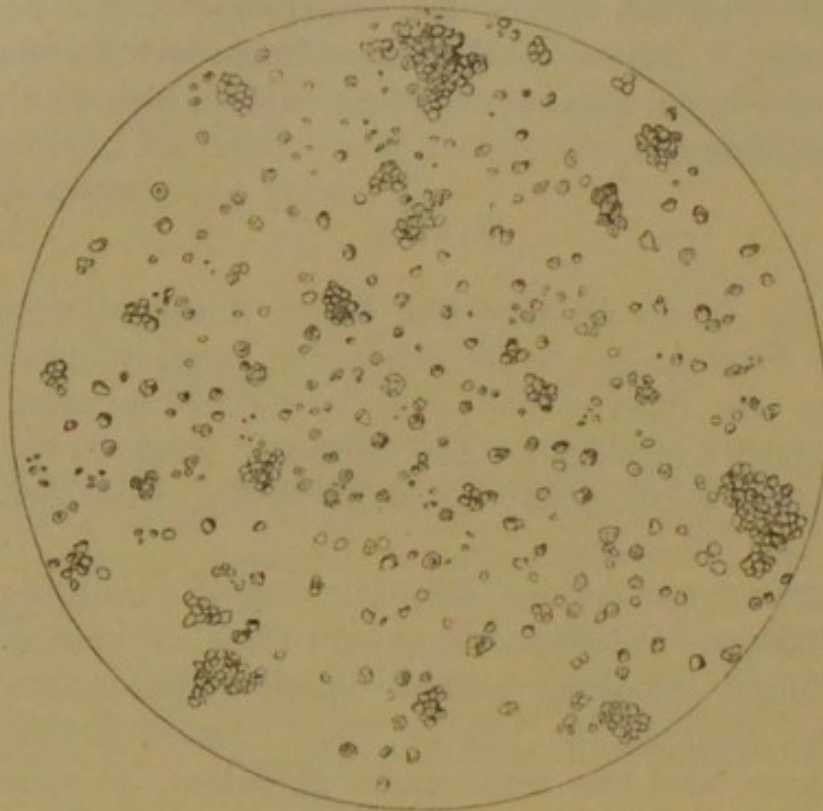


Fig. 71. Stärke aus Reis. 320fache Vergrößerung.

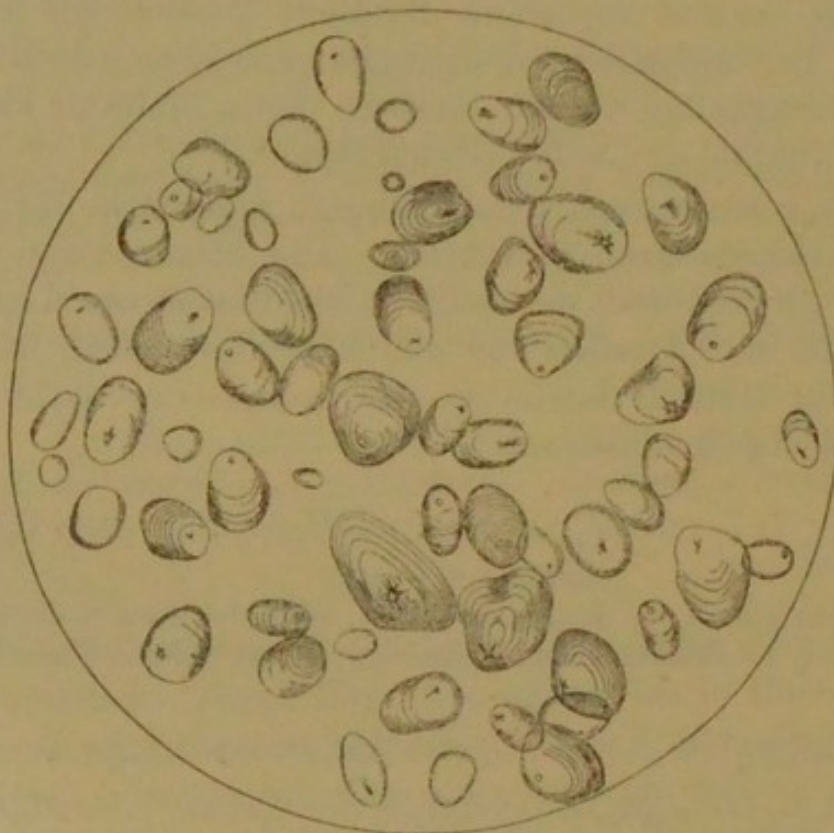


Fig. 72. Kartoffelmehl. 250fache Vergrößerung.

tionen der Monosen: Reduktion von alkalischer Kupferlösung und Gelbfärbung mit Alkalien. Man muß deshalb ein freies Carbonyl in demselben annehmen.

Die Gewinnung der Stärke.

237. Sie ist im Prinzip sehr einfach. Die Rohmaterialien bilden zu meist Kartoffeln, Reis, Mais und Weizen. Zur Gewinnung der Stärke aus Kartoffeln werden diese fein zerrieben, wodurch die Zellwände zerstört werden, von denen die Stärkekörner eingeschlossen sind, und dann auf Sieben unter Wasserzufluß geknetet. Die Stärke wird hierbei ausgewaschen und geht durch die Siebmaschen hindurch, während Zellmembranen usw. zurückbleiben. Nachdem sich die Stärke abgesetzt hat, wird sie langsam getrocknet.

Die Stärke findet in der Industrie für mancherlei Zwecke Verwendung, z. B. als Kleister zum Kleben bei Buchbinderarbeiten und zum „Steifen“ von Wäsche. Letzteres beruht darauf, daß Kleister, auf die Wäsche gebracht, durch die Hitze des Bügeleisens in Dextrin übergeführt wird; letzteres verleiht dem Gewebe den steifen, glänzenden Überzug.

Die Stärke ist ein sehr wichtiger Bestandteil unserer Nahrungsstoffe und als solcher von großer Bedeutung; in den Lehrbüchern der Physiologie ist hierüber mehr zu finden.

Glykogen $(C_6H_{10}O_5)_x$,

238. Leberstärke, findet sich im *tierischen* Organismus und unterscheidet sich dadurch von den übrigen Stärkearten, welche Produkte der Pflanzen sind. Gewöhnlich wird es aus der Leber isoliert; auch Austern enthalten viel Glykogen. Es bildet ein amorphes farbloses Pulver, welches beim Kochen mit Wasser aufquillt und eine opalisierende Flüssigkeit liefert; bei der Hydrolyse entsteht nur *d*-Glukose.

Es scheint verschiedene Arten Glykogen zu geben, je nach dem Tier, von welchem es stammt.

Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_x$.

239. Cellulose ist eine Polyose von sehr hohem Molekulargewicht. Die pflanzlichen Zellwandungen bestehen in der Hauptsache aus Cellulose. Im Holz der Bäume usw. findet sich auch eine cellulosenähnliche Substanz, die inkrustierende Substanz oder das Lignin, welches aller Wahrscheinlichkeit nach keine Polyose ist. Cellulose ist gegen die Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien sehr beständig; man benutzt dies Verhalten bei der technischen Gewinnung der Cellulose, um die inkrustierende Substanz zu entfernen. Gespinnstfasern, wie *Lein*, *Baumwolle*, *Hanf*, ebenso das daraus bereitete *Papier*, sind fast reine Cellulose; feines Filtrierpapier ist nahezu chemisch reine Cellulose. Bei der Behandlung mit starker und darauffolgendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vermag man sie völlig zu hydrolysieren. Cellulose aus Baumwolle (*Watte*), Papier usw. liefert dabei ausschließlich *d*-Glukose; solche aus Kaffeebohnen, Kokos usw. *d*-Mannose. Behandelt man Cellulose kurze Zeit mit starker Schwefelsäure, so geht sie in eine kolloidale Modifikation, Amyloid, über, welches durch Jod gebläut wird. Dieses Verhalten dient zum

Nachweis von Cellulose. Cellulose ist in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd (SCHWEITZERS Reagens) löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren und Salze gefällt; nach dem Trocknen bildet sie ein weißes, amorphes Pulver.

Bei der Behandlung von Cellulose aus Filtrierpapier, Baumwolle usw. mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure entsteht die Oktacetylverbindung einer Biose, woraus diese selbst durch Verseifen mit alkoholischem Kali gewonnen werden kann. Sie hat den Namen Cellose erhalten und gibt bei ihrer Inversion Glukose. Die Cellose ist die einfachste Polyose aus Cellulose, wie Maltose die einfachste Polyose aus Stärke ist. Es geht daraus die chemisch, aber auch pflanzenphysiologisch wichtige Tatsache hervor, daß Cellulose und Stärke grundverschiedene Substanzen sind, und erstere nicht etwa als höher polymerisierte Stärke aufgefaßt werden kann.

Die technische Verwendung der Cellulose.

240. In der Industrie findet die Cellulose in den verschiedensten Formen Verwendung. Das Leinen gewinnt man aus den Bastfasern der Flachspflanze. Infolge der Beständigkeit der Cellulose gegen chemische Agentien kann der Bast auf verschiedene Weise von der Faser getrennt werden. In der Praxis geschieht dies durch Rösten. Die dadurch losgelöste Faser, die graufarbig ist, wird durch Rasenbleiche oder Chlorkalk gebleicht.

Früher wurde *Papier* vornehmlich aus Hadern bereitet, jetzt ist das Rohmaterial hauptsächlich Holz- und Strohcellulose. Bei der Fabrikation derartigen Papiers muß zunächst das zerfaserte Holz oder Stroh von den damit vermengten Stoffen (Harz und inkrustierende Substanz) möglichst befreit werden. Man erreicht dies beim Holz (vorzugsweise Nadelholz) durch Kochen mit einer Lösung von schwefligsaurem Calcium, beim Stroh durch Kochen mit verdünnter Natronlauge. Dabei gehen das Harz und die inkrustierende Substanz zum größten Teil in Lösung, während die Cellulose nicht oder nur wenig angegriffen wird. Das Material wird alsdann gebleicht. Es gelingt jedoch auf diese Weise nicht immer, das Lignin ganz zu entfernen. Solches Papier gibt Ligninreaktion: Anilinsalzlösungen erzeugen Gelbfärbung; bei Behandlung mit einer Lösung von Phloroglucin in konzentrierter Salzsäure stellt sich Rotfärbung ein.

Pergamentpapier erhält man durch Eintauchen ungeleimten Papiers (Filtrierpapier) während einiger Sekunden in starke Schwefelsäure und Auswaschen mit Wasser. Die Oberfläche hat sich in Amyloid verwandelt.

Nitrate der Cellulose.

241. Behandelt man Baumwolle mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure, so entstehen, je nach der Stärke der angewandten Säuren und deren Einwirkungsdauer, Mono- bis Trinitrate, bezogen auf die empirische Formel der Cellulose $C_7H_{10}O_5$.

Ein höheres Nitrat als das Trinitrat ist nicht darstellbar. Die Cellulose ist dabei in Oxycellulose übergegangen, denn bei der Behandlung des Trinitrats mit Eisenchlorür wird nicht Cellulose regeneriert, sondern Oxycellulose erhalten, während z. B. Mannitnitrat dadurch wieder in Mannit zurückgeführt wird. Die Oxycellulose hat die Formel $(C_{24}H_{40}O_{21})_x = [(C_6H_{10}O_5)_3 + C_6H_{10}O_6]_x$ und ihr Trinitrat ist $[C_6H_7(NO_2)_3O_5]_3 + C_6H_7(NO_2)_3O_6$.

Ein Gemenge von Mono- und Dinitrat, in einer Mischung von Alkohol und Äther gelöst, gibt Kollodium, das nach dem Verdunsten der Lösung als ein durchsichtiges Häutchen zurückbleibt; es findet Verwendung in der Medizin als Deckmittel für kleine Wunden zur Blutstillung und als Klebe- und Bindemittel. Vor Einführung der Trockenplatten wurde Kollodium bei dem Photographieren zur Herstellung lichtempfindlicher Platten benutzt. Celluloid wird aus Kollodiumwolle, die sich von Schießbaumwolle durch die Löslichkeit in Ätheralkohol unterscheidet, hergestellt.

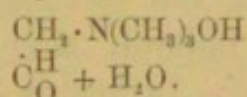
Das Trinitrat bildet die Schießbaumwolle, die sich wie Baumwolle ansieht, sich aber rauher anfühlt und wegen ihrer starken Explosivkraft in der Sprengtechnik ausgedehnte Anwendung findet. Die Schießbaumwolle verbrennt an der Luft angezündet blitzartig ohne Explosion, sie explodiert aber sehr heftig, wenn sie durch Knallquecksilber oder Schlag entzündet wird. Es treten dabei nur gasförmige Produkte auf, nämlich Stickstoff, Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Wegen ihrer sehr brisanten Wirkung ist sie in dieser Form als Treibmittel für Schußwaffen ungeeignet.

Durch Befeuchten mit Aceton oder Essigester wird Schießbaumwolle in eine amorphe, durchscheinende Masse übergeführt, die gekörnt langsamer als die ursprüngliche Schießbaumwolle explodiert und nunmehr für Schußwaffen verwendbar ist. In dieser Form bildet die Schießbaumwolle das rauchlose oder rauchschwache Schießpulver.

Das Cellulose-trinitrat findet auch Verwendung bei der Fabrikation der Kunstseide nach dem Verfahren von DE CHARDONNET. Zu diesem Zweck wird eine Lösung dieses Nitrats in Alkohol und Äther unter einem Druck von 40–50 Atmosphären aus feinen Öffnungen eines Behälters ausgepreßt und so in Fadenform gebracht. Zehn bis zwanzig solcher Fäden bilden zusammengesponnen einen verwebbaren Faden. Durch Behandeln mit Calciumsulfid (aus den Sodarückständen beim LEBLANC-Prozeß dargestellt) werden die NO_2 -Gruppen des Nitrats entfernt; es wird reine Cellulose zurückgebildet, welche wie Naturseide glänzt.

Aminoderivate der Aldehyde und Ketone.

242. Von dieser Klasse von Verbindungen sind nur wenige Vertreter bekannt. Der Aminoacetaldehyd $CH_2NH_2 \cdot \overset{H}{\underset{O}{\text{C}}}$ kann aus dem Aminoacetal $CH_2NH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ erhalten werden, welches seinerseits wieder aus dem Monochloracetal $CH_2Cl \cdot CH(OC_2H_5)_2$ entsteht. Er ist sehr unbeständig. Das Muskarin ist vielleicht die entsprechende Trimethylammoniumbase:



Diese Verbindung findet sich in einigen Pflanzen (z. B. *Agaricus muscarius*), ist kristallisiert und besitzt sehr giftige Eigenschaften.

Der Panzer der Krustentiere besteht, außer aus unorganischen Substanzen, hauptsächlich aus Chitin, welches am besten aus dem Panzer und den Scheren der Hummer darzustellen ist. Beim Kochen von Chitin mit konzentrierter Salzsäure geht es fast ganz in salzsaures Glukosamin $C_6H_{13}O_5N \cdot HCl$ über, welches schön kristallisiert. Dieses enthält eine NH_2 -Gruppe; denn bei seiner Behandlung mit salpetriger Säure entwickelt sich Stickstoff, wie bei den primären Aminen, und es bildet sich eine Verbindung $C_6H_{12}O_6$ (Chitose), welche die Eigenschaften einer Aldose hat, z. B. sich zu einer einbasischen Säure (Chitonsäure) durch Bromwasser und diese weiter zu einer zweibasischen Säure (Isozuckersäure) durch Salpetersäure oxydieren läßt. Der Zusammenhang des Glukosamins mit Glukose geht daraus hervor, daß es sich durch Phenylhydrazin in Glukosazon überführen läßt.

Wird salzsaures Glukosamin mit Brom behandelt, so bildet sich die *d*-Glukosaminsäure $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$; diese ist von E. FISCHER auf folgendem Weg synthetisch dargestellt: Bei der Einwirkung von Ammoniak und Blausäure auf *d*-Arabinose bildete sich $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CHNH_2 \cdot CN$ (199, 3), welches sich mittels konzentrierter Salzsäure in $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$ umwandeln ließ. Diese Verbindung ist identisch mit Glukosaminsäure. Da sich diese nach 220,5 reduzieren ließ, wurde Glukosamin selbst erhalten, welches sich völlig identisch mit dem Naturprodukt erwies.

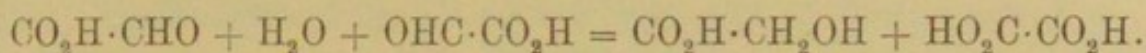
Aldehyd- und Ketonsäuren.

Glyoxylsäure, $CO_2H \cdot CHO + H_2O$.

243. Sie ist das erste Glied in der Reihe der Aldehydsäuren. Sie findet sich in unreifen Früchten und kann synthetisch aus Dibromessigsäure $CHBr_2 \cdot CO_2H$ durch Erhitzen mit Wasser dargestellt werden. Sie entsteht auch bei der Oxydation des Alkohols mit Salpetersäure auf die beim Glyoxal (212) angegebene Weise, oder durch Elektroreduktion von Oxalsäure.

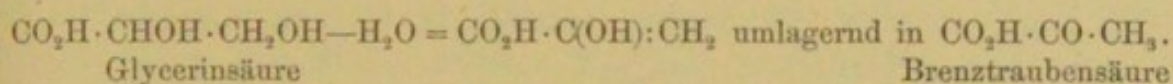
Die Glyoxylsäure kann von dem Molekül Wasser, welches sie nach der obenstehenden Formel enthält, ohne Zersetzung nicht befreit werden; dies gilt auch von ihren Salzen. Aus diesem Grund nimmt man, wie beim Chloral, eine chemische Bindung des Wassers an: $CH(OH)_2 \cdot CO_2H$. In beiden Körpern steht die Aldehydgruppe $-C \begin{smallmatrix} H \\ O \end{smallmatrix}$ unter dem Einfluß einer stark negativen Atomgruppe

—CCl₃ und —CO₂H. Glyoxylsäure zeigt übrigens alle Eigenschaften der Aldehyde; sie reduziert ammoniakalische Silberlösung, addiert saures schwefligsaures Natron, bildet ein Oxim usw. Durch Kochen mit Kali liefert sie Glykolsäure und Oxalsäure, deren Bildung durch die Annahme erklärt wird, daß eine Anlagerung von einem Molekül Wasser an zwei Moleküle Glyoxylsäure in der Weise erfolgt, daß das eine die beiden Wasserstoffatome, das andre das Sauerstoffatom aufnimmt:

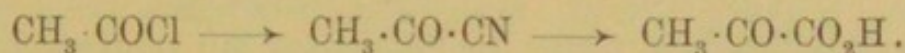


Brenztraubensäure, CH₃·CO·CO₂H.

244. Diese Säure ist das erste Glied in der Reihe der Ketonensäuren; ihr Name rührt daher, daß sie sich bei der Destillation von Weinsäure CO₂H·CHOH·CHOH·CO₂H und Traubensäure bildet. Wahrscheinlich entsteht dabei zunächst durch CO₂-Abspaltung Glycerinsäure, die dann unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in Brenztraubensäure übergeht:

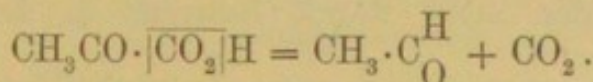


Eine Stütze für diese Auffassung ist, daß auch Glycerinsäure beim Erhitzen mit KHSO₄ Brenztraubensäure liefert. Synthetisch wird die letztere durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyankalium und Verseifung des entstandenen Nitrils gewonnen:



Diese Darstellungsweise ist eine allgemeine für die α-Ketonensäuren.

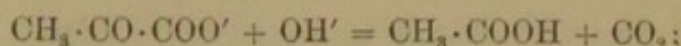
Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° wird Brenztraubensäure in Kohlendioxyd und Acetaldehyd gespalten:



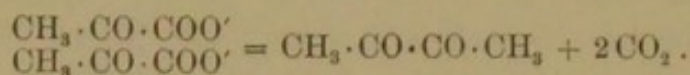
Brenztraubensäure ist flüssig, spez. Gewicht 1.27 bei 20°, Schmelzpunkt +9°, Siedepunkt 165°; in Wasser ist sie in jedem Verhältnis löslich; ihr Geruch ist dem der Essigsäure ähnlich. Die Brenztraubensäure ist wesentlich stärker als die Propionsäure; für die letztere beträgt $K = 0.00134$, für Pyrotraubensäure dagegen ist $K = 0.56$, was dem Umstande zuzuschreiben ist, daß die Carbonylgruppe sich in unmittelbarer Nähe des Carboxyls befindet.

Sie besitzt alle Eigenschaften eines Ketons, bildet ein Oxim, Hydrazon, addiert Blausäure usw.

Bei der Elektrolyse einer sehr konzentrierten Lösung von pyrotraubensaurem Kali entstehen Essigsäure und Diacetyl. Erstere bildet sich durch Einwirkung des Säureanions auf das Hydroxylion:



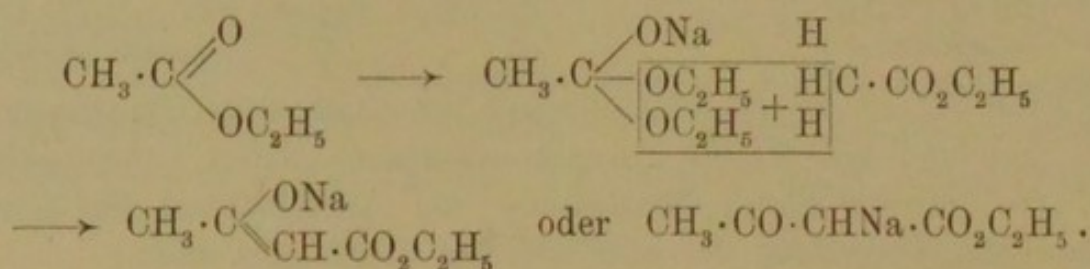
letzteres durch Vereinigung von zwei Säure-anionen unter Abspaltung von CO_2 :



Analog verläuft die Elektrolyse der K-salze anderer Ketonsäuren.

Acetessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

245. Sie ist die denkbar einfachste β -Ketonsäure und kommt im Harn Zuckerkranker vor; die Ausscheidung der Säure im Harn wird in der Medizin Diaceturie genannt. Ihr Äthylester, der Acetessigester, wird dargestellt nach der in **213** erwähnten Kondensationsmethode durch Einwirkung von Natrium auf Essigester, der in diesem Falle auch alkoholhaltig sein muß:

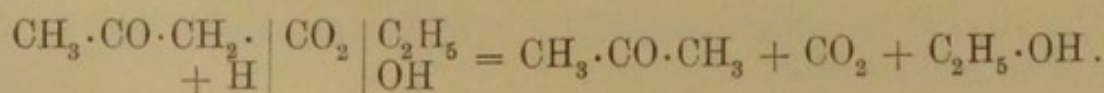


Durch Behandlung dieser Na-Verbindung mit verdünnten Säuren wird Acetessigester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ erhalten.

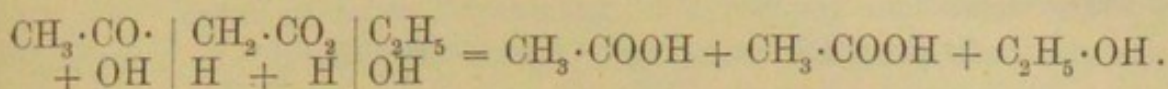
Die Richtigkeit der bei dem vorstehenden und bei andren Beispielen gegebenen Erklärung dieser Kondensationsmethode ist in diesem Falle dadurch bewiesen worden, daß sorgfältig von Alkohol befreiter Essigester nicht durch Natrium in Acetessigester verwandelt wird.

Acetessigester ist eine angenehm erfrischend riechende, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 181° und dem spez. Gewicht 1.030 bei 15° . Er ist in Wasser wenig löslich. Er kann in zweifacher Weise Spaltung erleiden. Man bezeichnet dieselbe je nach der Art der entstehenden Produkte als Keton- oder Säurespaltung.

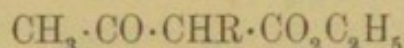
Erstere findet beim Erhitzen des Acetessigesters mit verdünnten Säuren statt, wobei Aceton, Kohlendioxyd und Alkohol entstehen:



Die Säurespaltung erfolgt beim Erhitzen mit starken Alkalilaugen:



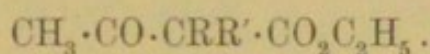
Diese doppelte Spaltbarkeit und die Möglichkeit, mit Hilfe der Natriumverbindung die verschiedensten Gruppen in das Molekül des Acetessigesters einzuführen, geben demselben eine große Bedeutung für synthetische Zwecke. Hat man das Natrium durch eine Gruppe R ersetzt, so erhält man die Verbindung



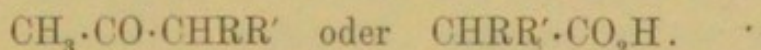
und aus dieser durch Ketonspaltung das Keton $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$. Man besitzt also in diesem Prozeß eine allgemeine Methode zur Darstellung von Methylketonen (110).

Wendet man anderseits die Säurespaltung an, so erhält man neben Essigsäure eine Säure $\text{RH}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wodurch also eine allgemeine Methode zum Aufbau von einbasischen Säuren gegeben ist.

In der Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{*}{\text{CHR}} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ kann wiederum das Wasserstoffatom $\overset{*}{\text{H}}$ durch Natrium substituiert werden. Auch dieses kann man gegen die meisten Radikale austauschen und erhält so Verbindungen:



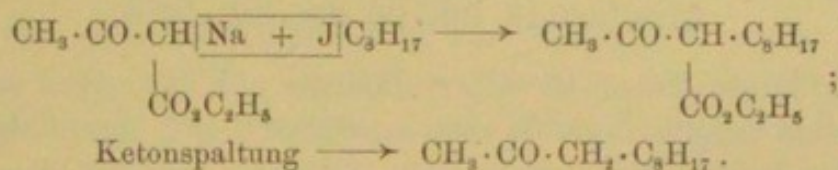
Durch Anwendung der Keton- oder Säurespaltung erhält man jetzt Körper:



Infolge dieser Vielseitigkeit ist die Anzahl der Körper, die synthetisch aus dem Acetessigester dargestellt worden sind, sehr groß. Die Praxis derartiger Synthesen ist derjenigen der Malonestersynthesen ganz gleich (166).

Beispiele.

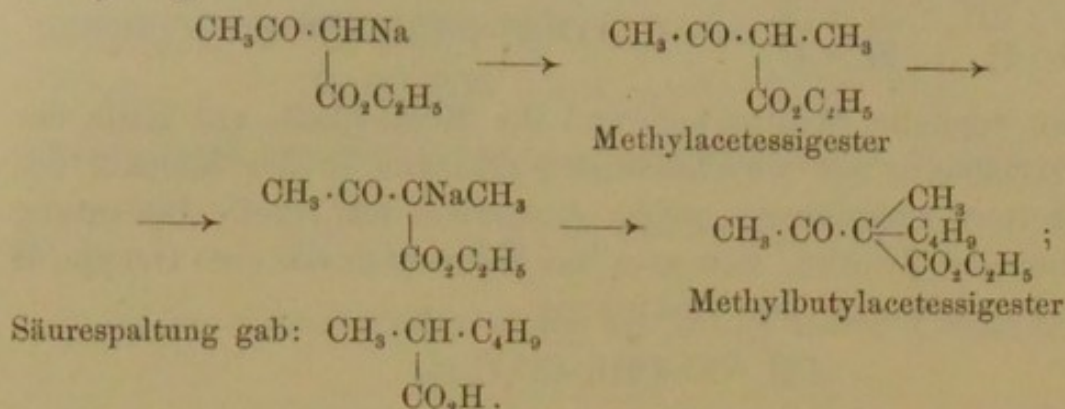
1) Das in der Weinraute (*Ruta graveolens*) vorkommende Methylnonylketon ist durch Einwirkung von *n*-Oktyljodid auf die Natriumverbindung des Acetessigesters erhalten worden:



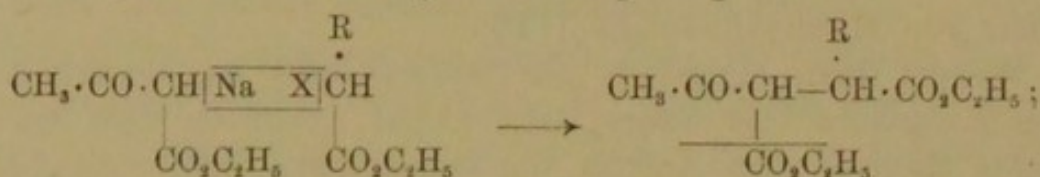
Durch Säurespaltung des *n*-Oktylacetessigesters erhält man Caprinsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, deren Kohlenstoffkette demnach normal sein muß (144).

2) Die Heptylsäure, welche durch die Cyanhydrinsynthese usw. (222, 2) aus *d*-Fructose erhalten wurde, ist synthetisch durch Einführung von *n*-Butyl

und Methyl in den Acetessigester aufgebaut worden und ist danach Methyl-*n*-Butylelessigsäure:

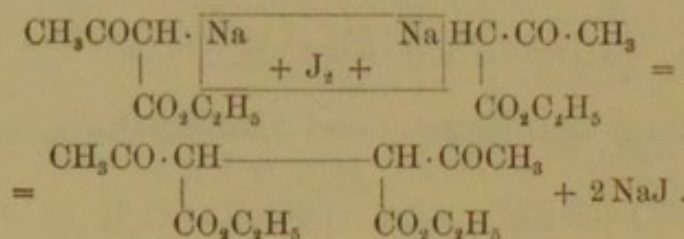


3) γ -Ketonsäuren wurden durch Kondensation von α -Halogenfettsäuren und Acetessigester und darauffolgende Ketonspaltung erhalten:

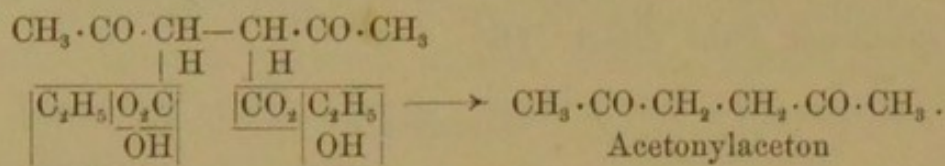


Ketonspaltung gibt: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO}_2\text{H}.$
 $\qquad \qquad \gamma \quad \beta \quad \alpha$

4) Läßt man auf die Natriumverbindung des Acetessigesters Jod einwirken, so wird Natrium weggenommen und die beiden Reste vereinigen sich:



Es entsteht Diacetylbernsteinsäureester, welcher durch Kochen mit einer 20%igen Pottaschelösung leicht Kohlendioxyd und Alkohol abspaltet und in Acetonylacetone übergeht (213).



Aus dieser Synthese folgt seine Struktur als 1.4-Diketon.

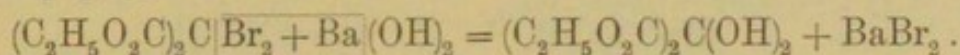
Lävulinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}.$

246. Diese Säure ist die einfachste γ -Ketonsäure; sie kann auf die eben besprochene Weise synthetisch aus Acetessigester und Monochloressigsäureester dargestellt werden. In den obenstehenden Formeln wird dann $\text{R} = \text{H}$. **222,6** sahen wir bereits, daß sie sich beim Kochen der Hexosen mit konzentrierter Salzsäure bildet. Dies ist auch ihre Darstellungsweise.

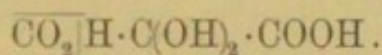
Lävulinsäure bildet Kristalle, schmilzt bei $+33.5^{\circ}$ und siedet bei 250° unter geringer Zersetzung. Sie vermag ein Oxim und ein Hydrazon zu bilden und addiert Blausäure; kurzum, sie zeigt alle Reaktionen der Ketone.

Mesoxalsäure, $C_3H_2O_5 + H_2O$.

247. Sie ist ein Beispiel einer zweibasischen Ketonsäure. Ihre Struktur ergibt sich aus ihrer Bildung aus Dribrommalonester $Br_2C(CO_2C_2H_5)_2$ beim Kochen mit Barytwasser:



Mesoxalsäure, ein wichtiges Spaltungsprodukt der Harnsäure, kann ebensowenig wie Glyoxylsäure (**243**) wasserfrei, d. h. ohne das Molekül Wasser, welches ihre Formel anzeigt, erhalten werden. Jedoch ist ein Ester der wasserfreien Säure bekannt, der äußerst leicht Wasser addiert. Der freien Säure muß also die Struktur $(CO_2H)_2C(OH)_2$ zugesprochen werden; sie besitzt jedoch die meisten Eigenschaften der Ketone, ebenso wie Chloral und Glyoxylsäure die meisten Eigenschaften der Aldehyde zeigen. Beim Kochen mit Wasser spaltet Mesoxalsäure Kohlendioxyd ab und geht in Glyoxylsäure über:



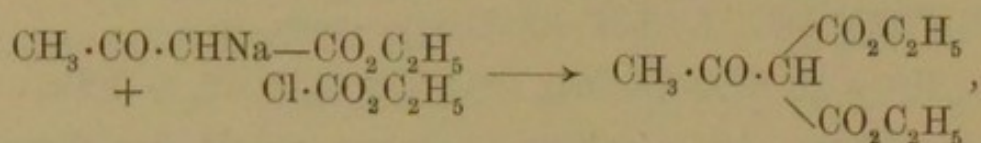
Da das Kohlenstoffatom hier mit vier negativen Gruppen belastet ist, hat diese leichte Abspaltung von CO_2 nichts Befremdendes. Sie geht hier wesentlich leichter vor sich wie bei der Malonsäure, die erst beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (auf $140-150^{\circ}$) CO_2 abgibt.

Über Tautomerie.

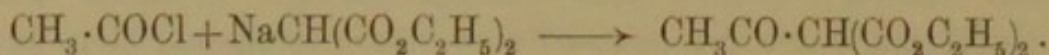
248. Bei dem Acetessigester und allgemein bei Verbindungen, welche die Atomgruppe $-CO-CH_2-CO-$ besitzen (1·3-Diketone usw.), begegnet man einer eigentümlichen Art von Isomerie, die den Namen Tautomerie erhalten hat. Derartige Derivate verhalten sich nämlich bald so, als ob wirklich jene Gruppe darin vorhanden wäre, bald wieder so, als ob sie den Komplex $-C(OH)=CH-CO-$ enthielten. Ein paar Beispiele sollen dies deutlich machen.

Wenn man auf die in **245** angegebene Art in Acetessigester Alkylgruppen einführt, werden diese ohne Zweifel an Kohlenstoff gebunden. Methylacetessigester hat sicher die Struktur $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, denn bei Ketonspaltung entsteht Methyläthylketon, bei Säurespaltung Methylelessigsäure = Propionsäure. Die Bildung von Methylacetessigsäure könnte man nach dieser Struktur-

formel am leichtesten so erklären, daß die zuerst entstehende Na-Verbindung des Acetessigesters $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ wäre, und in dieser nun das Na-Atom infolge der Einwirkung von JCH_3 durch die Methylgruppe ersetzt würde. Es entstehen C-Derivate dieses Esters. Anders ist jedoch das Resultat der Reaktion zwischen Na-Acetessigester und Chlorkohlensäureester $\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (259). Hierbei entstehen zwei Verbindungen, die eine, welche in kleinerer Menge gebildet wird, ist nach der oben dargelegten Umsetzung entstanden:

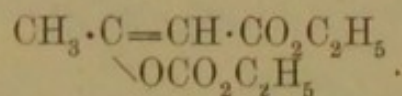


denn sie ist identisch mit dem Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid auf Na-malonester:



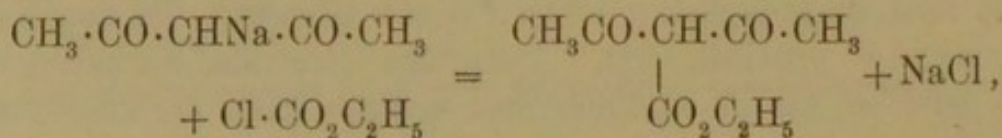
Ihre Struktur ergibt sich auch daraus, daß sie in Alkalien löslich ist, d. h. ein durch Metall ersetzbares H-Atom besitzt.

Als Hauptprodukt entsteht hierbei jedoch ein isomerer, in Alkalien unlöslicher Stoff, welcher also die Gruppe CH nicht mehr an zwei Carboxyläthyle gebunden enthalten kann. Man gibt ihm deshalb die Strukturformel:

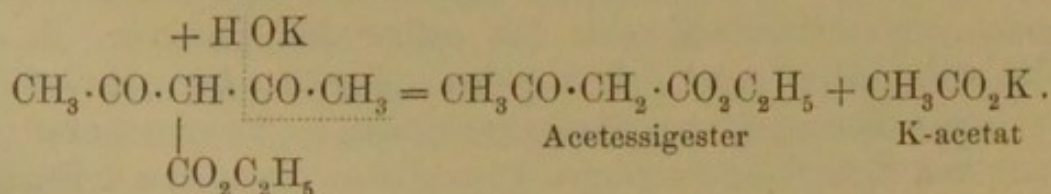


Die Entstehung einer solchen Verbindung wird nun am leichtesten so erklärt, daß man für den Acetessigester und seine Na-Verbindung die Struktur $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ annimmt; diese letztere liefert bei dem Ersatz von Na durch $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ einen Körper obenstehender Struktur.

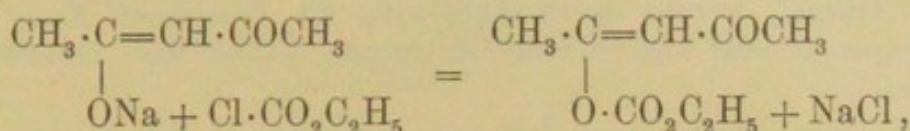
Völlig analog hiermit ist der Verlauf der Reaktion zwischen Chlorkohlensäureester und Na-acetylaceton. Zu einem kleinen Betrag verläuft sie nach der Gleichung:



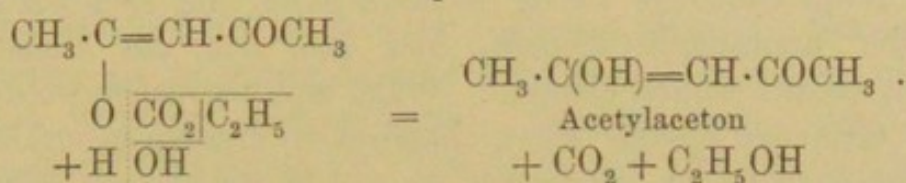
denn die gebildete Verbindung ist in Alkalien löslich (CH, gebunden an drei negative Reste); und durch Erwärmen mit 1 Mol KOH bewirkt man eine glatte Spaltung in Acetat und Acetessigester:



Dem Hauptumsatz nach verläuft die Reaktion jedoch in folgender Weise:

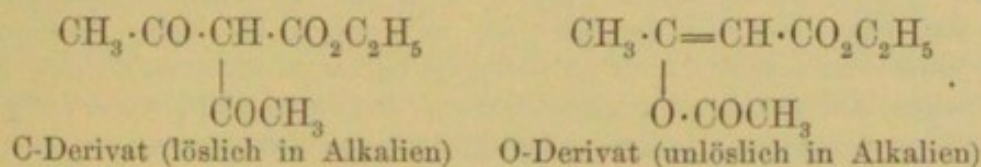


denn das entstehende Produkt ist in verdünnten Alkalien unlöslich; letztere spalten es jedoch leicht (bereits bei gewöhnlicher Temperatur) in Acetylaceton, Alkohol und CO_2 :



Deshalb ist es unwahrscheinlich, daß die Gruppe $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ durch C-Bindung verknüpft ist.

Wenn man auf Acetessigester Säurechloride einwirken läßt, so hat man es sogar völlig in der Hand, ob man ein C-Derivat oder ein O-Derivat entstehen lassen will, d. h. eine Verbindung, in welcher die saure Gruppe vermittelt Kohlenstoff oder eine solche, worin sie durch Sauerstoff an das Molekül gebunden ist. Bei der gewöhnlichen Art des Operierens, bei der man zuerst Na-Acetessigester darstellt und auf diesen das Säurechlorid einwirken läßt, erhält man ein C-Derivat. Wenn man Acetessigester jedoch mit Pyridin (396) mischt und das Säurechlorid langsam zufließen läßt, so entsteht ausschließlich ein O-Derivat:



Früher war man geneigt, den Verbindungen, welche die Erscheinungen der Tautomerie zeigen, eine von den beiden Formeln zu geben und die dieser Formel nicht entsprechenden Reaktionen durch vorhergehende Umlagerung zu erklären; gegenwärtig ist man jedoch der Meinung, daß Substanzen dieser Art im flüssigen und gelösten Zustand aus einem Gemenge der Keto- und Enolverbindung bestehen, wiewohl in gewissen Fällen das Gleichgewicht sehr weit nach der einen Seite verschoben sein kann. Es hängt von verschiedenen Ursachen ab, wieviel von jeder dieser Formen vorhanden ist. Auf diese Weise lassen sich in der Tat die beobachteten Erscheinungen in befriedigender Weise erklären.

Zur Bildung des Namens „Enol“ ist man in folgender Weise gelangt:

Äthylen wird auch Äthen genannt; dementsprechend werden alle Verbindungen mit einer doppelten Bindung durch die Endsilbe *-en* gekennzeichnet.

Die Endsilbe *-ol* zeigt die Gegenwart eines Hydroxyls mit Alkoholfunktion an. Die Verbindung $\text{H}_2\text{C} = \text{CHOH}$ (deren Existenz übrigens zweifelhaft ist) heißt demnach Äthenol, woraus durch Abkürzung die Benennung Enol für alle Verbindungen, welche wie Äthenol die Gruppe $>\text{C}=\text{COH}-$ enthalten, entstanden ist.

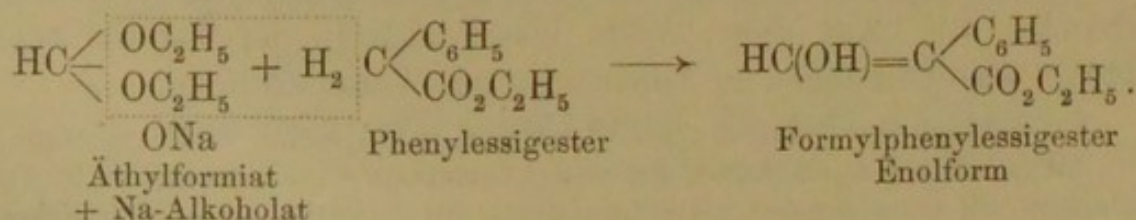
249. Betrachten wir zunächst die wichtige Erscheinung, daß Tautomere bald so reagieren, als ob sie nur Ketoverbindung, bald wieder so, als ob sie nur Enolverbindung wären. Nehmen wir nun an, daß man ein Gemenge zweier Isomere habe, die sich wechselseitig ineinander umwandeln können, und daß sich das Gleichgewicht zwischen beiden schnell einstellt. Wenn man versuchen wollte, einem solchen Gemenge mittels eines chemischen Trennungsverfahrens die eine Komponente zu entziehen, so würde infolge der Störung des Gleichgewichtszustandes die andre Komponente sich in die erstere umwandeln, d. h. das Gemenge würde so reagieren, als ob es völlig aus der ersten Komponente bestände. Wendet man dagegen ein chemisches Agens an, welches nur auf die zweite Komponente wirkt, so wird sich das ganze Gemenge so verhalten, als ob es nur aus der zweiten Komponente bestände.

Eine Trennung auf chemischem Wege ist jedoch möglich: 1) wenn das gestörte Gleichgewicht sich nur langsam wieder einstellt; 2) mit Hilfe einer Reaktion, die für beide Formen ungefähr gleich schnell verläuft und zu verschiedenen Produkten führt.

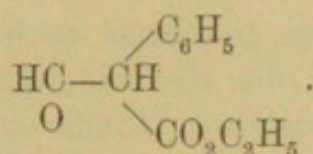
Diesen Voraussetzungen entsprechen in gewissem Grade die oben mitgeteilten Synthesen mit Chlorkohlensäureester. Man hat natürlich keine Gewähr dafür, daß das Verhältnis der Mengen, in welchen die beiden Isomere sich bilden, auch dem entspricht, in welchem die beiden tautomeren Formen in dem angewandten Acetessigester zugegen waren, weil man nicht weiß, wie weit die Reaktion den oben skizzierten Voraussetzungen entspricht.

Von den beiden Isomeren gibt — vielfacher Erfahrung zufolge — die Enolform eine intensive Färbung mit FeCl_3 , die Ketoform nicht. Diese Tatsache gibt ein bequemes Mittel an die Hand, eine tautomere Form zu erkennen und den Übergang der beiden Formen ineinander zu verfolgen. WISLICENUS hat davon z. B. bei der Untersuchung des Formylphenylessigesters Gebrauch gemacht.

Dieser Körper entsteht durch Kondensation von Phenylessigsäure- und Ameisensäureester:



Die Ketoform (oder hier richtiger die „Aldoform“) dieses Körpers hat die Struktur:



Die Enolverbindung ist fest und schmilzt unscharf zwischen 60 und 70°, indem bei dieser Temperatur Übergang in die Aldo- verbindung stattfindet; letztere ist dagegen flüssig. Erstere gibt in verdünnter alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive blauviolette Färbung, letztere nicht. Bereitet man jedoch gleich starke Lösungen der Enol- und Ketoform und setzt gleiche Mengen Eisenchlorid zu, so zeigen die Lösungen nach wenigen Tagen gleiche Färbung. Die Färbung der Enollösung ist heller geworden, die Aldolösung hat sich gefärbt. Hieraus geht hervor, daß in beiden Lösungen alsdann sowohl die Keto- wie die Enolform vorhanden ist. Da ferner die Färbung der beiden Lösungen die gleiche geworden ist, so enthalten beide gleichviel Keto- und Enolverbindung, während zu Anfang jede der beiden Lösungen nur eine Verbindung enthielt. Folglich muß ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden in entgegengesetztem Sinn verlaufenden Umwandlungen eingetreten sein.

Solche wechselseitige Umwandlungen von Isomeren lassen sich noch auf verschiedene andre Weise erkennen. Zwei derartige Verfahren mögen hier noch erwähnt werden. BRÜHL hat gezeigt, daß Dispersion und Brechungsvermögen für Lichtstrahlen (Refraktion) bei den Verbindungen mit doppelter Bindung sehr viel größer sind, wie bei ihren Isomeren, welche keine Doppelbindung enthalten. Da nun bei der Enolisierung einer Ketoform eine doppelte Bindung entsteht, konnte BRÜHL durch Bestimmung der Refraktion zeigen, daß Enolverbindungen in alkoholischer Lösung in Ketoformen übergehen und umgekehrt.

PERKIN hat in der elektromagnetischen Drehung der Polarisations-ebene ebenfalls ein Mittel gefunden, [solche Umwandlungen zu studieren. Wenn ein geradlinig polarisierter Lichtstrahl durch eine optisch inaktive Flüssigkeitsschicht hindurchgeht, so wird die Polarisations-ebene gedreht, falls um die Flüssigkeit ein Leitungs- draht herumgeführt wird, durch den ein elektrischer Strom geht. Hält man den Strom, die Dicke der Schicht und die Temperatur konstant, so ist die Drehung der Polarisations-ebene verschieden, wenn man verschiedene Flüssigkeiten untersucht. PERKIN erkannte nun, daß Stoffe mit einer Doppelbindung im Molekül eine viel

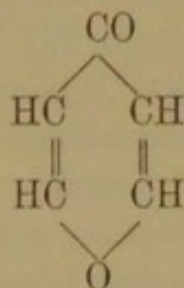
stärkere magnetische Rotation erleiden als die isomeren Substanzen ohne doppelte Bindung.

Diese Untersuchungen gewähren auch einen Einblick in die Bedingungen, welche auf die Ketisierung eines Enols oder die Enolisierung eines Ketons von Einfluß sind. Sehr großen Einfluß hat die Temperatur. CLAISEN zeigte z. B., daß Acetyldibenzoylmethan $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ (Benzoyl = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, s. 306) bei gewöhnlicher Temperatur die Ketoform hat. Die wäßrige Lösung färbt sich nämlich nicht mit FeCl_3 und der Stoff wird von 1%iger Sodalösung nicht aufgenommen; wird derselbe jedoch auf 110° erhitzt und dann rasch abgekühlt (so daß die Umwandlung nicht direkt rückläufig wird), so ist die Substanz in die Enolform umgewandelt, denn sie gibt jetzt die Eisenchloridreaktion und ist in genannter Sodalösung leicht löslich.

Ferner ist das Lösungsmittel von großem Einfluß. Ein Enol, welches in Chloroformlösung während einiger Monate unverändert blieb, wandelte sich in alkoholischer Lösung schon innerhalb weniger Tage teilweise in die Ketoform um.

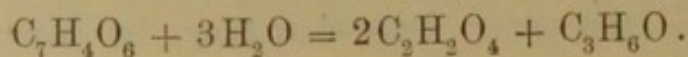
Pyronderivate.

250. Mit dem Namen Pyronderivate bezeichnet man eine Anzahl Verbindungen, welche die Atomgruppierung

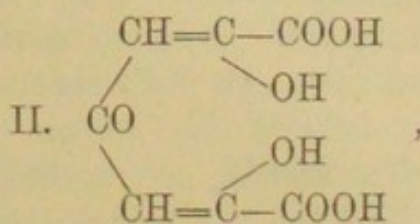
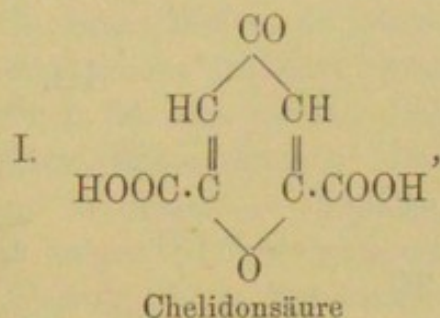


enthalten. Einige von ihnen kommen in der Natur vor. Zu nennen sind:

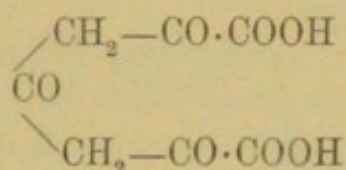
Chelidonsäure $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6$, im Schöllkraut (*Chelidonium maius*) entdeckt, bildet neben farblosen Salzen $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_6\text{M}_2$ auch gelbgefärbte Salze $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_7\text{M}_4$. Die letzteren leiten sich von der Xanthochelidonsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_7$ ab, die auch ihren Namen daher erhalten hat, aber in freiem Zustand leicht 1 Mol H_2O verliert und in Chelidonsäure zurückverwandelt wird. Chelidonsäure selbst wird durch kochendes Alkali nahezu quantitativ in zwei Moleküle Oxalsäure und ein Molekül Aceton gespalten:



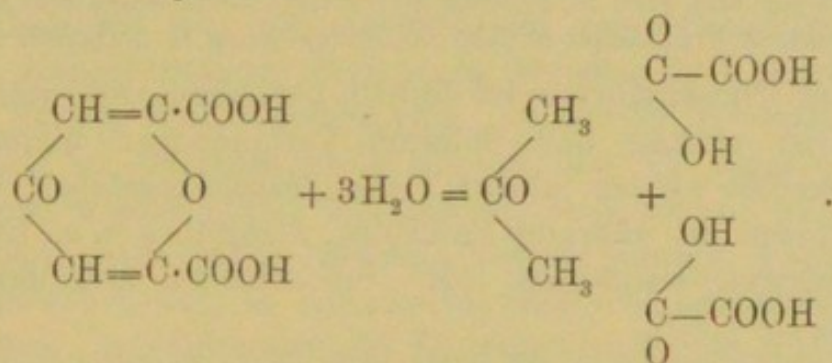
Diesem Verhalten trägt die Strukturformel I Rechnung:



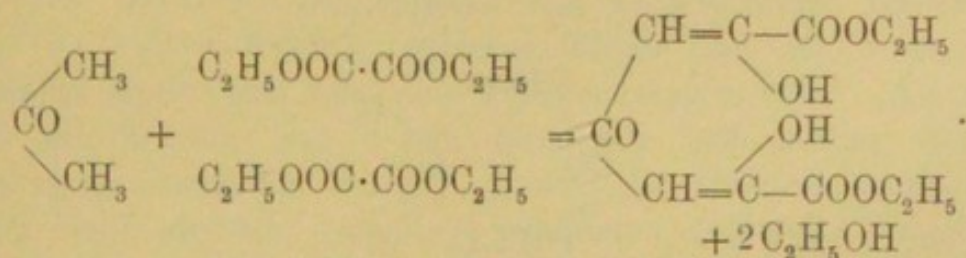
derzufolge sie auch Pyrondicarbonsäure genannt werden kann. Die Xanthochelidonsäure erhält dann die Formel II, in welcher die Hydroxylwasserstoffatome auch durch Metall ersetzbar sind. Ihre tautomere Form ist



Die oben angegebene Spaltung der Chelidonsäure durch Aufnahme von 3 Mol H_2O verläuft dann so:

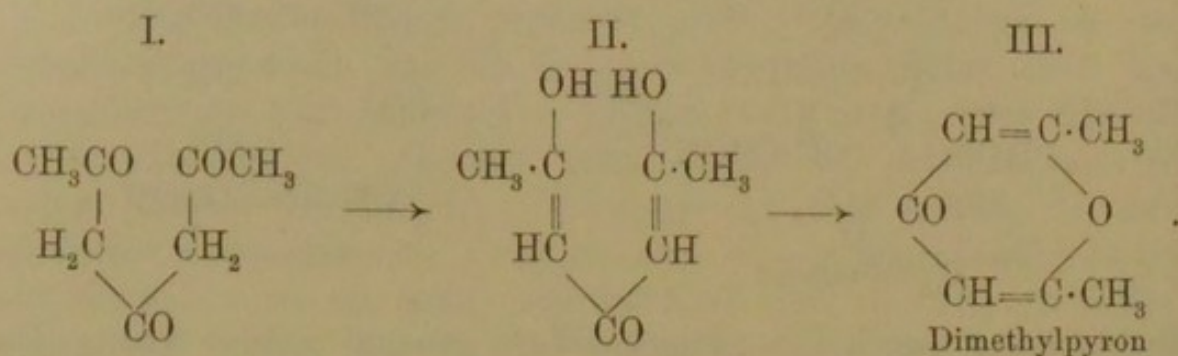


Diese Strukturformel wird durch eine Synthese bestätigt, welche in der Kondensation von 1 Mol Aceton mit 2 Mol Oxalester (213, 245) besteht und zunächst Xanthochelidonsäureester ergibt:

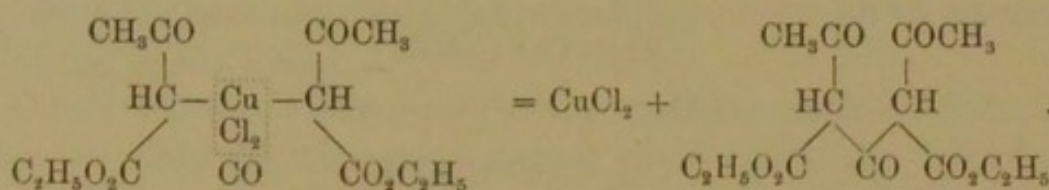


Erwärmt man diesen Ester mit konzentrierter Salzsäure, so wird 1 Mol H_2O abgespalten und zugleich erfolgt Verseifung der Carbäthoxyle. Man erhält so eine Säure, welche mit der natürlichen Chelidonsäure vollkommen identisch ist.

Viel Beachtung hat in neuerer Zeit ein Dimethylderivat des Pyrons gefunden



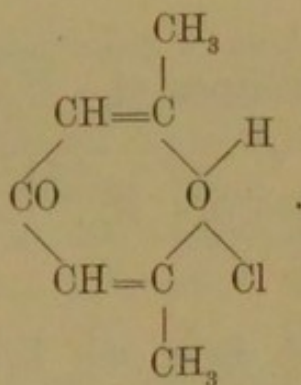
Man kann es synthetisch aus Kupferacetessigester und Phosgen COCl_2 (259) erhalten:



Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet dieses Produkt die beiden Carboxyläthyle ab; die entstehende Verbindung I verliert von selbst ein Mol Wasser und geht in Dimethylpyron (III) über, wobei sie, wie man annehmen kann, sich zunächst in ihre tautomere Form II umlagert.

Dieses Dimethylpyron ist deshalb bemerkenswert, weil es Säuren zu addieren vermag und dadurch Verbindungen bildet, die als Salze aufgefaßt werden müssen. Die „Salze“ entstehen, wenn man Dimethylpyron in wäßriger Salzsäure, Oxalsäure u. a. auflöst und diese Lösungen verdunsten läßt. Sie scheiden sich dann kristallinisch ab.

COLLIE und TICKLE, die Entdecker dieser Verbindungen, nehmen an, daß in diesem Salze das Sauerstoffatom, welches am Ring-schluß beteiligt ist, vierwertig geworden ist und geben also dem salzsauren Dimethylpyron die Strukturformel:



Diese Salze werden wegen ihrer Analogie mit den Ammoniumsalzen Oxoniumsalze genannt.

Daß hier wirkliche Salze, d. h. Elektrolyte vorliegen, kann auf verschiedene Weise dargetan werden. Die wäßrige Lösung des Dimethylpyrons reagiert gegen Lackmus neutral und ihr Leitvermögen ist sehr gering. Die Oxoniumbase ist also sehr schwach und ihre Salze müssen demnach — wofern sie wirklich diesen Namen verdienen — die Eigentümlichkeiten von Salzen schwacher Basen zeigen. Diese beruhen zum größten Teil auf der weitgehenden hydrolytischen Spaltung, welche dieselben in wäßriger Lösung erleiden. In der Tat besitzt nun, wie WALDEN zeigte, die wäßrige Lösung eines Dimethylpyronsalzes alle Eigenschaften einer stark hydrolysierten Verbindung. Zunächst reagiert sie stark sauer; doch ist gleichwohl auch ungespaltenes Oxoniumsalz in der Lösung vorhanden.

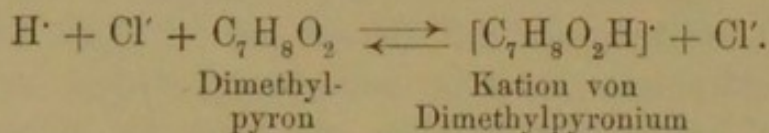
Schüttelt man nämlich eine wäßrige Pikrinsäurelösung nach dem Zusatz von Dimethylpyron mit Benzol aus, so wird dann weniger Pikrinsäure extrahiert, als wenn kein Dimethylpyron zugesetzt war. Dies muß auf Salzbildung beruhen, da diese die Menge der freien Pikrinsäure vermindert (24).

Hydrolyse kann ferner an der Gefrierpunktserniedrigung erkannt werden. Bestimmt man sie einerseits für reine Salzsäure bei verschiedenen Konzentrationen, anderseits für dieselben Säurelösungen nach dem Zusatz von Dimethylpyron, so ist die Erniedrigung des Gefrierpunkts im letzteren Falle kleiner, als die Summe der Erniedrigungen, welche durch die Chlorwasserstoffsäure und das Dimethylpyron in ihren reinen Lösungen bewirkt werden. Ferner ist die Differenz zwischen dem so berechneten und dem beobachteten Wert um so kleiner, je verdünnter die Lösungen sind, wie folgende Beispiele zeigen: Zusatz von 3 ccm Normalsalzsäure zu 10 ccm Wasser bewirkt eine Depression von 0.846° , Zusatz von 0.1262 g Dimethylpyron hierzu von 0.936° gegenüber reinem Wasser; dieselbe Menge Dimethylpyron in 13 ccm Wasser gelöst, erniedrigte den Gefrierpunkt um 0.142° . Die Summe der Depressionen betrug also $0.846^{\circ} + 0.142^{\circ} = 0.988^{\circ}$; zwischen dieser und der beobachteten Depression ergibt sich also eine Differenz von 0.052° . Als jedoch zu 10 ccm Wasser nur 1 ccm Salzsäure und wieder 0.1262 g Dimethylpyron zugefügt wurden, betrug die Differenz nur 0.030° . In dem Maße nämlich, wie die Verdünnung zunimmt, nimmt auch die hydrolytische Spaltung zu; eine sehr verdünnte Lösung von Dimethylpyron + HCl muß sich in der Tat so verhalten, als ob gar keine Verbindung zwischen den beiden Stoffen eingetreten wäre, während in konzentrierteren Lösungen eine teilweise Verbindung dieser Stoffe eintritt, wodurch die Gefrierpunktserniedrigung kleiner

wird als die Summe der Erniedrigungen, welche jede Substanz für sich bewirkt.

Von den andren Methoden, mit deren Hilfe gezeigt werden kann, daß sich die Salze des Dimethylpyrons verhalten wie die Salze schwacher Basen, sei noch die Methode der elektrischen Leitfähigkeit erwähnt.

Wie schon bemerkt, leitet die Lösung der freien Base sehr schlecht. Wenn daher das salzsaure Salz in so viel Wasser gelöst wird, daß die Hydrolyse praktisch eine vollständige ist, muß das Leitvermögen einer solchen Lösung fast zusammenfallen mit dem von Salzsäure äquimolekularer Konzentration. Ist die Lösung dagegen nicht so stark verdünnt, so muß in derselben das folgende Gleichgewicht bestehen:



Die Anzahl der freien Wasserstoffionen ist dann nicht mehr so groß, und da diese wegen ihrer größeren Beweglichkeit den elektrischen Strom viel besser leiten wie andre Kationen, muß das Leitvermögen dann kleiner sein als bei Salzsäure von äquimolekularer Konzentration, und zwar um so kleiner, je mehr das Gleichgewicht nach rechts verschoben ist, d. h. je konzentrierter die Lösung wird. Dies ist auch in der Tat beobachtet worden.

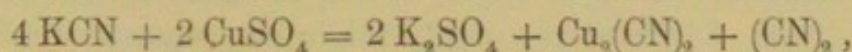
Die Bildung von Oxoniumsalzen ist nicht auf Dimethylpyron beschränkt. BAEYER und VILLIGER haben gezeigt, daß alle Klassen organischer sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie Alkohole, Aldehyde, Ester, Äther u. a., imstande sind, mit Säuren komplexer Zusammensetzung, wie Ferrocyanowasserstoffsäure, salzartige Verbindungen zu geben. Versuche, $(\text{CH}_3)_3\text{OJ}$ Trimethyloxoniumjodid darzustellen, sind erfolglos gewesen. Ein Additionsprodukt von Jodmethyl an Dimethylpyron, sowie ein Platindoppelsalz von Dimethylpyronmethylchlorid sind jedoch dargestellt; für diese Körper nimmt man analoge Struktur wie für Ammoniumsalze an, mit denen auch sie in äußerlichen Eigenschaften durchaus übereinstimmen.

Die Fähigkeit, durch Addition von Säuren wirkliche Salze zu bilden, tritt besonders bei den Alkylverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe hervor; jedoch findet sie sich auch bei andren Elementen; beim Schwefel z. B. ist sie schon lange bekannt (67).

Cyanverbindungen.

Cyan, C_2N_2 .

251. Man kann dieses Gas beim Erhitzen von Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ erhalten, welches dadurch in Quecksilber und Cyan zerlegt wird. Hierbei entsteht als Nebenprodukt eine braune, amorphe polymere Modifikation des Cyans, Paracyan $(CN)_x$, welche bei sehr hoher Temperatur sich in Cyan verwandelt. Eine bessere Darstellungsweise besteht darin, daß man eine Lösung von Cyankalium in eine Kupfervitriollösung einfließen läßt. Das Kupfercyanid, welches zunächst entstehen sollte, zersetzt sich sofort in Kupfercyanür und Cyan:



eine Reaktion, die ganz analog der Einwirkung von Jodkalium auf Kupfersulfatlösung verläuft, wobei Kupferjodür und freies Jod entstehen.

Cyan hat nahe Beziehung zur Oxalsäure. So entsteht es aus oxalsaurem Ammoniak beim Erhitzen mit einem wasserentziehenden Mittel (P_2O_5); umgekehrt geht Cyan, welches in Salzsäure gelöst ist, unter Aufnahme von 4 Mol Wasser in oxalsaures Ammoniak über (165). Auf Grund dieser Reaktionen muß das Cyan als Nitril der Oxalsäure angesehen werden; seine Struktur ist deshalb $N \equiv C - C \equiv N$.

Es zeigt eine gewisse Analogie mit den Halogenen, welche sich bereits durch die oben an zweiter Stelle aufgeführte Darstellungsweise kundgibt. Ferner kommt diese Analogie durch folgende Tatsachen zum Ausdruck: Kalium kann wie im Chlorstrom, so auch in einer Atmosphäre von Cyangas verbrennen. Dabei entsteht KCN. Leitet man Cyan in Kalilauge, so entstehen Cyankalium KCN und cyansaures Kali KCNO, welche analog gebildet werden wie KCl und KClO beim Einleiten von Chlor in Kalilauge entstehen.

Cyansilber ist von käsiger Beschaffenheit, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Ammoniak ebenso wie Chlorsilber löslich.

Cyan ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch; in flüssigem Zustand siedet es bei -20.7° . Gegen hohe Temperatur ist es beständig. Es löst sich in Wasser auf; die wäßrige Lösung scheidet nach einiger Zeit braune amorphe Flocken von sogenannter Azulmsäure ab. Es verbrennt mit purpurgesäumter Flamme.

Blausäure (Cyanwasserstoff), HCN.

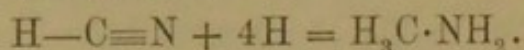
252. Die Salze der Blausäure entstehen, wenn Stickstoff und Kohlenstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit einer starken Base bei

Glühhitze zusammentreffen, z. B. wenn ein Gemisch von Kohlenstoff und Kaliumcarbonat in einer Stickstoffatmosphäre geglüht wird. Beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Alkali (oder Alkalimetall) entstehen Cyanide (4). Wird Ammoniak über glühende Kohlen geleitet, so wird Cyanammonium gebildet. Aus einem Gemisch von Acetylen und Stickstoff entsteht beim Durchschlagen von Induktionsfunken Blausäure; da das Acetylen aus seinen Elementen erhalten werden kann (133), besitzt man somit ein Mittel, Blausäure aus den Elementen aufzubauen. Gewöhnlich stellt man Blausäure durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz (253) mit verdünnter Schwefelsäure dar. Als Destillat erhält man eine wäßrige Lösung, aus der durch fraktionierte Destillation die wasserfreie Blausäure erhalten wird. Letztere ist eine farblose Flüssigkeit mit an bittere Mandeln erinnerndem Geruch; ihr Siedepunkt liegt bei 26° ; Schmelzpunkt -14° .

In reinem Zustand ist die Blausäure haltbar; ihre wäßrige Lösung zersetzt sich allmählich unter Abscheidung brauner, amorpher, unlöslicher Massen; in der Lösung findet sich unter andrem ameisen-saures Ammoniak.

Blausäure ist wie die meisten Cyanverbindungen ein sehr gefährliches Gift. Als Gegenmittel wendet man das Einatmen von chlorhaltiger Luft oder Wasserstoffsuperoxyd an. Die Giftigkeit hängt wie bei den Quecksilberverbindungen („Unorg. Ch.“ 274) auch hier wahrscheinlich mit der Ionisation zusammen. Die Cyanionen sind es, welche die Giftwirkung ausüben. Denn das gelbe Blutlaugensalz, dessen wäßrige Lösung keine Cyanionen enthält, ist völlig unschädlich.

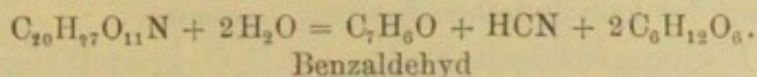
Die Blausäure muß als das Nitril der Ameisensäure betrachtet werden: $\text{H}\cdot\text{COOH} \longrightarrow \text{H}\cdot\text{CN}$. Diese Auffassung ergibt sich in folgender Weise: Bei der Destillation des ameisen-sauren Ammoniaks mit Phosphor-pentoxyd entsteht Blausäure; umgekehrt geht diese, wie eben angegeben wurde, durch Wasseraufnahme in ameisen-saures Ammoniak über. Die Formel $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ findet ferner in der Bildung von Blausäure aus Chloroform $\text{H}-\text{C}\equiv\text{Cl}_3$ beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak und wenig Kali eine Stütze. Durch Reduktion entsteht Methylamin:



Blausäure ist eine der schwächsten Säuren; ihre wäßrige Lösung besitzt nur ein sehr schwaches Leitvermögen für den elektrischen Strom.

Sie kommt in einigen Pflanzen in ansehnlicher Menge frei vor. Ein eigen-artiger Pflanzenstoff, aus dem sie gewonnen werden kann, ist das Amygdalin $\text{C}_{20}\text{N}_{27}\text{O}_{11}\text{N}$, welches in bitteren Mandeln und Kirsch-lorbeer-blättern als Glykosid enthalten ist. Beim Stehen der betreffenden Pflanzenteile mit Wasser wird es

durch ein Enzym (232), welches in den gleichen Pflanzenteilen vorkommt und Emulsin heißt, in Benzaldehyd, Blausäure und Glukose zerlegt:



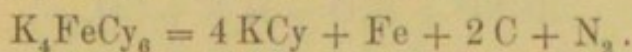
Benutzt man Hefemaltase anstatt Emulsin, so wird nur ein Molekül Glukose abgespalten; es entsteht eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, welche den Namen Mandelsäurenitrilglykosid erhalten hat.

Theoretisch wichtig ist nun die Tatsache, daß aus diesem Glykosid und der Glukose, unter der Einwirkung derselben Hefemaltase, Amygdalin zurückzugewinnen ist. Die Enzyme sind nämlich als Katalysatoren anzusehen, welche die Spaltung gewisser Stoffe derart beschleunigen, daß sie ins Gebiet der Meßbarkeit fällt. Da diese Spaltung als umkehrbar betrachtet werden muß, weil ihr kalorischer Effekt gering ist, so ist es notwendig, daß der Katalysator auch den umgekehrten Vorgang, d. h. die Synthese beschleunigt („Unorg. Ch.“ 234). Während man bisher die Synthese von Biosen aus ihren Monosen unter der Einwirkung der sie spaltenden Enzyme vergeblich angestrebt hat, ist beim Amygdalin diese theoretische Schlußfolgerung experimentell bestätigt.

Salze der Blausäure.

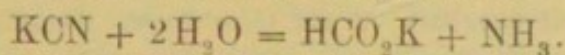
253. Die Salze der Alkalien, der alkalischen Erden, sowie das Quecksilbercyanid sind in Wasser löslich, die andren Metallcyanide unlöslich. Sie besitzen eine sehr große Neigung zur Bildung von komplexen Salzen, von denen viele, besonders die alkalihaltigen, in Wasser löslich sind und sehr schön kristallisieren. Vgl. hierüber „Unorg. Ch.“ 308, wo auch über die Darstellung einiger dieser Salze, so des gelben Blutlaugensalzes, Angaben sich finden. Die Gruppe CN wird oft durch das Zeichen Cy angedeutet.

Cyankalium, Kaliumcyanid, wird aus gelbem Blutlaugensalz, Kaliumferrocyanid, durch Glühen erhalten:



In Wasser löst es sich sehr leicht auf, schwer in starkem Alkohol; es kann ohne Zersetzung geschmolzen werden.

Die wäßrige Lösung ist jedoch nicht beständig; Cyankalium nimmt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen schnell zwei Moleküle Wasser auf und geht unter Ammoniakentwicklung in ameisensaures Kalium, Kaliumformiat, über:



Cyankalium wird auch durch die Kohlensäure der Luft zersetzt, wobei kohlen-saures Kalium und freie Blausäure entstehen; daher riecht Cyankalium stets nach Blausäure. Das käufliche Salz enthält meistens etwas kohlen-saures Alkali.

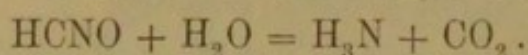
Die wäßrige Lösung des Cyankaliums reagiert stark alkalisch, was durch teilweise hydrolytische Spaltung des Salzes in Blausäure und Kali verursacht

wird. Die Richtigkeit dieser Annahme ergibt sich z. B. aus der Tatsache, daß man mit einer Cyankaliumlösung Ester verseifen kann; hierdurch läßt sich auch der Betrag der hydrolytischen Spaltung bestimmen.

Gelbes Blutlaugensalz $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ kristallisiert in großen schwefelgelben Kristallen; seine 3 Moleküle Kristallwasser können durch schwaches Erwärmen ausgetrieben werden; dann bildet es ein weißes Pulver. Es ist nicht giftig. Wir sahen bereits in 252, daß gelbes Blutlaugensalz beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Blausäure gibt. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht dagegen Kohlenoxyd. Die primär entstehende Blausäure nimmt unter dem Einfluß der Schwefelsäure zwei Moleküle Wasser auf und gibt Ameisensäure und Ammoniak; die Ameisensäure wird dann durch konzentrierte Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser zersetzt. Dies ist eine gebräuchliche Darstellungsweise für Kohlenoxyd.

Cyansäure.

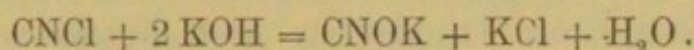
254. Cyansäure HCNO wird durch Erhitzen einer polymeren Verbindung, der Cyanursäure $C_3H_3O_3N_3$ (257), gewonnen, indem die von der Cyanursäure gebildeten Dämpfe in einer Kältemischung kondensiert werden. Sie ist unter 0° beständig und bildet eine farblose Flüssigkeit, welche beim Herausnehmen aus der Kältemischung, also bei Steigerung der Temperatur über 0° , explosionsartig aufschäumt und in ein weißes, amorphes Polymeres, auch von der Molekulargröße $C_3H_3O_3N_3$, das Cyamelid, übergeht. (Über dessen mutmaßliche Struktur siehe 257.) Eine wäßrige Cyansäurelösung geht über 0° schnell in Kohlendioxyd und Ammoniak über:



Bezüglich der Existenzbedingungen von Cyansäure, Cyanursäure und Cyamelid ist folgendes zu bemerken: Cyamelid ist die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form. Daß man durch Abkühlen des Dampfes von Cyanursäure diese Substanz unterhalb 0° in flüssiger Form erhalten kann, entspricht durchaus dem Verhalten des Phosphordampfes, sich bei gewöhnlicher Temperatur zu metastabilem gelben anstatt zu stabilem roten Phosphor zu kondensieren. In beiden Fällen ist es die geringe Umwandlungsgeschwindigkeit bei der betreffenden Temperatur, welche die Existenz der instabilen Modifikation ermöglicht. Wächst diese Geschwindigkeit oberhalb 0° für Cyansäure, so bildet sich das stabile Cyamelid; dieser Prozeß wird noch durch dessen eigene Wärmeentwicklung beträchtlich beschleunigt. Oberhalb 150° verwandelt Cyamelid sich in Cyanursäure; diese Körper sind durch einen Umwandlungspunkt, dessen Lage jedoch wegen der großen Langsamkeit der Reaktion nicht genau bestimmt werden kann, getrennt. Infolge davon hat sich auch die Zurückführung von Cyanursäure in Cyamelid nicht ausführen lassen; Cyanursäure ist trotz ihrer instabilen Form bei gewöhnlicher Temperatur unbestimmt lange haltbar, und darin etwa dem Knallgase vergleichbar („Unorg. Ch.“ 13).

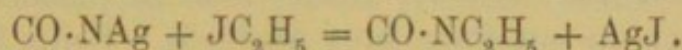
Die Struktur der Cyansäure ist unbekannt; man kennt indessen zwei Reihen von Derivaten, die man von der normalen Cyansäure $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ und der Isocyansäure $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ableitet.

Chlorcyan ClCN kann als das Chlorid der normalen Cyansäure aufgefaßt werden. Es ist eine bei $+14.5^\circ$ siedende, sehr giftige Flüssigkeit. Man kann diese Verbindung durch Behandeln von Blausäure mit Chlor darstellen; sie polymerisiert sich leicht zu Cyanurchlorid $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$. In Berührung mit Kali entstehen Chlorkalium und cyansaures Kalium:



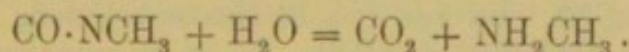
Ester der normalen Cyansäure sind in reinem Zustand nicht erhalten worden. Sie entstehen jedoch sehr wahrscheinlich bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Chlorcyan, da sich aus den Produkten dieser Reaktion leicht die polymere Verbindung, der Cyanursäureester $(\text{CNO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$ (257), abscheiden läßt.

Die Isocyansäureester sind dagegen gut bekannt. Sie werden durch die Einwirkung von Alkylhalogen auf Silbercyanat dargestellt:



Diese Ester sind Flüssigkeiten von heftigem, erstickendem Geruch. Auch sie polymerisieren sich leicht und zwar zu Isocyansäureestern $(\text{CON} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$.

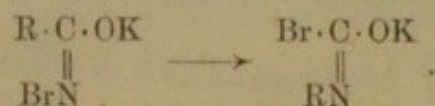
Die Struktur der Isocyansäureester ergibt sich aus der Spaltung, die sie durch Wasser erleiden. Hierbei entstehen Kohlendioxyd und ein Amin, z. B.:



Durch diese Reaktion ist es WURTZ zuerst geglückt, primäre Amine rein, d. h. frei von sekundären und tertiären Aminen, zu erhalten.

Aus Säureamiden entstehen durch die Einwirkung von Brom und Kalilauge primäre Amine. Leichter noch verläuft diese Umsetzung durch Destillation der Säureamide mit Chlorkalk und Kalkwasser. HOOGWERFF und VAN DORP haben gezeigt, daß man sich den Verlauf dieser Reaktion in folgender Weise vorstellen muß: Das erste Produkt, welches entsteht, ist ein am Stickstoff gebromtes Amid: $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \longrightarrow \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHBBr}$, welches isoliert worden ist. Der Wasserstoff der Säureamide, der sich unter dem Einfluß des Säurerestes bereits durch Metalle ersetzen ließ (104), ist durch den Einfluß des Bromatoms noch leichter ersetzbar. Das anwesende Kali bildet also eine Verbindung $\text{R} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \diagup \\ \text{NBr} \end{smallmatrix}$ (siehe 307), einen Körper, der zwar unbeständig ist, jedoch auch isoliert werden kann.

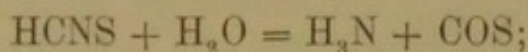
Dieses Kaliumbromamid erleidet nun leicht die folgende intramolekulare Umlagerung (analog der BECKMANNschen):



Spaltet dieses Produkt Bromkalium ab, so bildet sich ein Isocyansäureester $\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}$, der sich unter Einwirkung des anwesenden Wassers in CO_2 und ein primäres Amin spaltet.

Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure, HCNS.

255. Diese Säure erinnert in ihren Eigenschaften in vielen Punkten an die Cyansäure, ist jedoch gegen Wasser erheblich beständiger. Eine wäßrige Lösung kann man durch Behandeln von Rhodanbarium mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die wasserfreie Säure, welche man durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf stark gekühltes und mit P_2O_5 gemischtes (zur Abhaltung von Feuchtigkeit) Rhodankalium erhalten kann, stellt bei 0° eine weiße kristallisierte Masse dar, welche bei etwa 5° schmilzt und, aus der Kältemischung genommen, ebenfalls (254) sehr rasch in ein Polymeres übergeht. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure nimmt Rhodanwasserstoffsäure ein Molekül Wasser auf und zersetzt sich dabei analog wie die Cyansäure:



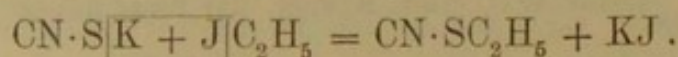
an Stelle von CO_2 entsteht hier COS Kohlenoxysulfid.

Rhodankalium entsteht beim Kochen einer Cyankaliumlösung mit Schwefel. — *Rhodansilber* AgCNS wird aus einer Rhodankaliumlösung durch Silbernitrat als weißer käsiger Niederschlag gefällt. Es ist in verdünnten Mineralsäuren unlöslich. — *Ferrirhodonid* ist von dunkel blutroter Farbe; seine Bildung ist ein empfindliches Reagens auf Ferrisalze und dient als Indikator bei der volumetrischen Silberbestimmung nach VOLHARD, bei welcher das Silber durch Rhodankalium gefällt wird. — *Rhodanquecksilber* besitzt die Eigentümlichkeit, sich beim Erhitzen sehr stark aufzublähen (Pharaoschlange).

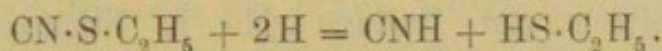
Von der Thiocyansäure, deren Struktur ebensowenig bekannt ist wie die der Cyansäure, leiten sich auf ganz analoge Weise wie von dieser letzteren Verbindung zwei Reihen Ester ab, die thiocyan-

sauren Ester $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{R} \\ \parallel \end{smallmatrix} \text{N}$ und die isothiocyansaurigen Ester $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{R} \\ \parallel \\ \text{S} \end{smallmatrix}$.

Die ersteren entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf Rhodansalze:



Sie sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, die einen lauchartigen Geruch besitzen. Sowohl durch Oxydation wie durch Reduktion kann man zeigen, daß in diesen Verbindungen das Alkyl in der Tat an Schwefel gebunden ist. Durch Reduktion entstehen Merkaptan und Blausäure (welche bei weiterer Reduktion Methylamin gibt):

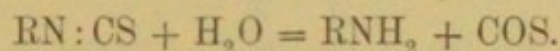


Durch Oxydation entstehen Alkylsulfosäuren, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (68).

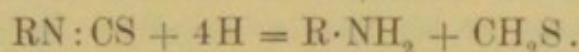
Eigentümlich ist, daß die Thiocycansäureester beim Erhitzen in die Isothiocycansäureester übergehen; Rhodanallyl $\text{CN} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ z. B. tut dies bereits, wenn man es destilliert.

Die Isothiocycansäureester werden nach dem Allylisothiocyanat, welches den eigentümlichen Geruch und Geschmack des Senfsamens besitzt, wohl auch Senföle genannt. Aus den folgenden Reaktionen ergibt sich, daß in diesen Verbindungen Alkyl an Stickstoff gebunden ist, ihnen also die Struktur $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{R} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ zukommt.

Unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure nehmen die Senföle Wasser auf und geben primäre Amine und Kohlenoxysulfid:

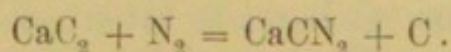


Bei der Reduktion treten gleichzeitig ein primäres Amin und Trithiomethylen $(\text{CH}_2\text{S})_3$ auf, welches durch Polymerisation von primär gebildetem Thiomethylen CH_2S in freiem Zustand unbekannt) entsteht:



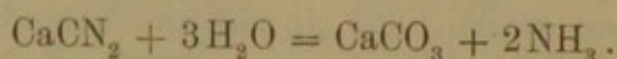
Cyanamid $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$ entsteht unter andrem aus Chlorcyan und Ammoniak; es ist eine farblose, kristallinische, hygroskopische Masse. Seine Wasserstoffatome sind durch Metallatome, z. B. Silber, vertretbar. Es polymerisiert sich leicht. Silbercyanamid ist gelb und merkwürdigerweise unlöslich in verdünntem Ammoniak, welches sonst die meisten Silberverbindungen auflöst.

Beim Glühen von Calciumcarbid in einem Stickstoffstrom entsteht Cyanamidcalcium:



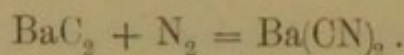
Diese Verbindung kann auch dargestellt werden durch Glühen eines Gemisches von Kalk und Kohlenstoff in einer Atmosphäre von Stickstoff. Das so erhaltene Rohprodukt heißt Kalkstickstoff und wird als Kunstdünger verwendet, weil es sich mit Wasser in

Calciumkarbonat und Ammoniak umgesetzt, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Erhitzen unter Druck:



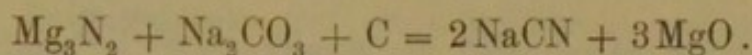
Dieser Prozeß bedeutet eine Darstellung von NH_3 aus dem Stickstoff der Luft.

Beim Erhitzen von Bariumcarbid in Stickstoff bildet sich Bariumcyanid:

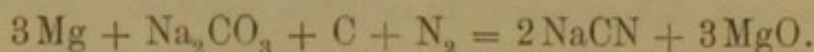


Hierin hat man ein Mittel zur Darstellung von Cyanverbindungen aus dem Stickstoff der Luft. Die Aufnahme von Stickstoff durch diese Carbide wird sehr erleichtert durch Zufügung von Chlorcalcium.

Auch Magnesiumnitrid läßt sich mit großer Leichtigkeit und guter Ausbeute in Cyankalium verwandeln, wenn man es mit Alkali-karbonat und Kohle erhitzt:



Die Isolierung des Nitrids kann umgangen werden, wenn man auf ein Gemisch von Magnesiumpulver, Soda und Kohlenstoff bei erhöhter Temperatur Stickstoff einwirken läßt:



Knallsäure.

256. Läßt man Quecksilber oder Silber, Salpetersäure und Alkohol in bestimmten Verhältnissen aufeinander einwirken, so entstehen Salze der Knallsäure; am bekanntesten ist das Knallquecksilber $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$, welches zum Füllen der Zündhütchen dient.

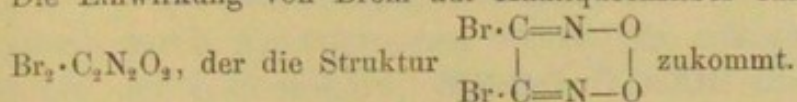
Wir erwähnten bereits (241), daß Schießbaumwolle durch Verpuffen einer kleinen Menge Knallquecksilber zur Explosion gebracht wird. Dies gilt auch für andre Sprengstoffe, weshalb das Knallquecksilber in der Sprengstofftechnik als Explosionserreger eine wichtige Rolle spielt.

Knallsilber $\text{Ag}(\text{CNO})$ explodiert heftiger als Knallquecksilber. Man benutzt es zu Knallerbsen, Knallbonbons usw. Die Explosion dieser Salze wirkt im höchsten Maße brisant, aber die Wirkung ist lokal; so glückte es dem Entdecker des Knallquecksilbers, HOWARD, ein wenig davon in einem Ballon zur Explosion zu bringen, ohne daß dieser zertrümmert wurde; nur die Hülse, in der sich das Knallquecksilber befand, hatte gelitten.

Die Knallsäure selbst ist eine sehr unbeständige, flüchtige Verbindung, welche in ihrem Geruch an Blausäure erinnert und sehr giftige Eigenschaften besitzt.

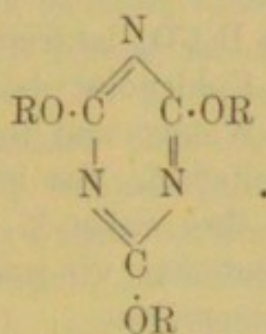
Die Struktur der Knallsäure ist vermutlich $\text{C}=\text{N}\cdot\text{OH}$; wenigstens entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber eine Verbindung $\text{CH}_3\cdot\text{CO}(\text{CNO})$; anderseits nimmt sie bei der Behandlung mit Salzsäure Wasser auf, wodurch Hydroxylamin und Ameisensäure gebildet werden.

Die Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber führt zu einer Verbindung

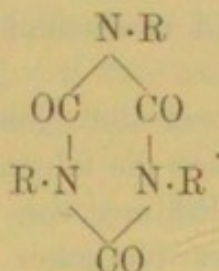


Cyanursäure und Isocyanursäure.

257. Beim Erhitzen des roten Blutlaugensalzes mit Brom auf 220° erhält man das Bromid der Cyanursäure $\text{C}_3\text{N}_3\text{Br}_3$, aus welchem bei Erwärmen mit Wasser Cyanursäure $(\text{CNOH})_3$ entsteht, die gewöhnlich durch Erhitzen von Harnstoff dargestellt wird (262). Von ihr leiten sich wiederum zwei verschiedene Reihen von Estern ab, die normalen Cyanursäureester und die Isocyanursäureester. Die ersteren entstehen beim Behandeln des Cyanursäurechlorides (oder Bromides) und Natriumalkoholat. Das Alkyl ist in ihnen an Sauerstoff gebunden, denn sie geben beim Verseifen Alkohol und Cyanursäure. Aus diesem Grunde legt man den Cyanursäureestern die folgende Struktur bei:

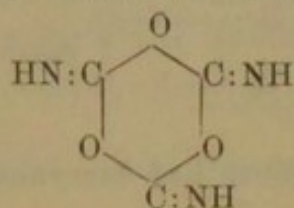


Die Isocyanursäureester entstehen durch Erhitzen von Jodalkyl mit dem Silbersalz der Cyanursäure. In ihnen ist Alkyl an Stickstoff gebunden, denn sie werden beim Kochen mit Alkali in primäres Amin und Kohlendioxyd gespalten. Dem gibt folgende Strukturformel Ausdruck:



Läßt man jedoch bei gewöhnlicher Temperatur Jodalkyl auf das Silbersalz einwirken, so entstehen die O-Ester. Letztere wandeln sich beim Erhitzen in die N-Ester um; daraus erklärt es sich, daß die Alkylierung verschieden ausfällt, je nachdem ob man sie bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur vornimmt. Siehe weiter noch 291.

Die Struktur des Cyamelids wird vielleicht durch die Formel



ausgedrückt, denn die Verbindung ist weniger stabil als Cyanursäure, wird z. B. bereits durch andauerndes Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und Ammoniak zerlegt, gerade wie auch Paraldehyd, welches einen ähnlichen Kohlenstoff-Sauerstoffring enthält, leicht zu spalten ist. Auch verläuft die Polymerisation von Cyansäure und von Acetaldehyd unter analogen Erscheinungen. Die Formel erklärt auch, daß vom Cyamelid keine Salze existieren, außer einem Quecksilbersalz, wobei das Vermögen dieses Metalles, sich an Stickstoff zu binden, zum Ausdruck gelangt.

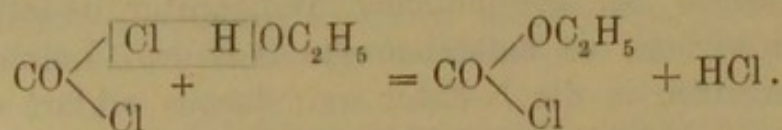
Kohlensäurederivate.

258. Die Kohlensäure H_2CO_3 ist frei nicht bekannt; man nimmt die wäßrige Lösung des Kohlendioxyds als ihre Lösung an; sie zerfällt äußerst leicht in Wasser und ihr Anhydrid CO_2 : Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid. Sie ist eine zweibasische Säure. Da die Kohlensäure und ihre Salze in der unorganischen Chemie behandelt werden, so beschränken wir uns hier darauf, einige ihrer organischen Derivate zu besprechen.

Phosgen, COCl_2 .

259. Phosgen entsteht durch Addition von Chlor an Kohlenoxyd. Der Name Phosgen stammt von DAVY, welcher irrtümlicherweise glaubte, daß diese Addition nur im Sonnenlicht stattfinden könne. Es ist ein erstickend riechendes Gas. In Benzol löst es sich leicht.

Phosgen muß als Chlorid der Kohlensäure betrachtet werden. Für diese Auffassung sprechen die folgenden Tatsachen. Mit Wasser reagiert es langsam unter Bildung von Salzsäure und Kohlensäure. Mit Alkohol entsteht bei gewöhnlicher Temperatur zuerst Chlorkohlensäureester:



Bei längerer Einwirkung von Alkohol oder Natriumalkoholat entstehen Kohlensäureester $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Bei der Einwirkung von Ammoniak werden die beiden Chloratome durch Aminogruppen ersetzt; es entsteht also $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, das Amin der Kohlensäure, Harnstoff. Alle diese Umsetzungen sind charakteristisch für Säurechloride.

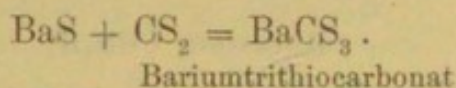
Die Chlorkohlensäureester (auch wohl Chlorameisensäureester genannt) sind farblose Flüssigkeiten von heftigem Geruch, welche unzersetzt siedend. Sie können dazu dienen, die Gruppe $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ in Verbindungen einzuführen (248). Die Kohlensäureester sind ebenfalls flüssig, besitzen aber ätherischen Geruch und sind in Wasser unlöslich. Sie werden leicht verseift.

Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

260. Diese Verbindung kann man durch Leiten von Schwefeldämpfen über glühende Kohlen direkt synthetisch darstellen. Dies ist auch die technische Gewinnung. Der so gewonnene rohe Schwefelkohlenstoff hat einen höchst widerwärtigen Geruch, der durch die Destillation beseitigt wird. Gereinigt stellt Schwefelkohlenstoff eine stark lichtbrechende, nahezu farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 46° dar. In Wasser ist er unlöslich; sein spez. Gewicht beträgt 1.262 bei 20° . Er ist äußerst leicht entzündlich und wirkt eingeatmet giftig, weshalb beim Arbeiten mit diesem Körper Vorsicht geboten ist. Der Schwefelkohlenstoff ist ein bewährtes Mittel zum Extrahieren des Fettes aus Knochen usw., sowie der Öle; er findet ausgedehnte Verwendung zur Extraktion der Öle aus Ölsamen, Oliven usw. Er dient auch zum „Vulkanisieren“ des Kautschuks.

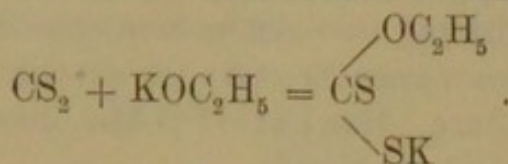
Der Schwefelkohlenstoff ist eine beständige Verbindung, obgleich er endotherm ist (vgl. „Unorg. Ch.“ 119). Er verträgt Erhitzen; sein Dampf kann jedoch durch Knallquecksilber zur Explosion gebracht werden. Bei gewöhnlicher Temperatur wird er von Halogenen wenig angegriffen; jedoch wirkt bei Gegenwart eines Halogenüberträgers Chlor oder Brom so ein, daß Tetrachlor(brom)kohlenstoff entsteht.

CS_2 ist ebenso wie CO_2 ein Säureanhydrid oder Anhydrosulfid. Durch Addition von Schwefelalkalien entstehen die Trithiocarbonate, z. B.:



Das Bariumsalz ist gelb und in kaltem Wasser schwer löslich. Die freie Trithiokohlensäure H_2CS_3 kann aus ihren Salzen durch verdünnte Säuren als zersetzliches Öl abgeschieden werden. Ihr Kaliumsalz verwendet man zur Vertilgung der Reblaus.

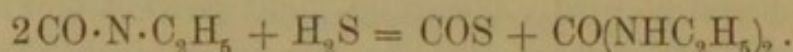
Durch Addition von Kaliumalkoholat an Schwefelkohlenstoff entsteht das Kaliumsalz der Xanthogensäure:



Es scheidet sich beim Schütteln von Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol in Form gelber, glänzender Nadeln ab. Die freie Xanthogensäure ist sehr unbeständig; ihren Namen verdankt sie dem Umstand, daß ihre Salze mit Kupfersulfat einen schwarzbraunen Niederschlag von Kuprixanthogenat geben, der schnell in das gelbe Kuprosalz übergeht.

Kohlenoxysulfid, COS.

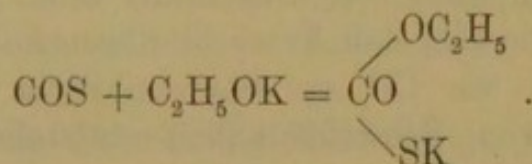
261. Diese Verbindung ist ein leicht entzündliches, farbloses Gas von unangenehmem Geruch und entsteht aus Isocyansäureester und Schwefelwasserstoff:



Der Bildung dieser Verbindung aus Isothiocyansäureester wurde bereits in **255** Erwähnung getan. Kohlenoxysulfid bildet sich auch, wenn ein Gemenge von CO und Schwefeldämpfen durch ein mäßig erhitztes Rohr geleitet wird.

Eigenartig ist die Bildung von COS beim Überleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rotglühenden Kaolin (Aluminiumsilikat); letzteres wirkt hierbei als Oxydationsmittel, indem ein Atom Schwefel von CS₂ durch Sauerstoff ersetzt wird. Zugleich entsteht SiS₂.

Kohlenoxysulfid wird von Alkalien nur sehr langsam (unter Zersetzung) aufgenommen. Es vermag mit Alkoholaten Salze zu bilden, die man von den Carbonaten so ableiten kann, daß man sich den Sauerstoff teilweise durch Schwefel ersetzt denkt:

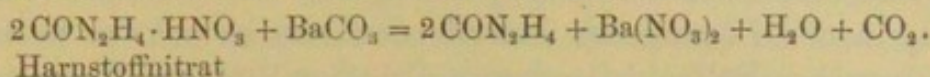


Harnstoff, CON₂H₄.

262. Der Harnstoff (Urea) hat seinen Namen von seinem Vorkommen im Harn der Menschen, Säugetiere, Amphibien und Fische.

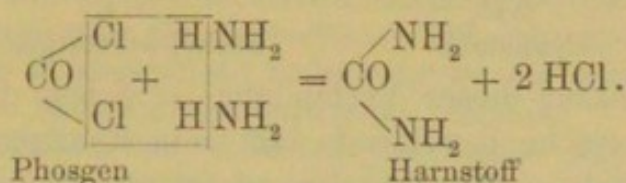
Da der erwachsene Mensch täglich etwa 1500 g Urin ausscheidet, welcher etwa 2% Harnstoff enthält, produziert er somit täglich ca. 30 g Harnstoff. Um diesen Harnstoff zu gewinnen, dampft man den Urin stark ein und setzt dann Salpetersäure zu. Hierdurch wird das Nitrat des Harnstoffes niedergeschlagen (s. unten), welches durch Gallenfarbstoffe noch gelb gefärbt ist. Man löst deshalb den Niederschlag wieder in Wasser und gibt Permanganat zu, welches

jene Farbstoffe zerstört. Die Nitratlösung wird dann mit Bariumcarbonat behandelt, wodurch der Harnstoff in Freiheit gesetzt wird:



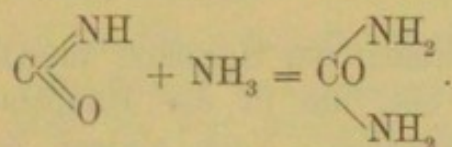
Durch Eindampfen bis zur Trockenheit erhält man dann ein Gemenge von Harnstoff und Bariumnitrat, welchem man den Harnstoff durch starken Alkohol entziehen kann.

Harnstoff ist das Endprodukt der Umwandlungen, welche die Eiweißstoffe im lebendigen menschlichen Körper erleiden. Wir sahen (259), daß der Harnstoff gemäß seiner Bildungsweise aus dem Chlorid der Kohlensäure, dem Phosgen, als das Amid dieser Säure zu betrachten ist. Daraus ergibt sich seine Struktur:



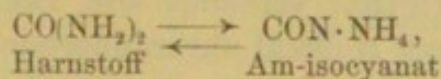
Harnstoff wird analog wie die Säureamide auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureester erhalten.

Ferner entsteht er durch Addition von Ammoniak an Isocyansäure:



Isocyansaures Ammoniak geht in wäßriger Lösung beim Eindampfen in Harnstoff über. Dies ist die Synthese von WÖHLER, welcher den Harnstoff durch Einengen einer Lösung von 2KNCO und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ darstellte (1).

WALKER und HAMBLY haben diese in der Geschichte der Chemie so wichtige Reaktion näher studiert. Dabei ergab sich, daß auch die umgekehrte Reaktion — Umwandlung von Harnstoff in isocyansaures Ammonium — stattfindet; denn als reiner Harnstoff in kochendes Wasser gebracht wurde, gab diese Lösung alsbald mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silbercyanat. Man hat demnach das Gleichgewicht:



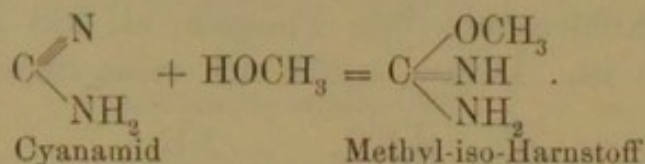
welches stark nach der Seite des Harnstoffes hin verschoben ist, da die Lösung im Gleichgewicht nur wenige Prozente Cyanat enthält. Der Gleichgewichtszustand wird von der Temperatur nur wenig beeinflußt, woraus folgt, daß die Umwandlung der Systeme ineinander von nur einem kleinen kalorischen Effekt begleitet ist (100).

263. Harnstoff kristallisiert in rhombischen Prismen, welche denjenigen des Kalisalpers ähnlich sind. Er ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 132° . Wie die Amine addiert

er Säuren, jedoch nur ein Äquivalent, und bildet damit Salze. Von diesen sind das Nitrat $\text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ und das Oxalat $(\text{CON}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ in der Lösung der betreffenden Säuren schwer löslich.

In manchen Fällen, besonders bei einigen Kondensationsprozessen, reagiert der Harnstoff so, als ob er die Struktur $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{OH} \\ \swarrow \text{NH}_2 \end{array}$ hätte. Ein

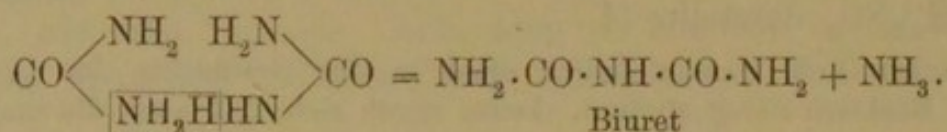
Äther dieses Iso-Harnstoffes wird durch Addition von Methylalkohol an Cyanamid erhalten. Diese Addition erfolgt leicht bei Gegenwart von HCl:



Für die Struktur dieser Verbindung ist neben dieser Bildungsweise u. a. die Tatsache beweisend, daß beim Erhitzen mit Salzsäure Chlormethyl entsteht. CH_3 ist also nicht an Stickstoff gebunden,

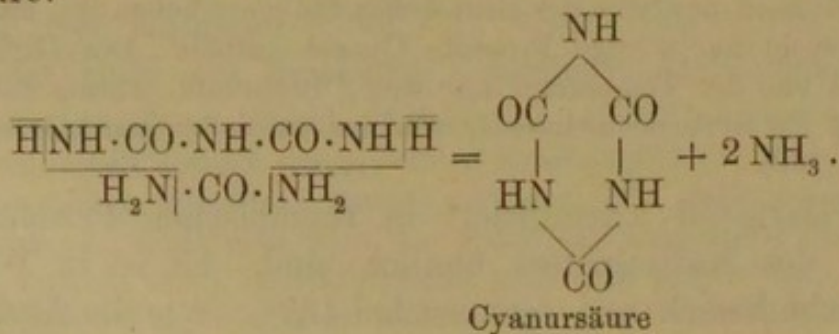
da Methylharnstoff $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NHCH}_3 \end{array}$ bei der gleichen Behandlung Methylamin liefert.

Beim Erhitzen schmilzt der Harnstoff zuerst; alsdann tritt Entwicklung von Gasen ein, die in der Hauptsache aus Ammoniak (und Kohlendioxyd) bestehen. Nach einiger Zeit wird die Masse wieder fest. Hierbei spielen sich die folgenden Prozesse als Hauptreaktionen ab: Aus zwei Molekülen Harnstoff tritt ein Molekül Ammoniak aus, indem Biuret entsteht:



Biuret kristallisiert in langen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 190° ; in alkalischer Lösung gibt Biuret mit Kupfersulfat eine charakteristisch violettrote Färbung (Biuretreaktion).

Bei weiterem Erhitzen vereinigt sich Biuret unter Ammoniakaustritt mit noch einem Molekül unverändertem Harnstoff und liefert Cyanursäure:

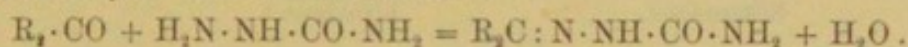


Beim Erhitzen mit Basen zersetzt sich der Harnstoff ebenso wie die Säureamide: er gibt Kohlensäure und Ammoniak.

Die quantitative Bestimmung des Harnstoffes im Urin ist für die physiologische Chemie von großer Wichtigkeit. Es sind verschiedene Methoden dafür im Gebrauch. Die Methode von BUNSEN beruht darauf, daß Harnstoff beim Erhitzen mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorbarium in Kohlendioxyd und Ammoniak zerlegt wird; es entsteht also Bariumcarbonat, welches gesammelt und gewogen wird. Der Methode von KNOR liegt die Tatsache zugrunde, daß auch eine Lösung von Brom in Kalilauge (sogenannte „Bromlauge“, die Kaliumhypobromit enthält) aus einer Lösung von Harnstoff der Stickstoff quantitativ in Freiheit gesetzt wird. Durch Auffangen und Messen dieses Gases wird die Harnstoffmenge gefunden. Die Titriermethode von LIEBIG endlich basiert auf der Tatsache, daß Merkurinitrat in einer verdünnten Harnstofflösung einen Niederschlag von der Zusammensetzung $2\text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{HgO}$ bewirkt. Ein Überschuß an Quecksilberlösung läßt sich beim Zusammenbringen eines Tropfens der Flüssigkeit mit Sodalösung an der Bildung eines gelben Niederschlages von basischem Quecksilbersalz erkennen.

Im Urin befinden sich außer Harnstoff noch andre Körper, deren Gegenwart bei der Harnstoffbestimmung hinderlich ist. In den Lehrbüchern der physiologischen Chemie findet man, wie man trotzdem zu dem richtigen Wert für den Harnstoffgehalt gelangen kann.

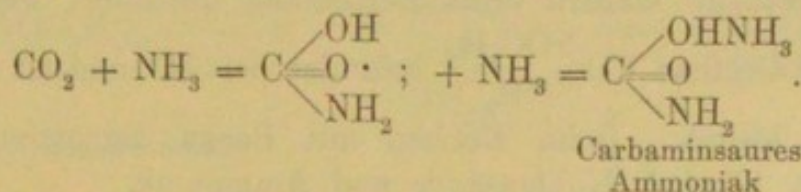
Aus Kaliumcyanat und Hydrazin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ wird Semicarbazid $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ dargestellt, eine Base, welche bei 96° schmilzt und wie Hydroxylamin auf Aldehyde und Ketone einwirkt:



Die so erhaltenen Verbindungen heißen Semicarbazone und sind oft schön kristallisiert, wodurch sie zum Nachweis und zum Absondern von Aldehyden und Ketonen aus Gemischen Verwendung finden.

Carbaminsäurederivate.

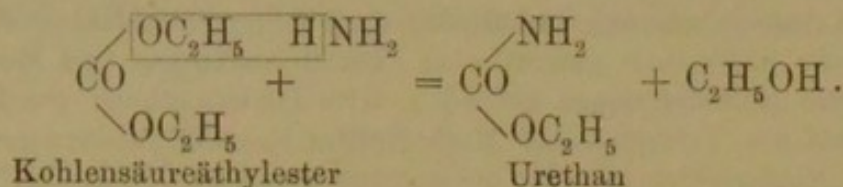
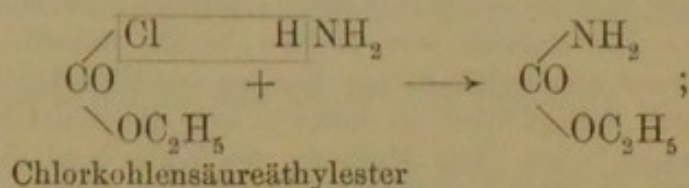
264. Die freie Carbaminsäure $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, das Halbamid der Kohlensäure, ist unbekannt. Man kennt nur Salze, Ester und das Chlorid derselben. Ihr Ammoniumsalz entsteht durch Vereinigung von trockenem Kohlendioxyd mit trockenem Ammoniak:



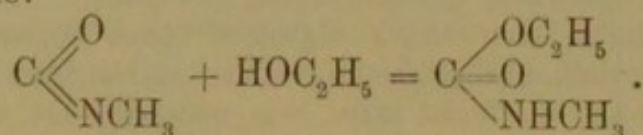
Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine ammoniakalische Chlorcalciumlösung entsteht kein Niederschlag, da sich in Wasser lös-

licher carbaminsaurer Kalk $\text{CO} \begin{array}{l} \text{Oca} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ($\text{ca} = \frac{1}{2} \text{Ca}$) bildet. Die Lösungen carbaminsaurer Salze gehen durch Erwärmen leicht in Carbonate und Ammoniak über.

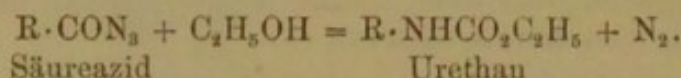
Die Ester der Carbaminsäure bezeichnet man als Urethane. Sie entstehen durch Einwirkung von Kohlensäure- oder Chlorkohlensäureester auf Ammoniak oder Amine:



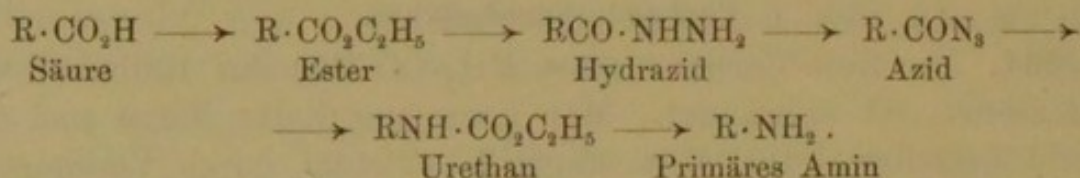
Auch durch Addition von Alkohol an Isocyan säureester entstehen Urethane:



Man erhält die Urethane ebenfalls durch Kochen von Säureaziden mit Alkohol:



Da die Azide der betreffenden Säuren leicht erhältlich sind (105), anderseits aus Urethanen leicht die entsprechenden Amine dargestellt werden können, hat man hierin einen Weg, um das Carboxyl durch die Amidogruppe zu ersetzen; er führt über folgende Verbindungen:



Die Urethane können ohne Zersetzung destilliert werden; das gewöhnliche Urethan $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ schmilzt bei 51° und ist in Wasser sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Basen zersetzen sich die Urethane in Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak.

Beim Eintragen in höchst konzentrierte Salpetersäure bildet sich Nitrourethan $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{NHNO}_2$, das durch vorsichtige Spaltung Nitramid NH_2NO_2 , „Unorg. Ch.“ 130) liefert.

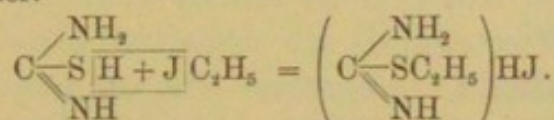
Thioharnstoff, CSN_2H_4 .

265. In gleicher Weise, wie sich isocyan saures Ammoniak in Harnstoff umlagern kann, ist die Umlagerung von isothiocyansaurem Ammoniak (Rhodan ammonium) in Thioharnstoff möglich. Man erreicht dies durch Erhitzen des

trocknen Salzes; die Umlagerung verläuft jedoch nicht quantitativ, da der Thioharnstoff umgekehrt beim Erhitzen in Rhodanammonium übergeht. Nach dieser Bildungsweise ist die Struktur des Thioharnstoffes der des gewöhnlichen

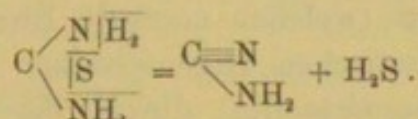
Harnstoffes analog, also $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$. Man kennt jedoch auch Derivate des Thio-

harnstoffes, in denen man dieser Verbindung die tautomere Formel $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{SH} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ zusprechen muß. So entstehen bei der Addition von Jodalkyl Verbindungen nach folgender Formel:



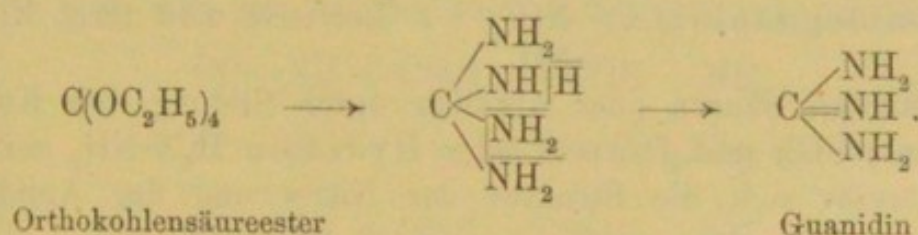
Denn dieses Additionsprodukt gibt bei der Spaltung Mercaptan und bei der Oxydation eine Sulfosäure, woraus folgt, daß Alkyl an Schwefel gebunden ist.

Thioharnstoff ist ein gut kristallisierender Körper vom Smp. 172°, der in Wasser leicht, in Alkohol äußerst schwer löslich ist. Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd wird Schwefelwasserstoff abgespalten und es entsteht Cyanamid

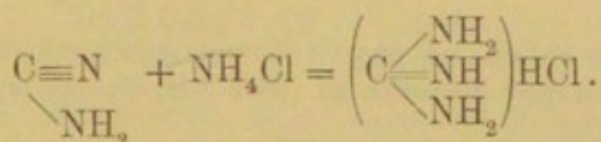


Guanidin, CN_3H_3 .

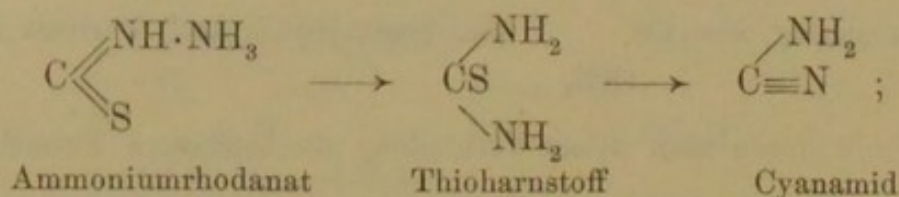
266. Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Orthokohlensäureester. Man kann sich den Verlauf der Reaktion so vorstellen, daß zuerst vier Aminogruppen an das Kohlenstoffatom treten, der so entstehende Körper jedoch alsbald ein Molekül Ammoniak abspaltet:



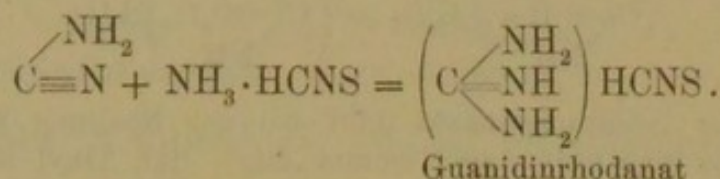
Die Strukturformel, welche aus dieser Bildungsweise hervorgeht, findet noch eine weitere Stütze in der Synthese aus Cyanamid und Ammoniak. Zur Ausführung der letzteren erhitzt man Cyanamid mit einer alkoholischen Salmiaklösung:



Gewöhnlich stellt man Guanidin durch Erhitzen von Rhodan-ammonium auf 180—185° dar, wobei sich das rhodanwasserstoffsäure Salz des Guanidins bildet. Dieser Vorgang durchläuft folgende Phasen:



an letzteres addiert sich ein Molekül des noch unveränderten Rhodanammoniums:



Das Guanidin ist eine kristallinische, farblose Masse, die an der Luft zerfließt und Kohlensäure anzieht. Es bildet eine starke Base. Viele seiner Salze kristallisieren gut. Aus dem Vergleich von Guanidin mit Harnstoff, welcher neutrale Reaktion besitzt, ersieht man, wie sehr die basischen Eigenschaften des Harnstoffes beim Ersatz des Carbonylsauerstoffes durch die Imidogruppe erhöht werden.

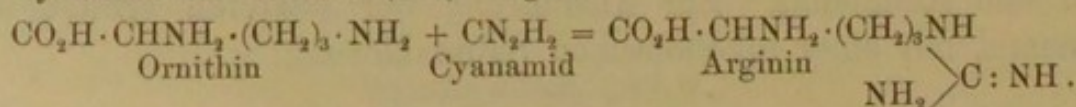
Trägt man Guanidinnitrat bei niedriger Temperatur in Schwefelsäure ein, so entsteht Nitroguanidin $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$, welches sich

infolge seiner Schwerlöslichkeit direkt ausscheidet, wenn man das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gießt. Durch Reduktion entsteht

daraus Amidoguanidin $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$. Letzteres wird durch Kochen

mit verdünnten Säuren oder Alkalien unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Diamid oder Hydrazin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ zersetzt. Hieraus ergibt sich die Struktur der Nitro- und der Amidoverbindung.

Ein wichtiges Derivat des Guanidins ist das Arginin $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, welches aus Proteïnsubstanzen gewonnen wird; es kann synthetisch durch Einwirkung von Cyanamid auf Ornithin (200) dargestellt werden:

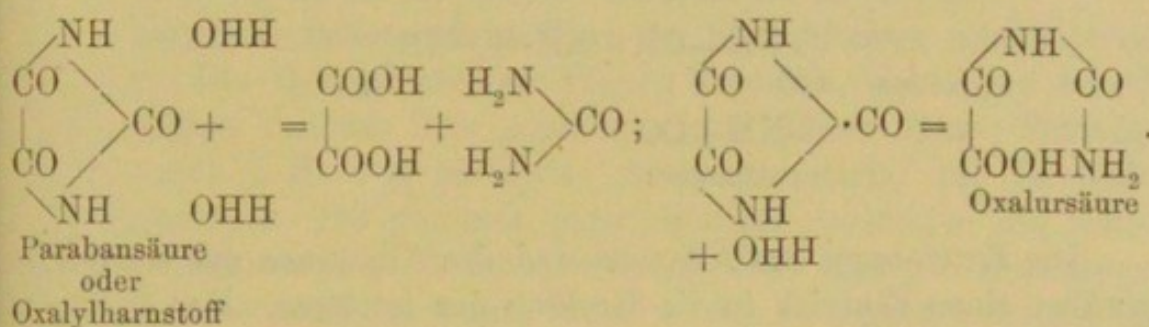


Doch ist nicht ganz sicher, ob das Cyanamid sich nicht statt wie hier angenommen an die ω -Gruppe vielmehr an die α - NH_2 -Gruppe anlagert.

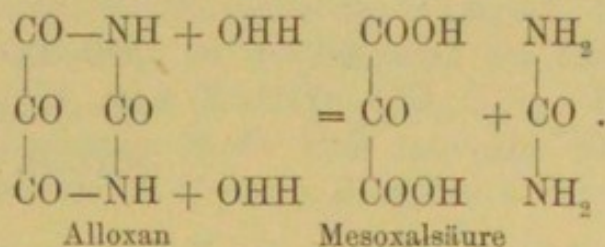
Harnsäuregruppe.

267. Die Harnsäure $C_5H_4O_3N_4$, so genannt, weil sie im Harn (in kleiner Menge) vorkommt, bildet den Mittelpunkt einer Gruppe eigenartiger Harnstoffderivate. Sie steht in engem Zusammenhange mit den Ureidosäuren und den Säureureiden; sind dies Amidosäuren bzw. Säureamide, die an Stelle der Gruppe NH_2 den Harnstoffrest $NH_2 \cdot CO \cdot NH-$ enthalten.

Als Beispiel eines Säureureides sei die Parabansäure $C_3H_2O_3N_2$ genannt, welche durch Oxydation der Harnsäure entsteht. Erwärmt man dieselbe andauernd mit verdünnten Alkalien, so liefert sie unter Aufnahme zweier Moleküle Wasser Harnstoff und Oxalsäure. Aus diesem Grunde muß man die Parabansäure als Oxalylharnstoff auffassen. Bei vorsichtigem Erwärmen mit verdünnten Alkalien wird jedoch nur ein Molekül Wasser aufgenommen, und es entsteht Oxalursäure:

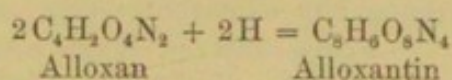


Ein wichtiges Spaltungsprodukt der Harnsäure ist das Alloxan $C_4H_2O_4N_2$, welches durch Oxydation derselben mittels Salpetersäure entsteht. Da es bei der Behandlung mit Alkalien unter Aufnahme zweier Moleküle Wasser in Harnstoff und Mesoxalsäure gespalten wird, so muß man das Alloxan als Mesoxalylharnstoff auffassen:



Die Oxydation des Alloxans mit Salpetersäure liefert Kohlendioxyd und Parabansäure.

Unterwirft man Alloxan der Reduktion (mittels Zinnchlorür), so bildet sich das Alloxantin:



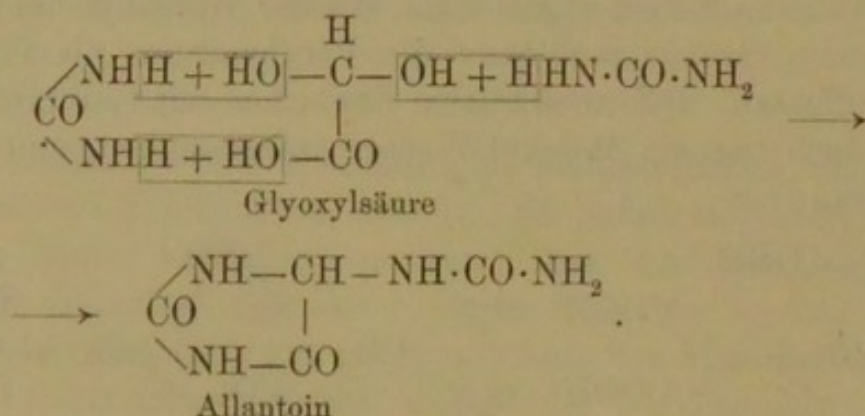
Das Alloxantin entsteht auch direkt durch Eindampfen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure. Übergießt man es mit Ammoniak, so entsteht

das prächtig purpurrot gefärbte Murexid, welches als Ammoniumsalz der Purpursäure $C_8H_5O_6N_5$ betrachtet werden muß.

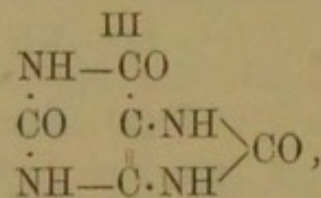
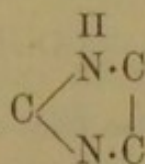
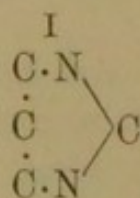
Die Murexidbildung dient als Reagens auf Harnsäure. Alloxantin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und gibt mit Barytwasser eine schöne Blaufärbung.

Ein andres Spaltungsprodukt der Harnsäure, welches aus dieser bei der Oxydation mittels Permanganat entsteht und für die Beurteilung ihrer Struktur große Wichtigkeit hat, ist das Allantoin.

Die Synthese dieser Verbindung durch Erhitzen von Harnstoff mit Glyoxylsäure liefert den Beleg für die Richtigkeit der untenstehenden Strukturformel:

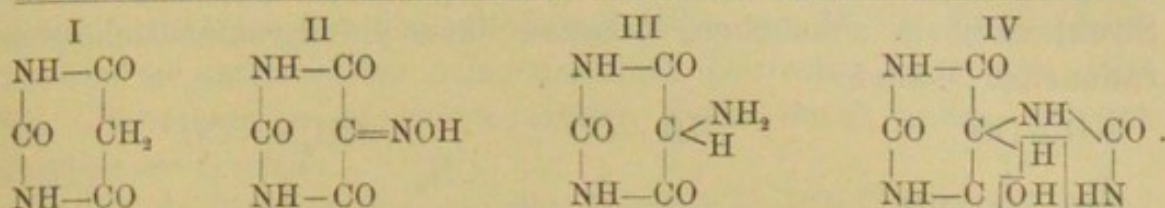


Die Entstehung des Alloxans und des Allantoins aus Harnsäure gewährt einen Einblick in die Struktur der letzteren. Das Auftreten des Alloxans läßt auf die Anwesenheit des Atomkomplexes I in der Harnsäure schließen; das Auftreten des Allantoins zwingt zu der Annahme, daß zwei Harnstoffreste und der Atomkomplex II vorkommen müssen. Dem entspricht die Strukturformel III der Harnsäure:



welche auch das sonstige chemische Verhalten derselben in sehr befriedigender Weise erklärt.

Die vorstehende Formel findet noch in der folgenden Synthese eine Stütze. Aus Malonsäure und Harnstoff erhält man Malonylharnstoff I (Barbitursäure). Durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf diesen Körper entsteht die Isonitrosoverbindung II (Violursäure), deren Struktur ihre Bildung aus Alloxan und Hydroxylamin ergibt. Violursäure liefert bei der Reduktion Amidobarbitursäure III, welche in Berührung mit Kaliumcyanat analog wie die Amine ein Molekül Isocyansäure addiert und Pseudoharnsäure IV gibt.

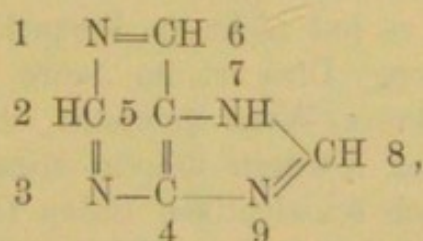


Sie unterscheidet sich von der Harnsäure nur dadurch, daß sie ein Molekül Wasser mehr enthält. Dies läßt sich jedoch, wie in der Formel angedeutet ist, abspalten, und zwar durch Kochen mit einem sehr großen Überschuß von 20%iger Salzsäure, wodurch eine Verbindung von der Struktur der Harnsäure entsteht, die mit dieser in der Tat identisch ist.

Harnsäure ist in Wasser sehr schwer löslich; sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder aus dieser Lösung gefällt. Je nachdem ein oder zwei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind, bildet sie zwei Reihen von Salzen. Das neutrale Natriumsalz $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ist in Wasser viel leichter löslich als das saure Salz $2\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Das neutrale Lithiumsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

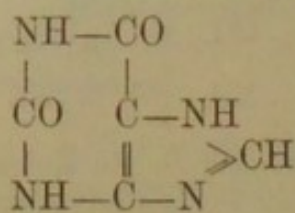
Harnsäure findet sich im Harn der Fleischfresser nur in geringer Menge. Die Exkremente der Vögel, Reptilien, Schlangen bestehen zum großen Teil aus dem Ammoniumsalz dieser Säure; Schlangensexkremente z. B. sind ein gutes Ausgangsmaterial zur Darstellung der Harnsäure. Bei gewissen pathologischen Zuständen des menschlichen Organismus (z. B. bei der Gicht) setzt sich die Harnsäure in Form schwer löslicher saurer Salze in den Gelenken usw. ab. Man wendet als Heilmittel lithiumhaltiges Wasser an wegen der Löslichkeit des Lithiumurates.

268. Es gibt eine ziemlich große Anzahl von Verbindungen, welche dasselbe Kohlenstoffstickstoffskelett wie die Harnsäure besitzen. Diese Stoffe sind teilweise tierischen, teilweise pflanzlichen Ursprungs. Zu den ersteren gehören Hypoxanthin $\text{C}_5\text{H}_4\text{ON}_4$, Xanthin $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$ und Guanin $\text{C}_5\text{H}_5\text{ON}_5$, zu den letzteren die Pflanzenbasen Theobromin $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ und Kaffein $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$. Um für diese und andre hierher gehörige Stoffe eine rationelle Nomenklatur zu ermöglichen, betrachtet E. FISCHER dieselben als Derivate des Purins:

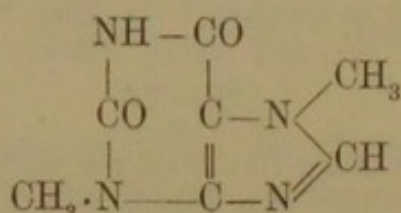


dessen Kohlenstoff- und Stickstoffatome er wie vorstehend numeriert Xanthin, Theobromin und Kaffein, welchen die nachfolgenden

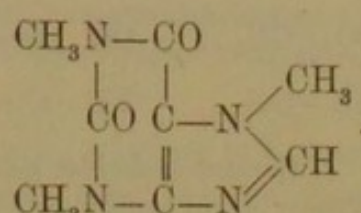
Strukturformeln zukommen, erhalten dann die darunter stehenden rationellen Namen:



Xanthin
2-6-dioxypurin



Theobromin
3-7-dimethyl-2-6-dioxypurin



Kaffein
1-3-7-trimethyl-2-6-dioxypurin

Nach diesen Formeln ist Theobromin ein Dimethyl-, Kaffein ein Trimethylderivat des Xanthins; man hat dieselben durch Methylierung des Xanthins darstellen können.

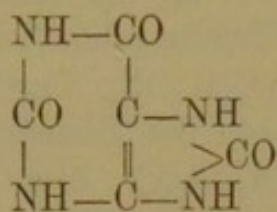
Xanthin $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$ kommt in allen Geweben des tierischen Körpers vor; es ist ein farbloses Pulver, in Wasser schwer löslich und von nur schwach basischen Eigenschaften. Durch Oxydation desselben entstehen Alloxan und Harnstoff.

Theobromin $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ findet sich in den Kakaobohnen, aus denen es auch gewonnen wird. Es ist in Wasser sehr schwer löslich. Durch Oxydation entstehen Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff.

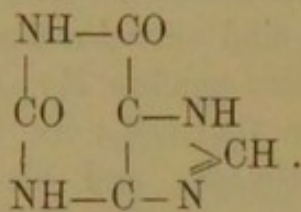
Kaffein oder Thein $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ bildet den wirksamen Bestandteil der Kaffeebohnen und des Tees. Es kristallisiert mit einem Molekül Wasser in seideglänzenden Nadeln und ist in Wasser ziemlich löslich. Man gewinnt es gewöhnlich aus Teestaub. Bei vorsichtiger Oxydation des Kaffeins entstehen Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff.

Aus den Oxydationsprodukten des Theobromins und des Kaffeins ergibt sich die Stellung der Methylgruppen in ihrem Molekül.

Die Ähnlichkeit zwischen der Struktur der Harnsäure einerseits und der des Xanthins, Theobromins und Kaffeins andererseits ist sehr augenfällig:



Harnsäure



Xanthin

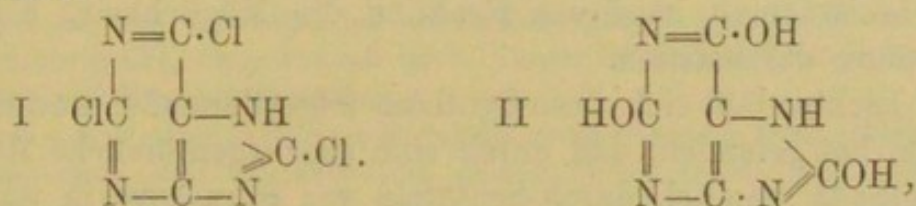
Nach den obigen Formeln ist das Xanthin ein Reduktionsprodukt der Harnsäure, und es hat nicht an Versuchen gefehlt, letztere zu Xanthin zu reduzieren. Dies ist im Jahre 1897 E. FISCHER gelungen. Er hat mehrere Wege gefunden, die von der Harnsäure zu den drei genannten Körpern führen; sogar die technische Synthese der therapeutisch so wichtigen Basen Theobromin und Kaffein aus der Harnsäure ist dadurch möglich geworden.

Der direkte Ersatz von Sauerstoff durch Wasserstoff erwies sich bei der Harnsäure als sehr schwierig. E. FISCHER ersetzte

deshalb zunächst den Sauerstoff mit Hilfe von POCl_3 durch Chlor. In den so entstehenden halogenhaltigen Derivaten kann man dann die Chloratome in verschiedenartiger Weise durch andre Gruppen der Atome ersetzen.

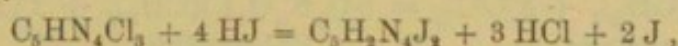
Bei der Behandlung von Harnsäure mit POCl_3 entsteht zuerst 8-oxy-2-6-dichlorpurin, welches durch weitere sehr vorsichtige Behandlung mit demselben Reagens 2-6-8-trichlorpurin I gibt:

Die Harnsäure reagiert hierbei also nach der tautomeren (250) Formel II:



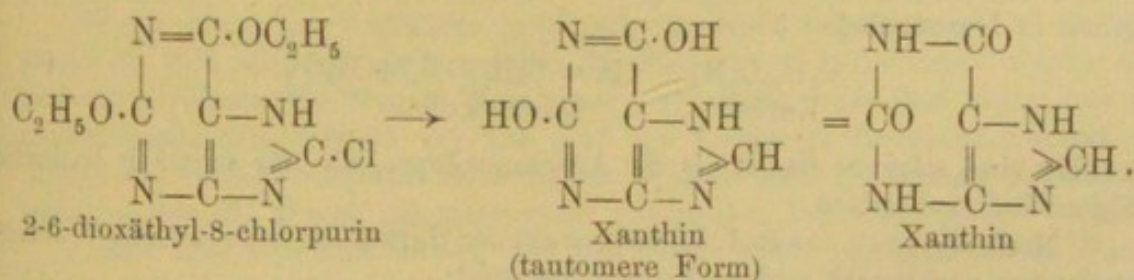
nach der sie als Trihydroxypurin erscheint, in welchem bei der Einwirkung von POCl_3 die Hydroxyle in normaler Weise durch Cl ersetzt werden.

Trichlorpurin geht durch Behandlung mit HJ und PH_4J bei 0° in ein Dijodpurin über:

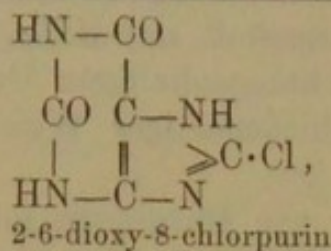


welches letztere beim Kochen der wäßrigen Lösung mit Zinkstaub Purin gibt. Purin ist ein weißer kristallisierter Körper (Smp. $216-217^\circ$), welcher in Wasser sehr leicht löslich und nur schwach basisch ist, da er Lackmus nicht bläut.

Vom Trichlorpurin zum Xanthin gelangt man in folgender Weise: Im Trichlorpurin ist das Chloratom 8 sehr resistent gegen die Einwirkung von Alkalien, während dagegen die Chloratome 2 und 6 relativ leicht ausgetauscht werden. Bei der Behandlung des Trichlorpurins mit Na-Äthylat werden nämlich nur die Cl-Atome 2 und 6 durch Oxäthyl ersetzt. Beim Erhitzen der so entstehenden Verbindung mit Jodwasserstoffsäure werden einerseits die Äthoxylgruppen verseift, anderseits wird das Cl-Atom 8 durch Wasserstoff ersetzt und es resultiert Xanthin:

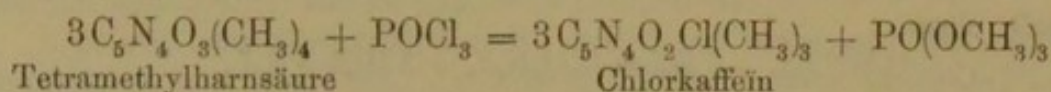


Erhitzt man das 2-6-dioxäthyl-8-chlorpurin jedoch mit Salzsäure, so tritt nur Verseifung der Oxäthylgruppen ein und man erhält (unter gleichzeitiger Umschreibung in der tautomeren Formel)



welches bei der Methylierung seine 3 H-Atome gegen Methylgruppen austauscht, wodurch Chlorkaffeïn entsteht. Da letzteres nun durch naszenten Wasserstoff sehr leicht in Kaffeïn übergeführt werden kann, so besitzt man in dieser Reaktion die Möglichkeit, Kaffeïn aus Harnsäure darzustellen.

Noch leichter läßt sich diese Synthese folgendermaßen ausführen. E. FISCHER hat gefunden, daß durch eine sehr eigentümliche Methylierungsmethode, nämlich durch Schütteln von Harnsäure in wäßrig-alkalischer Lösung mit Jodmethyl, die vier Wasserstoffatome derselben leicht durch Methyl substituiert werden. So entsteht eine Tetramethylharnsäure. Wird diese mit POCl_3 behandelt, so bildet sich nach der Gleichung

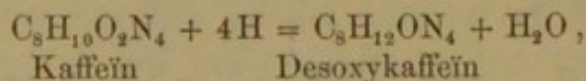


Chlorkaffeïn, aus dem, wie oben, Kaffeïn leicht zu gewinnen ist.

Über die Elektroreduktion von Purinderivaten.

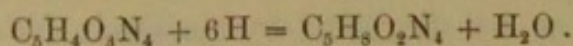
Kaffeïn, Xanthin, Harnsäure und andre derartige Körper, welche nach den gewöhnlichen Methoden sehr schwierig zu reduzieren sind, nehmen, wie TAFEL gefunden hat, bei der Elektroreduktion glatt Wasserstoff auf. Hierzu löst man sie in Schwefelsäure von 50—75% (die Konzentration wechselt mit der Substanz) und bringt diese Lösung in eine poröse Zelle, in der sich eine Bleikathode befindet. Diese Zelle wird in Schwefelsäure von 20—60% gestellt, in die auch die Anode eintaucht. Der Wasserstoff, welcher an der Kathode entwickelt wird, reduziert die genannten Verbindungen leicht.

Xanthin und seine Homologen verbrauchen vier Atome Wasserstoff und gehen in Desoxykörper über:

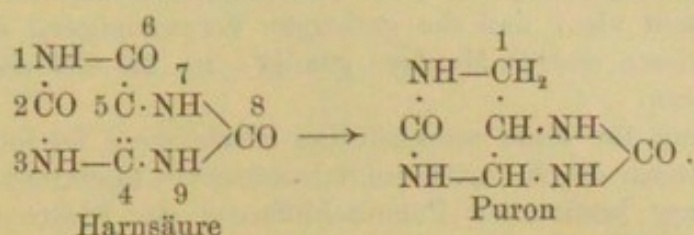


letztere sind stärkere Basen als die Ausgangskörper, die nur schwach basische Eigenschaften besitzen.

Merkwürdig ist das Reduktionsprodukt der Harnsäure, welche sechs Wasserstoffatome verbraucht und in Puron übergeht:



Das an der Stelle 6 befindliche Sauerstoffatom wird durch Wasserstoff ersetzt, während sich zugleich an die doppelte Bindung zwei Wasserstoffatome anlagern:



Die Richtigkeit dieser Strukturauffassung geht daraus hervor, daß Puron beim Erhitzen mit Barytwasser zwei Moleküle CO_2 gibt, also noch zwei Harnstoffgruppen enthalten muß, was nicht der Fall sein würde, wenn die Carbonylgruppen 2 oder 8 reduziert wären. Auch bei dem Xanthin und seinen Homologen kann man beweisen, daß die Carbonylgruppe 6 durch dieses Reduktionsverfahren in CH_2 umgewandelt wird. Puron ist sowohl basisch wie sauer und gegen Oxydationsmittel beständig.

Die Ausbeuten bei dieser Reduktion waren anfangs, trotz scheinbar gleicher Bedingungen, sehr wechselnd; es gelang TAFEL jedoch, die Ursachen dieser Erscheinung aufzufinden und den Prozeß dann vollständig zu beherrschen.

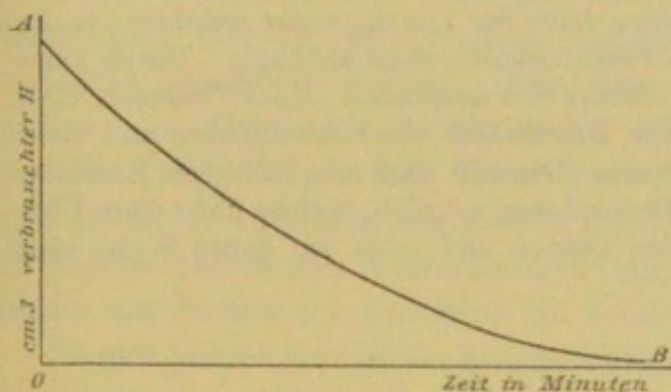


Fig. 73.

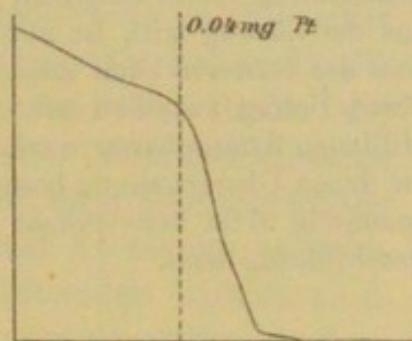


Fig. 74.

Er verschloß die poröse Zelle mit einem Stopfen, durch den die Kathode luftdicht hindurchgeführt wurde, und durch den auch ein Gasableitungsrohr hindurchging. In denselben Stromkreis wurde noch ein zweiter ebenso hergerichteter Apparat eingeschaltet, in dem sich aber nur Schwefelsäure und kein Purin befand. Von Zeit zu Zeit wurde dann an beiden Apparaten der entweichende Wasserstoff während einer Minute aufgefangen. Die Differenz in der Gasmenge ist ein direktes Maß für den Verlauf der Reduktion in jener Minute, da sie anzeigt, wieviel Wasserstoff von dem Reduktionsvorgang verbraucht wird.

Wenn man dies Verhältnis graphisch darstellt, indem man auf der Abszisse die Zeit aufträgt, nach welcher der Wasserstoff aufgefangen wurde, und auf der Ordinate die Menge Wasserstoff, so erhält man eine Figur wie die nachstehende (Fig. 73); in der Tat muß bei normalem Reduktionsverlauf die Menge des in der Zeiteinheit verbrauchten Wasserstoffes in demselben Maße abnehmen, wie die Menge des noch nicht reduzierten Purinderivates.

Es stellte sich nun heraus, daß bei Zusatz einer geringen Menge Platinslösung, sowie auch bei Zusatz von Kupfer- und andren Salzlösungen der Verbrauch von Wasserstoff durch den Reduktionsprozeß plötzlich nahezu auf Null sank, was durch die graphische Darstellung in Fig. 74 veranschaulicht wird (z. B. Zusatz von 0.04 mg Platin auf 100 cm^2 Kathodenoberfläche).

Hieraus erhellt also, daß die geringste Verunreinigung des Bleies der Kathode mit gewissen andren Metallen genügt, um die elektrische Reduktion völlig zu verhindern.

Die Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung ist folgende: Wenn ein elektrischer Strom durch verdünnte Schwefelsäure hindurchgeht, entwickelt sich erst bei einer bestimmten Potentialdifferenz der Elektroden (Klemmenspannung) Wasserstoff. An platinieren Platin Elektroden erfolgt sie bei der kleinsten Klemmenspannung und diese stimmt nahezu überein mit der Potentialdifferenz, welche theoretisch für ein reversibel arbeitendes Wasserstoff-Sauerstoff-Schwefelsäureelement zu erwarten ist.

Bei Anwendung andrer Metalle wie Platin als Kathodenmaterial hat die Klemmenspannung höheren Wert, bevor Wasserstoff sich entwickelt; man nennt den Mehrbetrag der Spannung, welcher dazu erforderlich ist, die „Überspannung“. Diese ist nun für Blei besonders groß; sobald sich aber die geringste Menge Platin darauf niederschlägt, verschwindet die Überspannung und damit zugleich auch die Fähigkeit des sich entwickelnden Wasserstoffes, Purinderivate zu reduzieren. Dies hat einen tieferen Grund. Durch den Potentialunterschied wird nämlich die Energie geregelt, mit der die zur Entladung kommenden Ionen reagieren können; denn der Druck, unter welchem ein Ion aus der Lösung tritt, ist nur vom Potentialunterschied abhängig. Durch Variation des letzteren kann man, wie NERNST sich ausdrückt, Drucke hervorbringen, deren Betrag zwischen sehr kleinen Bruchteilen einer Atmosphäre und vielen Millionen Atmosphären wechseln kann. Deshalb sind mit Hilfe von Kathoden, an denen Überspannung besteht, Reduktionen möglich, welche ohne diese Überspannung nicht verwirklicht werden können und auch auf andre Weise nicht durchführbar sind.

Zweiter Teil.

Aromatische Verbindungen.

Verbindungen mit einer geschlossenen Atomkette.

Einleitung.

269. Im ersten Teil sind fast ausschließlich Verbindungen mit offener und nur in vereinzelt Fällen solche mit geschlossener Atomkette behandelt worden. Von den letzteren wurden z. B. die Laktone, die Anhydride zweibasischer Säuren und die Glieder der Harnsäuregruppe angeführt. Diese Verbindungen, deren geschlossene Kette leicht zu sprengen ist, stehen hinsichtlich ihrer Bildungsweisen und Eigenschaften den Verbindungen mit offener Atomkette so nahe, daß sie am besten im Anschluß an letztere behandelt worden sind.

Es gibt jedoch eine große Anzahl Verbindungen, deren geschlossene Atomkette gegen chemische Einwirkungen der verschiedensten Art höchst beständig ist, und die sich in ihren Eigenschaften in vielen Punkten von den Verbindungen der Fettreihe wesentlich unterscheiden.

Unter diesen nehmen das Benzol und seine Derivate die erste Stelle ein. Im Benzol haben wir, wie später ausführlich bewiesen wird, eine geschlossene Kette von sechs Kohlenstoffatomen vor uns. Es repräsentiert mit seinen Derivaten die eigentlichen *aromatischen Verbindungen*. Durch Aufnahme von Wasserstoff wird das Benzol in Hexamethylen C_6H_{12} übergeführt, welches ebenfalls eine Verbindung mit geschlossener Kette von sechs Kohlenstoffatomen ist, jedoch nach seinen Eigenschaften den Verbindungen der Fettreihe viel näher steht. Daran schließen sich Verbindungen C_nH_{2n} mit einer geschlossenen Kette von drei bis sieben Kohlenstoffatomen, die analoge Eigenschaften besitzen.

In allen diesen Verbindungen ist die geschlossene Kette, *der Ring*, nur durch Atome *desselben* Elementes, nämlich des Kohlenstoffes, gebildet.

Man kennt jedoch auch Ringe, in denen zwei oder mehr verschiedene Elemente vorkommen, so z. B. das Pyridin C_5H_5N und

seine Derivate, welche einen Ring aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom aufweisen; im Furfuran C_4H_4O haben wir einen Ring aus vier Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom; im Pyrrol C_4H_5N wird der Ring von vier C-Atomen und einem Stickstoffatom gebildet; im Thiophen C_4H_4S finden wir neben den vier C-Atomen ein Schwefelatom; im Pyrazol $C_3H_4N_2$ haben wir einen Ring von drei C-Atomen und zwei Stickstoffatomen, und so gibt es noch viele andre Kombinationen.

Ferner sind noch Verbindungen mit sogenannten kondensierten Ringen bekannt, das heißt, solche mit zwei geschlossenen Ketten, welchen einzelne Glieder gemeinsam angehören. Der Typus solcher Verbindungen ist das Naphtalin $C_{10}H_8$, in dem zwei Benzolringe zusammengekettet sind. Auch zwei verschiedenartigen Ringen können Atome gemeinsam angehören, z. B. hängen im Chinolin C_9H_7N ein Benzol- und ein Pyridinring in dieser Weise zusammen. Da nun von allen diesen Verbindungen wieder zahllose Derivate bekannt sind, so erkennt man leicht, daß dieser Teil der organischen Chemie ein weit größeres Gebiet als das der Fettreihe umfaßt.

Die Besprechung dieser Derivate wird jedoch durch die vorangegangene Besprechung wesentlich vereinfacht, da wir hier alle charakteristischen Funktionen einzelner Gruppen wiederfinden, so die Alkohol-, Aldehyd-, Säurefunktionen usw., deren Eigenschaften in der Fettreihe bereits ausführlich auseinandergesetzt sind.

Zuvor wollen wir noch einen kurzen Blick auf diejenigen Ringe werfen, die aus drei, vier oder fünf Kohlenstoffatomen bestehen und uns dann dem wichtigsten Vertreter der Verbindungen mit geschlossener Kette, dem Benzol und seinen Derivaten, zuwenden.

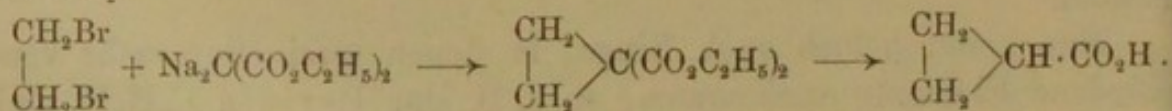
Tri-, Tetra- und Pentamethylenverbindungen.

I. Trimethylenverbindungen.

270. Trimethylen entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Es ist ein Gas, welches bei 5—6 Atmosphären Druck flüssig wird und nicht mit Propylen $CH_2=CH \cdot CH_3$ identisch ist, da es Brom im Sonnenlicht nur langsam aufnimmt und dabei wieder Trimethylenbromid liefert. Aus diesem Verhalten und aus seiner Synthese ergibt sich

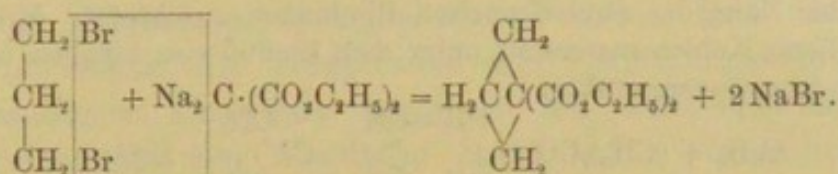
die Strukturformel $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array}$. Trimethylen-carbonsäure bildet sich aus Äthylen-

bromid und Dinatriummalonester durch nachherige Verseifung und Abspaltung von CO_2 :



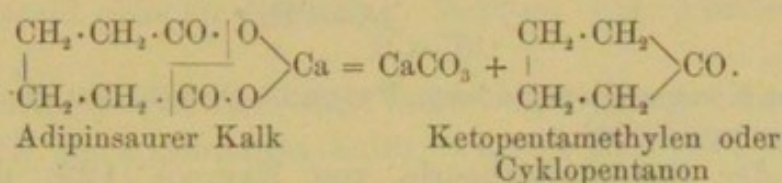
II. Tetramethylenverbindungen.

271. Das Tetramethylen selbst ist nicht bekannt. Derivate desselben kann man erhalten, wenn man Trimethylbromid auf Natriummalonsäureester einwirken läßt; es entsteht so der Ester einer Dicarbonsäure des Tetramethylens:

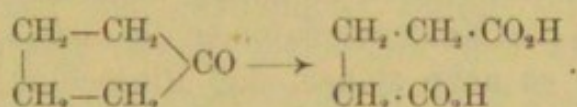


III. Pentamethylenverbindungen.

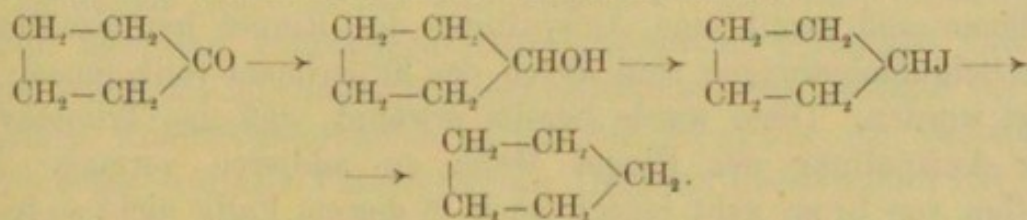
272. Bei der trockenen Destillation des adipinsäuren Kalkes ist ein Ketoderivat des Pentamethylens erhalten worden:



Man erkennt die Struktur dieser Verbindung bei der Oxydation, durch welche Glutarsäure entsteht:



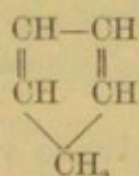
Pentamethylen kann man aus Cyclopentanon durch Reduktion erhalten, wobei die Carbonylgruppe zuerst zwei Wasserstoffatome aufnimmt und in CHOH übergeht. Durch Behandlung mit HJ wird dann die Hydroxylgruppe zunächst durch Jod und dieses endlich durch Wasserstoff ersetzt:



Cyclopentan ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 50°.

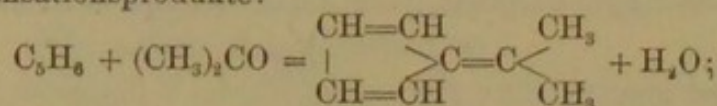
Die gesättigten Cyklokohlenwasserstoffe sieden bei höherer Temperatur und haben ein höheres spez. Gewicht einerseits als die ungesättigten Verbindungen, mit denen sie isomer sind, und anderseits als die gesättigten Verbindungen, welche zwei Atome Wasserstoff mehr enthalten.

Cyklopentadien. Bei der Verarbeitung des Rohbenzols erhält man einen Vorlauf, aus welchem ein Kohlenwasserstoff C_5H_8 abgeschieden werden kann, der diesen Namen erhalten hat. Es siedet bei 41° und polymerisiert sich leicht zu $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, Dicyklopentadien. Die Struktur des Körpers C_5H_8 muß durch die Formel



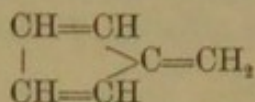
zum Ausdruck gebracht werden, denn er addiert nur 4 Halogenatome; da er jedoch um 6 Wasserstoffatome vom gesättigten Kohlenwasserstoff C_5H_{12} differiert, muß die Tatsache, daß er nur 4 und nicht 6 einwertige Atome zu addieren vermag, durch eine Ringbildung im Molekül erklärt werden.

THIELE fand, daß der Wasserstoff der CH_2 -Gruppe leicht substituierbar ist, was er der Nähe der zwei doppelten Bindungen zuschreibt. Mit Ketonen z. B. bildet dieser Kohlenwasserstoff unter dem Einfluß von Alkalien sehr merkwürdige Kondensationsprodukte:



die so gebildeten Kohlenwasserstoffe sind nämlich intensiv rot gefärbt, während sonst fast alle Kohlenwasserstoffe, wenigstens in dünnen Schichten, farblos sind.

Deshalb nennt THIELE die Stammsubstanz



der genannten Kondensationsprodukte Fulven. Dieselbe hat die Formel C_6H_6 , ist also isomer mit Benzol.

Nach der Spannungstheorie von BAEYER (129) müssen zur Bildung eines Tri- und eines Tetramethylenringes die Bindungseinheiten aus ihrer natürlichen Richtung abgelenkt werden, da nur bei einer Kette von fünf Kohlenstoffatomen die endständigen Bindungseinheiten einander so nahe stehen, daß Ringschluß ohne erhebliche Änderung ihrer ursprünglichen Richtung möglich wird. Hieraus folgt, daß der Pentamethylenring im hohen Grade beständig sein muß, während dagegen die Bindungseinheiten des Tetra- und noch mehr des Trimethylenringes bestrebt sein werden, ihre frühere Lage einzunehmen und somit eine Aufspaltung des Ringes herbeizuführen. Diese Schlußfolgerungen sind durch das Experiment vollkommen bestätigt worden. Oben wurde bereits erwähnt, daß das Trimethylen unter Aufspaltung des Ringes Brom zu addieren vermag. Die Addition von Brom geht jedoch auch in diesem Falle nicht so leicht von statten wie bei dem Vorhandensein einer doppelten Bindung, z. B. beim Propylen. In der Tat sind bei einer solchen die Bindungseinheiten noch erheblich mehr aus ihrer Richtung gedrängt wie im Trimethylenring. Trimethylen addiert auch andre Stoffe, z. B. Jodwasserstoff. Pentamethylen dagegen addiert Brom nicht und ist gegen Salpetersäure und Schwefelsäure ebenso beständig, wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff; bei ihm besteht also keine Neigung zur Aufspaltung des Ringes.

Auch lagern sich Hexamethylen-derivate und aromatische Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Pentamethylen-derivate um.

Über Hexamethylen-derivate vgl. 368.

Strukturformel des Benzols.

273. Unter den Pflanzenstoffen finden sich Substanzen, die durch angenehmen Geruch ausgezeichnet sind, z. B. Bittermandelöl, Kümmelöl, Tolubalsam, Benzoecharz, Vanille. Ihre Untersuchung lehrte, daß sie in der Hauptsache aus Verbindungen von einigermaßen analogem Charakter bestehen; sie unterscheiden sich von den Verbindungen der Fettreihe durch einen wesentlich höheren Prozentgehalt an Kohlenstoff gegenüber dem Gehalt an andren Elementen. Aus dem Kümmelöl gewinnt man das Cymol $C_{10}H_{14}$, aus dem Tolubalsam das Toluol C_7H_8 , aus dem Benzoecharz die Benzoesäure $C_7H_6O_2$ usw. Die gesättigten Verbindungen mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome besitzen die Formeln $C_{10}H_{22}$, C_7H_{16} , $C_7H_{14}O_2$.

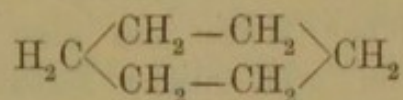
Als man in die Beschaffenheit dieser Verbindungen einen tieferen Einblick noch nicht gewonnen hatte, wurden dieselben wegen ihres Geruches als aromatische Verbindungen zu einer Gruppe zusammengefaßt, in gleicher Weise wie man einst nur wegen der gleichen Konsistenz die gewöhnliche Butter mit der „Antimonbutter“ ($SbCl_3$) in eine Gruppe einordnete, und wie man jetzt noch Stoffe von nicht genügend aufgeklärter Struktur bei Übereinstimmung einiger Eigenschaften zusammenwirft, z. B. Bitterstoffe, viele Alkaloide, Pflanzenfarbstoffe.

Die nähere Untersuchung der aromatischen Verbindungen zeigte, daß in diesem Fall die an sich zunächst willkürliche Zusammenfassung nach der äußerlichen Übereinstimmung berechtigt und dadurch begründet ist, daß alle diese Substanzen als Derivate ein und desselben Kohlenwasserstoffes C_6H_6 , des Benzols, zu betrachten sind; ebenso wie alle Fettkörper als Derivate des Methans CH_4 angesehen werden können. Bei der Oxydation des Toluols z. B. entsteht Benzoesäure $C_7H_6O_2$, deren Calciumsalz der Destillation mit Kalk unterworfen Benzol liefert; oxydiert man Cymol, so erhält man die zweibasische Terephthalsäure $C_8H_6O_4$, die in gleicher Weise behandelt ebenfalls Benzol liefert usw.

Nachdem KEKULÉ diese Tatsache aufgefunden hatte, trat die Frage nach der Struktur des Benzols, dieses Grundkörpers aller aromatischen Verbindungen, in den Vordergrund. — Beim Vergleich der Benzolformel C_6H_6 mit der des Kohlenwasserstoffes von sechs Kohlenstoffatomen aus der Paraffinreihe, des Hexans C_6H_{14} , fällt der geringere Wasserstoffgehalt des Benzols auf; das Benzol enthält acht Wasserstoffatome weniger. Dadurch kann zunächst die Vermutung entstehen, daß im Benzol ebenso wie in andren wasser-

stoffarmen Verbindungen, z. B. C_6H_{12} Hexylen, C_6H_{10} Hexin usw., mehrfache Kohlenstoffbindung vorliege. Die Eigenschaften des Benzols widersprechen jedoch sofort einer solchen Annahme. Denn Körper mit mehrfacher Kohlenstoffbindung addieren sehr leicht Halogen, sind der Oxydation leicht zugänglich und reagieren leicht mit Permanganat und Soda, dem von BAEYER aufgefundenen Reagens auf doppelte Bindung (128). Alle diese Eigenschaften zeigt das Benzol nicht. Es addiert zwar Halogen, aber sehr träge, während Stoffe mit mehrfacher Kohlenstoffbindung dies momentan tun; es ist gegen Oxydationsmittel äußerst beständig und reagiert nicht mit Permanganat und Soda. Man muß daraus schließen, daß im Benzol mehrfache Kohlenstoffbindung nicht vorkommt; die Bindung der Kohlenstoffatome muß daher bei ihm ganz besonderer Art sein.

Zu demselben Resultat gelangt man auch auf einem ganz andren Wege. BAEYER hat Verbindungen kennen gelehrt, zweibasische Säuren u. a., die sich vom Hexamethylen (Cyklohexan)



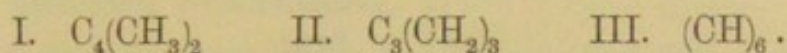
durch Austausch von Wasserstoff gegen Carboxyl ableiten lassen. Entzieht man nun diesen Hexamethylenderivaten zwei oder vier Atome Wasserstoff, so entstehen Verbindungen, die ganz den Charakter von Stoffen mit mehrfachen Bindungen besitzen. Entzieht man sechs Wasserstoffatome, so würde man demnach eine Verbindung von noch stärker ungesättigtem Charakter zu erwarten haben; statt dessen entsteht jedoch ein Benzolderivat, dem alle Eigenschaften der Stoffe mit doppelter Bindung fehlen. Bei der Wegnahme des dritten Wasserstoffpaares treten plötzlich ganz andre Eigenschaften wie bei der der Elimination des ersten und zweiten Paares auf.

Zur Aufklärung dieser ganz besonderen Bindungsart der Kohlenstoffatome im Benzol ist es in erster Linie notwendig zu wissen, wie die sechs Wasserstoffatome auf die Kohlenstoffatome verteilt sind. Hierzu genügt die Kenntnis zweier Tatsachen. Erstens: *es gibt keine isomeren Monosubstitutionsprodukte des Benzols*; zweitens: *die Disubstitutionsprodukte können in drei isomeren Formen auftreten*. Man kennt z. B. nur ein Monobrombenzol C_6H_5Br ; dagegen drei Dibrombenzole, die durch die Vorsilben Ortho-, Meta- und Para- unterschieden werden.

Aus der ersten Tatsache folgt die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome, d. h. es entsteht nur ein und dasselbe

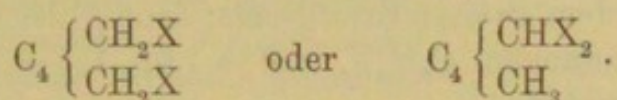
Monosubstitutionsprodukt, gleichgültig, welches von den sechs Wasserstoffatomen des Benzols substituiert ist.

Für das Benzol sind drei Formeln denkbar, in denen die Wasserstoffatome gleichwertig sind:



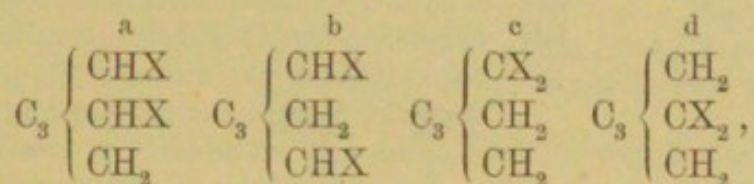
Wir wollen jetzt weiter zusehen, mit welcher dieser Formeln die zweite vorerwähnte Tatsache in Übereinstimmung zu bringen ist.

Ein Disubstitutionsprodukt würde nach I sein können:



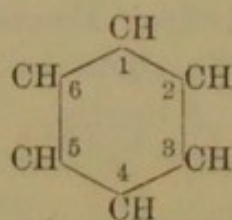
Mehr Isomere sind hier nicht möglich. Da diese Formel also an Stelle der drei Isomeren, die man stets beobachtet, nur zwei denkbar erscheinen läßt, so ist sie zu verwerfen.

Nach II würden möglich sein:

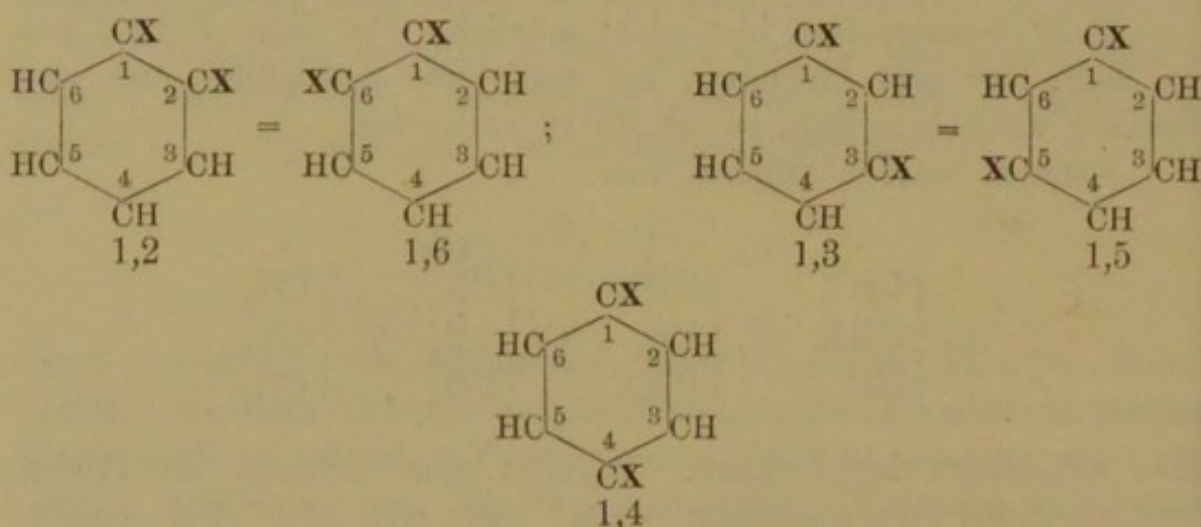


also scheinbar vier Isomere. Bedenkt man indessen die Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome und sagt man sich, daß dieselbe nur dann existieren kann, wenn auch die CH_2 -Gruppen im Benzolmolekül vollkommen gleichwertig gebunden sind, so sieht man ein, daß $a = b$ und $c = d$ wird, mit andren Worten, daß die Anzahl der möglichen Isomeren wiederum auf zwei beschränkt ist. Deshalb muß auch diese Formel verworfen werden, weil sie der Existenz von drei isomeren Disubstitutionsprodukten widerspricht. So bleibt nur noch die Formel III übrig, in der jedes Kohlenstoffatom mit nur einem Wasserstoffatom verbunden ist. Dadurch reduziert sich die Frage nach der Struktur des Benzols auf die Aufgabe, für eine Verbindung C_6H_6 , deren Kohlenstoffatome mit je einem Wasserstoffatom verbunden sind, eine Formel aufzustellen, die folgenden Anforderungen genügt: 1) daß alle Wasserstoffatome gleichwertig sind; 2) daß die Möglichkeit dreier Disubstitutionsprodukte besteht; 3) daß keine doppelten oder mehrfachen Bindungen darin vorkommen. Bei einigem Nachdenken sieht man ein, daß eine offene Kohlenstoffkette den gestellten Forderungen nicht genügen kann, da man in einer solchen stets endständige und mittelständige CH -Gruppen hätte, woraus notwendigerweise die Ungleichwertigkeit

der Wasserstoffatome folgen würde. Nur wenn man von der Annahme einer geschlossenen Kette von sechs Kohlenstoffatomen

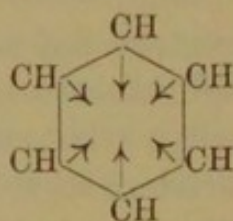


ausgeht, ist es möglich, die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome zu formulieren. Eine derartige Anordnung der CH-Gruppen genügt zugleich dem zweiten Erfordernis; denn es ist leicht einzusehen, daß die Verbindungen $C_6H_4X_2$ 1,2 = 1,6; 1,3 = 1,5 und 1,4 die drei Isomere darstellen:



In dieser Sechsringformel sind drei Valenzen jedes Kohlenstoffatoms durch die beiden benachbarten C-Atome und das Wasserstoffatom in Anspruch genommen. Bezüglich der vierten Bindungseinheit jedes C-Atoms haben ARMSTRONG und BAEYER folgende Hypothese aufgestellt.

Sie gehen von der Annahme aus, daß die vierte Valenz jedes C-Atoms nach der Mitte des Benzolringes gerichtet ist, und daß diese Bindungseinheiten einander im Gleichgewicht halten und durch ihre Attraktion die Festigkeit der geschlossenen Kette bewirken. So ergibt sich die zentrische Benzolformel:



Eine derartige Bindungsweise ist in der Fettreihe unbekannt; die Eigentümlichkeiten, welche die aromatischen Verbindungen gegen

über den Verbindungen der Fettreihe zeigen, können daher auf sie zurückgeführt werden. Die zentrische Benzolformel vermag also nicht nur die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate zu erklären, sondern sie gibt zugleich auch von dem besonderen, dem „aromatischen“ Charakter derselben Rechenschaft.

Wiewohl diese Formel in vieler Hinsicht vom Verhalten der aromatischen Verbindungen Rechenschaft gibt, kann sie ebenso wie die zahlreichen Benzolformeln, welche sonst vorgeschlagen worden sind, nicht völlig befriedigen. Konstruiert man nämlich für die zentrische Formel die Lagerung der Kohlenstoffatome im Raum, so gelangt man zu Fig. 75, welche die dichte Zusammenfürgung der Kohlenstoffatome und dadurch auch die Festigkeit des Benzolringes veranschaulicht. Gegen diese Raumformel ist jedoch geltend zu machen, daß gerade diese dichte Zusammenfürgung auch die Meta- und Para-Wasserstoffatome, ebenso wie die orthoständigen, durch ein zweiwertiges Element oder durch eine zweiwertige Gruppe ersetzbar machen müßte, was aber bisher niemals beobachtet ist. Davon, daß nach dieser Formel Benzolderivate mit zwei ungleichen Substituenten in zwei Konfigurationen möglich wären, ist ebensowenig bis jetzt eine Andeutung gefunden worden. Auch werden die sterischen Formeln für Naphtalin und andre kondensierte Kohlenwasserstoffe, auf der Grundlage dieser Formel konstruiert, sehr unwahrscheinlich.

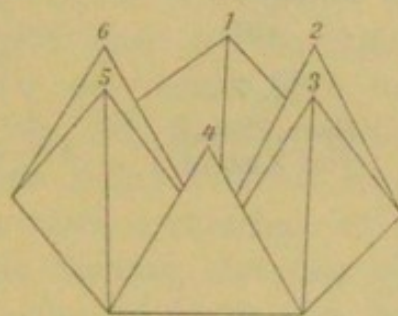
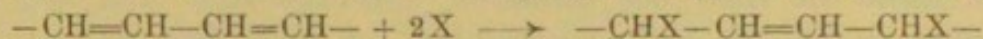


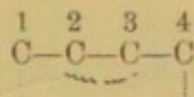
Fig. 75.

Räumliche Darstellung der Benzolformel von BAeyer.

Ähnliches kann man der ursprünglichen KEKULÉschen Formel (Fig. 76), räumlich dargestellt durch Fig. 77, nicht entgegenhalten. Sie hat während einer Reihe von Jahren als richtig gegolten und wäre nicht verlassen worden, wenn sich nicht zwei wichtige Gründe gegen sie geltend machen ließen: erstens, daß in dieser Formel die zwei Orthostellen (1:2 und 1:6) ungleich sind, da die C-Atome bei der einen einzeln, bei der andern doppelt gebunden sind; zweitens, daß die Formel drei doppelte Bindungen enthält, während dem Benzol der Charakter einer ungesättigten Verbindungen ganz abgeht. Man hat versucht, diese Argumente in folgender Weise zu entkräften: das erste durch die Annahme einer sehr leichten Verschiebung der Doppelbindungen im Ringe; das zweite durch eine neue Auffassung der doppelten Bindung. THIELE untersuchte Stoffe mit zwei nebeneinander gelagerten doppelten Bindungen (134) und fand, daß ein solches System die Eigentümlichkeit hat, durch Anlagerung von zwei einwertigen Atomen in eine in der Mitte gelegene Doppelbindung überzugehen:



Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt THIELE an, daß bei der doppelten Bindung nicht die ganze Affinität ausgenutzt wird, sondern ein Teil, die Residualaffinität, an den Atomen 1 und 4 frei bleibt, sich dagegen sättigt an den Atomen 2 und 3



wie im vorstehenden Schema angegeben ist, wo die punktierten Linien die „Partialvalenzen“ angeben. Zwischen den Atomen 2 und 3 existiert also eigent-

lich Doppelbindung, dieselbe ist jedoch inaktiv, weil die Anlagerung nur an 1 und 4 stattfindet. Wendet man diese Hypothese auf die KekuLésche Formel an, so ergibt sich, daß dann drei inaktive Doppelbindungen und keine freien

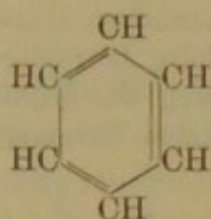


Fig. 76.
Benzolformel
von KekuLé.

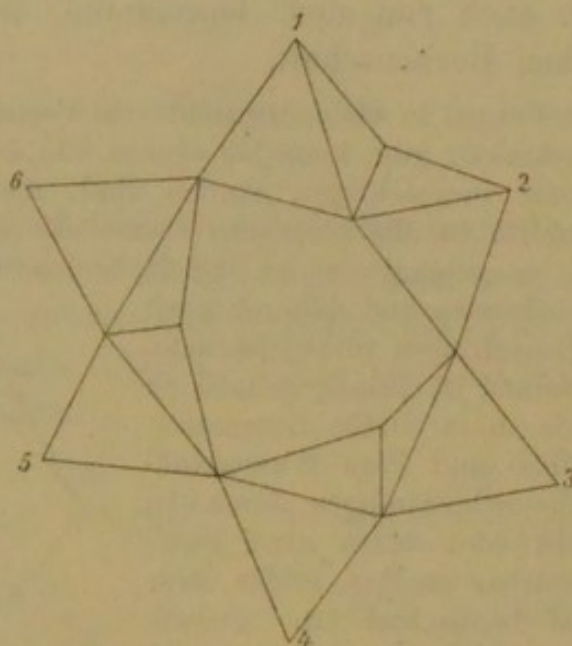


Fig. 77. Räumliche Darstellung.

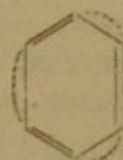
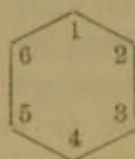


Fig. 78.
Thiele's
Formel.

Partialvalenzen in derselben vorkommen (Fig. 78), wodurch das Verhalten des Benzols, abweichend von demjenigen anderer ungesättigten Verbindungen, erklärt sein würde.

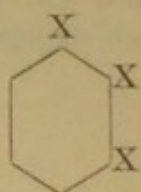
Nomenklatur und Isomerie der Benzolderivate.

274. Die isomeren Disubstitutionsprodukte unterscheidet man als Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen oder numeriert die Stellung der Substituenten mit 1 bis 6:

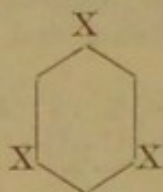


1:2 = 1:6 bedeutet Ortho-, 1:3 = 1:5 Meta- und 1:4 Para-stellung.

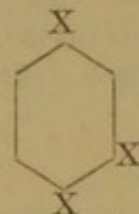
Die Gleichheit oder Ungleichheit der beiden Substituenten verändert nicht die Zahl der isomeren Verbindungen. Bei drei Substituenten ist jedoch zu unterscheiden, ob alle drei Substituenten gleich sind oder nicht. Im ersteren Fall gibt es drei Isomere:



vizinal
1. 2. 3



symmetrisch
1. 3. 5



asymmetrisch
1. 3. 4

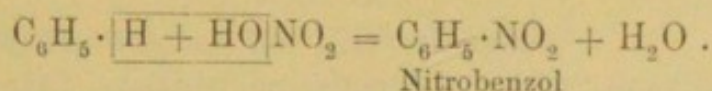
Wenn einer der Substituenten von den beiden andren verschieden ist, ist die Zahl der Isomere größer, da in dem vizi-nalen Derivat jetzt ($X, Y, X = 1:2:3$) isomer ist mit ($X, X, Y = 1:2:3$) und in dem asymmetrischen Derivat auch Isomeren auftreten, je nachdem die ungleiche Gruppe auf 1, 3 oder 4 steht. Es ist leicht, die Zahl der möglichen Isomeren bei Ungleichheit aller drei Substituenten abzuleiten. Bei vier gleichen Substituenten gibt es ebenso viele Isomere (also drei) wie bei zwei, da die beiden übrigen Wasserstoffatome zueinander dann in Ortho-, Meta- oder Parastellung stehen. Es sei dem Leser überlassen, die Anzahl der Isomere, die in noch andren Fällen möglich sind, zu bestimmen.

Ist mit dem Benzolrest ein Alkyl oder ein anderer Rest verbunden, wie in $C_6H_5 \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ usw., so spricht man von einer Seitenkette. Der Benzolrest selbst wird als Kern bezeichnet. Ist bereits ein Substituent im Kern vorhanden, so ist es bei weiterer Substitution notwendig, die Stellung des neu eingetretenen in bezug auf den bereits anwesenden zu bestimmen, was man kurz als Ortsbestimmung zu bezeichnen pflegt. Wie diese ausgeführt wird, soll später (361—365) ausführlich besprochen werden.

Charakteristische Eigenschaften der aromatischen Verbindungen; Synthesen aus Fettkörpern.

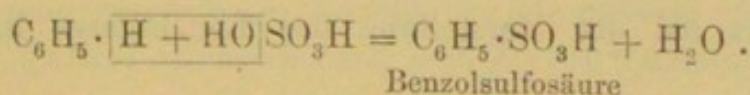
275. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe werden von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure nicht, durch Oxydationsmittel aber nur sehr schwer angegriffen; ihre Halogenverbindungen sind sehr reaktionsfähig. In allen diesen Punkten unterscheiden sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe von den aliphatischen.

1. Konzentrierte Salpetersäure wirkt leicht ein unter Bildung von Verbindungen der Nitrogruppe:

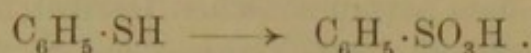


Dieses Reaktionsprodukt ist als Nitroderivat (74) gekennzeichnet dadurch, daß es zu einer Aminoverbindung reduziert werden kann.

2. Bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure liefern die aromatischen Verbindungen Sulfosäuren:



Der Schwefel der Sulfogruppe ist an ein Kohlenstoffatom des Benzolkernes gebunden; denn Benzolsulfosäure entsteht auch durch Oxydation von Thiophenol $C_6H_5 \cdot SH$:



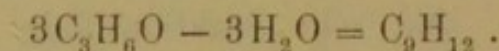
3. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten werden leicht zu Säuren oxydiert, wobei gewöhnlich die ganze Seitenkette wegoxydiert wird, ausgenommen das direkt am Kern gebundene C-Atom, welches zu Carboxyl wird.

4. In Chlor- und Brombenzol sind die Halogene so fest an das Phenyl (d. i. die Gruppe C_6H_5) gebunden, daß diese Verbindungen für doppelte Umsetzungen (mit Alkoholaten, mit Salzen usw.) nahezu untauglich sind.

276. Man kennt verschiedene Bildungsweisen aromatischer Verbindungen aus aliphatischen Verbindungen und umgekehrt, wovon im Abschnitt über Hydroaromatische Verbindungen **368—373** Beispiele zu finden sind. Hier sollen nur noch folgende angeführt werden:

1. Beim Leiten der Dämpfe flüchtiger Fettkörper durch rotglühende Röhren entstehen neben andren Verbindungen auch aromatische. Insbesondere wird Acetylen unter den angegebenen Umständen in Benzol verwandelt. Umgekehrt gibt Benzoldampf beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Acetylen. Beide Reaktionen verlaufen daher unvollständig.

2. Aceton wird durch Einwirkung von Schwefelsäure in Mesitylen (Trimethylbenzol 1, 3, 5) übergeführt:



Auch andre Ketone lassen sich in analoger Weise zu aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren.

Aromatische Kohlenwasserstoffe mit gesättigten Seitenketten.

Die Leuchtgasfabrikation und ihre Nebenprodukte; der Steinkohlenteer.

277. Das Rohmaterial für die Gewinnung der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist der Steinkohlenteer. Er entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung des Leuchtgases in den Gasanstalten.

Da noch andre Produkte der Leuchtgasindustrie wichtige Grundstoffe für die technische Gewinnung organischer Präparate sind, soll einiges darüber mitgeteilt werden.

Ausgangsmaterial sind die Steinkohlen; sie werden in Retorten von ovalem Querschnitt erhitzt und zwar allmählich immer stärker, zuletzt auf Rotglut, wobei durch einen Exhaustor das Austreten der Gase und Dämpfe möglichst gefördert wird. In den Retorten bleiben als fester Rückstand die Koks zurück, welche als Heizmaterial, sowie bei vielen metallurgischen Prozessen Verwendung finden.

Das Destillat besteht aus drei Hauptteilen, welche mittels besonderer Apparate voneinander getrennt werden. Diese sind: 1) Gase (Leuchtgas), 2) Gaswasser, das Ammoniak und andre basische Stoffe (Pyridinbasen) enthält, 3) Teer.

Der Teer ist eine eigentümlich riechende, dicke schwarze Flüssigkeit (schwarz durch darin schwebende Kohleteilchen), ein äußerst kompliziertes Gemisch; er enthält indifferente, saure und basische Substanzen. Die ersteren sind hauptsächlich Kohlenwasserstoffe; unter ihnen überwiegen die aromatischen weitaus. Naphtalin kommt zu 5—10% im Teer vor, Benzol + Toluol machen 1—1.5% aus.

Von den sauren Bestandteilen des Teers ist Carbonsäure die überwiegende. Basische Bestandteile sind nur in geringer Menge vorhanden.

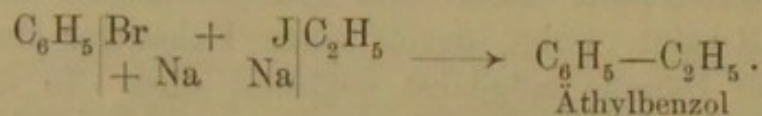
Die Trennung der Bestandteile des Teers erfolgt, soweit sie technisch in Betracht kommt, teils auf chemischem Weg, teils durch Fraktionieren. Der Teer wird zuerst einer einfachen Destillation unterworfen. Die Hauptmenge des Teers ist ohne Zersetzung nicht destillierbar, sie bleibt als schwarze, feste Masse in dem Destillierapparat zurück; dieser Rückstand ist das Pech. Das Destillat wird mit Lauge (zur Entfernung der Carbonsäure) und weiter mit Säure (zur Entfernung der basischen Substanzen) behandelt. Was übrig bleibt wird fraktioniert; dabei macht man meist die folgenden Fraktionen:

1. Leichtöl, welches bis 170° übergeht;
2. Carbolöl, welches zwischen 170—230° destilliert;
3. Schweröl oder Kreosotöl, zwischen 230—270°;
4. Anthracenöl, welches über 270° übergeht.

Das Leichtöl enthält Benzol und seine Homologen. Sie werden durch fraktionierte Destillation getrennt. In diesem Leichtöl kommt jedoch nur eine beschränkte Anzahl von Homologen vor und zwar vornehmlich Toluol (Methylbenzol) und Xylol (Dimethylbenzol).

Bildungsweisen der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

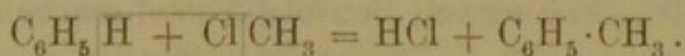
278. 1) Die Synthese von FRTTIG: Man läßt Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol (oder allgemein einen im Kern bromierten Kohlenwasserstoff) und Alkyljodid oder -bromid einwirken:



Die Reaktion ist analog der in der Fettreihe erwähnten Synthese von WURTZ (31).

Hierbei entstehen als Nebenprodukt u. a. Dialkyl und Diphenyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5$. Mitunter verläuft die Reaktion zum Hauptbetrage nach dieser Richtung; die Ausbeute an Alkylbenzol gestaltet sich jedoch bei den höheren normal-primären Alkyljodiden besonders günstig.

2) Die Synthese von FRIEDEL und CRAFTS, welche für die aromatische Reihe charakteristisch ist, beruht auf einer eigentümlichen Wirkung des Aluminiumchlorides (Darstellung vgl. „Unorg. Ch.“ 285). Gibt man letzteres zu einem Gemisch von aromatischem Kohlenwasserstoff und Alkylchlorid, so entweicht Chlorwasserstoff in Strömen, und es entstehen im Kern alkylierte Verbindungen:

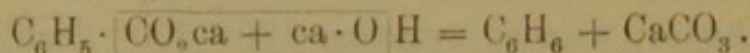


Das Aluminiumchlorid wirkt hier also scheinbar durch Kontakt.

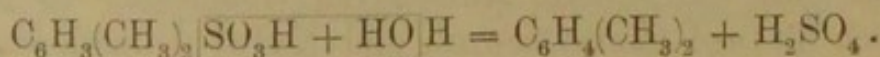
Die Reaktion bleibt gewöhnlich nicht bei der Einführung einer Alkylgruppe stehen; es entstehen vielmehr neben dem Monosubstitutionsprodukt auch die höheren Homologen, welche durch fraktionierte Destillation getrennt werden müssen.

Ferner ist neben dem Aufbau auch ein Abbau der Kohlenwasserstoffe konstatiert worden. Behandelt man z. B. Toluol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ mit Aluminiumchlorid, so entsteht einerseits Benzol C_6H_6 , anderseits Xylol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$. Hierbei werden also die Alkylgruppen des einen Kohlenwasserstoffes auf den andren übertragen. Man kann dies bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit vielen Seitenketten auch durch konzentrierte Schwefelsäure bewirken.

3) Analog den gesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen die aromatischen durch Destillation der Calciumsalze aromatischer Säuren mit Natronkalk:



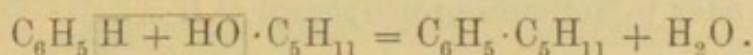
4) Benzol und seine Homologen kann man aus den entsprechenden Sulfosäuren durch Erhitzen mit Schwefel- oder Salzsäure regenerieren. Diese Abspaltung der Sulfogruppe wird durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf befördert:



Diese Methode hat zur Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe von Paraffinen Anwendung gefunden. Erhitzt man ein solches Gemenge mit konzentrierter Schwefelsäure, so werden nur die ersteren in Sulfosäuren verwandelt, während die Paraffine unangegriffen bleiben und sich infolge ihrer Unlöslichkeit von den in Wasser löslichen Sulfosäuren mechanisch trennen lassen.

Da die aromatischen Kohlenwasserstoffe verschieden große Neigung zur Bildung von Sulfosäuren zeigen, so kann diese Methode auch zur Trennung derselben voneinander dienen (279).

5) Durch Erhitzen von Alkohol, aromatischem Kohlenwasserstoff und Chlorzink auf 270—300°. Das letztere wirkt hier als wasserentziehendes Mittel:



Physikalische Eigenschaften.

279. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit gesättigter Seitenkette sind bei gewöhnlicher Temperatur meist farblose Flüssigkeiten von starkem Lichtbrechungsvermögen und eigentümlichem Geruch. Mit Wasser sind sie nicht mischbar, wohl aber mit starkem Alkohol.

Nachstehend einige ihrer physikalischen Eigenschaften:

Name	Formel	Kochpunkt	Spez. Gewicht
Benzol	C_6H_6	80.4°	0.874 (20°)
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$	110°	0.869 (16°)
m-Xylol	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	139°	0.881 (0°)
Mesitylen	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (1, 3, 5)	164°	0.865 (14°)
Äthylbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	136°	0.883 (0°)
Isopropylbenzol (Cumol)	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	153°	0.866 (16°)
p-Methylisopropylbenzol (Cymol)	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	175°	0.856 (20°)

Einzelne Glieder.

280. Benzol C_6H_6 wurde 1825 von FARADAY in einer Flüssigkeit, die durch Kompression von Leuchtgas gewonnen war, entdeckt; es schmilzt bei +5.4°.

Wenn man Alkohole, Phenole oder aliphatische Säuren in Benzol löst und die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, welche sie verursachen, so findet man oft, daß sie in dieser Lösung das doppelte Molekulargewicht von dem haben, welches man ihnen sonst zuerkennt. Andre Körper dagegen, welche keine Hydroxylgruppe haben, zeigen eine normale Gefrierpunktserniedrigung.

Überhaupt beruht die Bildung von doppelten und mehrfachen Molekülen in Lösungen in hohem Grade auf der Natur des Lösungsmittels. Außer Benzol und andren Kohlenwasserstoffen verursachen Essigsäure und Ameisensäure die Entstehung von Molekülkomplexen. Molekulargewichtsbestimmungen in diesen Flüssigkeiten geben daher keine unzweideutigen Resultate.

Xylol (Dimethylbenzol) kommt in drei Isomeren vor; Metaxylol bildet den Hauptbestandteil (70—85%) des Teerxylols.

Diese drei Isomere besitzen dicht beieinander liegende Siedepunkte (o-Xylol 142°, m-Xylol 139°, p-Xylol 138°); ihre Trennung kann also nicht durch fraktionierte Destillation bewerkstelligt werden. Man erreicht dieselbe mit Hilfe ihrer Sulfosäuren. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gehen nur m- und o-Xylol in Lösung (als Sulfosäuren), während p-Xylol unangegriffen zurückbleibt. Die Sulfosäuren der Meta- und Orthoverbindung lassen sich durch fraktionierte Kristallisation ihrer Natriumsalze voneinander trennen, da das Orthosalz zuerst auskristallisiert.

Cymol oder p-Methylisopropylbenzol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, steht in naher Beziehung zu den Terpenen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ und dem Kampfer $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$, aus denen es auf verschiedene Weise gewonnen werden kann. Es findet sich auch in einigen ätherischen Ölen, wie Kümmelöl, Thymianöl, Eukalyptusöl usw.

Monosubstitutionsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

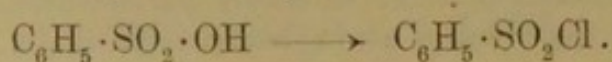
I. Monosulfosäuren.

281. Die Darstellung dieser Verbindungen wurde bereits in **275** besprochen: sie entstehen durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf aromatische Verbindungen. Die in Wasser leicht löslichen Barium- und Calciumsalze der Sulfosäuren ermöglichen die Trennung von der überschüssigen Schwefelsäure, wozu man in analoger Weise verfährt wie bei der Trennung der Äthylschwefelsäure von Schwefelsäure (**60**). Eine zweite Methode besteht darin, daß man festes Kochsalz zu der konzentrierten Lösung des Gemenges von Schwefelsäure und Sulfosäure bis zur Sättigung fügt, wodurch das Natriumsalz der Sulfosäure in festem Zustand abgeschieden wird; aus diesem gewinnt man durch Auflösen im Wasser, Zufügen der berechneten Menge Mineralsäure und Ausschütteln mit Äther die freie Sulfosäure.

Die freien Sulfosäuren sind farblose, kristallisierte Körper, häufig hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich. Wie in **278**, 4 erwähnt, lassen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe daraus durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf oder Salzsäure bei hoher Temperatur gewinnen.

Die Salze der Sulfosäuren kristallisieren meist gut und können zur Reinigung dienen.

Durch Behandlung mit PCl_5 erhält man die Säurechloride



Gegen kaltes Wasser sind diese Sulfochloride sehr beständig; nur langsam bilden sie mit diesem die Sulfosäuren zurück. Bei der Behandlung der Chloride mit Ammoniumcarbonat entstehen die Sulfamide:



Letztere sind gut kristallisierende Verbindungen, die durch die Bestimmung ihres Schmelzpunktes oft gute Dienste zur Identifizierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffes leisten können. Infolge des stark negativen Charakters der $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2$ -Gruppe sind die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe durch Metalle ersetzbar. Die Sulfamide sind daher in Alkalien löslich.

Durch fortgesetzte Reduktion der Sulfosäuren entstehen Thiophenole $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SH}$, die umgekehrt durch Oxydation wieder in Sulfosäuren übergeführt werden können.

II. Monohalogenverbindungen.

282. Infolge der Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome des Benzols sind keine isomeren Monohalogenverbindungen desselben bekannt. Vom Toluol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$ jedoch können sowohl Ortho-, Meta- und Parahalogenverbindungen abgeleitet werden, wie auch solche, in denen das Halogen in die Seitenkette getreten ist. Da die Wasserstoffatome der Seitenkette nicht gleicher Art sind wie die des Kerns, so muß zwischen den in der Seitenkette und den im Kern substituierten Halogenderivaten ein Unterschied zu konstatieren sein, was die Erfahrung auch bestätigt hat. Betrachten wir zunächst das Monochlorbenzol, so sehen wir, daß in diesem das Chloratom äußerst schwer in Reaktion zu bringen ist. Man kann es mit Alkalien, mit Kaliumsulfhydrat, Cyankalium, Ammoniak usw. erhitzen, ohne daß das Halogenatom in Reaktion tritt. Dies geschieht erst bei sehr kräftigem Angriff, z. B. bei der Einwirkung von Na-methylat auf die Halogenverbindung bei 220° .

Allem Anschein nach besitzt also das Halogen hier durch seine Bindung im Kern eine ganz andre Funktion wie in den halogenisierten Fettkörpern.

Einer der wenigen Fälle, wo Umsetzung erfolgt, ist die Fittigsche Synthese. Merkwürdigerweise wirkt Magnesium auf Brombenzol in Ätherlösung ebenso ein wie auf Halogenalkyl (82). Die Lösung enthält die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, mit deren Hilfe tertiäre Alkohole mit der Gruppe C_6H_5 genau so (111) wie in der Fettreihe erhalten werden können.

In scharfem Gegensatz hierzu steht das Verhalten einer Verbindung $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$, welche durch Einleiten von Chlor in siedendes

Toluol gewonnen wird. Das Chloratom dieser Verbindung, welche den Namen Benzylchlorid erhalten hat, reagiert mit Alkalien, Ammoniak, Cyankalium, Silbersalzen usw. ebenso leicht, wie dies bei den Halogenverbindungen der Fettreihe der Fall ist. In der Tat befindet es sich hier nicht im Kern, sondern in der Seitenkette. Das Benzylchlorid hat die Formel $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$; denn unterwirft man es der Oxydation, so entsteht eine chlorfreie Säure, die Benzoesäure $C_6H_5 \cdot COOH$. Die Formel $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ erklärt zugleich, warum das Halogen hier ganz die gleiche Funktion wie in einem Fettkörper besitzt; man kann diesen Körper als Methylchlorid auffassen, in dem ein Wasserstoffatom durch Phenyl ersetzt ist; er ist also tatsächlich ein Fettkörper. Die beiden Arten von Halogenderivaten zeigen auch in ihren äußeren Eigenschaften einen wesentlichen Unterschied: die im Kern substituierten Verbindungen besitzen einen schwachen, angenehmen Geruch, während die in der Seitenkette substituierten meist heftig stechend riechen.

Was hier von den Halogenverbindungen gesagt ist, nämlich daß die Isomeren, je nachdem sie im Kern oder in der Seitenkette substituiert sind, eine große Verschiedenheit an den Tag legen, gilt allgemein für die Derivate aromatischer Kohlenwasserstoffe. Im ersten Fall zeigt die Verbindung einen besonderen Charakter, im zweiten hauptsächlich den einer aliphatischen Verbindung.

Bildungsweisen. Einzelne Glieder.

283. Chlor und Brom kann man direkt in aromatische Kohlenwasserstoffe einführen. Jod wirkt nur bei Gegenwart eines Oxydationsmittels (Jodsäure usw. zur Entfernung des entstehenden HJ) substituierend ein, jedoch wird diese Substitution meist auf einem Umweg (313, 4) bewerkstelligt. Ob das Halogen in den Kern oder in die Seitenkette eintritt, hängt durchaus von den Bedingungen ab, unter denen Chlor oder Brom einwirken. Diese sind:

1. Die Temperatur. Bei niederer Temperatur tritt das Halogen in den Kern, bei hoher in die Seitenkette. Läßt man z. B. Chlor bei gewöhnlicher Temperatur auf Toluol einwirken, so entsteht Ortho- und Parachlortoluol; bringt man hingegen Chlor oder Brom in siedendes Toluol (110°), so bildet sich fast ausschließlich Benzylchlorid oder -bromid ($C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, $C_6H_5 \cdot CH_2Br$).

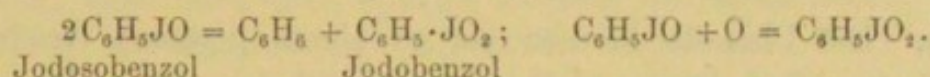
2. Die Anwesenheit von Halogenüberträgern, wie z. B. $AlCl_3$ oder $FeCl_3$; sie bewirkt, daß auch bei hoher Temperatur Chlor nur in den Kern tritt.

3. Das Sonnenlicht. Wenn der Kohlenwasserstoff zusammen mit Halogen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird, treten Chlor oder Brom bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei 0° , ausschließlich in die Seitenkette. Äthylbenzol wird z. B. im Dunkeln von Brom (bei niedriger Temperatur) nicht angegriffen, während im direkten Sonnenlicht rasch $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$ entsteht.

Monochlorbenzol C_6H_5Cl stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die bei 132° , ohne Zersetzung siedet und bei 20° das spez. Gew. 1.106 besitzt. — Monobrombenzol siedet bei 157° ; spez. Gew. 1.491 bei 20° . — Monojodbenzol siedet bei 188° und hat bei 0° das spez. Gew. 1.861.

Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ ist eine farblose Flüssigkeit, die besonders beim Erwärmen einen heftigen Geruch verbreitet; es siedet bei 178° und besitzt bei 15° das spez. Gewicht 1.113. Erhitzt man es mit Jodkalium, so entsteht Benzyljodid. Dieses schmilzt bei 24° , zersetzt sich beim Kochen und besitzt einen unerträglich heftigen, zu Tränen reizenden Geruch.

Jodbenzol und andre im Kern jodierte Verbindungen besitzen das Vermögen, zwei Atome Chlor zu addieren und dadurch in Jodidchloride vom Typus $C_6H_5 \cdot JCl_2$ überzugehen, aus denen beim Digerieren mit Alkalien gelbe amorphe Körper entstehen, die Jodosoverbindungen heißen. Jodosobenzol z. B. ist $C_6H_5 \cdot JO$. Sie werden durch Erhitzen, sowie durch Oxydation mit Chlorkalk in Jodoverbindungen übergeführt.



Jodobenzol ist kristallisiert und explodiert beim Erhitzen.

Die leichte Rückverwandlung dieser Körper in Jodbenzol ist beweisend für die obige Struktur. Beim Jodosobenzol z. B. gelingt sie bereits durch die Einwirkung von Jodkalium, beim Jodobenzol durch Wasserstoffsuperoxyd, wobei Sauerstoff entwickelt wird. Wäre der Sauerstoff in diesen Verbindungen an den Benzolkern gebunden, so würde eine so leichte Rückbildung von Jodbenzol undenkbar sein.

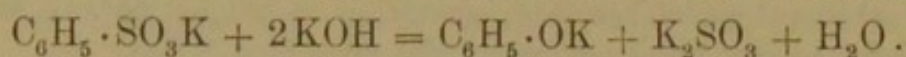
III. Einwertige Phenole und aromatische Alkohole.

284. Bei den Hydroxylverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe findet man je nach der Stellung des Substituenten im Kern oder in der Seitenkette dieselben charakteristischen Verschiedenheiten wieder, die in 282 für ihre Halogenderivate auseinandergesetzt wurden. So treten beim Phenol $C_6H_5 \cdot OH$, dessen Hydroxyl im Kern steht, eigentümliche Funktionen dieser Gruppe an den Tag, während man bei Verbindungen wie Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ (dessen Struktur durch die Oxydation zu Benzoesäure gegeben ist) in der Hauptsache die Eigenschaften der Fettkörper wiederfindet. Phenol und einige seiner Homologen (Kresol usw.) finden sich im Steinkohlenteer, bei dessen fraktionierter Destillation sie sich im Carbolöl und Kreosotöl anhäufen. Aus diesen Destillaten gewinnt man sie durch Ausschütteln mit Alkali, welches die Phenole löst, während

die Kohlenwasserstoffe ungelöst bleiben. Aus der alkalischen Lösung werden die Phenole durch Schwefelsäure abgeschieden und darauf durch fraktionierte Destillation getrennt. Auf diese Weise wird bei weitem die größte Menge des in den Handel kommenden Phenols gewonnen.

Phenol und seine Homologen können ferner auf folgende Weisen dargestellt werden:

1. Durch Schmelzen eines sulfosauren Salzes mit Alkali:



2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amine, eine Reaktion, welche einer Bildungsweise von Alkoholen in der Fettreihe analog ist (72). Während aber aus dem aliphatischen Amin sofort der Alkohol entsteht, lassen sich hier sehr wichtige Zwischenprodukte, die Diazoniumverbindungen, isolieren.

3. Phenol bildet sich durch Einwirkung von Sauerstoff auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Eigenschaften. Einzelne Glieder.

285. Die Phenole können bis zu einem gewissen Grade mit den tertiären Alkoholen verglichen werden, da auch bei diesen die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, welches seinerseits mit drei andren in Bindung steht; nur ist bei den Phenolen eine dieser Bindungen von besonderer Art (273). Sie können daher ebensowenig wie die tertiären Alkohole zu Aldehyden, Ketonen oder Säuren mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen oxydiert werden. Bei den Phenolen findet man in der Tat einen großen Teil der Alkoholfunktionen der Fettreihe wieder; so sind sie imstande, Äther zu bilden durch Einwirkung von Halogenalkyl auf ihre Natriumverbindung. Weiter liefern sie Ester, z. B. mit Acetylchlorid ein Acetat; unter der Einwirkung von PCl_5 wird die OH-Gruppe, wenn auch nicht so glatt wie in der Fettreihe, durch Cl ersetzt. Aber außer diesen Alkoholfunktionen besitzen die Phenole noch spezielle Eigenschaften, welche bedingt sind durch ihren stärker sauren Charakter. Wir sahen bei der Abscheidung der Phenole aus dem Carbolöl, daß dieselben in Alkalien löslich sind; es entstehen Phenolate, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$. Die Alkohole der Fettreihe besitzen diese Eigenschaften nicht in dem Grade; diejenigen, welche sich nicht in Wasser lösen, sind auch in Alkalien unlöslich und geben erst bei der Behandlung mit Alkalimetallen Alkoholate. Diese stärker sauren Eigenschaften der Phenole können nur durch die Phenylgruppe verursacht werden; *diese hat also einen stärker negativen*

Charakter wie Alkyl. Die Phenole sind übrigens, für sich betrachtet, nur schwache Säuren; ihre wäßrige Lösung leitet den elektrischen Strom nur wenig und die Phenolate werden bereits durch Kohlensäure zersetzt.

Der Einfluß der Phenylgruppe auf die Eigenschaften des Hydroxyls ist also sehr deutlich; umgekehrt ist der Einfluß, den die Hydroxylgruppe auf den Benzolkern ausübt, nicht minder groß. Die übrigen Wasserstoffatome desselben werden viel leichter substituiert. Während Benzol von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam angegriffen wird, liefert Phenol in wäßriger Lösung mit Bromwasser sofort einen Niederschlag von Tribromphenol, eine Reaktion, die so glatt verläuft, daß sie sogar zur quantitativen Bestimmung des Phenols Anwendung gefunden hat. Während zur Überführung des Benzols in Nitrobenzol konzentrierte Salpetersäure erforderlich ist, geht Phenol bereits durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure in Nitrophenol über. Auch von Oxydationsmitteln werden die Phenole leichter angegriffen als die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Charakteristisch für die Phenole ist das Auftreten einer violetten Färbung, wenn man ihre wäßrige Lösung mit Eisenchlorid versetzt.

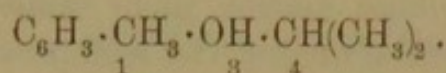
Durch Destillation über Zinkstaub lassen sich die Phenole zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduzieren.

286. Phenol, gewöhnlich Carbolsäure genannt, bildet eine farblose, aus langen Nadeln bestehende Kristallmasse. Es schmilzt bei 39.6° und siedet bei 181° . Charakteristisch ist sein eigentümlicher Geruch. Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen wurde es früher in der Chirurgie bei dem LISTERschen Verband angewendet; seit Einführung der Asepsis ist es durch Kresole und Sublimat (HgCl_2) verdrängt. Phenol wird von 15 Teilen Wasser bei 16° gelöst, umgekehrt vermag es auch selbst Wasser zu lösen; bei dem niedrigen Molekulargewicht des Wassers und der hohen molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Phenols ($= 75$) genügen bereits wenige Prozente, um das Phenol bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu erhalten. Denn aus der Gleichung $AM = 75$, in der M das Molekulargewicht des Wassers ($= 18$) ist, folgt, daß A , d. h. die Gefrierpunktserniedrigung bei Gegenwart von 1% Wasser, ca. 4.2° beträgt.

Die Hydroxyltoluole $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ führen den Namen Kresole; sie finden sich im Steinkohlenteer, werden aber meistens aus den entsprechenden Aminoverbindungen oder Sulfosäuren dargestellt. Bei der Oxydation werden sie vollkommen zersetzt; wenn man jedoch das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Alkyl oder Acetyl substituiert, so kann man sie in der gleichen Weise wie das Toluol selbst zu der entsprechenden Säure oxydieren. Mit Bromwasser

reagieren die Kresole wie Phenol. Von dem Parakresol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ sei noch bemerkt, daß es unter den Fäulnisprodukten des Eiweißes vorkommt.

Thymol, welches namentlich als Antiseptikum in Mundwässer, und auch in der Wundbehandlung Anwendung findet, ist ein Oxy-cymol:



Im Harn finden sich saure Schwefelsäureester der Phenole (in der medizinischen Literatur oft noch „gepaarte Schwefelsäuren“ genannt). Sie bilden sich durch Eiweißfäulnis im Darme; denn ihre Quantität hält gleichen Schritt mit der Intensität dieses Prozesses.

Aromatische Alkohole.

287. Als Typus dieser Verbindungen möge der Benzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ besprochen werden, welcher beinahe ganz die Eigenschaften eines aliphatischen Alkohols zeigt. Man gewinnt ihn durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Benzylchlorid und darauf folgende Verseifung des entstandenen Acetates. Mit PCl_5 reagiert er leicht unter Rückbildung von Benzylchlorid; er bildet Äther, Ester usw. und läßt sich als primärer Alkohol leicht zu dem entsprechenden Aldehyd, Benzaldehyd und weiter zu Benzoesäure oxydieren. Von den aliphatischen Alkoholen unterscheidet er sich nur durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure, unter deren Einwirkung er verharzt, während aus jenen Ester oder Olefine entstehen. Phenoleigenschaften zeigt der Benzylalkohol nicht; er ist in Alkalien unlöslich und gibt mit Eisenchlorid nicht die charakteristische Färbung der Phenole.

Der Benzylalkohol ist flüssig, in Wasser schwer löslich, siedet bei 206° und besitzt nur schwachen Geruch.

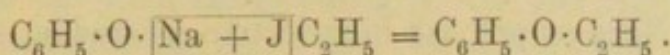
Thiophenol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SH}$, Siedepunkt 172.5° , kann man durch Erwärmen von Phenol mit Phosphorpentasulfid P_2S_5 oder durch Reduktion der Benzolsulfosäure, die zu diesem Zweck zunächst in ihr Chlorid übergeführt werden muß, erhalten.

Analoge Schwefelverbindungen, wie sie in der Fettreihe beschrieben wurden (67), nämlich Thioäther, Sulfone, Sulfinsäuren usw., sind auch in der aromatischen Reihe bekannt.

Äther.

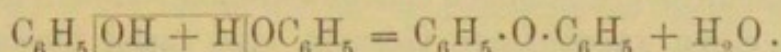
288. Bei diesen kann man gemischte fett-aromatische Äther, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ Anisol, und rein aromatische Äther, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Phenyläther, unterscheiden. Die Darstellung der ersteren wurde

oben bereits einmal erwähnt: Einwirkung von Halogenalkyl auf Phenolat:

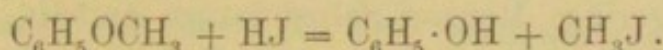


Die rein aromatischen Äther können wegen der geringen Beweglichkeit des Kern-Halogens nicht auf diese Weise dargestellt werden (283).

Phenyläther erhält man durch Erhitzen von Phenol mit einem wasserentziehenden Mittel wie Chlorzink oder Aluminiumchlorid:



Die Äther sind beständige Körper, deren Verhalten viele Analogie mit den rein aliphatischen Äthern zeigt. Andererseits reagieren sie öfter ganz wie aromatische Kohlenwassertoffe. Erhitzt man sie mit Halogenwasserstoffsäure auf hohe Temperatur, so bilden sich Phenol und Alkylhalogen zurück:



Die rein aromatischen Äther wie der Phenyläther werden indessen durch Jodwasserstoff selbst bei 250° gespalten.

Anisol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ ist flüssig und siedet bei 155°, Phenetol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, auch flüssig, siedet bei 172°; beide besitzen einen eigentümlichen Geruch.

IV. Mononitroverbindungen.

289. Einer der charakteristischen Unterschiede zwischen aromatischen und aliphatischen Verbindungen besteht, wie bereits erwähnt (275), darin, daß die aromatischen Verbindungen durch konzentrierte Salpetersäure direkt und glatt in Nitroverbindungen übergeführt werden können. Dies ist auch die einzige Methode, nach der aromatische Nitroverbindungen dargestellt werden.

Für diesen Zweck bringt man den zu nitrierenden Stoff gewöhnlich in ein Gemisch von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure; bei der Nitrierung entsteht nämlich Wasser:



welches die Salpetersäure verdünnt und dadurch weniger wirksam macht; durch die Schwefelsäure wird es unschädlich gemacht. Häufig verwendet man auch rauchende Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52). Die Einführung von Nitrogruppen erfolgt um so leichter, je mehr Alkylgruppen an den Benzolkern gebunden sind.

290. Die Mononitroverbindungen sind sehr beständige Stoffe, welche ohne Zersetzung destilliert werden können; ihre Nitrogruppe ist sehr fest gebunden. In den aromatischen Nitroverbindungen kann

kein Wasserstoff durch Metall ersetzt werden, wie dies bei den primären und sekundären Nitroverbindungen der Fettreihe der Fall ist. Denn die Nitrogruppe ist hier tertiär gebunden, so daß an dem mit ihr verbundenen Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom mehr vorhanden ist; es fehlt also die Vorbedingung für diese Substitution (76). Durch Reduktion der Nitroverbindungen entstehen Amine; hier läßt sich, anders wie bei den Nitroverbindungen der Fettreihe, die Reduktion leicht so leiten, daß Zwischenprodukte isoliert werden können (299).

Die Mononitroverbindungen sind gewöhnlich schwach gelb gefärbt; sie besitzen einen angenehmen Geruch, sind meist flüssig, schwerer als Wasser, darin fast unlöslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

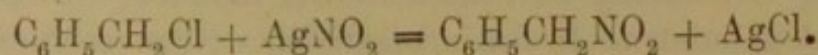
Nitrobenzol wird in den Anilinfarbenfabriken in größtem Maßstabe dargestellt mittels Nitrieren von Benzol mit einem Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird das oben schwimmende Nitrobenzol von der Schwefelsäure, die nur noch geringe Mengen Salpetersäure enthält, getrennt, mit Wasser gewaschen und zum Zweck der Reinigung, insbesondere zur Trennung von Dinitrobenzol, mit Wasserdampf destilliert.

Nitrobenzol ist eine gelbliche Flüssigkeit. Es besitzt einen dem Bittermandelöl ähnlichen Geruch, weshalb es als Parfum, besonders für Seifen, verwendet wird. Sein Siedepunkt liegt bei 208° , sein Schmelzpunkt bei 5.5° ; sein spezifisches Gewicht beträgt 1.204 bei 20° . Es ist namentlich in Dampfform giftig.

Nitrotoluol. Beim Nitrieren des Toluols entstehen die Ortho- und Paraverbindung in ungefähr gleichen Mengen nebeneinander, während die Metaverbindung nur spurenweise auftritt. Welches der beiden Isomeren als Hauptprodukt entsteht, hängt von der Art des Nitrierens ab. Das p-Nitrotoluol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 & 4 \\ \text{NH}_3 & 1 \end{smallmatrix}$ ist fest (Schmelzpunkt 51°) und kann aus dem flüssigen Gemenge der Isomeren durch Abkühlen rein abgeschieden werden. Die Orthoverbindung kann dann aus dem flüssigen Rückstand durch Ausfrieren rein abgeschieden werden, wenn dieser zuvor durch fraktionierte Destillation so weit von der noch anwesenden Paraverbindung befreit ist, daß er nur noch wenige Prozente davon enthält.

Phenylnitromethan (Pseudosäuren).

291. Phenylnitromethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$ ist eine aromatische Nitroverbindung, deren Nitrogruppe in der Seitenkette steht, da sie durch Einwirkung von Benzylchlorid oder -jodid auf Silbernitrit gewonnen wird:



Daß man es hier mit einer wirklichen Nitroverbindung zu tun hat, ergibt sich aus der Reduktion, durch welche Benzylamin entsteht.

Dieses Phenylnitromethan und seine im Kern substituierten Derivate zeigen die merkwürdige Eigenschaft, in zwei Modifikationen zu existieren, welche leicht ineinander übergehen. Phenylnitromethan selbst ist flüssig und seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion. Stellt man jedoch die Na-Verbindung dar (mit Hilfe von Na-Alkoholat) und setzt das Phenylnitromethan aus deren wäßriger Lösung durch eine Säure wieder in Freiheit, so scheidet sich eine kristallisierte Substanz von der Zusammensetzung des Phenylnitromethans ab, deren wäßrige Lösung durch Eisenchlorid gefärbt wird. Nach wenigen Stunden wandeln sich diese Kristalle wieder in das gewöhnliche flüssige Phenylnitromethan um. Die Na-Verbindung und die ihr entsprechende instabile Form haben sehr wahrscheinlich die Struktur $C_6H_5 \cdot CH=NO \cdot ONa$; die Gegenwart einer Hydroxylgruppe folgt u. a. daraus, daß diese als aci-Nitroverbindung bezeichnete Form schon bei niedriger Temperatur heftig mit Phenylisocyanat (298) reagiert, während gewöhnliche Nitrokörper dies nicht tun. Bei der Salzbildung geht Phenylnitromethan $C_6H_5CH_2NO_2$ also in eine isomere Modifikation über. Umgekehrt erhält man, wenn es aus seiner Na-Verbindung in Freiheit gesetzt wird, zuerst die aci-Form, welche sich allmählich in die gewöhnliche Form umwandelt.

Diesen Übergang kann man sehr schön bei der wäßrigen Lösung von m-Nitro-Phenylnitromethan verfolgen. Diese ist nämlich farblos, während die Na-Verbindung intensiv gelbe Farbe hat. Setzt man der stark gefärbten Lösung dieser Substanz eine äquivalente Menge Salzsäure zu, so verschwindet die gelbe Farbe nur langsam, indem die aci-Verbindung in die normale übergeht.

Mit diesem Verschwinden der Farbe geht noch eine andre Erscheinung einher. Untersucht man nämlich das elektrische Leitvermögen der Flüssigkeit unmittelbar nach dem Zusatz der Salzsäure und dann einige Minuten später (wenn die Färbung größtenteils verschwunden ist) nochmals, so findet man das Leitvermögen bei der ersten Messung erheblich größer wie bei der zweiten. Dies erklärt sich in der Weise, daß die aci-Form eine wirkliche Säure ist, daher in wäßriger Lösung leitet; die alsbald entstehende normale Modifikation zeigt dagegen keine sauren Eigenschaften und ihre Lösung besitzt deshalb kein Leitvermögen.

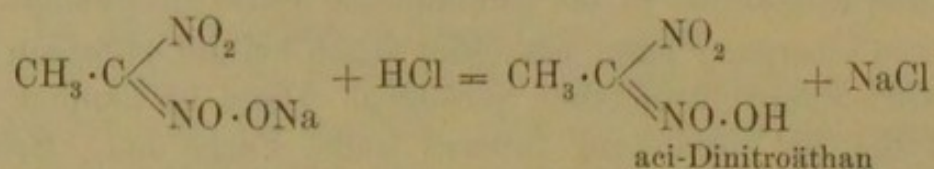
Stoffe dieser Art, welche, indem sie Metallverbindungen bilden, sich in eine aci-Form umwandeln, nennt man Pseudosäuren.

Durch die Untersuchungen von HANTZSCH hat sich ergeben, daß die Bildung solcher aci-Formen bei organischen Verbindungen aus verschiedenen

Klassen vorkommt. Unter den beobachteten Fällen sei hier die Cyanursäure erwähnt. In Wasser gelöst, ist sie zufolge ihrer Leitfähigkeit eine schwache einbasische Säure; mit Überschuß von Alkali bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, entstehen zweibasische Salze, z. B. das Natriumsalz $C_3HO_3N_3Na_2 + H_2O$, welches man beim Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Wird dagegen die stark alkalische klare Lösung der Cyanursäure in überschüssiger Natronlauge gekocht, so fällt das dreibasische Salz $CO_3N_3Na_3 + H_2O$ aus. Diese Ergebnisse lassen sich in der Weise erklären, daß die einbasische Cyanursäure die Formel $(CO \cdot NH)_2(C \cdot OH : N)$ hat, die zweibasische $(CONH)(COH : N)_2$, und die dreibasische $(COH : N)_3$ ist, wobei zu mutmaßen ist, daß die feste Cyanursäure Tricarbimid $(CONH)_3$ ist. Erhöht sich die Basizität der Säure, so lagert sich jedesmal eine Gruppe $CONH$ in $C(OH) : N$ um.

Außer den oben erwähnten Merkmalen für die Auffindung von Pseudosäuren kennt man noch folgende:

Wenn man das Salz einer Pseudosäure mit einer starken Mineralsäure zusammenbringt, so wandelt sich die in Freiheit gesetzte Säure nur langsam in die normale Modifikation um. Bringt man umgekehrt die letztere mit einer äquivalenten Menge Lauge zusammen, so wird sie nur langsam neutralisiert. Eine solche „langsame Neutralisation“ ist daher für eine Pseudosäure charakteristisch. Sie ist jedoch nicht immer wahrnehmbar. Bei dem Dinitroäthan z. B. findet nach der Reaktion:



die Umwandlung der freien aci-Form in die normale $CH_3 \cdot CH(NO_2)_2$ so rasch statt, daß eine Verminderung des elektrischen Leitvermögens, das heißt also eine Umlagerung, selbst bei 0° nur eben noch wahrnehmbar ist.

In einem solchen Fall kann man die Pseudosäure an einem andren Kriterium erkennen, nämlich daran, daß hier eine nicht oder kaum leitende Wasserstoffverbindung neutral reagierende Alkaliverbindungen bildet. Ist nämlich eine Säure so schwach, daß ihre Lösung nur sehr wenig leitet, so müssen ihre Alkalisalze stark hydrolytisch gespalten sein, und deren Lösungen daher stark alkalisch reagieren (Unorg. Ch. 66). Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Na-Dinitroäthan, so muß notwendigerweise die zu dem Salz gehörige Säure eine andre sein, als das in wäßriger Lösung neutral reagierende und nicht leitende Dinitroäthan selbst.

Von andren Merkmalen zur Erkennung der Pseudosäuren sei nur noch ihr Verhalten gegen Ammoniak erwähnt. Eine wirkliche

Säure addiert, in Benzol oder einem andren Kohlenwasserstoff gelöst, trocknes Ammoniak momentan, wobei ein unlösliches Ammoniumsalz ausfällt. Eine Pseudosäure dagegen addiert Ammoniak nicht oder doch nur langsam, und letzteres auch nur, indem sie zunächst in eine wirkliche Säure umgewandelt wird.

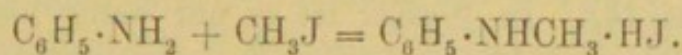
V. Monoaminoverbindungen.

292. Die Amine der aromatischen Reihe, welche die Amino-Gruppe im Kern enthalten, werden fast sämtlich durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt, die auf verschiedene Weise ausgeführt werden kann. Man kann Amine auch durch Erhitzen von Phenolen mit Chlorzinkammoniak auf 300° darstellen.

Die aromatischen Amine sind farblose, hoch siedende Flüssigkeiten oder feste Stoffe von eigentümlichem Geruch. Im Gegensatz zu den Aminen der Fettreihe, die stärkere Basen bilden als Ammoniak, liefern die aromatischen Amine nur schwache Basen; ihre Lösung bläut z. B. rotes Lackmuspapier nicht und leitet den elektrischen Strom fast gar nicht; sie bilden jedoch Salze, welche aber saure Reaktion zeigen. Der Einfluß der Phenylgruppe (deren negativen Charakter wir bereits beim Phenol kennen lernten) auf die Amino-Gruppe ist also deutlich erkennbar. Dies zeigt sich vor allem bei dem Di- und Triphenylamin. Ersteres ist noch befähigt, mit starken Säuren Salze zu bilden, die jedoch durch Wasser völlig hydrolytisch gespalten werden, während letzteres sich nicht mehr mit Säuren verbindet.

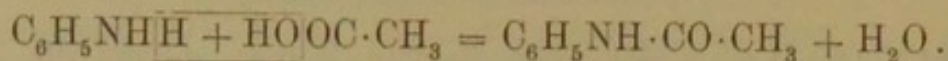
Der Einfluß, den die Aminogruppe auf den Benzolkern ausübt ist dem des Hydroxyls insofern analog, als auch in den Aminoverbindungen die Wasserstoffatome des Kerns viel leichter substituiert werden, wie im Benzol selbst. So bildet sich aus Anilin bei der Behandlung mit Bromwasser sofort Tribromanilin. Ferner werden die Amine auch viel leichter oxydiert als die Kohlenwasserstoffe.

In den primären aromatischen Aminen, z. B. $C_6H_5 \cdot NH_2$, kann der Wasserstoff der Aminogruppe in der gleichen Weise durch Alkyl substituiert werden, wie dies bei den primären Aminen der Fettreihe der Fall ist. Man bewirkt dies nämlich auch hier durch Halogenalkyl:

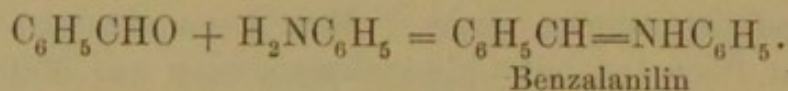


Man kennt nicht allein sekundäre und tertiäre aromatische Amine, sondern auch quartäre Ammoniumbasen, z. B. $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$, welche stark basische Eigenschaften besitzen.

Vom Anilin und seinen Homologen leiten sich die Anilide ab; letztere sind Säureamide, in denen ein Aminowasserstoffatom durch Phenyl substituiert ist, z. B. $C_6H_5 \cdot NH \cdot COCH_3$ Acetanilid, welches unter dem Namen *Antifebrin* gegen Fieber und Nervenschmerzen angewandt wird. Diese Anilide entstehen bereits beim Kochen einer Säure mit Anilin; das Acetanilid erhält man z. B. durch Erhitzen von Anilin mit Eisessig:



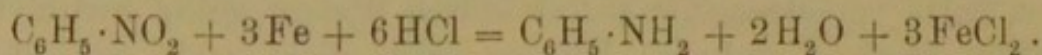
Aromatische Aldehyde reagieren mit den aromatischen Aminen unter Wasseraustritt:



Mit aliphatischen Aldehyden entstehen kompliziertere Produkte. Primäre aromatische Amine zeigen die Carbylaminreaktion und geben mit salpetriger Säure Diazoverbindungen (312).

Anilin.

293. Anilin ist zuerst durch trockne Destillation von Indigo (portugiesisch Anil) dargestellt worden. Sein Name leitet sich von der portugiesischen Bezeichnung ab. Bei der Darstellung für technische Zwecke bringt man Nitrobenzol in gußeisernen, mit Rührwerk versehenen Zylindern mit Eisenfeile und Salzsäure in Berührung:



Es ist merkwürdig, daß man bei diesem Prozeß für die Reduktion viel weniger Salzsäure (nur $\frac{1}{40}$ Teil) benötigt, als die Gleichung erfordert. Dies ist dem Umstand zuzuschreiben, daß die Reduktion auch durch Eisenfeile und Wasser bei Gegenwart von Eisenchlorür bewirkt werden kann. Nach Beendigung der Reduktion wird Kalk zugegeben und das Anilin mit Wasserdampf überdestilliert. Anilin wird auch durch Elektroreduktion von Nitrobenzol erhalten, vgl. 302.

Anilin ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft nur in ganz reinem Zustand nicht bräunt; die Färbung scheint durch ganz geringe Mengen schwefelhaltiger Stoffe verursacht zu werden. Der Siedepunkt des Anilins liegt bei 189° , das spezifische Gewicht beträgt 1.024 bei 16° . In Wasser ist es nur wenig löslich.

Mit Formaldehyd bildet Anilin ein charakteristisches schwerlösliches Kondensationsprodukt, das sogenannte Anhydroformaldehydanilin $(C_6H_5N=CH_2)_3$ (Schmelzpunkt 40°), welches zur Identifizierung von Formaldehyd und Anilin dienen kann (117).

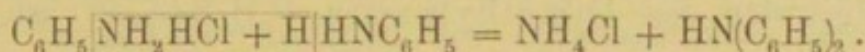
Eine wäßrige Lösung von freiem Anilin wird durch eine Chlorkalklösung intensiv violett gefärbt. Kaliumbichromat färbt die saure Lösung eines Anilinsalzes dunkelgrün oder schwarz. Diese beiden Reaktionen, wie auch die mit Holz (240) dienen zur Prüfung auf Anilin; vor allem ist die Chlorkalkreaktion sehr scharf.

o- und p-Toluidin $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ entstehen durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen; die Orthoverbindung ist flüssig, die Paraverbindung fest. Man kann sie auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Oxalate trennen.

Die Monoamidoderivate der Xylole bezeichnet man als Xylidine. Durch verschiedene Stellung der Methyl- und der Aminogruppe sind sechs Isomere möglich. Einige Toluidine und Xylidine sind für die Farbentechnik von großer Wichtigkeit und werden im großen dargestellt.

Sekundäre Amine.

294. Die rein aromatischen sekundären Amine, deren Repräsentant das Diphenylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Schmelzpunkt 54° , Siedepunkt 310°) ist, entstehen beim Erhitzen salzsaurer primärer Amine mit freien Aminen:



Diphenylamin dient als äußerst empfindliches Reagens auf Salpetersäure; zu diesem Zweck bringt man den zu untersuchenden Stoff mit einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure zusammen. Die Anwesenheit von Salpetersäure oder salpetriger Säure gibt sich durch eine sehr intensive Blaufärbung kund.

Diese Reaktion kann indessen nur dann zum Nachweis von Salpetersäure dienen, wenn keine andern oxydierenden Körper zugegen sind, weil Diphenylamin auch mit Bromwasser, Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd u. a. Blaufärbung gibt.

Über die Darstellung gemischter fettaromatischer Amine, wie z. B. Methylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$, ist schon (292) gesprochen worden. Auch hier bleibt die Einwirkung des Alkyljodids auf Anilin nicht bei der Substitution eines Wasserstoffes der NH_2 -Gruppe durch Alkyl stehen, so daß meistens ein Gemenge von unverändertem primärem mit sekundärem und tertiärem Amin entsteht. Um reines sekundäres Amin zu erhalten, ersetzt man deshalb zweckmäßig ein Wasserstoffatom der Aminogruppe zunächst durch Säureradikale, z. B. Acetyl, und behandelt diese Acetylverbindung mit Jodalkyl.

Zur Bereitung von Methylanilin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHCH}_3$ verfährt man z. B. in folgender Weise: Anilin wird durch Kochen mit Eisessig in Acetanilid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHCOCH}_3$ übergeführt. In diesem ist das an Stickstoff gebundene H-Atom durch Natrium ersetzbar. Die Ver-

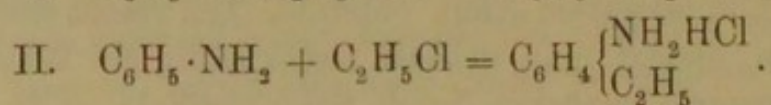
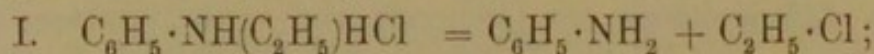
bindung $C_6H_5 \cdot NNaCOCH_3$ wird darauf mit Jodmethyl behandelt, wodurch Methylacetanilid $C_6H_5N(CH_3)COCH_3$ entsteht, welches bei der Verseifung mit Alkalien Monomethylanilin liefert. Ebenso wie in der Fettreihe geben auch die aromatischen sekundären Amine bei der Einwirkung von salpetriger Säure leicht Nitrosamine, z. B. Nitrosomethylanilin $C_6H_5N \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix}$. Diese Nitrosokörper gehen durch gemäßigte Reduktion in Hydrazine $C_6H_5N \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagdown \\ R \end{smallmatrix}$ über; durch starke Reduktionsmittel wie Zinn und Salzsäure wird dagegen die NO-Gruppe abgespalten, und man erhält sekundäre Amine zurück.

Tertiäre Amine.

295. Es sind nur wenige rein aromatische tertiäre Amine bekannt. Ein Beispiel ist das Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$, welches man durch Behandlung von Diphenylamin mit Natrium und Brombenzol erhält. Es schmilzt bei 127° und besitzt keine basischen Eigenschaften mehr.

Die gemischten fett-aromatischen tertiären Amine, deren wichtigster Vertreter das Dimethylanilin $C_6H_5N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ ist, können durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Anilin dargestellt werden. In der Technik werden sie nach einer andren Methode, bei welcher Halogenalkyl im *status nascendi* zur Einwirkung gelangt, nämlich durch Erhitzen des salzsauren Anilins mit Alkohol, erhalten. Aus Salzsäure und Methylalkohol entsteht Methylchlorid, welches sich mit dem Anilin vereinigt.

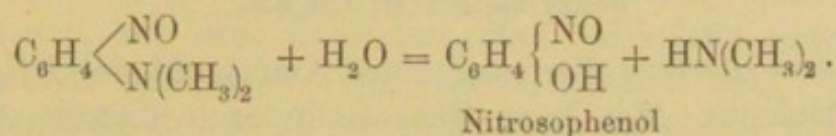
Wird salzsaures Alkylanilin im Chlorwasserstoffstrom auf 180° erhitzt, so werden die Alkylgruppen unter Bildung von Anilin und Chloralkyl wieder abgespalten. Bei noch stärkerem Erhitzen der salzsauren Alkylaniline treten die Alkylgruppen aus der Amino-Gruppe in den Benzolkern über; man kann hierbei nach dem soeben Gesagten primär die Spaltung in Alkylchlorid und Anilin annehmen:



Aus dem Vorstehenden wird deutlich geworden sein, wie durch Erhitzen von Methylalkohol und salzsaurem Anilin auf hohe Temperatur das salzsaure Salz des p-Toluidins entstehen kann. Nach diesem Verfahren ist es sogar gelungen, das Pentamethylamido-benzol $C_6(CH_3)_5NH_2$ zu gewinnen.

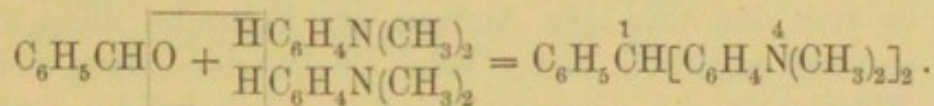
Das Dimethylanilin und auch andre Dialkylaniline besitzen die merkwürdige Eigenschaft, daß ihr Para-Wasserstoffatom sehr beweglich ist, d. h. sehr leicht substituiert werden kann. So reagiert Dimethylanilin leicht mit salpetriger Säure unter Bildung von Nitrosodimethylanilin $\text{ON} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N}(\text{CH}_3)_2$, wenn zu der salzsauren Lösung der tertiären Base Natriumnitrit gefügt wird. Diese Nitrosoverbindung kristallisiert in prächtig grünen Blättchen, die bei 85° schmelzen und deren salzsaures Salz aus gelben Nadeln besteht. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat kann die Nitrosogruppe zur Nitrogruppe oxydiert werden und es entsteht also p-Nitrodimethylanilin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 & 1 \\ \text{NO}_2 & 4 \end{Bmatrix}$.

Kocht man Nitrosodimethylanilin mit Natron, so wird die Amino-Gruppe abgespalten; man erhält demnach Dimethylamin und Nitrosophenol:

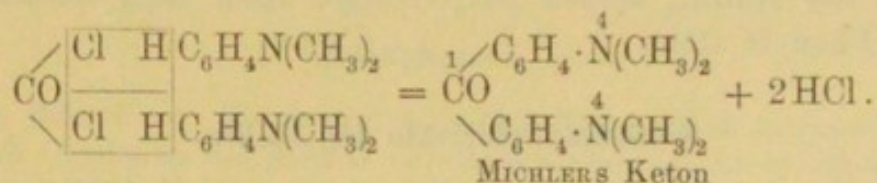


Diese Reaktion dient zur Darstellung von reinem Dimethylamin.

Das Para-Wasserstoffatom des Dimethylanilins vermag auch noch in anderer Weise zu reagieren. So entsteht durch die Einwirkung von Aldehyden leicht ein Kondensationsprodukt:



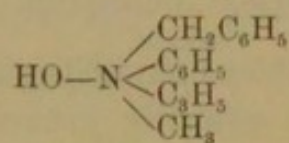
Dessen Struktur ergibt sich aus seinem Zusammenhang mit Triphenylmethan $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Aus Phosgen und Dimethylanilin entsteht ein Para-Derivat des Benzophenons $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$:



Quartäre Basen

296. entstehen durch Addition von Halogenalkyl an die gemischten fett-aromatischen Amine und durch Behandlung des so gebildeten Salzes mit feuchtem Silberoxyd. Sie zeigen den Charakter starker Basen. Durch Erhitzen werden sie, abweichend von den aliphatischen Ammoniumbasen (73), in Alkohol und tertiäre Amine gespalten.

Seit langer Zeit schon hatte man versucht, quartäre Ammoniumbasen mit vier verschiedenen organischen Gruppen, also Verbindungen vom Typus $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{X}$ (X = Säureion), in optisch aktive Komponenten zu spalten, deren Aktivität also durch ein asymmetrisches Stickstoffatom verursacht wäre. Pore ist dies geglückt, indem er Benzylphenylallylmethylammoniumhydroxyd



in das Salz der stark drehenden *r*-Kampfersulfosäure überführte und dieses Salz dann aus Aceton fraktioniert kristallisierte. In diesem Lösungsmittel tritt der Zerfall in Alkohol und tertiäre Basen weniger leicht ein als in solchen, die eine Hydroxylgruppe enthalten. Auf diese Weise gelang es, die rechts- und linksdrehenden Komponenten voneinander zu trennen. Wie man sich die Lage der Valenzen des fünfwertigen Stickstoffatoms im Raume vorzustellen hat, ist noch nicht genügend aufgeklärt.

Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$

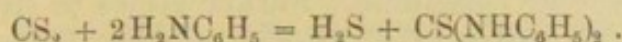
297. ist der einfachste Vertreter eines Amins mit der NH_2 -Gruppe in der Seitenkette. Man kann Benzylamin nach analogen Methoden wie Amine der Fettreihe darstellen: also durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Ammoniak (wobei auch Di- und Tribenzylamin entstehen), durch Addition von Wasserstoff an Benzonitril $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$, durch Reduktion des Phenylnitromethans $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$ usw. Nicht nur in seinen Bildungsweisen, sondern auch in seinen Eigenschaften schließt es sich den primären Aminen der Fettreihe völlig an; so reagiert es stark alkalisch, liefert keine Diazoverbindungen usw. Es ist eine Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch, die bei 185° siedet, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, ein spez. Gewicht von 0.983 bei 19° besitzt und an der Luft Kohlensäure anzieht. In wäßriger Lösung reagiert es stark alkalisch. Es bildet also eine viel stärkere Base wie das Anilin, dessen NH_2 -Gruppe unter dem direkten Einfluß des Phenyls steht.

Kohlensäurederivate des Anilins.

298. Nur einige der zahlreichen hierher gehörenden Verbindungen können besprochen werden.

Phenylurethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester (259) auf Anilin; es schmilzt bei 52° . Durch Destillation mit P_2O_5 entsteht Phenylisocyanat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O}$, eine farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit vom Siedepunkt 166° . Man bedient sich dieser Verbindung mitunter zum Nachweis der OH - oder NH_2 -Gruppe, da bei Gegenwart der letzteren substituierte Urethane bzw. Harnstoffe gebildet werden. Bei der Behandlung mit Wasser entsteht daraus der symmetrische Diphenylharnstoff $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, ein kristallisierter, bei 235° schmelzender Körper.

Man kennt auch schwefelhaltige Derivate des Anilins, z. B. Phenylsenföhl $C_6H_5-N=C=S$. Siedepunkt 222° . Es wird aus Diphenylthioharnstoff durch Kochen mit Salzsäure gewonnen. Dieser Thioharnstoff entsteht durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Anilin:



VI. Zwischenprodukte bei der Reduktion der Nitrokörper.

299. In der Fettreihe führt die Reduktion der Nitroverbindungen direkt zu Aminen; bei der Oxydation der fetten Amine werden die Alkylgruppen abgespalten (Äthylamin gibt z. B. Essigsäure und Ammoniak). In der aromatischen Reihe sind dagegen Zwischenprodukte bekannt, die sowohl durch Reduktion der Nitrokörper als auch teilweise durch Oxydation aromatischer Amine dargestellt werden können. Von diesen Körpern sollen nur hier diejenigen Gegenstand der Besprechung werden, die sich vom Nitrobenzol und Anilin ableiten, mit dem Bemerken, daß zahlreiche Substitutionsprodukte dieser einfachsten Verbindungen bekannt sind.

Während die Reduktion der Nitrokörper in sauren Lösungen zu Aminoverbindungen führt, entstehen durch alkalische Reduktionsmittel Verbindungen, in denen zwei Reste des Nitrobenzols zusammengetreten sind. Ausgehend vom Nitrobenzol erhält man nachstehende Reihenfolge:

1. Nitroverbindung $C_6H_5 \cdot NO_2$ $O_2N \cdot C_6H_5$.

2. Azoxyverbindung $C_6H_5 \cdot N-N \cdot C_6H_5$.



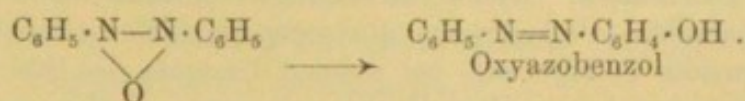
3. Azoverbindung $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$.

4. Hydrazoverbindung $C_6H_5 \cdot NH-NH \cdot C_6H_5$.

5. Amidoverbindung $C_6H_5 \cdot NH_2$ $H_2N \cdot C_6H_5$.

Azoxybenzol

wird durch Kochen von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali gewonnen; auch ist es durch Oxydation des Anilins mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung dargestellt worden. Es kristallisiert in blaßgelben Kristallen vom Schmelzpunkt 36° . Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure lagert es sich in para-Oxyazobenzol um:



Unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes bildet sich dagegen die entsprechende Orthoverbindung.

Von Reduktionsmitteln wird es leicht angegriffen.

Azobenzol $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$

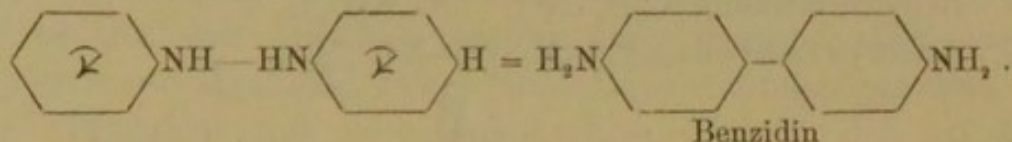
300. entsteht durch Reduktion von Nitrobenzol mit einer Lösung von Zinnchlorür in überschüssigem Kali oder auch durch Destillation des Azoxybenzols über Eisenfeile. Ferner bildet es sich neben Azoxybenzol bei der Oxydation des Anilins mittels Kaliumpermanganat.

Azobenzol ist ein gut kristallisierender Körper von orangeroter Farbe, der bei 68° schmilzt und bei 295° siedet; es ist in Wasser unlöslich und ohne Zersetzung flüchtig, auch mit Wasserdämpfen destillierbar. Für die Strukturformel ist seine Reduzierbarkeit zu Anilin beweisend.

Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH-NH \cdot C_6H_5$.

301. Azobenzol geht durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischem Kali in Hydrazobenzol über; mit Hilfe dieses Reduktionsmittels gelingt es auch, Nitrobenzol direkt zum Hydrazokörper zu reduzieren. Hydrazobenzol ist farblos, kristallisiert, schmilzt bei 126° . Durch starke Reduktionsmittel geht es in Anilin, durch Oxydation dagegen leicht wieder in Azobenzol über. Die Oxydation wird schon durch den Sauerstoff der Luft bewirkt; auch durch Eisenchlorid wird der Azokörper regeneriert.

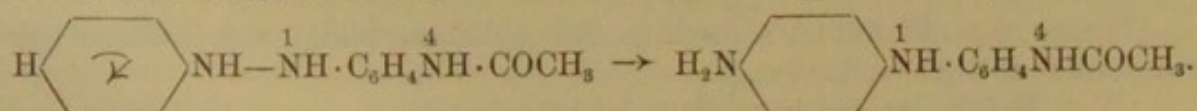
Am meisten charakteristisch für das Hydrazobenzol ist sein Übergang in Benzidin, welcher beim Übergießen von Hydrazobenzol mit starken Säuren schon in der Kälte erfolgt:



Die beiden Benzolringe werden sozusagen gedreht und es entsteht ein Diamidodiphenyl, wie sich daraus ergibt, daß das Reaktionsprodukt in Diphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ übergeführt werden kann. Die Amidogruppen des Benzidins befinden sich in Parastellung zueinander.

Reduziert man Azobenzol mit sauren Agentien, so entsteht sofort Benzidin, für welches sein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Sulfat charakteristisch ist.

Die Parastellung der Amidogruppen des Benzidins ergibt sich unter andrem daraus, daß ein Hydrazobenzol, in welchem die in Parastellung zur Hydrazogruppe befindlichen Wasserstoffatome substituiert sind, nicht in ein Benzidin übergehen kann. Solche Verbindungen erleiden jedoch manchmal eine andre intramolekulare Umlagerung: die sogenannte Semidin-Umlagerung oder halbe Benzidin-Umlagerung, bei welcher Derivate des Diphenylamins entstehen, indem anstatt beider Benzolkerne nur *einer* gedreht wird, z. B.:



Über Elektroreduktion von Nitrokörpern.

302. Der elektrische Strom bietet ein Mittel, Druck und Konzentration der durch seine Tätigkeit zur Reaktion gelangenden Stoffe in einer Weise zu variieren, wie es sonst nicht möglich ist. Es ist daher höchst wahrscheinlich, daß elektrische Methoden zur Darstellung organischer Verbindungen allmählich immer mehr in Gebrauch kommen werden. Von der Anwendbarkeit des elektrischen Stromes zu diesem Zwecke wurden schon (168) einige Beispiele gegeben; sie sei hier noch demonstriert an der Elektroreduktion der Nitrokörper.

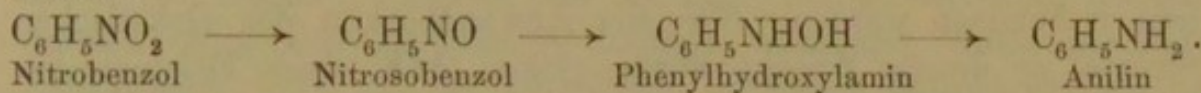
Zuvor wollen wir aber die Variierbarkeit von Druck und Konzentration etwas näher ins Auge fassen. Bei der Besprechung der Reduktion von Purinderivaten (268) wurde bereits darauf hingewiesen, daß durch Veränderung des Potentialunterschiedes der Druck, unter welchem die Ionen bei der Entladung aus der Lösung ausgeschieden werden, sich sehr beträchtlich verändert. Bei Reduktionen kommt dies auf dasselbe hinaus, als ob verschiedene Reduktionsmittel zur Anwendung gebracht würden. Ebenso wie man einen Körper mehrere Reduktionsstufen durchlaufen lassen kann, wenn man ihn mit immer kräftigeren Reduktionsmitteln behandelt, so läßt sich dies auch durch Erhöhung des Potentials an der Kathode erreichen.

Was die Variierbarkeit der Konzentration anbelangt, so sei auf die wichtige Tatsache hingewiesen, daß der elektrische Prozeß nur in der unmittelbaren Nähe der Elektroden erfolgt. Wenn also bei einer und derselben Stromstärke die Größe der Elektrodenoberfläche geändert wird, so erfährt die Anzahl der Ionen, welche pro Flächeneinheit entladen wird, eine proportionale Änderung. Durch die Wahl der Elektroden hat man es also völlig in der Hand, die Konzentration der entladenen Ionen an den Elektroden zu variieren. Während also die „Reduktionskraft“ von dem Potentialunterschied abhängt, wird die Konzentration des Reduktionsmittels durch die Stromdichte (168) bestimmt. Prozesse, bei denen die sich entladenden Ionen miteinander in Reaktion treten sollen, wie bei der Synthese zweibasischer Säuren, erfordern deshalb eine hohe Stromdichte; für solche Prozesse dagegen, welche in allen Teilen der Flüssigkeit gleichmäßig erfolgen sollen, sind große Kathoden, d. h. geringe Stromdichten, erwünscht.

Die Nitrokörper sind nun tatsächlich Substanzen, welche verschiedene Reduktionsstufen durchlaufen, ehe das Endprodukt, das Amin, erreicht wird. Die elektrische Reduktion des Nitrobenzols

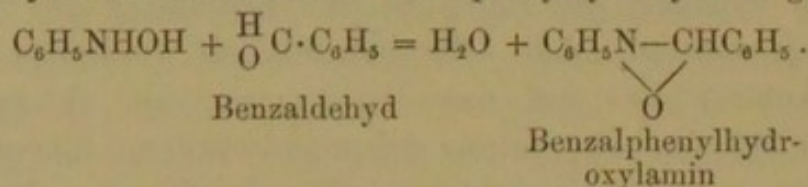
und seiner Derivate ist deshalb von theoretischem und praktischem Interesse. Durch die Untersuchungen von GATTERMANN, ELBS, HABER und andren ist es gelungen, einen vollständigen Einblick in ihren Verlauf zu gewinnen.

Hier sind zunächst primäre und sekundäre Reduktionsprodukte zu unterscheiden. Der primäre Reduktionsprozeß verläuft folgendermaßen:



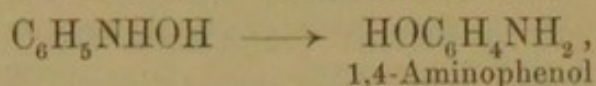
Nitrosobenzol wird sich mutmaßlich bilden aus primär entstehendem Phenylldihydroxylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{OH})_2$ durch Abspaltung von Wasser.

Die Anwesenheit von Nitrosobenzol ist zu erkennen, wenn man der Flüssigkeit Hydroxylamin zusetzt, mit dem es unter Wasseraustritt reagiert und $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OH}$ gibt, welches letztere man mit Hilfe von α -Naphtol in Form eines Azofarbstoffes isolieren kann (330). Phenylhydroxylamin erkennt man daran, daß es mit Benzaldehyd das schwerlösliche Benzalphenylhydroxylamin gibt:



In mäßig saurer Lösung (das Nitrobenzol wird durch zugefügten Alkohol in Lösung gebracht, weil es sich in verdünnter Schwefelsäure nur wenig löst) und bei schneller Reduktion verläuft der Prozeß in der Tat fast vollständig nach dem obigen Schema; denn die Ausbeute an Anilin beträgt ca. 90% der theoretisch möglichen.

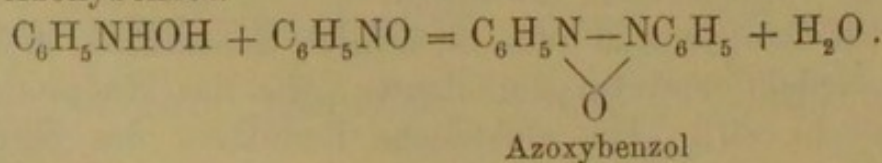
Wenn die Lösung jedoch stark sauer ist, wandelt sich Phenylhydroxylamin sehr rasch in p-Aminophenol um:



welches für die weitere Reduktion verloren ist. In mäßig saurer Lösung wird gleichwohl nahezu die theoretische Anilinmenge erhalten. Dies kommt daher, daß die verdünnte Säure zwar auch in dem angegebenen Sinne umlagernd wirkt, jedoch viel langsamer, so daß unter diesen Bedingungen die Geschwindigkeit der Reduktion größer ist wie die jener Umlagerung.

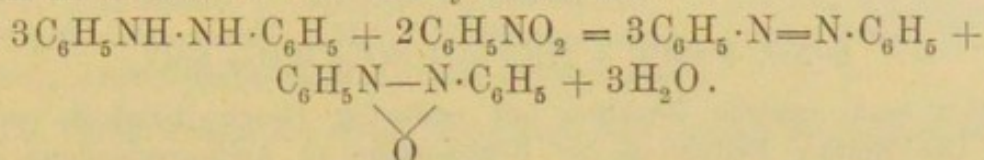
In alkalischer Lösung treten zwei andre sekundäre Reaktionen ein.

1) Durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf Phenylhydroxylamin entsteht Azoxybenzol:



Diese Reaktion verläuft bei Gegenwart von Alkali viel schneller als die weitere Reduktion des Phenylhydroxylamins, so daß Anilin hier nur in geringer Menge entsteht; dagegen findet man Produkte der weiteren Reduktion des Azoxybenzols, und zwar hauptsächlich Hydrazobenzol.

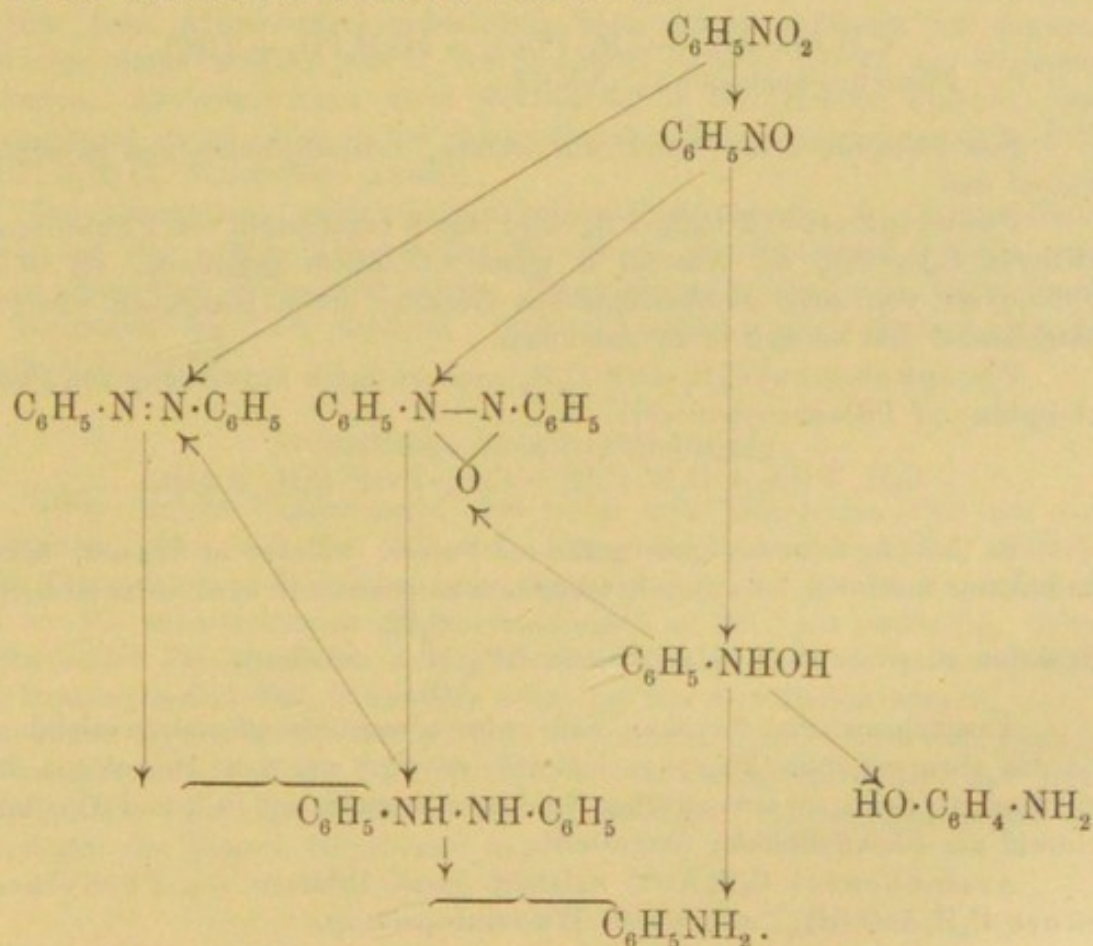
2) Hydrazobenzol setzt sich mit noch vorhandenem Nitrobenzol schnell in Azobenzol und Azoxybenzol um:



Daneben wird in alkalischer Lösung Hydrazobenzol durch den Sauerstoff der Luft rasch zu Azobenzol oxydiert, so daß man das letztere in sehr guter Ausbeute gewinnen kann.

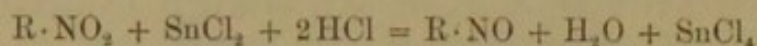
Die weitere Reduktion des Hydrazobenzol zu Anilin erfordert beträchtlich höhere Kathodenspannung; denn während die Bildung von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin ungefähr -0.93 Volt erfordert, werden selbst bei -1.47 Volt nur Spuren von Anilin aus Hydrazobenzol gewonnen.

Nachstehend eine Übersicht über diese Reaktionen, in welcher die vertikalen Pfeile die elektrischen primären Reaktionen, die schrägen Pfeile die sekundären Prozesse bezeichnen:



BAMBERGER zeigte, daß auch bei der Oxydation von Anilin oder durch Reduktion von Nitrobenzol auf rein chemischem Wege dieselben Zwischenstufen durchlaufen werden. So bildet sich bei der Behandlung von Anilin mit Zinkstaub und Wasser Nitrosobenzol.

In Übereinstimmung hiermit ist, daß die Reduktion von Nitrobenzol mit Zinnchlorür in überschüssiger salzsaurer Lösung, nach der Messung ihrer Geschwindigkeit, bimolekular verläuft, so daß man sich ihre erste Phase durch die Gleichung



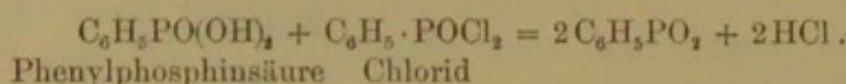
vorstellen muß, welche Reaktion mit endlicher Geschwindigkeit vor sich geht. Die weitere Reduktion des Nitrokörpers zu Aminoverbindung würde dann sehr rasch verlaufen müssen. Wirklich ergab sich, daß Nitrosodimethylanilin, mit $SnCl_2$ zusammengebracht, sofort reduziert wurde.

VII. Phenyl gebunden an andre Elemente.

Phosphor- und Arsenverbindungen

303. aromatischer Kohlenwasserstoffreste sind bekannt, welche den Nitro-, Azo- und Aminoverbindungen entsprechen.

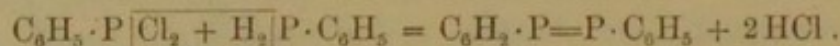
Phosphinobenzol $C_6H_5PO_2$ in analoger Weise wie Nitrobenzol darzustellen, nämlich durch Einwirkung von Metaphosphorsäure HPO_3 auf Benzol, gelingt nicht; wohl aber kann man es durch Einwirkung der Phenylphosphinsäure auf ihr Chlorid erhalten:



Das Phosphinobenzol stellt ein weißes, kristallinisches und geruchloses Pulver dar.

Phenylphosphin $C_6H_5 \cdot PH_2$ wird durch Destillation von Phosphenylchlorid $C_6H_5 \cdot PCl_2$ mit Alkohol in einem CO_2 -Strom gewonnen. Es ist eine Flüssigkeit von sehr durchdringendem Geruch; durch Reduktion von Phosphinobenzol läßt es sich nicht darstellen.

Phosphobenzol $C_6H_5 \cdot P : P \cdot C_6H_5$ entsteht durch Einwirkung von Phenylphosphin auf Phosphenylchlorid:



Es ist ein schwach gelb gefärbtes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist. Durch verdünnte Salpetersäure wird es unter heftiger

Reaktion zu phosphenylier Säure $OP \begin{matrix} \nearrow C_6H_5 \\ \text{H} \\ \searrow OH \end{matrix}$ oxydiert.

Ausgangsmaterial für diese und andre aromatische Phosphorverbindungen ist das oben erwähnte Phosphenylchlorid; es wird wie seine Homologen durch 30stündiges Erhitzen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit PCl_3 und Aluminiumchlorid am Rückflußkühler dargestellt.

Arsinobenzol $C_6H_5AsO_2$ entsteht durch Erhitzen von Phenylarsinsäure $C_6H_5AsO(OH)_2$, also durch Wasserabspaltung.

Arsenobenzol $C_6H_5As=AsC_6H_5$ bildet sich bei der Reduktion des Phenylarsenoxydes C_6H_5AsO mittels phosphoriger Säure; es kristallisiert in gelblichen Nadeln. Durch Oxydation entsteht Phenylarsinsäure $C_6H_5AsO(OH)_2$.

Vergleich der entsprechenden N-, P- und As-Verbindungen.

304. Folgende Reihen von Verbindungen sind bekannt:

$C_6H_5NO_2$ Nitrobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_5$ Azobenzol, $C_6H_5NH_2$ Phenylamin,
 $C_6H_5PO_2$ Phosphinobenzol, $C_6H_5P_2C_6H_5$ Phosphobenzol, $C_6H_5PH_2$ Phenylphosphin,
 $C_6H_5AsO_2$ Arsinobenzol, $C_6H_5As_2C_6H_5$ Arsenobenzol. —

Die Verbindungen der ersten Reihe kann man von den Metasäuren $HONO_2$, $HOPO_2$, $HOAsO_2$ ableiten, indem man sich Hydroxyl durch Phenyl ersetzt denkt, womit auch das Fehlen des sauren Charakters bei ihnen im Einklang steht. Die der Phosphor- und Arsensäure H_3PO_4 bzw. H_3AsO_4 entsprechende Stickstoffsäure $H_3NO_4 = ON(OH)_3$ ist nicht bekannt. Hiermit steht in Übereinstimmung, daß sich Nitrobenzol nicht, wohl aber Phosphino- und Arsinobenzol mit Wasser zu Säuren $C_6H_5PO(OH)_2$ Phenylphosphinsäure und $C_6H_5AsO(OH)_2$ Phenylarsinsäure vereinigen. Aus der Phosphorsäure erhält man beim Erhitzen nicht P_2O_5 , wohl aber aus Arsensäure As_2O_5 . So kann man auch durch Erhitzen von Phenylphosphinsäure $C_6H_5PO(OH)_2$ nicht Phosphinobenzol zurückgewinnen, während dagegen aus Phenylarsinsäure bei gleicher Behandlung Arsinobenzol entsteht.

Auch die Darstellungsweisen der Verbindungen der zweiten Reihe sind voneinander sehr verschieden. Doch ist ihnen die Färbung, welche beim Azobenzol am stärksten ist, gemeinsam. Nitrobenzol und Arsinobenzol lassen sich zu Azo- bzw. Arsenobenzol reduzieren; beim Phosphinobenzol ist dagegen Reduktion nicht möglich, d. h. der Sauerstoff ist sehr fest an den Phosphor gebunden. Azobenzol kann durch Wasserstoff in Phenylamin, Phospho- und Arsenobenzol durch Chlor in die entsprechenden Chlorverbindungen $C_6H_5 \cdot PCl_2$ und $C_6H_5AsCl_2$ übergeführt werden.

Der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen der letzten Reihe beruht auf der großen Affinität des Phosphors zum Sauerstoff. Anilin wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht, Phenylphosphin aber sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert. Dadurch entsteht phenylphosphinige Säure $C_6H_5PO_2H_2$.

Aromatische Metallverbindungen.

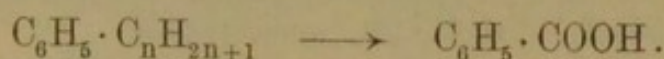
305. Solche Verbindungen sind außer vom Magnesium (282) nur von Quecksilber, Zinn und Blei bekannt. Phenylquecksilber $Hg(C_6H_5)_2$ entsteht durch Behandeln von Brombenzol mit Natriumamalgam. Es ist kristallinisch und wie die entsprechenden Alkylverbindungen an der Luft beständig. Beim Leiten seiner Dämpfe durch eine glühende Röhre zerfällt es in Quecksilber und Diphenyl; zum Teil findet dies schon bei der Destillation statt.

Wenn Hg -Acetat mit Benzol auf 110° erhitzt wird, bildet sich Phenylquecksilberacetat $C_6H_5Hg \cdot OCOCH_3$, d. h. das essigsäure Salz der Base $C_6H_5Hg \cdot OH$, Phenylquecksilberhydroxyd. Analoge Verbindungen geben die Homologen des Benzol, Nitrobenzol usw.

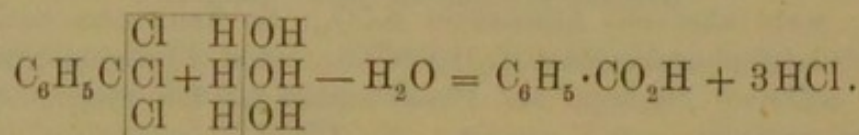
Benzoessäure und ihre Homologen.

306. Von den mannigfachen Methoden, nach welchen Benzoesäure erhalten werden kann, sollen nur die zur Darstellung gebräuchlichsten im folgenden kurz besprochen werden. Man erhält Benzoessäure:

1) Durch Oxydation aller aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einer Seitenkette:



Als Material verwendet man meistens das Toluol, weil dieses am leichtesten zu erhalten ist. Zur Darstellung für technische Zwecke unterwirft man es jedoch nicht sofort der Oxydation, sondern verwandelt es zunächst durch Einleiten von Chlor in der Siedehitze in Benzotrichlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$, das durch Erhitzen mit Wasser in Benzoessäure übergeführt wird:

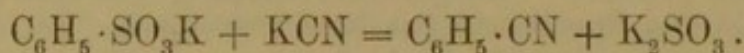


Die so dargestellte Benzoessäure enthält mitunter ein wenig Chlorbenzoessäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{COOH}$.

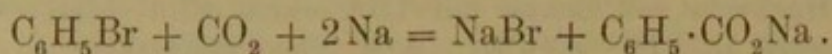
2) Durch Oxydation aromatischer Alkohole und Aldehyde, also des Benzylalkohols $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, des Benzaldehyds $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$, aber auch der Alkohole, Aldehyde oder Ketone mit längeren Seitenketten, kurzum aller Verbindungen mit einer Seitenkette, wenn diese durch ein Kohlenstoffatom direkt mit dem Benzolkern verbunden ist.

3) Durch Einführung der Nitrilgruppe in den Benzolkern und Verseifung des so entstandenen Benzonitrils $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$.

Die Einführung der Nitrilgruppe kann auf zweierlei Weise geschehen: *a*) durch Diazotierung des Anilins und Behandlung des Diazoniumsalzes mit Cyankalium (313); *b*) durch Destillation des K-Salzes der Benzolsulfosäure mit Cyankalium:

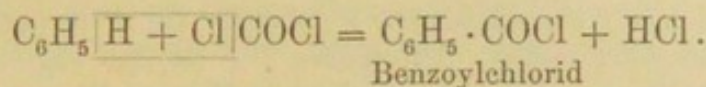


4) Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf ein Gemenge von Brombenzol und Natrium entsteht benzoesaures Natrium:



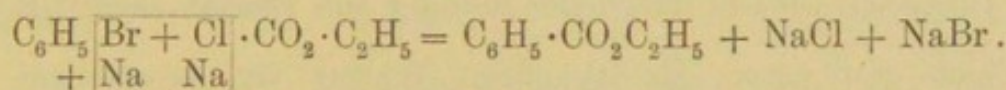
5) Statt des Kohlendioxyds kann man verschiedene Derivate der Kohlensäure auf Benzol einwirken lassen, wodurch Körper entstehen, die leicht in Benzoessäure überzuführen sind:

a) Benzol und Phosgen gas reagieren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid so miteinander, daß Salzsäure und Benzoylchlorid, das Chlorid der Benzoessäure, entstehen:



Benzoylchlorid wird durch Wasser leicht in Benzoessäure übergeführt.

b) Behandelt man ein Gemisch von Brombenzol und Chlorkohlensäureester mit Natrium, so entsteht Benzoessäureester:



Benzoessäure findet sich in vielen natürlichen Harzen und Balsamen, so im Benzoe harz, Peru- und Tolubalsam. Ihr Vorkommen im Pferdeharn in Form von Hippursäure wurde bereits (200) erwähnt. Aus dem Benzoe harz, welches früher die wichtigste Quelle für die Gewinnung der Säure war, gewinnt man sie auch jetzt noch für pharmazeutische Zwecke. Sie ist fest, kristallisiert in Blättchen, schmilzt bei 121.4° , sublimiert sehr leicht und siedet bei 250° ; sie ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig, so daß zu ihrer Reinigung die Destillation im Dampfstrom benutzt werden kann. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht, die der andren Basen meist sehr schwer löslich.

Die Löslichkeitskurve („Unorg. Ch.“ 235) der Benzoessäure in Wasser ist eingehend studiert worden; sie zeigt einen interessanten Verlauf (Fig. 79): Bis 90° steigt die Löslichkeit mit der Temperatur ziemlich schnell an (Stück AB). Bei dieser Temperatur schmilzt

die Säure jedoch unter Wasser, so daß zwei Flüssigkeiten entstehen, eine wäßrige, die 11.2% Säure enthält (Punkt B), und eine säurereiche mit 95.88% Säure (Punkt D). Von B an hat man dasselbe Bild wie in Fig. 29; die gegenseitige Löslichkeit der beiden Schichten wird durch das Kurvenstück BCD dargestellt, wo BC die Zusammensetzung der wäßrigen, DC die der konzentrierten Schicht angibt. Die Prozentgehalte nähern sich immer mehr einander, wenn die Temperatur steigt; denn dann löst sich Benzoessäure mehr in Wasser, und

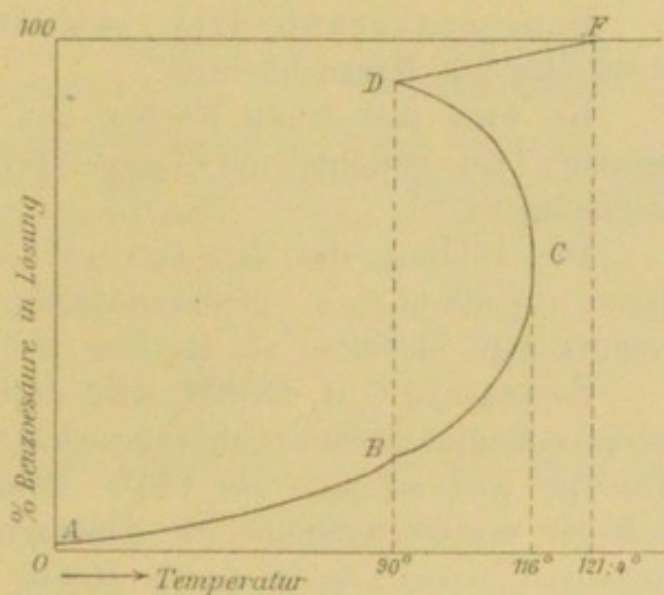


Fig. 79.

Löslichkeitskurve der Benzoessäure.

umgekehrt auch Wasser mehr in Benzoesäure. Bei 116° wird die Zusammensetzung der beiden Schichten gleich, d. h. die Flüssigkeit wird wieder homogen.

Gibt man bei 90° zu der säurereichen Schicht mehr Benzoesäure, so muß man die Temperatur erhöhen, um alles geschmolzen zu erhalten; man bewegt sich dann nämlich auf einer Kurve DF , welche bei F in dem Schmelzpunkt der reinen Benzoesäure endigt. Die Kurve DF ist also zugleich die Schmelzpunktskurve der Säure, wenn man wachsende Mengen Wasser zufügt.

307. Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot COCl$, welches durch Einwirkung von PCl_5 oder $POCl_3$ auf Benzoesäure oder auch nach **306, 5a** entsteht, stellt eine unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 194° dar. Technisch wird es durch Behandlung von Benzaldehyd $C_6H_5C^H_O$ mit Chlor gewonnen. Es ist gegen Wasser viel beständiger als Acetylchlorid, welches letztere hierdurch sofort in Salzsäure und Essigsäure verwandelt wird, während die entsprechende Zersetzung des Benzoylchlorids bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam erfolgt. Benzoylchlorid dient häufig zur Einführung der Benzoylgruppe in eine Verbindung, was sich in einfacher Weise nach einer von SCHOTTEN und BAUMANN angegebenen Methode bewerkstelligen läßt. Zu diesem Zweck hat man nur die zu benzoylierende Substanz mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Alkali zu schütteln.

Benzoesäureanhydrid entsteht durch Einwirkung eines Benzoates auf Benzoylchlorid.

Es wird erst durch Kochen mit Wasser in Benzoesäure verwandelt; bei gewöhnlicher Temperatur ist es gegen Wasser sehr beständig.

Die Bildung des Benzoesäureäthylesters, welcher durch einen eigentümlichen, pfefferminzartigen Geruch charakterisiert ist, wendet man bisweilen als Reagens auf Äthylalkohol an.

Benzamid $C_6H_5 \cdot CONH_2$ wird durch Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf Benzoylchlorid gewonnen; es kristallisiert dimorph und schmilzt bei 130° . Beim Acetamid (**104**) sahen wir, daß die Wasserstoffatome der Aminogruppe unter dem Einfluß der negativen Acetylgruppe durch Metall ersetzbar wurden. Dies ist beim Benzamid in erhöhtem Maße der Fall. Nach den Werten für die Affinitätskonstanten ist Benzoesäure auch in der Tat eine stärkere Säure als Essigsäure; denn für Essigsäure beträgt $K = 0.0018$, während für Benzoesäure $K = 0.0060$ ist.

Die Silberverbindung des Benzamids gibt bei gewöhnlicher Temperatur, mit Jodalkyl behandelt, einen „O-Äther“ $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \nearrow OC_2H_5 \\ \searrow NH \end{smallmatrix}$, Benzimidoäther, wie daraus hervorgeht, daß diese Substanz bei der Einwirkung von Alkalien neben Benzoesäure Alkohol und Ammoniak gibt und nicht Äthylamin. Wird

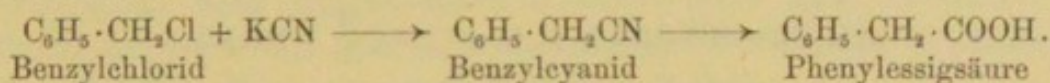
die Ag-Verbindung jedoch bei 100° mit Jodalkyl in Reaktion gebracht, so bildet sich das „N-Alkylderivat“ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, dessen Struktur durch seine Spaltung in Äthylamin und Benzoesäure bewiesen ist. Hieraus folgt, daß jene Silberverbindung bei gewöhnlicher Temperatur eine andre Struktur besitzt wie bei 100° (257).

Benzonitril $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$, dessen Bildungsweise 306, 3 mitgeteilt wurde, kann auch wie die aliphatischen Nitrile (aus Benzamid und P_2O_5 z. B.) entstehen. Es ist eine nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 191°. Es besitzt alle Eigenschaften der aliphatischen Nitrile.

Homologe der Benzoesäure.

308. Die Toluylsäuren $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ entstehen durch Oxydation der entsprechenden Xylole mit verdünnter Salpetersäure; p-Toluylsäure tritt neben andren Produkten bei der Oxydation mehrerer Terpentinöle auf, welche dabei zunächst in Cymol $\text{CH}_3 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ übergehen. In kaltem Wasser sind diese Säuren sehr schwer löslich.

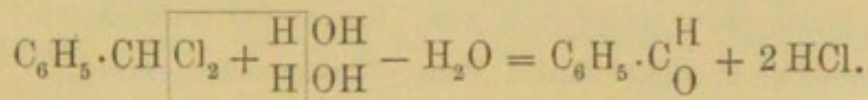
Mit ihnen isomer ist die Phenylelessigsäure, die man auf folgende Weise darstellen kann:



Man vermag sie leicht vermitteltst der Oxydation, durch welche sie in die einbasische Benzoesäure übergeführt wird, von den Toluylsäuren zu unterscheiden, da letztere durch die gleiche Operation zu den zweibasischen Phtalsäuren oxydiert werden.

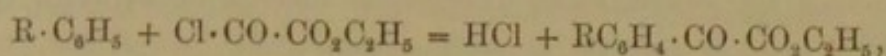
Aldehyde und Ketone.

309. Von den aromatischen Aldehyden ist der Benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ der bekannteste; er entsteht wie die aliphatischen Aldehyde durch Oxydation des entsprechenden Alkohols, des Benzylalkohols $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ oder durch Destillation eines Gemisches von Calciumbenzoat und -formiat. Eine Bildungsweise, deren Analogon in der Fettreihe keine Bedeutung hat, ist hier sogar für die technische Darstellung von großer Wichtigkeit: man erhitzt zu diesem Zweck Benzalchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}_2$ mit Wasser (und ein wenig Schwefelsäure oder Kalk):

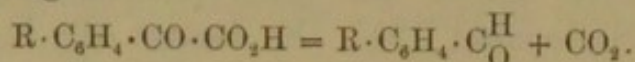


Zur Darstellung der Homologen des Benzaldehyds kann man folgende Methoden benutzen:

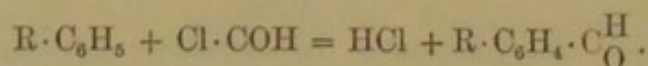
- 1) Durch Einwirkung von Chloroxalsäure-ester auf einen aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid bildet sich ein α -Ketonsäure-ester:



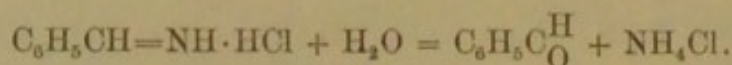
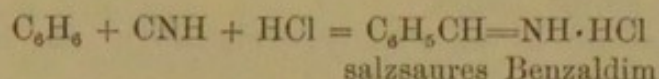
durch dessen Verseifung man die entsprechende freie Säure erhält, welche dann bei der trockenen Destillation unter CO_2 -Abspaltung in Aldehyd übergeht:



- 2) Durch Einwirkung eines Gemisches von CO und HCl auf einen aromatischen Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ und ein wenig Kupferchlorür bildet sich Aldehyd. Diese Reaktion wird durch die Annahme einer intermediären Bildung von Ameisensäurechlorid $Cl \cdot OCH$ erklärt:



- 3) Durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure und Salzsäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Hierbei entstehen als Zwischenprodukte die Aldime:



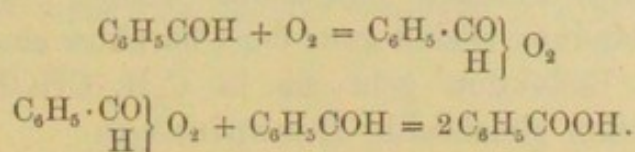
In der Natur kommt der Benzaldehyd gebunden in Amygdalin, dem Glukosid der bitteren Mandeln, vor (252) und wird danach Bittermandelöl benannt.

Benzaldehyd stellt eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, die in Wasser wenig löslich ist, bei 179° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1.0504 besitzt. Er zeigt die meisten Eigenschaften der aliphatischen Aldehyde, ist leicht oxydierbar, bereits durch den Sauerstoff der Luft (namentlich im Sonnenlicht), reduziert (unter Spiegelbildung) ammoniakalische Silberlösung, bildet mit saurem Natriumsulfit ein kristallinisches Additionsprodukt, addiert Blausäure, Wasserstoff, bildet ein Oxim, ein Phenylhydrazon usw.

Bei der Oxydation einiger Körper an der Luft hat man beobachtet, daß dabei Sauerstoff „aktiviert“ wird, und zwar in den genauer untersuchten Fällen ebensoviel wie der oxydable Körper selbst aufnimmt („Unorg. Ch.“ 135). Dies gilt auch von Benzaldehyd. Bringt man ihn mit Wasser, Indigosulfosäure und Luft zusammen in eine Flasche und läßt diese einige Wochen stehen, so vermindert sich der freie Sauerstoff, und die Untersuchung ergibt, daß die Indigosulfosäure ebensoviel Sauerstoff verbraucht hat wie zur Bildung der entstandenen Benzoesäure erforderlich war. BAEYER hat wahrscheinlich gemacht, daß als primäres Produkt hierbei Benzoylwasserstoffsuperoxyd $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix} \cdot O_2$

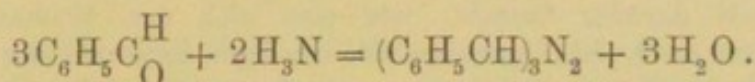
entsteht, welches dann die Indigosulfosäure oxydiert, indem es selbst zu Benzoesäure reduziert wird.

Die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft verläuft danach so:



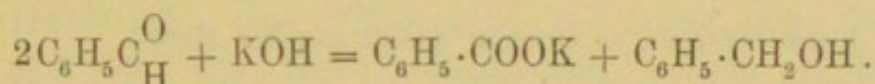
Diese Auffassung wird gestützt durch die Beobachtung von BAEYER, daß 1 Mol — auf andrem Wege dargestelltes — Benzoylwasserstoffsuperoxyd sich in 1 Mol Benzaldehyd zuerst auflöst, daß aber bald darauf die ganze Flüssigkeit zu einer festen Masse von reiner Benzoesäure erstarrt.

Es bestehen auch Verschiedenheiten zwischen Benzaldehyd und den aliphatischen Aldehyden. So entsteht mit Ammoniak keine dem Aldehydammoniak analoge Verbindung, sondern ein Körper $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})_3\text{N}_2$, der also aus drei Molekülen Benzaldehyd und zwei Molekülen Ammoniak besteht:

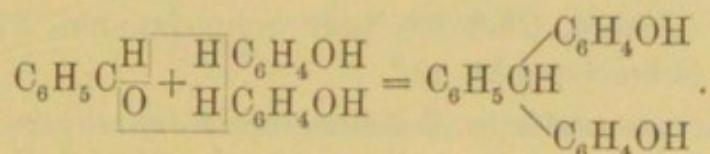


Diese Verbindung führt den Namen Hydrobenzamid.

Für die aromatischen Aldehyde ist weiter ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali charakteristisch (siehe aber 117), wodurch ein Molekül oxydiert und ein andres reduziert wird; aus Benzaldehyd z. B. entstehen Benzoesäure und Benzylalkohol:

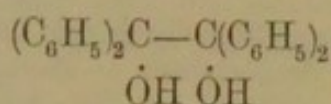


Die aromatischen Aldehyde kondensieren sich leicht mit Dimethylanilin oder mit Phenolen zu Triphenylmethanderivaten:

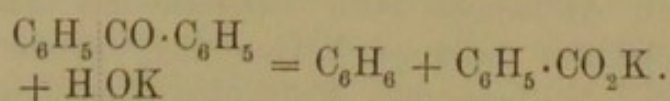


310. Die *aromatischen Ketone* lassen sich in gemischte fett-aromatische und in rein aromatische Ketone einteilen. Der bekannteste Vertreter der ersten Klasse ist das Acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, welches durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem und benzoesaurem Kalk gewonnen werden kann, oder leichter durch Behandlung einer Mischung von Benzol und Acetylchlorid mit Aluminiumchlorid. Dasselbe ist ein kristallisierter Körper von angenehmem Geruch, der bei $+20^\circ$ schmilzt und bei 200° siedet, in Wasser wenig löslich ist und alle Eigenschaften der aliphatischen Ketone besitzt.

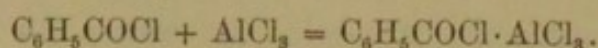
Benzophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ kann durch trockne Destillation von benzoesaurem Kalk, ferner aus Benzol, Aluminiumchlorid und Benzoylchlorid oder Phosgen dargestellt werden. Auch diese rein aromatische Verbindung besitzt ganz den Charakter eines aliphatischen Ketons. Durch Reduktion geht sie in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Benzhydrol über, wobei gleichzeitig Benzpinakon



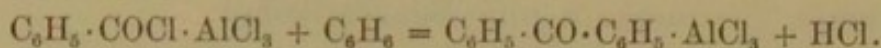
entsteht. Beim Schmelzen mit Kali liefert Benzophenon, Benzol und Benzoessäure:



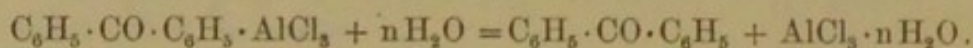
Während bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese von Benzolhomologen noch Unklarheit darüber besteht, wie man sich den Mechanismus dieser Reaktion denken muß, hat man bei der analogen Synthese der aromatischen Ketone eine befriedigende Erklärung gefunden. Das Säurechlorid vereinigt sich nämlich zuerst mit AlCl_3 :



Setzt man dann 1 Mol Benzol zu, so entweicht 1 Mol HCl und es entsteht wieder eine kristallisierte Verbindung:



Gibt man hierzu Wasser, so entsteht quantitativ das Keton:



Der Prozeß verläuft also in drei Phasen.

Das Benzophenon tritt in zwei Modifikationen auf, in einer metastabilen („Unorg. Ch.“ 70) vom Schmelzpunkt 27° und einer stabilen vom Schmelzpunkt 49° .

Sie stehen zueinander im Verhältnis der Monotropie; das heißt, die metastabile Form kann sich bis zu ihrem Schmelzpunkt bei allen Temperaturen in die stabile umwandeln, aber dieser Vorgang ist nicht umkehrbar. Man kann dies daraus erklären, daß der Umwandlungspunkt der zwei Modifikationen oberhalb des Schmelzpunktes der metastabilen Form liegt.

In Fig. 80 soll AB die Dampfspannungskurve eines geschmolzenen Körpers, welcher einen Umwandlungspunkt hat, darstellen, CD und EF diejenigen des festen Körpers in seinen zwei Modifikationen; O ist dann sein Umwandlungspunkt. Die Kurve AB muß nun immer so liegen, daß sie rechts schließlich zu unterst ist, also am flachsten verläuft. Denn da bei erhöhter Temperatur schließlich alle festen Formen schmelzen, so muß die flüssige Phase von einer bestimmten Temperatur ab jedenfalls die beständigste sein, d. h. den niedrigsten Dampfdruck haben. S_1 ist der Schmelzpunkt der metastabilen Modifikation (ihre Temperatur ist ja höher als der Umwandlungspunkt), S_2 der stabilen.

Nun kann aber die Lage von AB auch derartig sein, daß S_1 und S_2 unterhalb O liegen (siehe Fig. 81). Dann kann also der Umwandlungspunkt nicht erreicht werden, da vorher Schmelzen eintritt. Die metastabile Modifikation bleibt dann bis zu ihrem Schmelzpunkt metastabil; d. h. der Stoff ist monotrop.

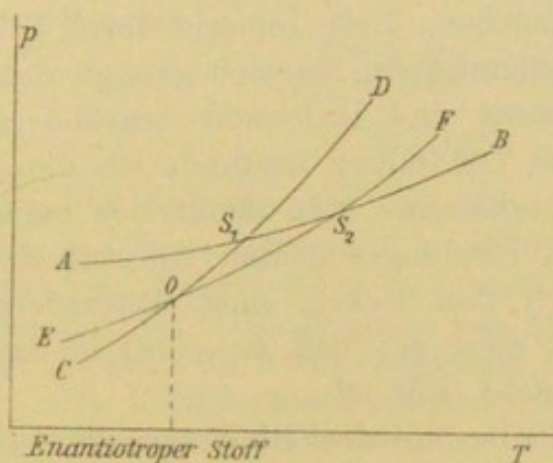


Fig. 80.

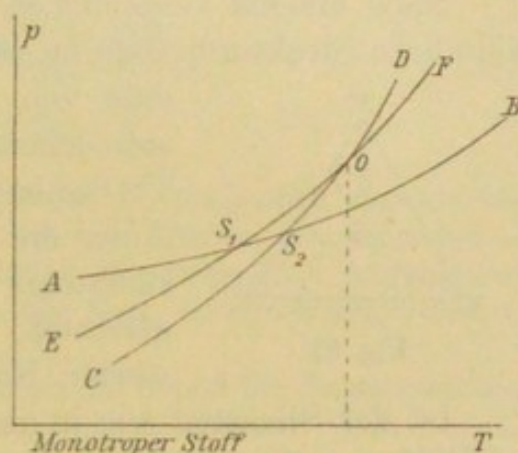
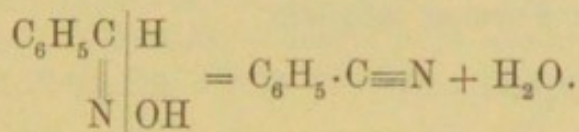


Fig. 81.

während im gewöhnlichen Fall, der Enantiotropie, der Stoff bei Erhöhung der Temperatur zuerst den Umwandlungspunkt erreicht, sich umwandelt und alsdann schmilzt.

Oxime.

311. Die Untersuchung der Oxime aromatischer Aldehyde und Ketone hat eigentümliche Isomeriefälle kennen gelehrt. So sind z. B. vom Benzaldoxim zwei Isomere bekannt: das Benzantialdoxim, eine Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung siedet, und das feste Benzsynaldoxim, welches in Berührung mit Essigsäureanhydrid leicht Wasser abspaltet und in Benzonitril übergeht:



Antialdoxim liefert hingegen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung.

Was die Ketoxime $\text{R} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{R}'$ betrifft, so hat das Experiment gelehrt, daß keine Isomerie beobachtet wird, wenn $\text{R} = \text{R}'$ ist, daß aber regelmäßig zwei Isomere auftreten, wenn R und R' verschieden sind. Hierfür liefern das Benzophenonoxim und seine Derivate den überzeugenden Beweis.

Benzophenonoxim $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{|l} \parallel \\ \text{NOH} \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ist trotz eifrigen Suchens nach

einer isomeren Form nur in einer Modifikation bekannt. Sobald jedoch in einer Phenylgruppe Substitution eines Wasserstoffatoms

stattgefunden hat, erhält man zwei isomere Oxime. Dies gilt z. B. von Monochlor- und Monobrombenzophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl(Br)$, für Tolyphenylketon $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, für Anisylphenylketon $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ und für viele andre.

Nach einigen vergeblichen Versuchen, diese Iomerie durch gewöhnliche Strukturformeln zu veranschaulichen, hat sich gezeigt, daß eine von WERNER und HANTZSCH begründete stereochemische Vorstellung imstande ist, diese Tatsachen zu erklären. Man denkt sich nach ihnen die drei Bindungseinheiten eines Stickstoffatoms nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet, und zwar so, daß es selbst in der vierten Ecke steht (Fig. 82).

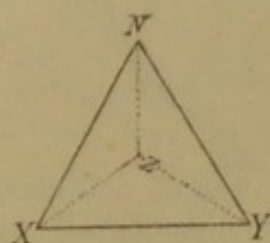


Fig. 82.

Ist der Stickstoff wie in den Nitrilen mit drei Bindungseinheiten an Kohlenstoff gebunden, so ergibt sich die Konfiguration:

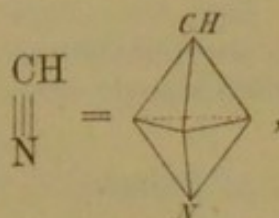


Fig. 83.

welche für Stereoisomerie keine Möglichkeit zuläßt. Die Erfahrung lehrt auch, daß von all den zahlreichen Nitrilen, welche man kennt, kein einziges in zwei isomeren Formen auftritt.

Dies wird jedoch anders, wenn das Stickstoffatom mit zwei Bindungseinheiten an Kohlenstoff gebunden ist; in diesem Falle sind zwei isomere Formen möglich:

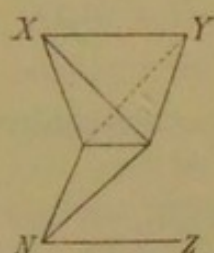


Fig. 84.

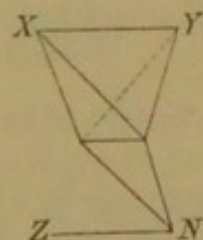
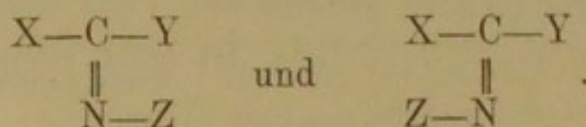


Fig. 85.

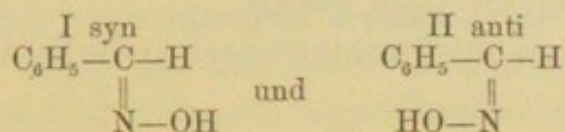
die man einfacher darstellen kann durch:



Hieraus ersieht man zugleich, daß eine verschiedene Konfiguration derartiger Körper nur dann möglich ist, wenn X und Y voneinander

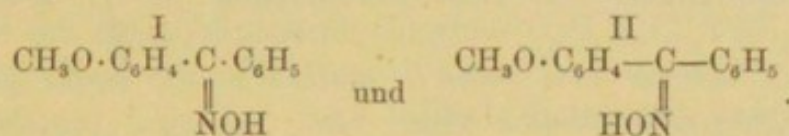
verschieden sind, da bei Gleichheit dieser beiden Gruppen die Figuren identisch werden.

Man kann auch die Frage beantworten, welche Konfiguration jedes der beiden Isomeren haben muß. Die beiden möglichen Konfigurationen des Benzaldoxims

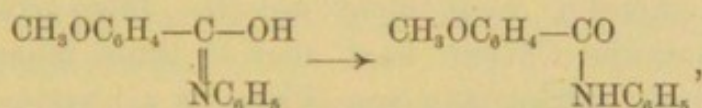


zeigen H und OH in I einander zugekehrt, in II voneinander abgewendet. Man darf hierin die Ursache sehen, warum das eine Aldoxim (das Synaldoxim) leicht ein Molekül Wasser abspaltet, während das andre (das Antialdoxim) dies nicht tut. Deshalb nimmt man für das eine Oxim die Syn-Konfiguration I, für das andre die Anti-Konfiguration II an.

Die Konfiguration der Ketoxime kann man auf Grund der BECKMANNschen Umlagerung (112) bestimmen, wie folgendes Beispiel erläutert: Vom Anisylphenylketon sind zwei isomere Oxime bekannt; das eine schmilzt bei 137°, das andre bei 116°. Durch BECKMANNsche Umlagerung entsteht aus dem höher schmelzenden Oxim das Anilid der Anissäure, aus dem tiefer schmelzenden das Anisid der Benzoesäure. Das erstere muß aus diesem Grunde die Konfiguration I, das letztere die Konfiguration II besitzen:

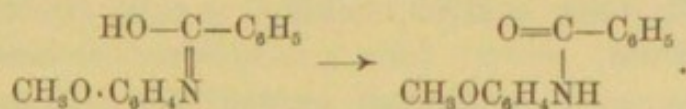


In I stehen OH und C₆H₅ in Nachbarschaft und vertauschen bei der Umlagerung ihre Plätze; hierdurch entsteht:



also das Anilid der Anissäure CH₃O·C₆H₄·CO₂H.

In II sind Anisyl (CH₃OC₆H₄—) und OH in unmittelbarer Nähe voneinander und werden somit ihre Plätze tauschen, wodurch das Anisid der Benzoesäure entsteht:



Diazoverbindungen und Hydrazine.

312. Die Diazoverbindungen der aromatischen Reihe, welche im Jahre 1860 von GRIESS entdeckt wurden, haben nicht allein theoretisches Interesse, sondern sind auch für die Anilinfarbertechnik von größter Bedeutung. Während es in der Fettreihe nur bei einer bestimmten Art von Aminoverbindungen (201) geglückt ist, sie in

Diazoverbindungen überzuführen, kann dies mit den primären aromatischen Aminen allgemein geschehen; die Eigenschaft, „diazotierbar“ zu sein, ist für die aromatischen Amine charakteristisch.

Alle Diazoverbindungen enthalten den Komplex $-\text{N}_2-$. HANTZSCH hat sie in zwei Hauptgruppen geteilt:

I. Verbindungen von der Strukturformel $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{X}$ ($\text{Ar} = \text{Phenyl}, \text{C}_6\text{H}_5$



mit seinen Homologen und Derivaten). Dies sind die Diazoniumsalze, welche den Charakter von Ammoniumsalzen haben.

II. Verbindungen von der Strukturformel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{X}$; Diazoverbindungen von azo-ähnlichem Charakter. Sie können in zwei stereoisomeren Modifikationen auftreten:

1. Verbindungen von der Stereoformel $\text{Ar} \cdot \text{N}$; Syndiazokörper.



Diese sind sehr instabil und können nur in einzelnen Fällen abgesondert werden.

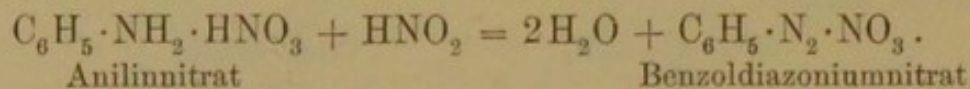
2. Verbindungen von der Stereoformel $\text{Ar} \cdot \text{N}$; Antidiazokörper;



diese sind stabil.

Von diesen zwei Gruppen ist die erstere die weitaus wichtigere. Zwar haben die Diazoniumkörper für sich allein nur geringe Bedeutung und werden meist nicht isoliert. Ihre große Wichtigkeit für die aromatische Chemie liegt aber in ihren mannigfachen Umsetzungen, durch welche man von ihnen zu zahlreichen neuen Verbindungen gelangt.

Diazoniumverbindungen entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze aromatischer Amine:



Die Reaktion wird gewöhnlich in der Weise ausgeführt, daß eine Lösung von Natriumnitrit einer Lösung von einem Molekül Aminsalt, welche außerdem noch ein Äquivalent einer freien Mineralsäure enthält, langsam zugetröpfelt wird; die Temperatur der Lösung muß dabei durch eingeworfene Eisstückchen möglichst tief gehalten werden, da die Diazoniumverbindungen sich leicht zersetzen. Auf diese Weise erhält man eine Lösung des Diazoniumsalzes.

Zur Darstellung eines solchen Salzes, z. B. des Benzoldiazoniumchlorids $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ in festem Zustand, kann man salzsaures Anilin in Alkohol und ein wenig konzentrierter Salzsäure lösen und dazu Amylnitrit geben, worauf sich das Chlorid in kristallisierter Form abscheidet. Die Diazo-

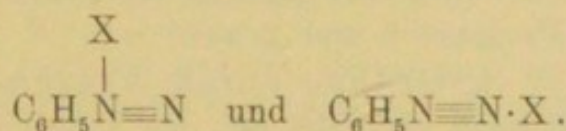
niumsalze sind in festem Zustand vielfach äußerst explosiv und müssen daher mit größter Vorsicht gehandhabt werden, während ihre wäßrige Lösung vollkommen gefahrlos ist. Man vermeidet es daher meistens, sie in fester Form zu isolieren, was auch für ihre Verwendung zu Umsetzungen ganz unnötig ist.

Die oben erwähnte Strukturformel der Diazoniumsalze ergibt sich aus folgenden Betrachtungen: Zunächst sei hervorgehoben, daß die Atomgruppe N_2X nur mit einem Kohlenstoffatom des Benzolkernes verbunden ist. Denn bei allen Umsetzungen der Diazoniumverbindungen entstehen nur solche Körper, die statt dieser Gruppe einen Substituenten verknüpft mit einem Kohlenstoffatom des Kernes enthalten, wie wir später sehen werden.

Die Gruppe $C_6H_5 \cdot N_2$ verhält sich weiter in vielfacher Hinsicht analog wie ein Alkali-ion und zwar speziell wie das Ammonium-ion. Ihre Salze mit starken Mineralsäuren zeigen wie KCl und NH_4Cl neutrale Reaktion; dagegen reagieren die kohlensauren Salze infolge hydrolytischer Spaltung alkalisch wie die Carbonate der Alkalien. Nach dem Leitvermögen zu schließen, sind die Chloride und andre Salze des Diazoniums ebenso stark in Ionen gespalten wie KCl oder NH_4Cl . Ferner sind gelbe, in Wasser schwer lösliche Platindoppelsalze des Benzoldiazoniumchlorids, $(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4$, und seiner Homologen, sowie ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Perchlorat bekannt, welche, wie auch die Golddoppelsalze, z. B. $(C_6H_5N_2Cl)AuCl_3$, den betreffenden Alkalisalzen analog sind. Man muß also in den Diazoniumsalzen ebenso wie in den Ammoniumverbindungen ein fünfwertiges Stickstoffatom als Träger der basischen Eigenschaften annehmen.

Von der wäßrigen Lösung des freien Benzoldiazoniumhydroxyds ist demnach zu erwarten, daß sie stark alkalisch reagiert. Sie wird erhalten, indem man in Wasser gelöstes Chlorid mit Silberoxyd behandelt oder das Sulfat mit der äquivalenten Menge Barytwasser zusammenbringt; die so bereitete Lösung reagiert in der Tat stark alkalisch und ist im Anfang auch farblos (wie KOH), setzt aber nach einiger Zeit Harzflocken ab, indem Zersetzung eintritt.

Alsdann sind zwei Formen möglich:

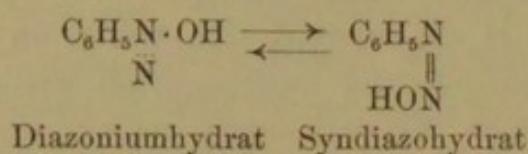


Wie in 314 bewiesen werden soll, muß der ersten Formel der Vorzug gegeben werden.

Das Benzoldiazoniumhydrat, wie wir sahen eine starke Base, zeigt eine Eigentümlichkeit, welche den Alkalien völlig fehlt. Bringt man nämlich ein Diazoniumsalz in starke Kalilauge, so scheidet sich eine Kaliumverbindung

$C_6H_5N_2OK$ ab. Diese bildet sich nicht nur in konzentrierter Lösung, sondern auch in verdünnter. Denn wenn man eine verdünnte Lösung von Benzoldiazoniumhydrat mit einer äquivalenten Menge Natronlauge vermischt, so ist das molekulare Leitvermögen der Mischung beträchtlich kleiner als die Summe des Leitvermögens der zusammengegossenen Lösungen. Von den anfangs vorhandenen Ionen $[C_6H_5N_2O]^+ + H^+$; $Na^+ + OH^-$ muß demnach ein Teil in den undissoziierten Zustand übergegangen sein; d. h. es muß Salzbildung stattgefunden haben.

Danach sollte also das Benzoldiazoniumhydroxyd, obgleich stark basisch, sich auch wie eine Säure verhalten können. Da dies sehr unwahrscheinlich ist, nimmt HANTZSCH an (314), daß in der wäßrigen Lösung des Diazoniumhydroxyds ein Gleichgewicht zwischen diesem und dem Syndiazohydrat besteht:



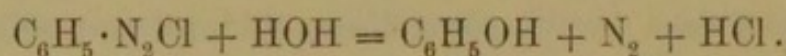
und die Alkaliverbindungen (Syndiazotate) sich von letzterem ableiten.

Umsetzungen der Diazoniumverbindungen.

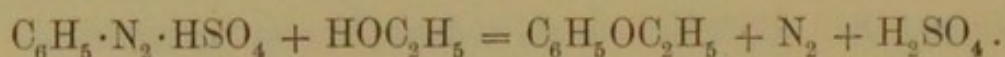
313. Viele Umsetzungen der Diazoniumverbindungen haben das Gemeinsame, daß die Gruppe $-N_2-$ als freier Stickstoff aus dem Molekül austritt und durch einen Substituenten ersetzt wird, der mit einer Bindungseinheit an den Benzolkern gebunden ist.

Durch fortgesetztes Studium dieser Reaktionen ist es in vielen Fällen gelungen, die Bedingungen zu finden, unter denen sie nahezu quantitativ verlaufen.

1) Ersatz der Gruppe $-N_2-$ durch Hydroxyl findet beim Stehen oder Erwärmen der wäßrigen Lösung eines Diazoniumsalzes statt:

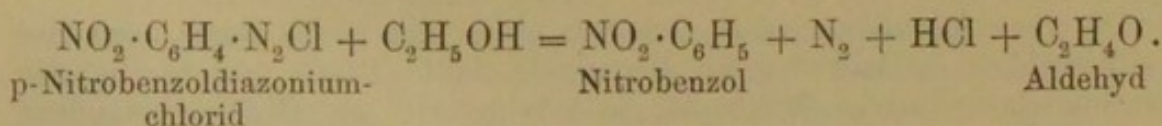


2) Ersatz durch Oxyalkyl $-O \cdot C_nH_{2n+1}$ wird durch Kochen eines Diazosalzes mit Alkohol erreicht:



Das Sonnenlicht übt in einigen Fällen eine beschleunigende Wirkung auf die Prozesse 1 und 2 aus.

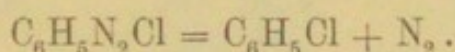
3) Ersatz der N_2 -Gruppe durch Wasserstoff findet unter bestimmten Bedingungen ebenfalls bei der Einwirkung von Alkohol auf Diazoniumsalze statt. Nebenbei entsteht aus dem Alkohol Aldehyd:



p-Diazoniumbenzolsulfosäure $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{NOH} \end{array} - \text{H}_2\text{O} \text{ oder } \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \equiv \text{N} \end{array} \right)$

gibt, mit Methylalkohol bei vermindertem Druck behandelt, nur Benzolsulfosäure, als Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff. Bei einem Druck von 30 Atmosphären indessen entsteht nur Anisolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{array}$, also Ersatz der Diazogruppe durch Oxymethyl OCH_3 .

4) Austausch der N_2 -Gruppe gegen Halogen erfolgt beim Zusammenbringen der Lösung eines Diazoniumchlorides mit einer Lösung von Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure (SANDMEYER), oder auch mit fein verteiltem Kupferpulver (GATTERMANN):

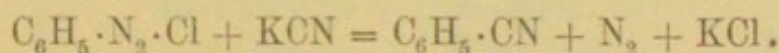


Kupferchlorür oder fein verteiltes Kupfer wirken hier scheinbar katalytisch; vermutlich tritt als Zwischenprodukt eine Kupferverbindung auf, die hernach wieder zerfällt.

In analoger Weise findet Austausch gegen Brom statt; zur Darstellung von Brombenzol wird zunächst Benzoldiazoniumsulfat hergestellt und dieses mit einer Bromkaliumlösung versetzt. Fügt man zu diesem Gemisch Kupferpulver, so entsteht unter Stickstoffentwicklung Brombenzol.

Der Ersatz durch Jod tritt leicht ein, wenn man die Lösung des Diazoniumsulfates zu einer erwärmten Jodkaliumlösung gibt. Hierbei ist Kupfer oder Kupferchlorür nicht notwendig.

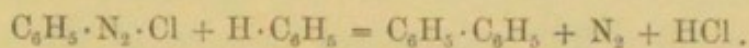
5) Der Austausch der N_2 -Gruppe gegen Cyan verläuft unter der Einwirkung von Kupferverbindungen ebenfalls glatt. Man verfährt hier in der Weise, daß man die Lösung des Diazoniumsalzes in eine Lösung von Kaliumkupfercyanür einfließen läßt:



Diese Reaktion ist von großer Bedeutung für die Synthese aromatischer Säuren, da sie ja ihre Nitrile liefert, die man nur zu verseifen braucht.

6) *Andre Umsetzungen* können z. B. noch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazoniumsalze bewirkt werden, wodurch man im Benzolkern geschwefelte Produkte erhält. So gibt z. B. Benzoldiazoniumchlorid bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff Phenylsulfid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$; es reagieren also hier zwei Moleküle Chlorid mit einem Molekül Schwefelwasserstoff.

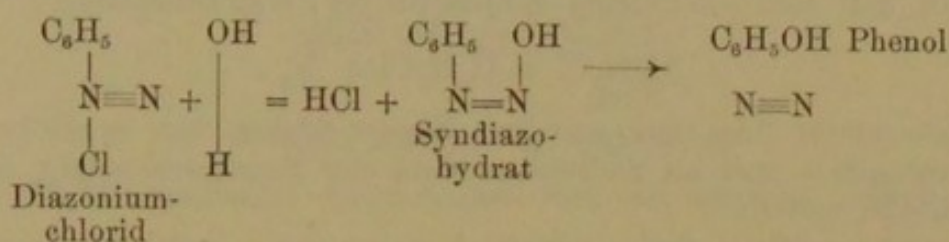
Die N_2 -Gruppe kann auch durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden; man erhält z. B. durch Behandlung von trockenem Benzoldiazoniumchlorid mit Benzol bei Gegenwart von ein wenig Aluminiumchlorid das Diphenyl $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$:



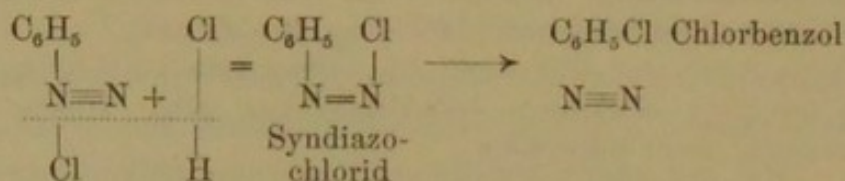
314. Aus dem vorstehenden erhellt, daß die Diazoniumsalze für die Darstellung zahlreicher Verbindungen große Bedeutung als Zwischenprodukte haben. Da sie aus den Aminen entstehen, welche

ihrerseits durch Reduktion der Nitroverbindungen erhalten werden, so erkennt man andererseits, daß eben deshalb die Nitrierung der aromatischen Körper eine der gebräuchlichsten Operationen sein muß, was auch zutrifft; denn die Nitrogruppe läßt sich über die Amino- und Diazoniumgruppe gegen zahlreiche Gruppen oder Elemente austauschen.

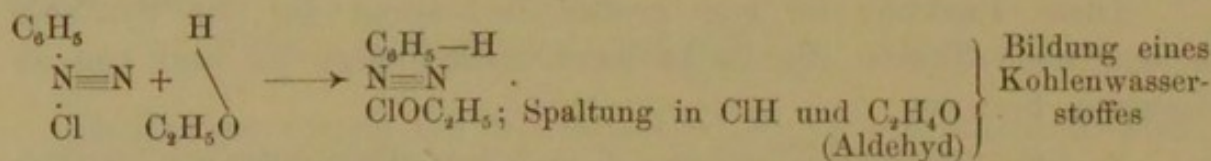
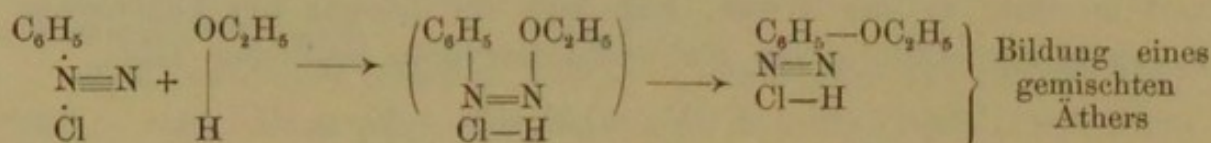
Der Mechanismus der in 313 aufgeführten Umsetzungen ist nach HANTZSCH folgender: Die betreffenden Körper reagieren nicht selbst, sondern es entsteht aus ihnen zuerst eine Syndiazoverbindung. Die Entstehung von Phenol z. B. müßte danach in folgender Weise formuliert werden:



und die vom Chlorbenzol:

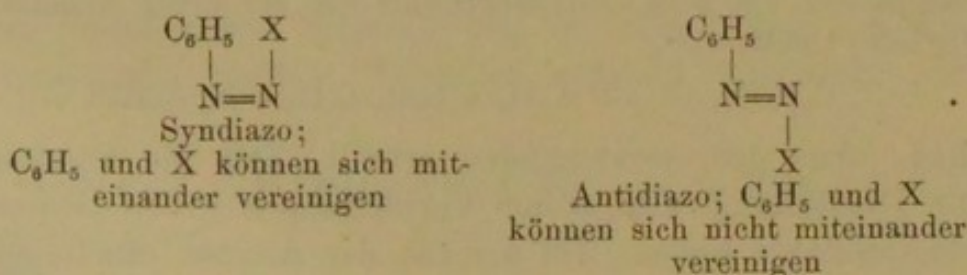


Die Reaktionen zwischen Diazoniumsalz und Alkohol gestalten sich dann so:



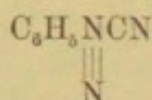
Da diese Umsetzungen nicht durch die andre, in 312 erwähnte Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{Cl}$ erklärt werden können, so muß diese verworfen werden.

Die Syndiazoverbindungen sind jedoch meist sehr unbeständig; sie lagern sich leicht in Antidiazoverbindungen um, in denen die Phenylgruppe und der Säurerest weit voneinander abstehen und sich daher nicht mehr vereinigen können:



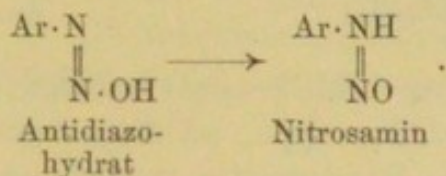
In einigen Fällen ist es HANTZSCH wirklich gelungen, diese Zwischenprodukte zu isolieren und dadurch den Beweis für seine Auffassung zu erbringen. Bei der Diazotierung des p-Chloranilins $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ entstand auf Zusatz der Cyansalze nicht sofort p-Chlorbenzonitril $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$, sondern es konnte ein Zwischenprodukt, eine gelbgefärbte Verbindung $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{CN}$ isoliert werden, welche in Berührung mit Kupferpulver stürmisch Stickstoff entwickelte und in ein Nitril überging. Dieses p-Chlorbenzolsyndiazocyanid ist jedoch sehr wenig stabil; es wandelt sich rasch in eine isomere Verbindung (die Antiform) um, gegen welche Kupferpulver völlig wirkungslos ist. Man sieht also, daß die stereochemische Auffassung die beobachteten Erscheinungen in befriedigender Weise erklärt.

Es könnte jedoch die Frage aufgeworfen werden, ob das primäre instabile Cyanid nicht als Diazoniumcyanid



anzusehen sei. Sie müßte verneint werden. Andrenfalls müßte das Cyanid sich wie Cyankalium verhalten, müßte also in wäßriger Lösung alkalisch reagieren, den elektrischen Strom leiten, in Wasser löslich und wie die andren Diazoniumsalze farblos sein. Dies alles ist nicht der Fall. Dagegen hat HANTZSCH in dem Anisoldiazocyanid $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\cdot\text{CN}$ einen Körper gefunden, der in wäßriger Lösung allerdings jene Eigenschaften besitzt, daher als Diazoniumcyanid zu betrachten ist.

Die Antidiazotate $\begin{array}{c} \text{Ar}\cdot\text{N} \\ || \\ \text{N}\cdot\text{OMe} \end{array}$ gehen bei Zufügung von Säuren sehr leicht in Nitrosamine über. Das freie Antidiazohydrat lagert sich dabei in folgender Weise um:

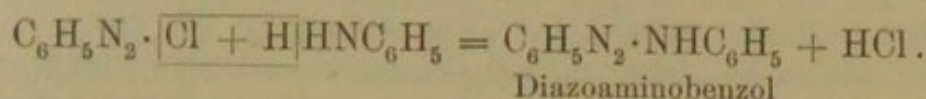


Beide Körper stehen zueinander im Verhältnis von Säure zu Pseudosäure. Das Antidiazohydrat zeigt die Reaktionen der Hydroxylgruppe und ist, zumal in Lösung, meist äußerst unbeständig. Es geht darin sehr rasch in seine Pseudosäure (Nitrosamin) über, aus welcher durch Alkalien wieder Antidiazotat, und zwar momentan, regeneriert wird.

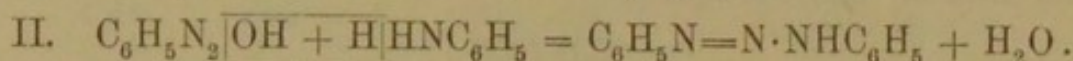
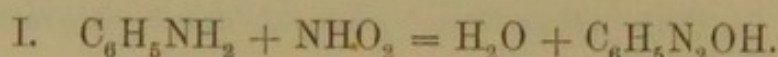
Das Nitrosamin ist, entsprechend seiner Formel, indifferent gegen die auf Antidiazohydrate wirkenden Reagenzien, die Hydroxylverbindungen; seine Natur als Pseudosäure erweist sich dadurch, daß es ein Nichtelektrolyt von neutraler Reaktion ist, der mit trockenem Ammoniak kein Ammonsalz bildet (291), während Antidiazohydrat dies wohl tut.

315. Die Bedeutung der Diazoniumverbindungen ist jedoch nicht auf solche Reaktionen beschränkt, bei welchen die beiden Stickstoffatome frei werden. Vielmehr gibt es auch Reaktionen, wo die Stickstoffatome im Molekül verbleiben. Durch sie gelangt man ebenfalls zu wichtigen Verbindungen.

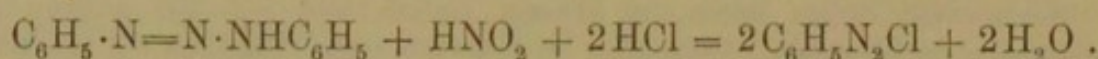
1) Durch Einwirkung primärer und sekundärer aromatischer Amine auf Diazoniumsalze entstehen die Diazoaminoverbindungen:



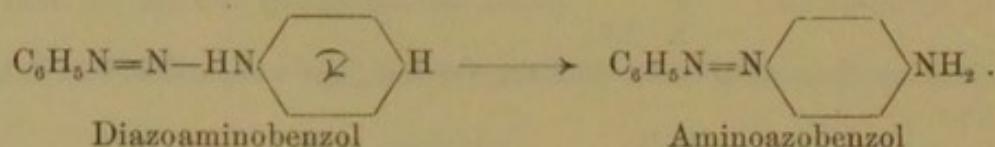
Sie entstehen auch, wenn salpetrige Säure auf freies Anilin einwirkt. Diese Reaktion kann man sich so vorstellen, daß zunächst Benzoldiazoniumhydroxyd (oder besser Benzoldiazohydroxyd) entsteht, welches sofort mit einem weiteren Molekül Anilin reagiert:



Die Diazoaminoverbindungen sind gelb gefärbt, kristallisiert und vereinigen sich nicht mit Säuren. Durch Behandlung mit salpetriger Säure in saurer Lösung gehen sie in Diazoniumsalze über:



Charakteristisch für die Diazoaminokörper ist ihre Umwandlung in die isomeren Aminoazokörper, welche beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin erfolgt:

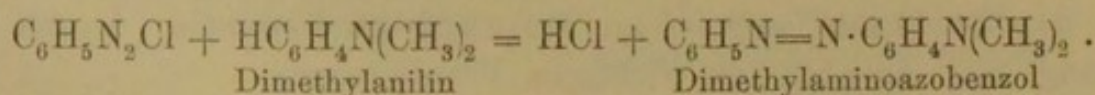


In den Aminoazoverbindungen befindet sich die Aminogruppe in Parastellung zur Azogruppe; ist diese besetzt, so tritt sie in die Orthostellung. Viele Derivate des Aminoazobenzols sind wie dieser Körper selbst Farbstoffe (330).

Die Umwandlung des Diazoaminobenzols in Aminoazobenzol wäre nach der obigen Gleichung monomolekular („Unorg. Ch.“ 50). GOLDSCHMIDT hat gezeigt, daß dies auch in der Tat der Fall ist. Er löste Diazoaminobenzol in Anilin auf und ermittelte nach bestimmten Zeitintervallen, wieviel Diazoaminobenzol noch vorhanden war.

Man setzt gewöhnlich salzsaures Anilin zu, wenn man diese Umwandlung bewirken will; dieses wirkt nur katalytisch beschleunigend auf die Reaktion, denn die Geschwindigkeitskonstante nahm proportional der zugesetzten Menge dieses Anilinsalzes zu.

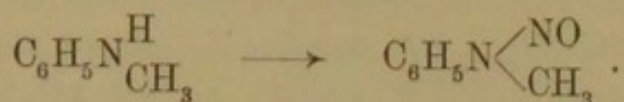
2) Mit tertiären Aminen reagieren die Diazoniumsalze so, daß Bindung an der Parastelle des Amins erfolgt, also Aminoazokörper entstehen:



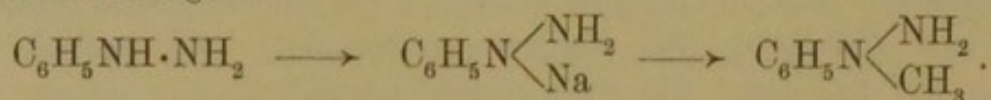
Wasser, Stickstoff und Benzol. Das Sulfat läßt sich zwar mittels Quecksilberoxyd wieder zum Diazoniumsalz oxydieren, jedoch geht die Oxydation meistens weiter unter Elimination von Stickstoff.

Phenylhydrazin besitzt völlig den Charakter eines basenbildenden Amins; es liefert gut kristallisierende Salze.

Die Formel $C_6H_5 \cdot NHNH_2$ für das Phenylhydrazin ergibt sich aus folgenden Erwägungen: Bei der Behandlung eines sekundären Amins mit salpetriger Säure entsteht das entsprechende Nitrosamin:



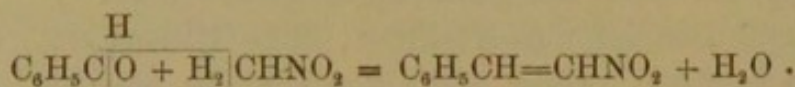
Dieses liefert bei der Reduktion asymmetrisches Phenylmethyldiazin $C_6H_5N \begin{smallmatrix} NH_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, welches auch aus Phenylhydrazin dargestellt werden kann. Läßt man nämlich Natrium auf Phenylhydrazin einwirken, so wird ein Wasserstoffatom substituiert und bei der Behandlung dieser Natriumverbindung mit Jodmethyl entsteht die Methylverbindung:



Verbindungen mit einer ungesättigten Seitenkette.

Kohlenwasserstoffe.

317. Styrol $C_6H_5CH=CH_2$, so genannt nach seinem Vorkommen im Storax, kann durch Erhitzen von Zimtsäure erhalten werden, welche hierbei CO_2 abspaltet. Es bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 146° . Durch Erhitzen oder langsam bei gewöhnlicher Temperatur geht das Styrol in eine glasige Masse über, das Metastyrol, ein Polymeres von unbekanntem Molekulargewicht. Styrol besitzt das Additionsvermögen der Körper mit doppelter Bindung; beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht eine Nitroverbindung, deren NO_2 -Gruppe sich in der Seitenkette befindet, das Nitrostyrol $C_6H_5 \cdot CH=CHNO_2$. Die Struktur dieser Verbindung ergibt sich daraus, daß sie auch durch Kondensation von Benzaldehyd mit Nitromethan entsteht:



Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ kann durch Behandlung des Einwirkungsproduktes von PCl_5 auf Acetophenon, $C_6H_5 \cdot CCl_2CH_3$ mit Kali oder aus Phenylpropionlsäure $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COOH$ durch Erhitzen ihres Kupfersalzes mit Wasser gewonnen werden. Es zeigt viele Analogie mit Acetylen; z. B. gibt es Metallverbindungen. Beim Auflösen in starker Schwefelsäure nimmt es ein Molekül Wasser auf und geht in Acetophenon über.

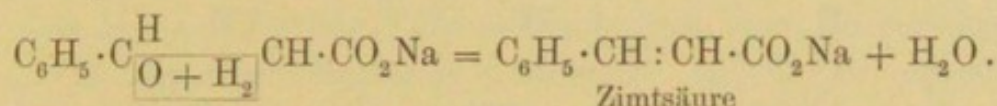
Alkohole und Aldehyde.

318. Von ersteren sei nur der Zimtalkohol $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH_2OH$ genannt. Derselbe ist kristallinisch und findet sich als Ester im Storax; er riecht nach Hyacinthen. Bei vorsichtiger Oxydation liefert er Zimtsäure, bei stärkerer Benzoessäure.

Zimtaldehyd $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot C \overset{H}{\underset{O}{\parallel}}$ bildet den Hauptbestandteil des Zimtöls und kann daraus mittels seiner Bisulfitverbindung isoliert werden. Er stellt ein angenehm riechendes, bei 246° siedendes Öl dar, welches in Berührung mit starken Säuren verharzt und mit Ammoniak eine Verbindung $N_2(C_6H_5C_3H_3)_3$ liefert, mit diesem also analog wie Benzaldehyd reagiert.

Ungesättigte Säuren.

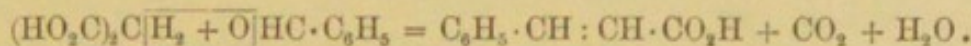
319. Von diesen ist die Zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CO_2H$ am wichtigsten; sie findet sich im Peru- und Tolubalsam und im Storax. Synthetisch wird sie mittels der PERKINSchen Reaktion dargestellt: man kocht Benzaldehyd mit Natriumacetat, wobei Essigsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel dient.



Man kann zur PERKINSchen Reaktion auch substituierte Benzaldehyde, sowie Homologe der Essigsäure und zweibasische Säuren verwenden; mit Hilfe dieser Reaktion ist man also imstande, eine große Anzahl aromatischer einwertiger, ungesättigter Säuren darzustellen.

Zimtsäure wird auch durch Einwirkung von Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ auf Natriumacetat gewonnen.

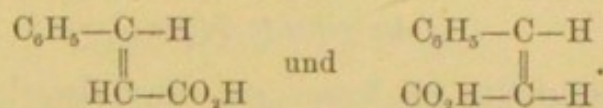
Eine andre Synthese ist folgende: Malonsäure kondensiert sich leicht mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Ammoniak als Katalysator, wobei sofort $1 CO_2$ abgespalten wird, so daß Zimtsäure resultiert:



Malonsäure

Zimtsäure kristallisiert in feinen Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 134° . Die Zimtsäure zeigt ganz den Charakter der Körper mit doppelter Bindung, besitzt also Additionsvermögen und reduziert eine Lösung von Permanganat und Soda.

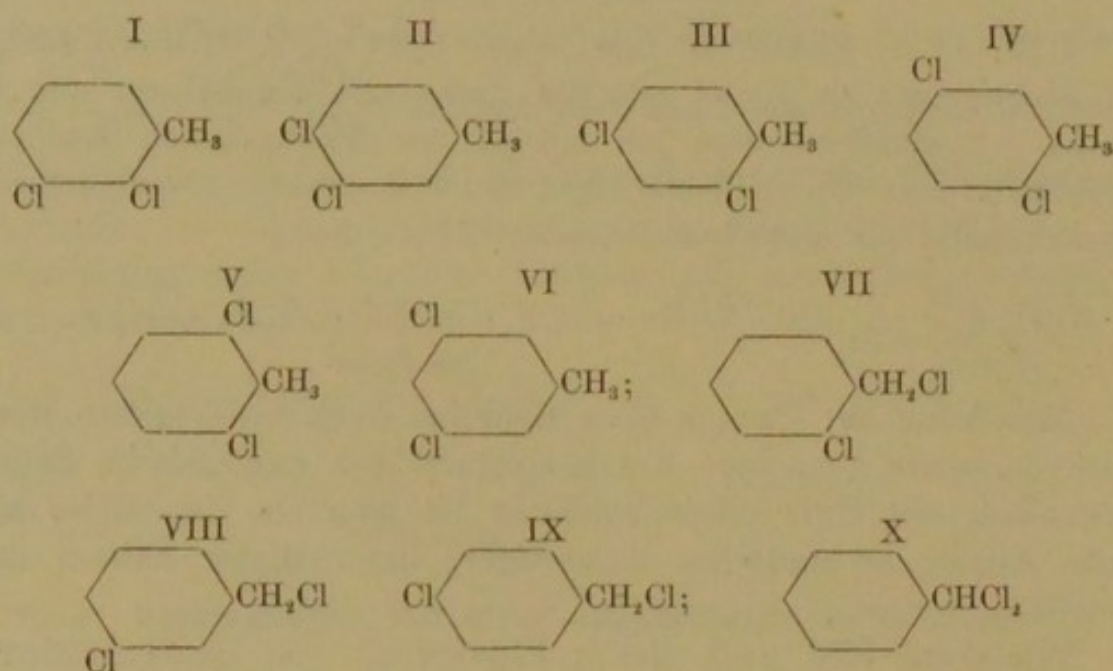
Ihre Strukturformel läßt zwei Stereoisomere voraussehen:



Merkwürdigerweise sind zurzeit drei (vielleicht noch mehr) Zimtsäuren bekannt, die gewöhnliche, die Allo- und die Isozimtsäure. Es liegt deshalb hier ein Widerspruch mit der Theorie vor.

Verbindungen mit mehreren gleichen Substituenten.

320. Derivate des Benzols und seiner Homologen mit mehreren Substituenten gibt es in großer Zahl. Die Wasserstoffatome dieser Kohlenwasserstoffe können sowohl durch gleiche wie durch verschiedene Substituenten ersetzt sein. Beim Benzol sind im ersteren Falle je drei isomere Di- und Trisubstitutionsprodukte möglich. Bei den Homologen des Benzols können sich die Substituenten ganz oder zum Teil in den Seitenketten befinden. So sind z. B. die folgenden isomeren Verbindungen $C_7H_6Cl_2$ denkbar:



Tatsächlich sind von der großen Anzahl von Verbindungen, welche nach der Theorie möglich sind, viele bekannt; wir betreten hier also ein weites Gebiet, von dem wir nur das Wichtigste besprechen wollen.

Auch bei den wenigen Verbindungen, die hier genannt werden können, wäre es unzweckmäßig, für die angegebene Stellung der Substituenten jedesmal den Beweis mitzuteilen. Statt dessen sollen am Schluß dieses Abschnittes die allgemeinen Methoden der Ortsbestimmung auseinandergesetzt werden.

I. Poly-Sulfosäuren.

321. Durch Erhitzen von Benzol und seinen Homologen mit rauchender Schwefelsäure auf hohe Temperatur entstehen Di- und Trisulfosäuren, welche sehr viel Analogie mit den Monosulfosäuren zeigen. Benzol liefert in dieser Weise behandelt in der Hauptsache Metadisulfosäure. Durch lange fortgesetztes Erhitzen geht letztere zum Teil in die Para-disulfosäure über.

II. Poly-Halogenverbindungen

322. können durch direkte Einwirkung von Chlor oder Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe dargestellt werden. Ist bereits ein Atom Halogen darin anwesend, so tritt das hinzukommende zweite in die Parastellung, zu einem kleinen Teil in die Orthostellung. m-Dichlor- (oder Dibrom-)benzol kann aus m-Dinitrobenzol (**328**) durch Reduktion und nachherige Diazotierung gewonnen werden. Beim Benzol selbst gelingt es durch fortgesetztes Chlorieren, alle sechs Wasserstoffe zu substituieren; man erhält also C_6Cl_6 , JULINs Chlor-kohlenstoff, welcher farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 229° bildet. Beim Toluol hingegen hat man nicht alle Wasserstoffatome durch Chlor ersetzen können; man ist hier nur bis zum $C_6HCl_4 \cdot CCl_3$ Tetrachlorbenzotrichlorid oder zum Pentachlorbenzalchlorid $C_6Cl_5 \cdot CHCl_2$ gekommen, da sich bei dem Versuch weiterer Chlorierung das Molekül spaltet. Eine analoge Erscheinung findet man auch bei Verbindungen der Fettreihe.

Zur Darstellung der Polyhalogenderivate von Benzolhomologen kann man dieselben Methoden anwenden, welche zur Darstellung der Monohalogenverbindungen (**282**) dienen. Will man z. B. im Toluol nur die Wasserstoffatome der Methylgruppe substituieren, so wird man Chlor oder Brom bei erhöhter Temperatur einwirken lassen; es entstehen so nacheinander $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ Benzalchlorid und $C_6H_5 \cdot CCl_3$ Benzotrichlorid. Soll die Chlorierung nur im Kern erfolgen, so läßt man das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von ein wenig Jod einwirken. Will man endlich eine Verbindung wie z. B. $C_6H_4Cl-CH_2Cl$ darstellen, so muß man beide Methoden nacheinander anwenden.

Benzalchlorid (Siedepunkt 206°) und Benzotrichlorid (Siedepunkt 213°) sind von technischer Bedeutung; es wurde bereits erwähnt, daß ersteres zur Darstellung des Benzaldehyds (**309**), letzteres zur Darstellung von Benzoesäure (**306**) Verwendung findet.

Man kennt auch Additionsprodukte des Chlors und Broms an Benzol und einige Homologe. Die des Benzols besitzen die Formeln $C_6H_5Cl_6$ und $C_6H_5Br_6$, Benzolhexachlorid und -bromid. Sie entstehen beide durch Einwirkung von überschüssigem Halogen auf Benzol im Sonnenlicht; die Chlorverbindung existiert in zwei isomeren Formen.

III. Mehrwertige Phenole.

Phenol wird, wie oben bemerkt, viel leichter von Oxydationsmitteln angegriffen als Benzol. Noch mehr gilt dies von den mehrwertigen Phenolen; viele von ihnen sind in alkalischer Lösung sogar kräftige Reduktionsmittel.

Zweiwertige Phenole.

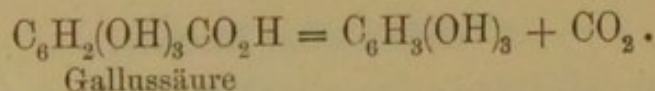
323. Die Orthoverbindung findet sich in vielen Harzen und führt den Namen Brenzkatechin; man kann sie durch Kalischmelze von Ortho-phenolsulfosäure gewinnen. Brenzkatechin ist kristallisiert und in Wasser leicht löslich (Schmelzpunkt 104°). Seine alkalische Lösung wird an der Luft zunächst grün und dann schwarz. Die wäßrige Lösung scheidet aus einer Silbernitratlösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur das Metall ab; durch Eisenchlorid wird sie grün gefärbt. Der Monomethyläther $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 & 1 \\ \text{OH} & 2 \end{smallmatrix}$ des Brenzkatechins ist das Guajakol; es findet sich im Buchenholzteer.

Resorcin, Metadioxybenzol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} & 1 \\ \text{OH} & 3 \end{smallmatrix}$, Schmelzpunkt 119° , läßt sich technisch durch Kalischmelze von m-Phenylendisulfosäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{H} & 1 \\ \text{SO}_3\text{H} & 3 \end{smallmatrix}$ darstellen. Eisenchlorid erzeugt eine dunkelviolette Färbung; durch Bromwasser entsteht Tribromresorcin. Es ist kristallisiert, farblos, wird aber an der Luft braun und ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.

Für das Hydrochinon, Paradioxybenzol, Schmelzpunkt 170° , ist besonders charakteristisch, daß es durch Oxydation in Chinon $C_6H_4O_2$ übergeht, wobei es zwei Wasserstoffatome abgibt; umgekehrt kann letzteres durch Reduktion leicht in Hydrochinon zurückverwandelt werden. Wegen seiner reduzierenden Eigenschaften findet es in der Photographie als Entwickler Verwendung. Mit Ammoniak färbt es sich unter Bildung komplizierter Verbindungen rotbraun. Es ist wie seine Isomere in Wasser leicht löslich.

Dreiwertige Phenole.

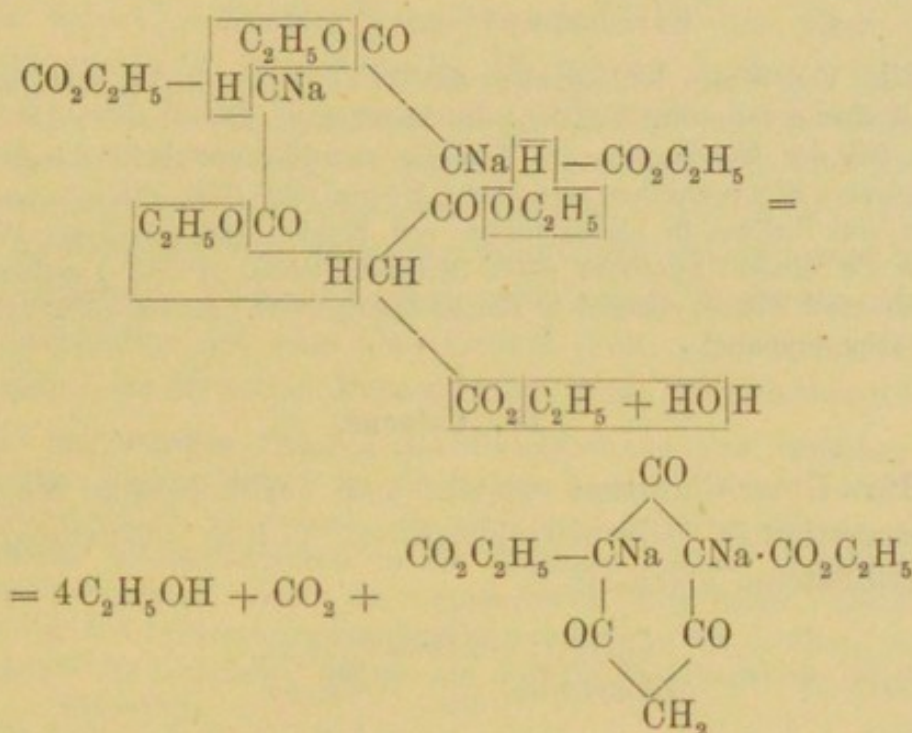
324. Pyrogallol $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{OH} & 1 \\ \text{OH} & 2 \\ \text{OH} & 3 \end{smallmatrix}$ wird durch Erhitzen von Gallussäure gewonnen, welche hierbei CO_2 abspaltet:



Pyrogallol (Schmelzpunkt 132°) ist kristallisiert und in Wasser leicht löslich; in alkalischer Lösung ist es ein kräftiges Reduktionsmittel, absorbiert z. B. aus der Luft leicht Sauerstoff (unter Braun-

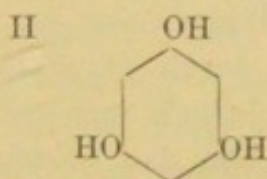
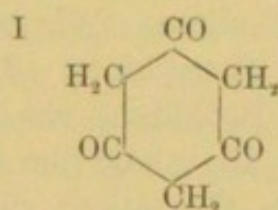
färbung) und wird wegen dieser Eigenschaft in der Gasanalyse benutzt. Bei dieser Oxydation entsteht jedoch unter gewissen Bedingungen etwas Kohlenoxyd. Äußerlich wird es als Haarfärbemittel angewandt. Es dient in der Photographie als Entwickler.

Phloroglucin C_6H_3 $\begin{matrix} \text{OH } 1 \\ \text{OH } 3 \\ \text{OH } 5 \end{matrix}$, symmetrisches Trioxybenzol entsteht aus verschiedenen Harzen durch Kalischmelze. Es ist kristallisiert und wird durch Eisenchlorid dunkelviolettfärbt. Merkwürdig ist die von BAEYER entdeckte Bildung desselben durch Erhitzen von Natriummalonsäureester, wobei sich drei Moleküle des letzteren kondensieren unter Austritt dreier Moleküle Alkohol:



Dieses Kondensationsprodukt gibt beim Ansäuern (wobei die Natriumatome von Wasserstoff ersetzt werden) Phloroglucin-dicarbonsäureester. Beim Schmelzen mit Kali werden die Carboxäthylgruppen ($-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) durch Wasserstoff substituiert, und es resultiert reines Phloroglucin.

Nach vorstehendem Schema würde das Phloroglucin die Struktur I:



besitzen, d. h. ein Hexamethylen sein, in welchem drei Methylengruppen (CH_2) durch Carbonyl (CO) ersetzt sind; man hätte es demnach als Triketohexa-

methylen zu bezeichnen. Es hat sich nun in der Tat gezeigt, daß das Phloroglucin so reagieren kann, als ob es diese Struktur besäße; z. B. bildet es mit drei Molekülen Hydroxylamin ein Trioxim. Andererseits besitzt es jedoch den Charakter eines Phenols, gibt z. B. mit Acetylchlorid ein Triacetat. Es reagiert also in zwei tautomeren Formen, nämlich als Hexamethylenderivat (I) und als Trihydroxybenzol (II).

Bei dem Phloroglucin liegt also der sehr merkwürdige Fall vor, daß ein Benzolderivat nur durch intramolekulare Atomverschiebung (des Wasserstoffes der Hydroxylgruppen) in ein Hexamethylenderivat übergeht.

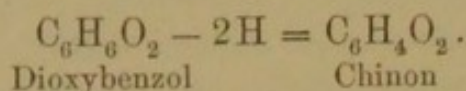
Hierdurch erklärt es sich auch, daß bei der Behandlung von Phloroglucin (und andren höherwertigen Phenolen) mit Kali und Jodalkyl die Alkylgruppen an Kohlenstoff statt an Sauerstoff treten; denn in den Methylengruppen der tautomeren Form muß Wasserstoff durch Metall ersetzbar sein (213).

Höherwertige Phenole.

325. Von diesen ist besonders das Hexaoxybenzol $C_6(OH)_6$ zu nennen, dessen Kaliumverbindung $C_6(OK)_6$ das sogenannte Kohlenoxydkalium ist, welches bei der Gewinnung des Kaliums entsteht und beim Liegen an der Luft explosive Eigenschaften annimmt („Unorg. Ch.“ 227). Man kann es durch Erhitzen von Kalium in einem Strom von Kohlenoxyd erhalten. Wir haben hier also die direkte Synthese eines Benzolderivates. Durch Destillation über Zinkstaub wird Hexaoxybenzol in Benzol übergeführt. Es ist weiß, kristallisiert und ist sehr oxydabel.

IV. Chinone.

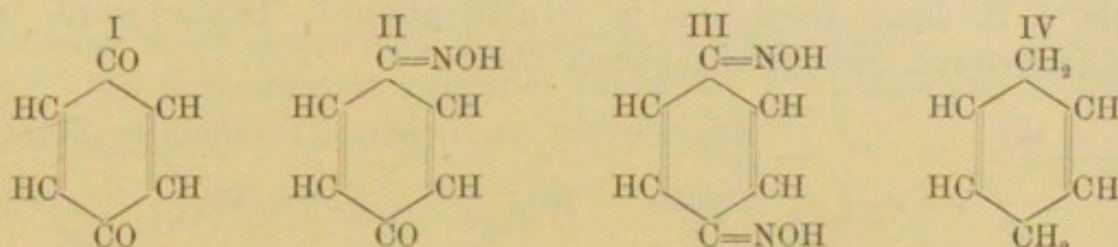
326. Unter Chinonen versteht man Verbindungen, die sich von den aromatischen Dihydroxyderivaten durch Abspaltung zweier Wasserstoffatome ableiten:



Das einfachste Chinon ist das *Benzochinon*, auch schlechtweg Chinon genannt. Es entsteht bei der Oxydation vieler Paraderivate des Benzols, so des Para-aminophenols $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 & 1 \\ \text{OH} & 4 \end{smallmatrix}$, der Sulfanilsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 & 1 \\ \text{SO}_3\text{H} & 4 \end{smallmatrix}$, der Paraphenolsulfosäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} & 1 \\ \text{SO}_3\text{H} & 4 \end{smallmatrix}$, aber auch durch Oxydation des Anilins mittels Chromsäure; die letztere Darstellungsweise ist die gewöhnliche. Wir sahen bereits, daß es auch durch Oxydation von Hydrochinon (323) entsteht, welches selbst jedoch meistens durch Reduktion von Chinon dargestellt wird. Von den beiden andren Dioxybenzolen läßt sich das Pyrokatechin (ortho-Dioxybenzol) durch Oxydation mit Silberoxyd auch in ein unbeständiges Chinon überführen; vom Resorcin ist jedoch kein Chinon bekannt.

Die Chinone sind meist gelb gefärbt, haben einen eigentümlich stechenden Geruch, sind mit Wasserdämpfen (unter Zersetzung) flüchtig und besitzen oxydierende Eigenschaften.

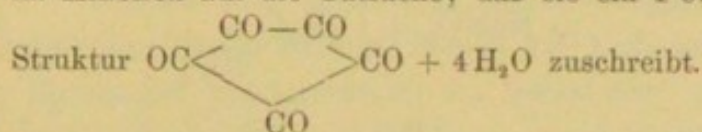
Die Struktur des Benzochinons wird am besten durch das Schema I ausgedrückt:



Eine derartige Formel setzt voraus, daß das Chinon zwei Ketonfunktionen und zwei doppelte Bindungen besitzt. Sein Verhalten entspricht dieser Voraussetzung. So tritt die Ketonfunktion bei der Einwirkung von Hydroxylamin hervor, wobei sich zunächst ein Chinonmonoxim (II) und dann ein Chinondioxim (III) bildet.

Die Anwesenheit von doppelten Bindungen erkennt man an dem Additionsvermögen; Chinon vermag vier Atome Brom zu addieren. Nach vorstehendem ist also das Chinon kein eigentliches Benzolderivat mehr, sondern das Para-diketon eines Dihydrobenzols (IV).

327. Merkwürdige Chinone des Pentamethylens entstehen durch Oxydation von Hexaoxybenzol in alkalischer Lösung. Von ihnen ist die Krokonsäure $C_5H_2O_6$ zu nennen, ein stark gelb gefärbter Körper, der sich durch schwache Reduktionsmittel in ein farbloses Produkt überführen läßt, welches durch Oxydation wieder die ursprüngliche Säure liefert. Die Krokonsäure geht durch Oxydation in Leukonsäure $C_5O_6 + 4H_2O$ über, der man im Hinblick auf die Tatsache, daß sie ein Pentoxim $(C=NOH)_5$ bildet, die

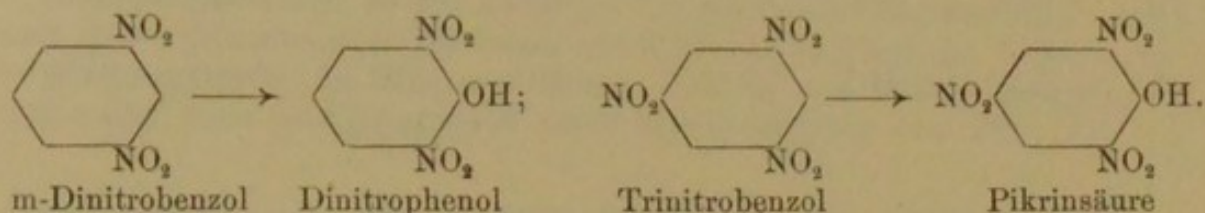


V. Polynitroverbindungen.

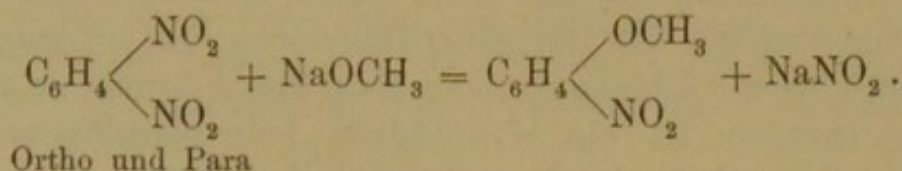
328. Durch Nitrieren von Benzol mit rauchender Salpetersäure bei erhöhter Temperatur entsteht Meta-dinitrobenzol, ein in farblosen Nadeln kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 90° . Da es durch Knallquecksilber zur Explosion gebracht werden kann, findet es in der Sprengstofftechnik Verwendung. Sein Reduktionsprodukt, das m-Phenylendiamin, dient zur Bereitung von Anilinfarbstoffen. Neben der Metaverbindung entsteht in geringer Menge auch Orthodinitrobenzol, während die Menge der Paraverbindung sehr gering ist. Bei noch stärkerer Nitrierung, nämlich durch Erhitzen von m-Dinitrobenzol mit einem Gemisch von Salpetersäure und

rauchender Schwefelsäure auf 140°, entsteht das symmetrische Trinitrobenzol (1, 3, 5).

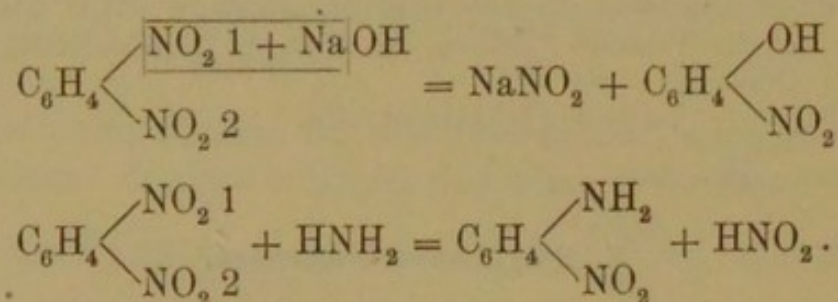
In den mehrfach nitrierten Benzolen ist die Beweglichkeit der Wasserstoffatome und Nitrogruppen wesentlich erhöht im Vergleich zum Mononitrobenzol, bei welchem sie gering ist; m-Dinitrobenzol geht z. B. durch Oxydation in Dinitrophenol, Trinitrobenzol in Pikrinsäure oder Trinitrophenol über:



Was die Nitrogruppen betrifft, so ist in Ortho- und Paradinitrobenzol eine derselben unter der Einwirkung von Natriumäthylat oder -methyllat quantitativ durch OC_2H_5 bzw. OCH_3 ersetzbar:



Auffallenderweise tritt bei dem m-Dinitrobenzol dieser Austausch nicht ein. Ferner gibt o-Dinitrobenzol beim Kochen mit Natronlauge Nitrophenol und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Nitranilin:



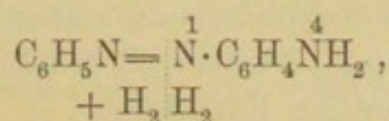
Trinitrobutylxylol (mit tertiärer Butylgruppe) findet wegen seines intensiven Moschusgeruches in der Parfümerie Verwendung. Es wird im Handel als Tonkinol oder künstlicher Moschus bezeichnet.

VI. Mehrwertige Aminoverbindungen und ihre Derivate.

329. Sie werden durch Reduktion der Polynitroverbindungen dargestellt; von den direkten Benzolderivaten wird also am leichtesten

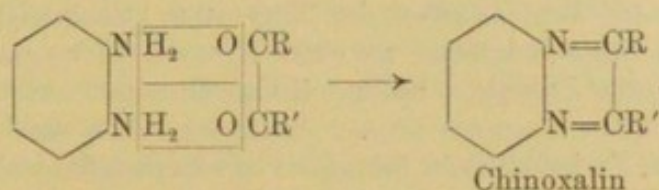
das Metaphenylendiamin $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \text{ 1} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \text{ 3} \end{array}$ darstellbar sein.

Die Paraverbindung kann leicht aus Aminoazobenzol (315) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnen werden:



welches dabei Anilin und p-Phenylendiamin liefert.

Die Orthodiamine reagieren leicht mit 1.2-Diketonen, wodurch die sogenannten Chinoxaline entstehen:



Die mehrwertigen Aminoverbindungen haben mit den mehrwertigen Phenolen die leichte Oxydierbarkeit gemeinsam. Viele von ihnen färben sich an der Luft infolge von Oxydation.

Azofarbstoffe.

330. Die Azofarbstoffe genannten Azoderivate mehrwertiger Aminoverbindungen werden zum Färben von Geweben angewandt. Sie sind Azobenzole, in denen Wasserstoffatome durch Aminogruppen ersetzt sind. Es zählen auch solche Derivate des Azobenzols dazu, in denen Wasserstoff durch Hydroxyl- oder Sulfogruppen ersetzt ist. Auch von diesen ist im folgenden die Rede.

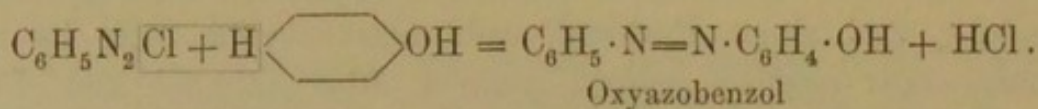
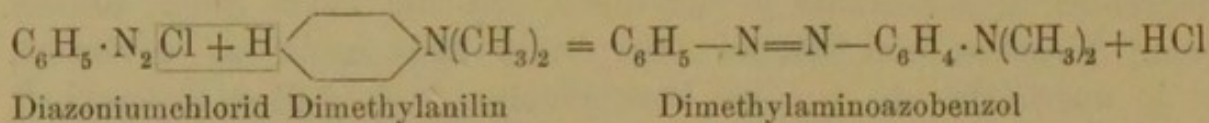
Nicht alle gefärbten Verbindungen sind auch Farbstoffe, die gewebte Stoffe färben, indem sie sich auf der Gespinnstfaser eines zu färbenden Gegenstandes so befestigen, daß die Farbe durch Reiben oder Waschen (mit Wasser oder Seife) nicht mehr zu entfernen, d. h. waschecht ist. Nur die Verbindungen, welche diese Eigenschaft besitzen, sind Farbstoffe. Man muß also zwischen einer gefärbten Verbindung und einem Farbstoff wohl unterscheiden. So ist z. B. Azobenzol zwar intensiv gelbroth gefärbt, aber dennoch kein Farbstoff. Wird jedoch in dasselbe eine Atomgruppe eingeführt, die der Verbindung sauren oder basischen Charakter verleiht, so entsteht ein Farbstoff, z. B. das Aminoazobenzol. WITT hat die Ansicht ausgesprochen, daß das Anfärbungsvermögen im allgemeinen durch zwei Faktoren bedingt ist, einmal von der Anwesenheit bestimmter Atomgruppen, die er Chromophore nennt. Hierzu gehören die Azogruppe $\text{N}=\text{N}$, die Nitrogruppe und andre Gruppen. Enthalten nun — das ist der zweite Faktor — solche Stoffe mit chromo-

phorer Gruppe außerdem eine NH_2 -, SO_3H -, CO_2H - oder OH -Gruppe, auxochrome Gruppe genannt, so haben wir einen Farbstoff. Das Aminoazobenzol ist ein Beispiel dafür. Nitrobenzol besitzt zwar die chromophore Nitrogruppe, ist aber selbst nur schwach gelb gefärbt; dagegen sind die Nitraniline Farbstoffe.

331. In vielen Fällen genügt es, Seide, Wolle oder Baumwolle, die man färben will, in eine Lösung des Farbstoffes zu bringen. Da der Farbstoff zuerst in Wasser gelöst war, trotz Waschens aber von der Faser nicht mehr zu entfernen ist, muß er eine Veränderung erlitten haben. Man nimmt deshalb an, daß er sich mit den Bestandteilen der Tier- oder Pflanzenfaser zu einer Verbindung vereinigt hat, und zwar zu einer Art von Salz, da Farbstoffe stets basischen oder sauren Charakter haben. (Einen Beweis hierfür liefert Rosanilin.)

In andren Fällen hingegen nimmt die Faser, wenn sie in die Farblösung getaucht wird, den Farbstoff nicht fest an. Viele Farbstoffe, welche auf tierischer Faser (Seide, Wolle) direkt fixiert werden können, bleiben an der Pflanzenfaser (Baumwolle) nicht haften. Will man dennoch den Farbstoff in einem solchen Falle anwenden, so muß der zu färbende Gegenstand mit einer Substanz imprägniert werden, die sich sowohl mit dem zu fixierenden Farbstoff, als auch mit der Faser unlöslich verbindet. Diese zum Fixieren dienenden Mittel nennt man Beizen; gewöhnlich sind es Salze schwacher Basen oder Säuren, z. B. Aluminiumacetat, Ferrisalze, Zinnverbindungen (wie Pinksalz), ferner Tannin u. a. Der Faserstoff wird in die Lösung gebracht und nachdem er ganz von derselben durchtränkt ist, erhöhter Temperatur ausgesetzt (gedämpft). Hierdurch erleiden die genannten Salze eine hydrolytische Spaltung; das Metalloxyd (z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder Zinnsäure) wird in äußerst fein verteiltem Zustand auf und in der Faser fixiert, und der Farbstoff vereinigt sich mit ihm zu einem sogenannten Lack, d. h. einer unlöslichen Verbindung, die durch Waschen nicht mehr entfernt werden kann. Farbstoffe, die die Faser unmittelbar ohne Beize anfärben, nennt man substantive Farbstoffe.

332. Die Azofarbstoffe stellt man durch Einwirkung eines Diazoniumchlorides auf ein aromatisches Amin oder Phenol dar:



Im ersteren Falle entstehen basische, im zweiten saure Farbstoffe. Wir sahen (314), daß bei der Kombination eines Diazoniumchlorides mit einem aromatischen Amin primär die Diazoaminoverbindung entsteht, die beim Erwärmen mit dem salzsauren Salz desamins in die Aminoazoverbindung übergeht. Bei dieser Bildung der Amino- und Oxyazoverbindungen tritt stets das Parawasserstoffatom desamins oder Phenols mit dem Diazoniumchlorid in Reaktion;

ist dieses Atom durch einen Substituenten ersetzt, so findet keine oder nur sehr unvollkommene Farbstoffbildung statt.

333. Zur Gewinnung der Oxyazofarbstoffe läßt man die mit Eis gekühlte Lösung des Diazoniumchlorides langsam zu der alkalischen Lösung des Phenols oder einer Phenolsulfosäure fließen, wobei man dafür sorgen muß, daß diese stets schwach alkalisch bleibt, da sonst die freiwerdende Salzsäure die Bildung des Farbstoffes verhindert. Nach einiger Zeit wird der Farbstoff durch Kochsalz ausgesalzen, wodurch er sich in Flocken abscheidet. Diese werden durch Filterpressen vom Wasser befreit und getrocknet, oder auch wohl als Teig in den Handel gebracht.

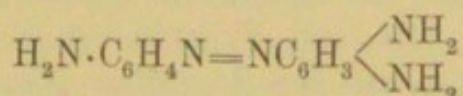
Zur Darstellung der Aminoazoverbindungen mischt man die wäßrige Lösung des Diazoniumchlorides mit der des Anilinsalzes und schlägt den Farbstoff durch Kochsalz nieder; in einigen Fällen jedoch tritt die Reaktion nur in alkoholischer Lösung ein.

Die einfachsten Azofarbstoffe sind gelb, kristallisiert, meistens unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol. Es ist bisweilen vorteilhaft, an Stelle der Azofarbstoffe selbst, ihre Sulfosäuren anzuwenden, die auf gewöhnliche Weise — durch Behandlung mit starker Schwefelsäure — gewonnen werden können.

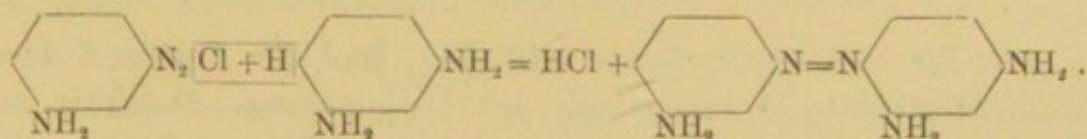
Durch Einführung von Alkyl- oder Phenylgruppen, überhaupt bei Zunahme des Molekulargewichts, geht die Farbe durch Orange und Rot in Violett und Blau über.

Hier eine kurze Beschreibung einiger Azofarbstoffe.

334. Anilingelb ist ein Salz des Aminoazobenzols; es wird nur noch wenig verwandt, da es durch andre gelbe Farbstoffe verdrängt ist. Chrysoidin, Diaminoazobenzol $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} < NH_2 \\ < NH_2 \end{smallmatrix}$ wird aus Benzoldiazoniumchlorid und m-Phenylendiamin gewonnen. Sein salzsaures Salz kristallisiert in rötlichen Nadeln, ist ziemlich löslich in Wasser und färbt Seide und Wolle direkt, Baumwolle nur mit Hilfe von Beizmitteln. Bismarckbraun, Triaminoazobenzol

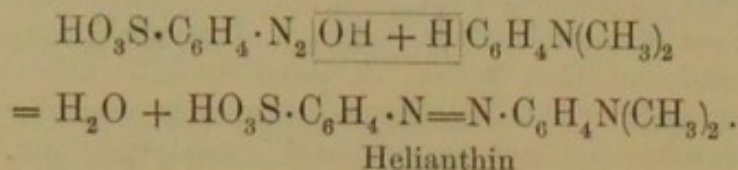


wird durch Diazotierung einer NH_2 -Gruppe des m-Phenylendiamins und Einwirkung der entstandenen Diazoniumverbindung auf ein zweites Molekül dieser Base gewonnen:



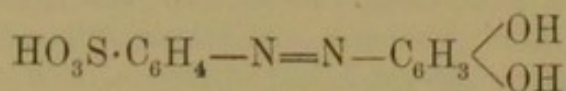
Schon eine sehr verdünnte Lösung von salpetriger Säure gibt mit m-Phenylendiamin eine Braunfärbung, welche auf der Bildung von Bismarckbraun (oder damit verwandter Verbindungen) beruht. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und kann zum Nachweis sehr geringer Mengen von salpetriger Säure dienen (z. B. im Trinkwasser).

Helianthin, Dimethylamino-azobenzolsulfosäure, wird durch Vermischen einer wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumsulfosäure mit dem salzsauren Salz des Dimethylanilins gewonnen:



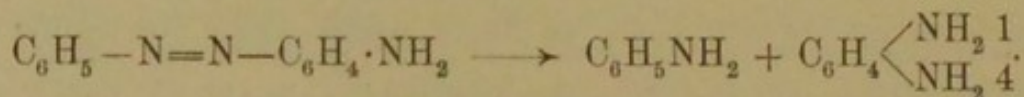
Als Farbstoff wird es wenig verwendet, sein Natriumsalz dient dagegen als Indikator bei Titrationen; die Farbe der Lösung dieses Salzes ist gelb und schlägt beim Ansäuern in Rot um; es wird *Methylorange* genannt.

Resorcingelb ist Dioxyazobenzolsulfosäure



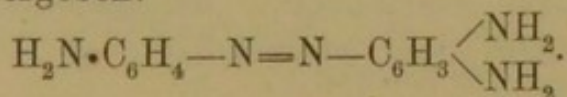
und wird aus Resorcin und Benzoldiazoniumsulfosäure dargestellt.

Die Azofarbstoffe werden durch kräftige Reduktion mittels Zinn und Salzsäure in Aminokörper gespalten. So gibt z. B. Aminoazobenzol bei dieser Reduktion Anilin und p-Phenylendiamin:



Man besitzt in dieser Reaktion ein Mittel, die Konstitution eines Azofarbstoffes zu bestimmen und zugleich seine Darstellungsweise zu erfahren.

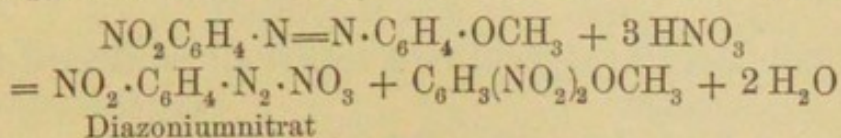
Wenn man z. B. beim Bismarckbraun dies tun wollte, so würde man durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Gemenge von gleichviel Molekülen Di- und Triaminobenzol erhalten. Da die Spaltung des Moleküls an der doppelten Bindung der Azogruppe stattfindet, so würde sich daraus zunächst folgende Strukturformel für den Farbstoff ergeben:



Aus ihr würde man ferner schließen, daß der Farbstoff durch Diazotierung einer Aminogruppe des Diaminobenzol-Moleküls und Einwirkung der entstandenen Diazoniumverbindung auf ein zweites Molekül Diaminobenzol entsteht, wie die Gleichung auf S. 381 in der Tat angibt.

Auch bei Behandlung mit starker Salpetersäure gelingt eine glatte Spaltung der Azofarbstoffe, und zwar in der Art, daß die zur

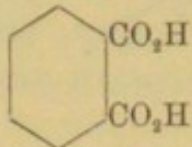
Herstellung derselben benutzten Diazoverbindungen als solche, und die angekuppelten Komponenten als Nitroderivate erhalten werden:



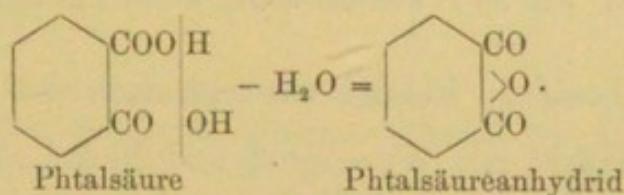
VII. Mehrbasische Säuren.

335. Unter den mehrbasischen aromatischen Säuren sind die zweibasischen von großer Bedeutung; sie führen den Namen Phtalsäuren (abgeleitet von *Naphtalin*, aus dem eine von ihnen dargestellt wird). Es sind drei Isomere möglich, die auch bekannt sind. Wie von allen mehrbasischen Säuren, so kann man auch von den Phtalsäuren neutrale und saure Ester und Salze sowie Amide und Aminsäuren usw. darstellen. Bei der Destillation mit Kalk geben sie Benzol.

Phtalsäure.

Die Orthodicarbonsäure des Benzols  führt den Namen

Phtalsäure. Man gewinnt sie durch Oxydation von solchen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die zwei Seitenketten in Orthostellung enthalten, bzw. ihren in der Seitenkette substituierten Derivaten. Bemerkenswert ist hierbei, daß Chromsäure für diese Oxydation nicht brauchbar ist, weil sie solche Orthoverbindungen völlig „verbrennt“, d. h. zu CO_2 und H_2O oxydiert. Aus diesem Grunde wendet man Salpetersäure oder Permanganat an. Technisch wird Phtalsäure gegenwärtig für die Indigofabrikation in großem Maßstabe durch Oxydation von *Naphtalin* (380) dargestellt: man erhitzt letzteres dazu mit sehr konzentrierter Schwefelsäure. Phtalsäure ist ein kristallisierter, in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslicher Stoff. Ihr Schmelzpunkt ist unscharf, da sie beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser leicht in Phtalsäureanhydrid übergeht, welches in Form prächtiger langer Nadeln sublimiert:

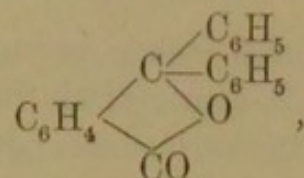


336. Man sollte erwarten, daß durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid, analog wie bei der Bildung anderer Säure-

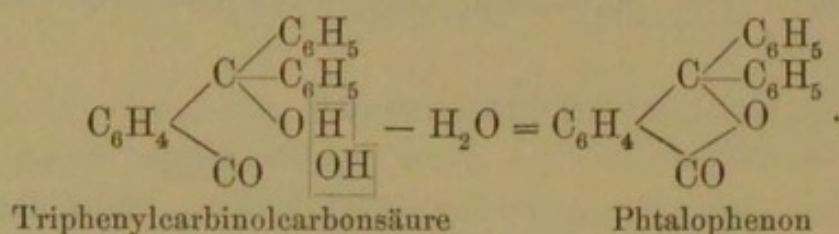
chloride, das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{COCl} \\ \diagdown \text{COCl} \end{smallmatrix}$ entstehen würde. Dies ist jedoch

nicht der Fall; das Phtalylchlorid besitzt die Struktur $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CCl}_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix}$.

Denn bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid entsteht eine Verbindung von der Struktur



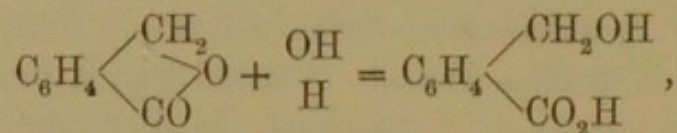
das Phtalophenon, welches auch aus Triphenylcarbinolcarbonsäure durch Wasserabspaltung dargestellt worden ist:



Für die angegebene Struktur des Phtalylchlorids ist zweitens die Tatsache beweisend, daß durch Reduktion (z. B. vermittelt Na-Amalgam und Wasser, oder Zink und Salzsäure) unter Ersatz der Chloratome

durch Wasserstoff Phtalid entsteht, dessen Struktur $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$

ist; letztere Substanz gibt keine der typischen Aldehydreaktionen, vermag sich z. B. nicht mit Bisulfit zu vereinigen; durch Behandlung mit Natronlauge geht sie in Oxymethylbenzoesäure über:



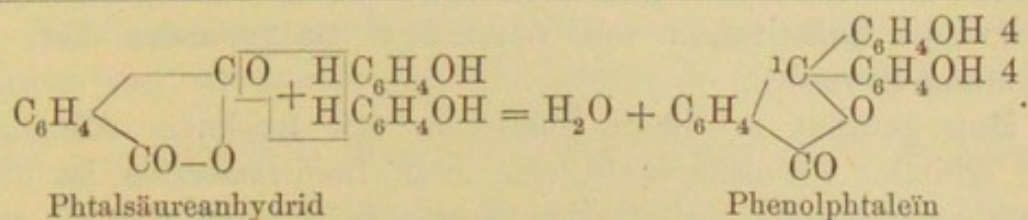
woraus folgt, daß das Phtalid ein Lakton und nicht ein Dialdehyd

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{COH} \\ \diagdown \text{COH} \end{smallmatrix}$ ist, wie zu erwarten wäre, wenn Phtalylchlorid die Formel

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{COCl} \\ \diagdown \text{COCl} \end{smallmatrix}$ besäße. Phtalid entsteht auch durch Reduktion von

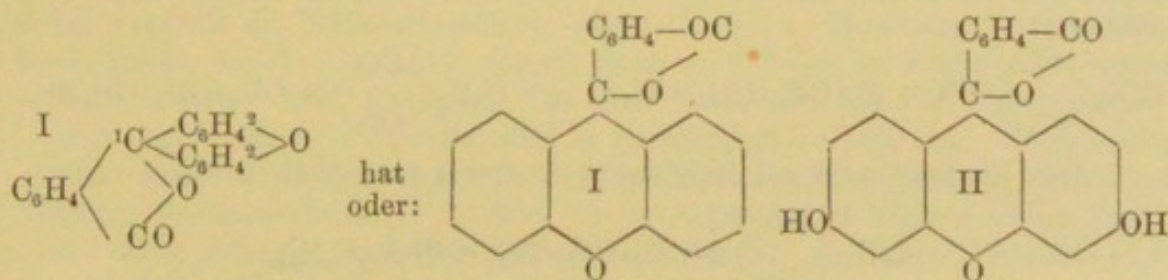
Phtalsäureanhydrid mit Wasserstoff und Nickel als Katalysator.

337. Der Sauerstoff einer Carbonylgruppe des Phtalsäureanhydrides kann auch noch auf andre Weise substituiert werden. Beim Erhitzen mit Phenolen und Schwefelsäure entstehen Phtaleine:

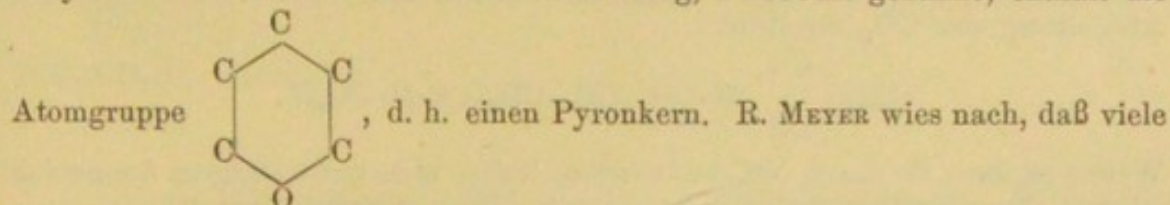


Der einfachste Vertreter der Phtaleïne ist das Phenolphthaleïn. Es stellt ein gelbliches Pulver dar, welches sich in alkalischen Flüssigkeiten (seiner Phenolfunktion entsprechend) auflöst und zwar mit prächtig roter Farbe; es ist ein empfindlicher Indikator für die Alkalimetrie. Für das Resorcinphthaleïn ist die prachtvoll gelbgrüne, intensive Fluoreszenz seiner alkalischen Lösungen charakteristisch; es wird deshalb auch Fluoresceïn genannt. Da an dieser Fluoreszenz selbst Spuren dieser Verbindung zu erkennen sind, so besitzt man in seiner Bildung ein empfindliches Reagens sowohl auf Phtalsäureanhydrid (also auch auf Phtalsäure) wie auf Resorcin. Man braucht hierzu nur Resorcin und Phtalsäureanhydrid zusammen auf 210° zu erhitzen, wobei Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel zugesetzt wird. — Durch Einwirkung von Brom entsteht Tetra-bromfluoresceïn $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_4\text{K}_2$, der unter dem Namen Eosin bekannte prachtvolle morgenrote Farbstoff. Die Struktur der Phtaleïne ist durch Überführung in Derivate des Triphenylmethans festgestellt.

Bei der Darstellung des Phenolphthaleïns entsteht ein in Alkali unlöslicher Stoff als Nebenprodukt, welcher nach R. MEYER'S Untersuchungen die Formel I



wobei also die beiden Phenolreste an ihren Orthostellen mit dem Phtalsäureanhydrid kondensiert sind. Diese Verbindung, Fluoran genannt, enthält die



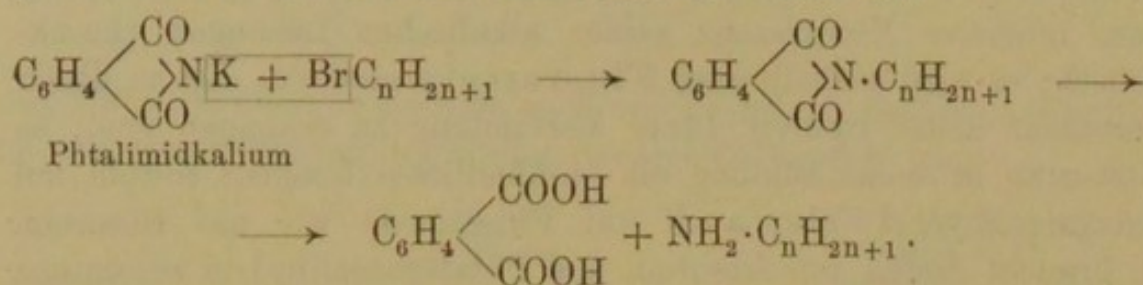
Stoffe, welche diesen Kern enthalten, fluoreszieren. So ist das Fluoresceïn, wie er bewies, ein Dioxyderivat des Fluorans (Formel II). Siehe auch 376.

338. Das Phtalimid $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ ist durch die Unter-

suchungen von GABRIEL für die Synthese primärer Amine, in deren

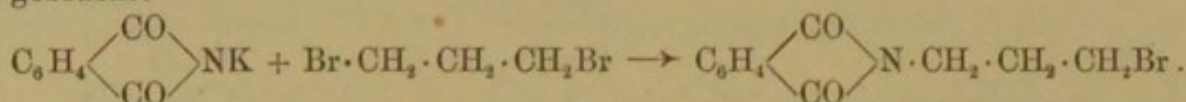
Alkylgruppe Substitution von Wasserstoff stattgefunden hat, von Bedeutung geworden.

Man gewinnt es durch Überleiten von trockenem Ammoniak über erhitztes Phtalsäureanhydrid. Sein Imidwasserstoff ist durch Metall ersetzbar; die Kaliumverbindung z. B. scheidet sich ab, wenn man KOH zur alkoholischen Lösung des Imids gibt. Läßt man auf dieses Phtalimidkalium Halogenalkyl einwirken, so wird das Metall durch Alkyl ersetzt; aus dem Reaktionsprodukt spalten Säuren oder Alkalien beim Erhitzen primäres Amin ab, welches ganz frei von sekundärem oder tertiärem Amin ist:

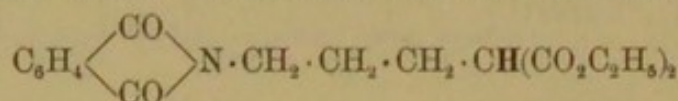


Die gleichen Reaktionen kann man auch mit substituierten Halogenalkylen ausführen, z. B. mit Äthylenbromid $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$, wodurch Bromäthylamin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ erhalten wird; mit Äthylenbromhydrin $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{OH}$ entsteht Oxyäthylamin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

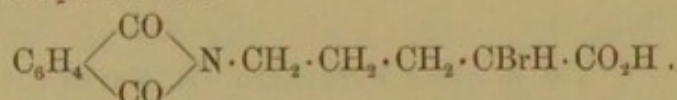
Als ein weiteres Beispiel mag noch die Synthese des Ornithins (200) erwähnt werden. Phtalimidkalium wird mit Trimethylenbromid in Reaktion gebracht:



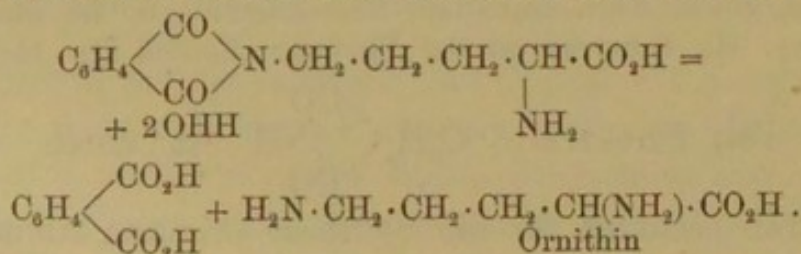
Das Produkt wird mit Natriumäthylmalonat behandelt, wodurch



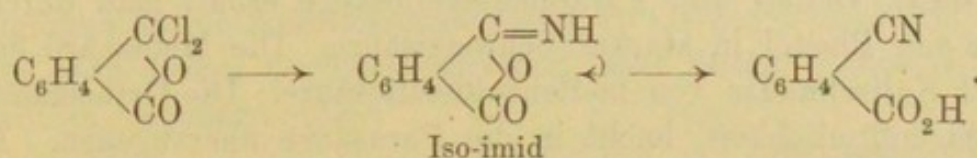
entsteht; in dieser Verbindung kann das durch fette Schrift hervorgehobene tertiäre Wasserstoffatom durch Brom ersetzt werden. Durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 resultiert



Weiter ist dann Br durch NH_2 zu ersetzen, indem man mit wäßrigem Ammoniak erhitzt. Darauf führt Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure zum Ornithin:



339. HOOGWERFF und VAN DORP fanden, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylchlorid o-Cyanbenzoesäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2H \end{smallmatrix}$ entsteht. Man kann diese Bildung durch die Annahme eines intermediär auftretenden Isoimids der Phtalsäure erklären:



Denn wenn auch dieses Phtalsäure-iso-imid selbst nicht isoliert werden konnte, gelang es doch, durch Einwirkung von primären Aminen auf Phtalylchlorid Substitutionsprodukte desselben darzustellen.

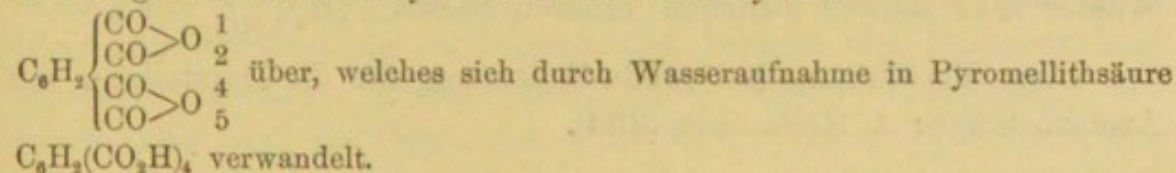
Isophthalsäure und Terephthalsäure $C_6H_4(COOH)_2$ (1, 3) und (1, 4).

340. Isophthalsäure wird dargestellt durch Oxydation von Meta-Xylol und durch Behandlung von Kolophonium mit Salpetersäure. Sie ist in Wasser schwer löslich und vermag kein Anhydrid zu bilden.

Terephthalsäure entsteht unter andrem bei der Oxydation des Terpentinöls; in Wasser, Alkohol und Äther ist sie nahezu unlöslich. Bei gewöhnlichem Druck schmilzt sie nicht, bei hoher Temperatur sublimiert sie ohne Zersetzung. Auch diese Säure bildet kein Anhydrid.

Höherbasische Säuren.

341. Es sind Tri-, Tetra-, Penta- und Hexacarbonsäuren bekannt. Unter ihnen verdient die Hexacarbonsäure, Mellithsäure, Beachtung wegen ihres Vorkommens in Honigstein, einem Mineral, welches in Braunkohlenlagern gefunden wird. Der Honigstein ist das Aluminiumsalz der Mellithsäure: $C_{12}O_{12}(Al_2)_2 + 18H_2O$; er kristallisiert in quadratischen Oktaedern. Mellithsäure entsteht durch Oxydation von Holzkohle mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Sie kristallisiert in Nadeln, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Beim Erhitzen spaltet sie zwei Moleküle CO_2 und zwei Moleküle H_2O ab und geht dadurch in Pyromellithsäureanhydrid



Verbindungen mit ungleichen Substituenten.

Kombinationen mit der Sulfogruppe.

Halogensulfosäuren.

342. Hier sind die Brombenzosulfosäuren zu nennen, welche eigentümlicherweise alle drei beim Schmelzen mit Kali in Resorcin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} & 1 \\ \text{OH} & 3 \end{smallmatrix}$

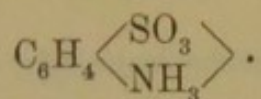
übergehen. Wir haben hier einen der wenigen Fälle, in denen eine Gruppe nicht an den Platz desjenigen Substituenten tritt, welchen sie ersetzt. Wir werden noch einige andre Beispiele dieser Art kennen lernen.

Phenolsulfosäuren.

343. Ortho- und Paraphenolsulfosäure erhält man durch Auflösen von Phenol in starker Schwefelsäure. Die Metasäure entsteht durch Kalischmelze von m-Benzoldisulfosäure. Die Orthosäure zeigt die Eigentümlichkeit, leicht in die Parasäure überzugehen. Phenol wird viel leichter sulfuriert wie Benzol; die beiden genannten Sulfosäuren entstehen bereits bei gewöhnlicher Temperatur aus Phenol und Säure.

p-Aminobenzolsulfosäure oder Sulfanilsäure

344. stellt man durch Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure dar; sie ist (wie die Isomere) in kaltem Wasser schwer löslich. Die basischen Eigenschaften des Anilins sind durch den Eintritt der Sulfogruppe in den Kern sehr geschwächt; denn diese Aminoverbindung vermag mit Säuren keine Salze mehr zu bilden. Die Sulfogruppe dagegen bildet mit Basen Salze. Die Sulfanilsäure ist wahrscheinlich ein inneres Salz:



Bei der Kalischmelze entsteht nicht, wie man erwarten sollte, Aminophenol, sondern Anilin. Durch Oxydation mit Chromsäure wird Chinon gebildet.

Beim Eingießen einer Mischung der wäßrigen Lösungen von sulfanilsaurem Natron und Natriumnitrit in verdünnte Schwefelsäure scheidet sich Benzol-p-diazoniumsulfosäure in Form eines in

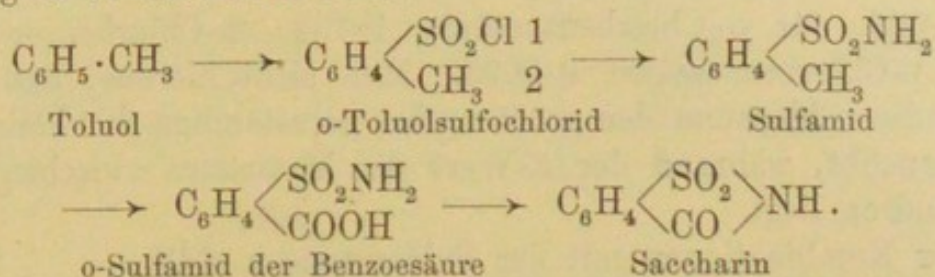
Wasser sehr schwer löslichen inneren Salzes $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\rangle$ ab.

Diese Verbindung hat große Bedeutung für die Darstellung von Azofarbstoffen; s. Helianthin (**334**).

Sulfobenzoessäuren.

345. Das Imid der Orthosulfobenzoessäure $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH}$, unter dem Namen Saccharin bekannt, ist durch seinen außergewöhnlich süßen Geschmack ausgezeichnet und wird als Ersatz des Zuckers für Zuckerkrankte benutzt. Es besitzt keinen Nährwert, wohl aber die 500fache Süßkraft des Rohrzuckers. Da durch direktes Sulfurieren von Benzoessäure beinahe ausschließlich Metasulfobenzoessäure

entsteht, so ist dieser Weg für die Gewinnung des Saccharins nicht geeignet. Man geht deshalb vom Toluol aus, welches durch Behandeln mit Chlorsulfonsäure SO_3HCl ein Gemisch von Para- (in der Hauptmenge) und Orthotoluolsulfochlorid liefert. Aus diesem Orthosulfochlorid wird das Sulfamid dargestellt und danach die Methylgruppe durch Kaliumpermanganat zu Carboxyl oxydiert. Beim Erhitzen gibt dieses Oxydationsprodukt sehr leicht 1 Mol H_2O ab und geht in Saccharin über:



Saccharin ist ein weißes kristallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich ist. Durch Aufnahme von einem Molekül Wasser wird es in das nicht süß schmeckende o-Sulfamid der Benzoesäure zurückverwandelt.

In Deutschland ist die Fabrikation unter staatliche Kontrolle gestellt und die Anwendung als Zuckerersatz, soweit nicht medizinische Zwecke vorliegen, verboten.

Kombinationen mit Halogen.

Halogenphenole.

346. Durch direktes Chlorieren des Phenols erhält man o- und p-Chlorphenol, Verbindungen, welche auch aus den Halogen-Nitrobenzolen durch Reduktion und darauffolgende Diazotierung entstehen. Sie besitzen scharfen Geruch. Durch Schmelzen mit Kali kann man ihr Halogen gegen Hydroxyl austauschen, wodurch aber nicht immer die entsprechende Hydroxylverbindung entsteht. Der saure Charakter der Phenole wird durch den Eintritt des Halogens noch erheblich verstärkt, Trichlorphenol z. B. zersetzt Carbonate. Wir sahen (284), daß die Gegenwart eines Hydroxyls im Benzolkern den Ersatz der Wasserstoffatome durch Halogen bedeutend erleichtert. Jod kann indessen nur dann substituierend wirken, wenn ein Oxydationsmittel zur Oxydation der gebildeten Jodwasserstoffsäure zugegen ist, da dieselbe sonst aus dem Jodphenol das Jodatom wieder wegnehmen würde.

Halogenbenzoesäuren.

347. Aus der Benzoesäure erhält man durch direkte Chlorierung die Metaverbindung. Letztere kann auch aus der entsprechenden

Aminoverbindung durch Diazotierung gewonnen werden, ein Weg, der für die Darstellung der Halogenbenzoesäuren sehr zu empfehlen ist. Die Einwirkung von PCl_5 auf die Oxybenzoesäuren verläuft wenig glatt. Para-Chlor- oder -Brombenzoesäure wird meist durch Oxydation des entsprechenden halogenierten Toluols gewonnen.

Wie zu erwarten ist, werden die sauren Eigenschaften der Benzoesäure durch die Einführung von Halogen verstärkt, wie die Zunahme der Dissoziationskonstante K anzeigt. K ist für Benzoesäure 0.006, für o-Chlorbenzoesäure 0.132, m-Chlorbenzoesäure 0.0155, p-Chlorbenzoesäure 0.0093. Man sieht hieraus, daß das orthoständige Chloratom den größten, das paraständige den kleinsten Einfluß ausübt, während der K -Wert der Metasäure zwischen den beiden andren liegt.

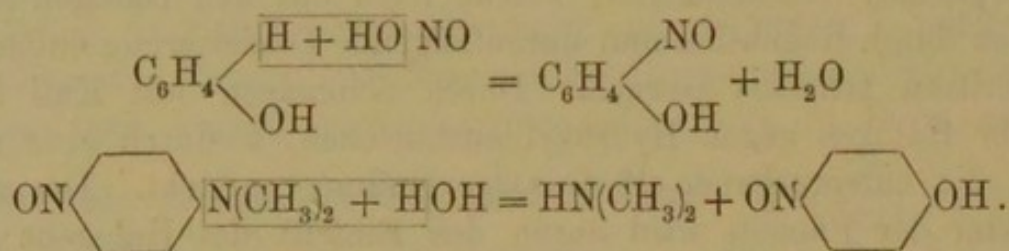
Über Kombinationen mit der Sulfogruppe s. 342.

Kombinationen mit Hydroxyl.

Nitrosophenol.

348. Diese Verbindung reagiert in einigen Fällen so, als ob sie die Struktur $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NO} & 1 \\ \text{OH} & 4 \end{smallmatrix}$ besäße, während ihre Bildungsweise aus Chinon und Hydroxylamin auf die Struktur $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ hinweist.

Sie entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol, sowie durch Einwirkung von Kali auf Nitrosodimethylanilin

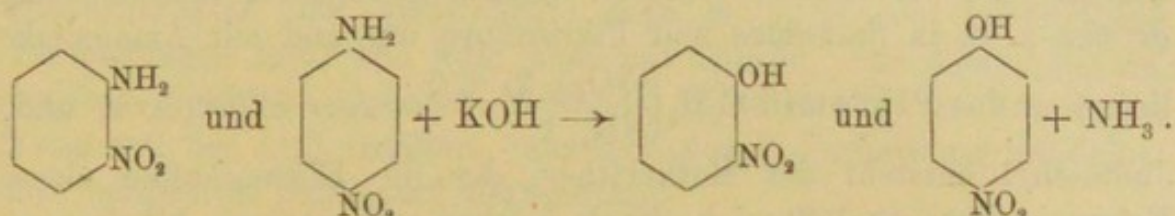


Nitrosophenol (Chinonoxim) bildet analog wie andre Oxime Salze mit Basen. Es besteht aus farblosen Nadeln, die sich an der Luft schnell braun färben. Bei der Oxydation und Reduktion reagiert es als Nitrosophenol; es liefert dabei nämlich Nitrophenol bzw. Aminophenol.

Nitrophenole.

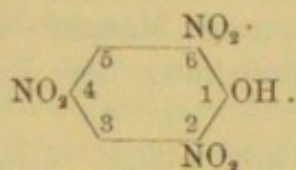
349. Die größere Leichtigkeit, mit welcher die Kernwasserstoffatome bei den Phenolen im Vergleich zum Benzol ersetzt werden, tritt auch im Verhalten gegen Salpetersäure hervor. Während

Benzol nur bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure nitriert wird, bilden sich o- und p-Nitrophenol, wenn man Phenol mit verdünnter Salpetersäure bei niedriger Temperatur behandelt. Die beiden Isomeren lassen sich durch Wasserdampfdestillation voneinander trennen, da nur die Orthoverbindung übergeht. m-Nitrophenol kann über die Diazoverbindung aus m-Nitranilin dargestellt werden. Aus o- und p-Nitranilin kann man durch Einwirkung von Kali direkt Nitrophenol erhalten, nicht aber aus m-Nitranilin:



Aus diesen Reaktionen ergibt sich wiederum, daß die Beweglichkeit der Substituenten im Benzol bei Anwesenheit mehrerer Gruppen viel größer ist, als wenn nur eine Gruppe zugegen ist. In den Nitrophenolen ist der saure Charakter des Phenols verstärkt; alle zersetzen Carbonate. Siehe weiter über Nitrophenole 328.

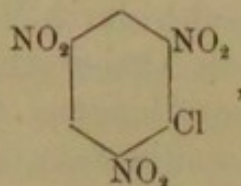
350. Das bekannteste Nitrophenol ist die Pikrinsäure, Trinitrophenol 1, 2, 4, 6:



Sie entsteht beim Kochen der verschiedensten tierischen und pflanzlichen Stoffe, wie Seide, Leder, Wolle, Harzen, Anilin, Indigo u. a., mit konzentrierter Salpetersäure. Man löst zu ihrer Darstellung Phenol in starker Schwefelsäure und trägt diese Lösung vorsichtig in kleinen Mengen in starke Salpetersäure (1.4 spez. Gewicht) ein. Nach Beendigung der zuerst heftigen Reaktion wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert Pikrinsäure in gelben Blättchen aus. Sie läßt sich nicht weiter nitrieren, ist also das Endprodukt der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol. Hierdurch erklärt sich auch ihre eben erwähnte Bildung aus sehr verschiedenartigen Stoffen.

Reine Pikrinsäure ist im festen Zustand nur sehr schwach gefärbt, ihre wäßrige Lösung dagegen ist intensiv gelb. Da sie — als starke Säure — in Wasser beträchtlich ionisiert ist, gehört diese gelbe Farbe dem Anion an. Pikrinsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich und mit Wasserdampf nicht flüchtig; sie schmilzt bei 122° und verpufft beim raschen Erhitzen.

Die Pikrinsäure ist nach folgenden Reaktionen einer Carbonsäure vergleichbar. PCl_5 ersetzt die Hydroxylgruppe glatt durch Chlor; es entsteht Pikrylchlorid:



welches sich wie ein Säurechlorid verhält. Mit heißem Wasser setzt es sich z. B. in Salzsäure und Pikrinsäure um und mit Ammoniak liefert es das Pikramid $\text{C}_6\text{H}_2\left\{\begin{smallmatrix}(\text{NO}_2)_3 & 2, 4, 6 \\ \text{NH}_2 & 1\end{smallmatrix}\right.$. Aus Silberpikrat und Jodmethyl entsteht der Methyläther, der die Eigenschaften eines Esters besitzt; er läßt sich durch Kochen mit starkem Alkali verseifen und wird durch Ammoniak in Pikramid verwandelt. Diese Tatsachen zeigen auf das deutlichste, wie sehr die Beweglichkeit der vierten Gruppe durch die Gegenwart der drei Nitrogruppen erhöht wird.

Pikrinsäure bildet gut kristallisierende Salze von gelber oder roter Farbe, Pikrate, welche sehr explosibel sind. Das Kaliumsalz ist in Wasser schwer löslich; ebenso wie das Ammoniumsalz explodiert es heftig durch Schlag. Die Säure selbst explodiert auf diese Weise nicht. In kleineren Mengen längere Zeit eingenommen, ruft das Kaliumsalz Gelbfärbung der Bindehaut des Auges und der ganzen Haut hervor.

Pikrinsäure bildet mit vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen molekulare Verbindungen, so z. B. mit Naphtalin einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$. Diese Verbindungen kristallisieren gut und können oft mit Vorteil zur Abscheidung von Kohlenwasserstoffen oder zur Identifizierung derselben (durch den Schmelzpunkt) benutzt werden. Die Säure läßt sich daraus durch Ammoniak leicht wieder entfernen. Die Pikrinsäure besitzt einen intensiv bitteren Geschmack; davon rührt ihr Name her (*πικρός* bitter). Als Reagens dient Cyankalium, welches Rotfärbung verursacht. Die hierbei entstehende Verbindung hat den Namen Isopurpursäure bekommen.

Die Pikrinsäure dient — gewöhnlich in der Form ihres Ammoniumsalzes — zur Bereitung des Sprengstoffes Melinit. Früher fand sie auch als gelber Farbstoff für Seide und Wolle ausgedehnte Verwendung.

Styphninsäure $\text{C}_6\text{H}_2\left\{\begin{smallmatrix}(\text{OH})_2 \\ (\text{NO}_2)_3\end{smallmatrix}\right.$ ist ein Beispiel für ein nitriertes Dioxybenzol. Sie entsteht aus Resorcin und kalter Salpetersäure und bildet sich auch unter der Einwirkung dieses Agens auf einige Gummiharze. Auch m-Nitro-

phenol geht durch sehr kräftige Einwirkung von Salpetersäure in Styphninsäure über; es findet primär die Bildung eines Tetranitrokörpers statt, in welche eine Nitrogruppe so beweglich ist, daß dieselbe bereits durch Wasser gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, wodurch Styphninsäure entsteht.

Aminophenole

351. entstehen durch Reduktion der Nitrophenole. In ihnen ist der Säurecharakter sehr geschwächt: denn sie gehen mit Basen keine Verbindungen mehr ein, wohl aber mit Säuren. Die Aminophenole, farblose Blättchen, werden in freiem Zustand bereits durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, was sich durch Verharzung kundgibt; ihre salzsauren Salze sind beständiger.

Para-aminophenol stellt man vorteilhaft durch Elektroreduktion von Nitrobenzol in schwefelsaurer Lösung dar (**302**).

Die alkalische Lösung des p-Aminophenols färbt sich rasch dunkel; sie ist jedoch bei Gegenwart von Natriumsulfit haltbar. Eine solche Lösung wird unter dem Namen Rodinal als guter Entwickler in der Photographie benutzt.

LUMIÈRE hat einige allgemeine Regeln gefunden, welchen aromatische Verbindungen genügen müssen, um als Entwickler in der Photographie zu dienen. Er hat z. B. gezeigt, daß solche Verbindungen entweder mehrere Hydroxyl- oder Aminogruppen enthalten müssen, oder wenigstens je eine dieser beiden Gruppen zugleich; weiter, daß Substitutionen, sowohl in der Amino- wie in der Hydroxylgruppe, das Entwicklungsvermögen vernichten, sofern nicht wenigstens noch zwei solche Gruppen unverändert im Molekül übrig bleiben.

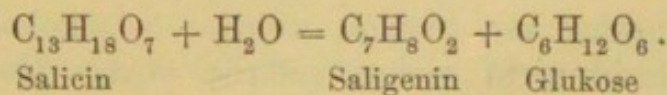
Ein Derivat des p-Aminophenols, welches auch Anwendung gefunden hat, ist das Acetyl-p-phenetidin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ NH \cdot C_2H_5O \end{smallmatrix}$ (Acetaminoderivat des Phenetols $C_6H_5 \cdot OC_2H_5$). Es wird als Medikament unter dem Namen Phenacetin gebraucht. Unter der Bezeichnung Amidol werden Salzlösungen des Diaminophenols 1, 2, 4 als photographische Entwickler in den Handel gebracht.

Oxysäuren.

352. Die wichtigste der aromatischen Oxysäuren ist die unter dem Namen Salicylsäure bekannte Ortho-oxybenzoesäure

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH & 1 \\ CO_2H & 2 \end{smallmatrix}$. Sie führt ihren Namen von ihrem Vorkommen im

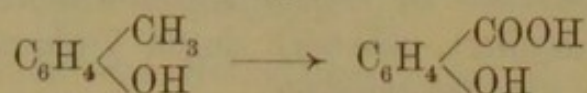
Salicin, einem Glukosid, welches sich im Bast und in den Blättern der Weide findet. Durch Hydrolyse wird es in Saligenin und Glukose gespalten:



Saligenin ist der Alkohol, welcher der Salicylsäure entspricht; durch Oxydation kann es in diese übergeführt werden:

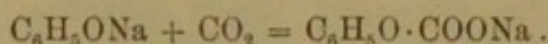


Salicylsäure findet sich als Methylester im ätherischen Öl von *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl), aus welchem die Säure für therapeutische Zwecke auch jetzt noch gewonnen wird. Ferner kann man sie durch Schmelzen von o-Kresol mit Ätzkali und Bleisuper-oxyd als Oxydationsmittel in guter Ausbeute erhalten:

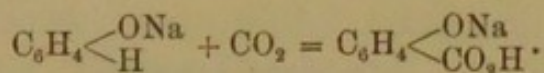


Technisch wird sie nach einem von KOLBE aufgefundenen und von SCHMITT verbesserten Verfahren, nämlich durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß auf 130°, bereitet.

Wenn Phenolnatrium bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlendioxyd unter einem Überdruck von ca. $\frac{1}{3}$ Atmosphäre in Berührung gebracht wird, bildet sich phenylkohlensaures Natrium:



Man hat deshalb diese Verbindung als Zwischenprodukt bei der Synthese von Salicylsäure betrachtet. LOBBY DE BRUYN bewies aber, daß sie dies nicht sein kann; denn wenn sie (wie bei der SCHMITTSchen Synthese) erhitzt wird, zersetzt sie sich zunächst wieder vollständig in ihre Komponenten; bei 85° erreicht die Spannung der Kohlensäure schon eine Atmosphäre. Erst bei fortgesetztem Erhitzen oberhalb 100° im geschlossenen Apparat verringert sich der Druck wieder. Das so dargestellte Produkt ist jedoch kein salicylsaures Natrium $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{Na} \end{array}$, sondern Phenolnatrium-ortho-carbonsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, so daß man annehmen muß, daß das Molekül CO_2 nicht das Natriumatom des Phenolnatriums angreift, sondern sich zwischen den Phenylrest und das orthoständige Wasserstoffatom einschiebt:



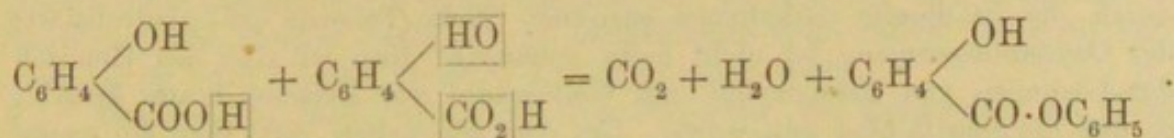
In der Tat kann das Reaktionsprodukt unter andrem dadurch von Natrium-salicylat unterschieden werden, daß es Ammoniakgas zu absorbieren vermag, was letzteres nicht tut. Durch Behandlung mit Säuren gibt es natürlich Salicylsäure.

Die Salicylsäure stellt ein kristallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver vom Schmelzpunkt 159° dar. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert sie, durch schnelles Erhitzen wird sie dagegen in Phenol und Kohlendioxyd gespalten. Bromwasser ruft einen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{OBr}$ hervor. Mit Eisenchlorid entsteht auch in alkoholischer Lösung Violett-färbung (Unterschied von Phenol, welches in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt wird). Kocht man eine

Salicylsäurelösung mit Kalkwasser, so fällt das basische Kalksalz $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup COO \\ \diagdown O \end{smallmatrix} Ca$ aus; da bei den isomeren Oxybenzoesäuren keine Abscheidung eintritt, so besitzt man hierin ein Mittel, die Salicylsäure von den letzteren zu trennen.

Salicylsäure wirkt gärungshemmend und fäulnisverhindernd und wird deshalb zur Konservierung von Nahrungsmitteln, Getränken (Bier) usw. angewandt. Jedoch scheint sie nicht ganz unschädlich zu sein. Ihr Natriumsalz, sowie ihr Acetylderivat $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup OC_2H_3O \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix}$ (welches unter dem Namen Aspirin bekannt ist) werden innerlich therapeutisch angewendet.

Durch Erhitzen auf 220° geht sie unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser in den salicylsauren Phenylester über:



Letzterer findet unter dem Namen Salol bei Gelenkrheumatismus, Neuralgie usw. therapeutisch Anwendung.

Meta- und Para-Oxybenzoesäure geben mit Eisenchlorid keine Färbung; ihre basischen Barytsalze sind unlöslich.

Dioxysäuren.

353. Unter diesen ist die Protokatechusäure $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 3 \\ 4 \end{matrix}$

zu nennen, welche aus vielen Harzen durch Kalischmelze entsteht. Synthetisch gewinnt man sie durch Erhitzen von Brenzkatechin mit Ammoniumcarbonat. Dies ist ein sehr bemerkenswertes Beispiel einer leichten Einführung des Carboxyls in den Kern. In Wasser ist die Säure leicht löslich; sie reduziert ammoniakalische Silberlösung, aber nicht alkalische Kupferlösung. Eine sehr charakteristische Reaktion gibt die Protokatechusäure mit Eisenchlorid, nämlich Grünfärbung, die beim Zufügen einer sehr verdünnten Sodalösung in Blau umschlägt und schließlich in Rot übergeht.

Trioxysäuren.

354. Die bekannteste ist die Gallussäure $C_6H_2 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \\ \diagdown OH \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix} \begin{matrix} 5 \\ 4 \\ 3 \\ 1 \end{matrix}$,

welche im chinesischen Tee, in Dividivi, im Sumach usw. frei vor-

kommt. Gewöhnlich stellt man sie dar, indem man Tannin mit verdünnten Säuren kocht. Sie kristallisiert in feinen Nadeln, die in kochendem Wasser leicht löslich sind. Beim Erhitzen geht Gallussäure unter CO_2 -Abspaltung in Pyrogallol über (324); sie reduziert Gold- und Silbersalze unter Abscheidung des Metalls und gibt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag. Ebenso wie Pyrogallol färbt sie sich an der Luft durch Oxydation braun.

Gallussäure dient zur Bereitung schwarzer Tinte. Die in Wasser gelöste Gallussäure wird mit einer Lösung von Ferrosulfat gemischt, welche eine Spur freier Schwefelsäure enthält. Ohne Gegenwart von Schwefelsäure würde das Ferrosalz an der Luft ziemlich rasch oxydiert werden und mit der Gallussäure einen dicken schwarzen Niederschlag bilden; bei Anwesenheit von ein wenig Schwefelsäure geht diese Oxydation aber außerordentlich langsam vor sich. Wird die Lösung auf Papier gebracht, so wird die freie Säure durch die in diesem enthaltenen basischen Stoffe (Tonerde usw.) neutralisiert; der Oxydationsvorgang ist nicht mehr gehemmt. Nun ist aber das Gemisch der Lösungen von Eisenoxydul und Gallussäure nur schwach braun gefärbt, so daß die Schrift blaß sein würde. Um dem abzuhelpen, setzt man ein wenig Indigolösung zu, wodurch die Tinte zwar blau aus der Feder fließt, aber durch den Oxydationsprozeß beim Trocknen tiefschwarz wird.

355. Mit der Gallussäure nahe verwandt sind die Gerbstoffe oder Gerbsäuren, die im Pflanzenreich weit verbreitet sind. Allgemein versteht man unter Gerbstoffen Verbindungen, die in Wasser leicht löslich sind, einen zusammenziehenden (adstringierenden) Geschmack besitzen, mit Eisenoxydsalzen schwarze oder grüne Färbung geben, Tierhaut in Leder überführen und Eiweißstoffe fällen. Einige Gerbstoffe sind Glykoside der Gallussäure.

Man unterscheidet verschiedene Arten von Gerbstoffen, die analoge Eigenschaften besitzen, aber in ihrer Zusammensetzung von Tannin verschieden sind. Sie führen den Namen der Pflanzen, in denen sie vorkommen. So kennt man z. B. Kino-, Katechu-, Moringa-, Kaffee-, Eichen-, China-Gerbsäure und noch andre.

Tannin $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$ ist der Typus der Gerbstoffe; durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es fast quantitativ in Gallussäure umgewandelt. Durch Destillation mit Zinkstaub entsteht Diphenylmethan. Es enthält sechs Hydroxylgruppen, weil es ein Hexamethyläther und ein Hexa-acetat geben kann. Tannin ist optisch aktiv. Sein Molekül scheint einen ziemlich komplizierten Bau zu haben.

Tannin wird am leichtesten aus den Galläpfeln gewonnen, krankhaften Auswüchsen an Blättern und Zweigen der Eiche, die unter Mitwirkung eines Insekts (Gallwespe) entstehen. Besonders

die türkischen Galläpfel sind reich an Tannin; man kann aus diesen bis zu 65% ihres Gewichtes erhalten.

Von Tannin rührt der vielen Getränken eigene bittere Geschmack her, z. B. bei dem Tee, wenn er zu lange gezogen hat. Durch Zusatz von Milch verschwindet der bittere Geschmack, da das Tannin sich mit den Eiweißstoffen der Milch zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt.

Tannin stellt ein weißes (oft etwas gelbliches) amorphes Pulver dar, welches sich in Wasser gut, in Alkohol wenig löst und in Äther unlöslich ist. Es bildet mit zwei Äquivalenten der Metalle Salze und schlägt viele Alkaloide aus ihren wäßrigen Lösungen nieder, so z. B. Strychnin und Chinin.

356. Gerbsäure ist als Acidum tannicum officinell. In der Gerberei dienen Gerbstoffe dazu, die tierische Haut in Leder überzuführen.

Bei dem Gerben wird die tierische Haut mit Gerbstoffen durchtränkt. Durch diese Behandlung wird sie biegsam und geschmeidig und widersteht in der Nässe der Fäulnis, während die unveränderte Haut durch Trocknen steif und hornig wird und im feuchten Zustand schnell fault.

Die tierische Haut besteht aus drei Schichten, der Epidermis, der Cutis oder Lederhaut und der Fetthaut; nur die Cutis dient für die Lederbereitung die beiden andren Schichten müssen entfernt werden. Zu diesem Zweck werden die Häute in fließendem Wasser eingeweicht, wodurch Epidermis und Fetthaut in Fäulnis übergehen und alsdann mit einem stumpfen Messer leicht entfernt werden können. Die so präparierten Häute werden in großen Trögen (Küpen) in horizontaler Lage ausgebreitet, wobei man zwischen je zwei Häute Eichenrinde (oder ein andres Gerbsäure enthaltendes Material) streut. Hierauf werden die Tröge voll Wasser gepumpt. Nach 6—8 Wochen werden die Häute herausgeholt und in eine zweite Küpe mit mehr oder stärkeren Rinden gebracht. Dies wird mit einem stets konzentrierteren Gerbstoff fortgesetzt, bis die Häute gar sind, was je nach deren Dicke 2—3 Jahre dauern kann. Ob eine Haut gut durchgegerbt oder gar ist, erkennt man an dem Durchschnitt und durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure; schwillt sie dabei von innen noch an, so ist der Übergang in Leder noch nicht ganz eingetreten. Es scheint noch zweifelhaft zu sein, ob das Gerben ein mechanischer oder ein chemischer Prozeß ist. Nach der Ansicht einiger setzt sich der Gerbstoff nur mechanisch in der Haut ab; nach andren bildet sich eine chemische Verbindung zwischen dessen Bindegewebe und Gerbstoff. Die erstere Meinung hat die meisten Anhänger.

Säuren mit Hydroxyl oder Carboxyl in den Seitenketten.

357. Es sind hier drei verschiedene Kombinationen denkbar: 1) OH in der Seitenkette, CO₂H im Kern; 2) CO₂H in der Seitenkette, OH im Kern; 3) OH und CO₂H beide in der Seitenkette.

Vertreter der drei Arten sind:

1) Oxymethylbenzoesäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2OH \\ CO_2H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}$, bereits beim Phtalid (375) erwähnt, welches durch Wasserabspaltung daraus entsteht. Man gewinnt diese

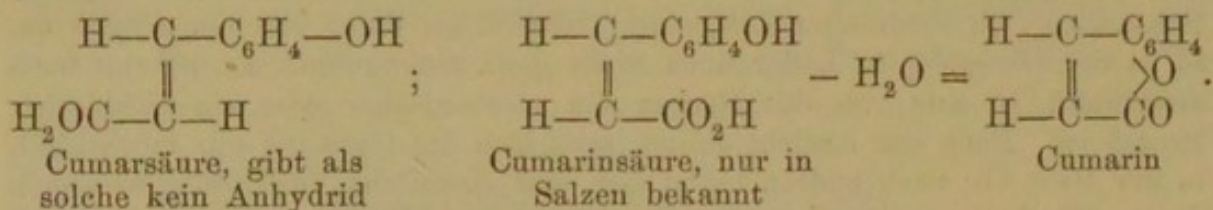
Säure durch Kochen von o-Xylylenchlorid $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ mit Wasser und Bleinitrat.

2) p-Oxyphenylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$, welche durch ihren Zusammenhang mit dem Tyrosin (Schmelzpunkt 235°), das sich in altem Käse, in der kranken Leber, im Pankreas usw. findet, eine gewisse Bedeutung besitzt. Ferner entsteht es durch Spaltung aus Eiweiß bei der Verdauung, bei der Fäulnis oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Formel des Tyrosins ist

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ und seine Struktur $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$; es ist also

die der p-Oxyphenylpropionsäure entsprechende α -Aminosäure. Als solche bildet das Tyrosin sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze.

Ortho-oxyzimtsäure $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ existiert in zwei Formen, als Cumarsäure und als Cumarinsäure, die leicht ineinander übergehen können. Die Cumarinsäure selbst kennt man allerdings nicht im freien Zustand, sondern nur in Salzen; wird sie aus diesen freigemacht, so verliert sie sofort ein Molekül Wasser und geht in Cumarin, den Riechstoff des Waldmeisters (*Asperula odorata*) über. Cumarsäure hingegen vermag kein eigenes Anhydrid zu bilden. Entzieht man ihr Wasser, so entsteht Cumarin, welches beim Behandeln mit Alkalien Salze der Cumarinsäure liefert. Da dies Verhalten lebhaft an das der Malein- und Fumarsäure (170) erinnert, so darf man annehmen, daß auch in diesem Fall Stereoisomerie zugrunde liegt. Die beiden Säuren wären dann zu formulieren:



Cumarin kann man nach der PERKINSchen Synthese (319) aus Salicylaldehyd oder durch dessen Kondensation mit Malonsäure darstellen, wobei im ersten Fall zunächst Acetylcumarsäure $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{O}|\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CH}=\text{CHCO}|\text{OH} \end{smallmatrix}$ entsteht, die beim Erhitzen Essigsäure abspaltet und in Cumarin übergeht.

3) Mandelsäure enthält Hydroxyl und Carboxyl, beide in der Seitenkette. Ihre Struktur ist $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, wie ihre Synthese aus Benzaldehyd und Blausäure ergibt. Die natürliche Mandelsäure ist linksdrehend; die synthetische kann durch Schimmel-

pilzkulturen (von *Penicillium glaucum*) gespalten werden, wobei die rechtsdrehende Säure übrig bleibt. Auch durch Überführung in das Cinchoninsalz läßt sich die Spaltung bewerkstelligen. Das Salz der rechtsdrehenden Säure kristallisiert dabei zuerst aus.

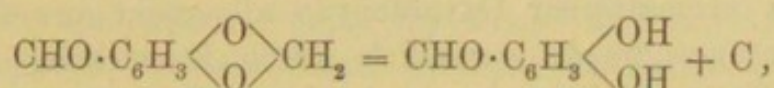
Die Para-Mandelsäure (wie die inaktive Modifikation bisweilen genannt wird) schmilzt bei 119° und ist in Wasser sehr leicht löslich; die optisch aktiven Säuren schmelzen dagegen bei 134° und sind in Wasser weniger löslich.

358. Eine ungesättigte Säure soll hier auch noch erwähnt werden, die Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4$. Sie ist ein Spaltungsprodukt des Piperins (**399**).

Durch Oxydation mit Permanganat geht sie über in Piperonal,

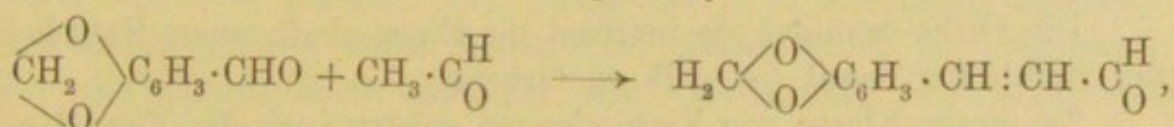
welches die Formel $CH_2 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{C}(=\text{O})\text{H}$ hat, weil es einerseits durch

Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Protokatechualdehyd (**359**) und Kohle gibt:

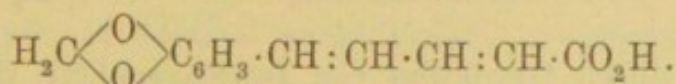
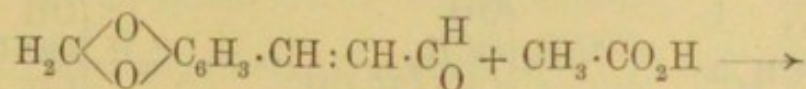


andererseits sich aus diesem Aldehyd durch Einwirkung von Methylenjodid und Alkali zurückgewinnen läßt. Das Piperonal schmilzt bei 37° , siedet bei 263° , hat einen heliotropähnlichen Geruch und findet daher in der Parfümerie Verwendung.

Durch Kondensation des Piperonals mit Acetaldehyd in Gegenwart von Natronlauge entsteht Piperonylacrolein:



welches seinerseits durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nach der PERKINSchen Reaktion in Piperinsäure übergeht:

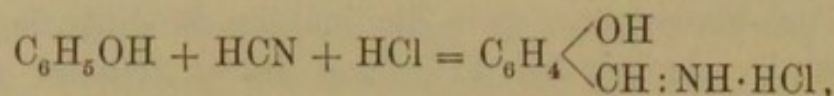


Piperinsäure

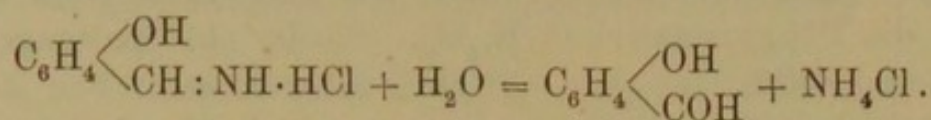
Oxyaldehyde.

359. Aromatische Oxyaldehyde lassen sich mittels einer allgemein anwendbaren, von GATTERMANN entdeckten synthetischen Reaktion gewinnen. Dieselbe besteht in der gleichzeitigen Ein-

wirkung von wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff auf die ätherische Lösung eines Phenols. Häufig ist es zweckmäßig, noch eine kleine Menge Chlorzink als Kondensationsmittel zuzusetzen. Als Zwischenprodukt tritt dabei das salzsaure Salz eines Imids auf:



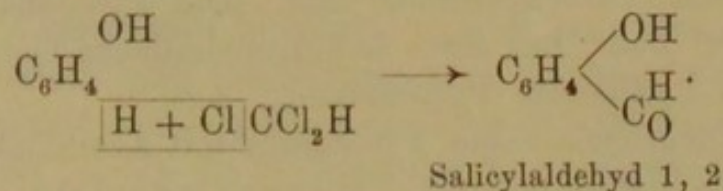
welches auch in verschiedenen Fällen isoliert werden kann. Warmes Wasser verwandelt das Imid in Oxyaldehyd und Salmiak:



Aus Phenol erhält man auf diese Weise Para-oxybenzaldehyd.

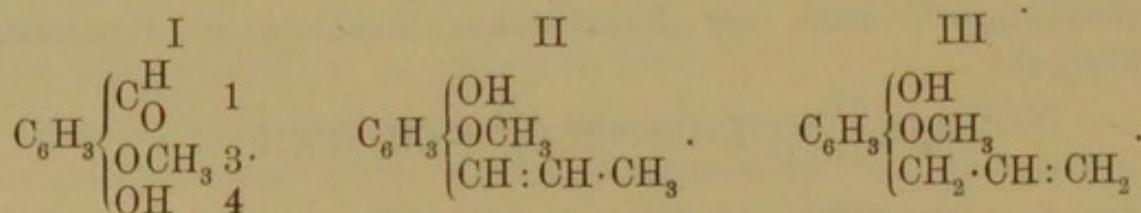
Salicylaldehyd $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \text{ 1} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{CO} \text{ 2} \end{array}$ kommt in dem flüchtigen Öl

von Spiraea-Arten vor. Künstlich kann er nach einer andren, zur Darstellung aromatischer Oxyaldehyde allgemein anwendbaren Reaktion gewonnen werden, nämlich durch Einwirkung von Chloroform und Kali auf Phenole; nach ihrem Entdecker wird sie die REIMERSche Synthese genannt:



Die Ortho-oxyaldehyde besitzen die Eigenschaft, unsre Haut bei der Berührung damit tief gelb zu färben.

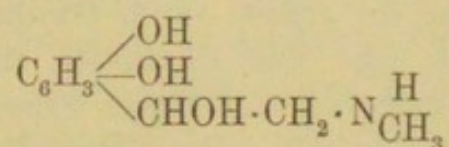
Zu dieser Klasse von Verbindungen gehört auch das Vanillin. Dasselbe ist der Methyläther des Protokatechualdehyds (I):



Technisch wird es durch Oxydation von Iso-Eugenol (II) dargestellt. Diese Verbindung entsteht aus Eugenol (III) durch Kochen mit alkoholischem Kali, wodurch die doppelte Bindung in der Seitenkette verschoben wird. Eugenol ist der Hauptbestandteil des Nelkenöls.

Über Kombinationen von Hydroxyl mit der Sulfogruppe s. 343; mit den Halogenen s. 346.

Ein wichtiges, hier zu erwähnendes Naturprodukt ist das Adrenalin, $C_9H_{13}O_3N$. Es wird aus den Nebennieren von Pferden und andren Tieren gewonnen und besitzt schon in sehr verdünnter Lösung eine gefäßverengernde und blutstillende Wirkung; es findet daher in der Heilkunde Verwendung (Suprarenin). Durch Oxydation gibt es Protokatechusäure und durch Destillation mit Natronlauge Methylamin. Es läßt sich in eine Tribenzoylverbindung überführen. Diese Eigenschaften lassen es als ein substituiertes Benzol, etwa als



auffassen.

Kombinationen mit der Nitro- und Aminogruppe.

Nitraniline.

360. Verbindungen, welche die Nitro- und die Aminogruppe zugleich enthalten, können durch partielle Reduktion der Dinitroverbindungen dargestellt werden, wozu sich mit Vorteil Schwefelammonium verwenden läßt. Eine andre Methode zu ihrer Gewinnung ist die Nitrierung des Anilins. Läßt man jedoch Salpetersäure direkt auf diese Base einwirken, so tritt vornehmlich Oxydation ein. Soll die Säure nitrierend wirken, so muß man die Aminogruppe des Anilins gegen ihre Einwirkung „schützen“. Dies erreicht man entweder dadurch, daß man das Anilin zuerst in Acetanilid überführt und dieses nitriert, oder indem man Salpetersäure bei Gegenwart von viel Schwefelsäure einwirken läßt. Macht man von der Acetylverbindung Gebrauch, so entsteht hauptsächlich p-Nitranilin, bei Anwendung von Schwefelsäure m- und p- neben wenig o-Nitranilin.

In diesen Verbindungen ist der basische Charakter geschwächt; ihre Salze werden bereits durch Wasser zersetzt.

Ortho-, Meta- und Paranitranilin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ sind gelbe kristallisierte Körper, in Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkte: 71° , 114° und 147° .

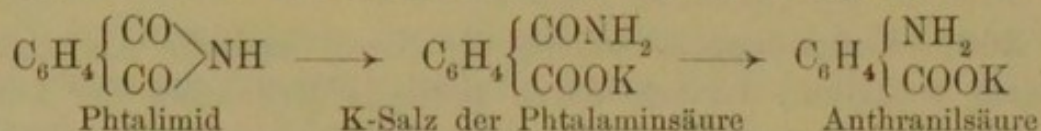
Nitrobenzoesäuren.

Beim Nitrieren von Benzoesäure entsteht hauptsächlich die Metaverbindung, daneben Ortho- und sehr wenig Parasäure. Die Orthoverbindung wird am besten durch Oxydation des o-Nitrotoluols erhalten; sie ist durch intensiv süßen Geschmack charakterisiert.

Durch den Eintritt der Nitrogruppe ist der Wert der Dissoziationskonstante K , der Benzoesäure gegenüber, erheblich gestiegen. K beträgt nämlich für letztere 0.006, für o-Nitrobenzoesäure 0.616; für die m-Säure 0.0345 und für die p-Säure 0.0396. Schmelzpunkte: 148°, 141° und 241°.

Aminobenzoessäuren.

Von diesen ist die Orthoverbindung Anthranilsäure am wichtigsten; man hat sie zuerst durch Oxydation des Indigos gewonnen. Sie besitzt ganz den Charakter einer Aminosäure und bildet sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze. Die Anthranilsäure besitzt süßen Geschmack und zeigt schwach antiseptische Eigenschaften. Man kann sie nach der Methode von HOOGEWERFF und VAN DORP aus Phtalimid durch Behandeln mit Bromlauge darstellen; hierbei entsteht zunächst das phtalaminsäure Salz, welches nach der Reaktion von 254 in Anthranilsäure übergeht:



Anthranilsäure schmilzt bei 145° und kann ohne Zersetzung sublimiert werden; sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie wird gegenwärtig für die technische Synthese des Indigos in großem Maßstabe nach der oben genannten Methode dargestellt, wobei man statt Bromlauge Chlorkalk verwendet.

Ortsbestimmung bei aromatischen Verbindungen.

361. Im vorstehenden sind einige wichtige mehrfach substituierte Benzolderivate beschrieben worden. Nunmehr soll ein Einblick in die allgemeinen Methoden gegeben werden, nach denen man die Stellung der Substituenten ermittelt.

Es gibt zwei Arten der Ortsbestimmung:

1) die relative Ortsbestimmung. Man sucht Verbindungen, in denen die Plätze der Substituenten unbekannt sind, in solche mit bekannter Stellung überzuführen und folgert dann, daß in der ersten Verbindung die Substituenten die gleiche Anordnung wie in der zweiten haben. Will man z. B. die Struktur eines der drei Xylole bestimmen, so könnte man diesen Kohlenwasserstoff oxydieren; die entstehende Phtalsäure würde — wenn die Stellung der Carboxyle in den drei Phtalsäuren bekannt ist — die Stellung der Methylgruppen in dem untersuchten Xylol angeben.

Für die Anwendbarkeit dieser Methode ist die Kenntnis der Plätze der Substituenten in einigen Verbindungen Bedingung.

Weiter wird vorausgesetzt, daß jeder Substituent bei den Umwandlungen, die er erleidet, an demselben Platze bleibt, an dem er sich einmal befindet. Erfahrungsgemäß verhält sich dies in den meisten Fällen auch wirklich so, bei einzelnen Reaktionen ändert sich jedoch der Ort der Seitenketten.

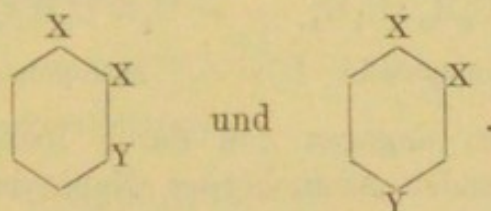
So geben alle drei Bromsulfosäuren bei der Kalischmelze Resorcin (342). Es hat sich überhaupt herausgestellt, daß beim Ersatz der Sulfogruppe durch Hydroxyl mittels der Kalischmelze häufig Platzwechsel eintritt.

Um Trugschlüsse zu vermeiden, empfiehlt es sich daher in zweifelhaften Fällen, die Ortsbestimmung durch Überführung in mehrere andre Verbindungen zu kontrollieren.

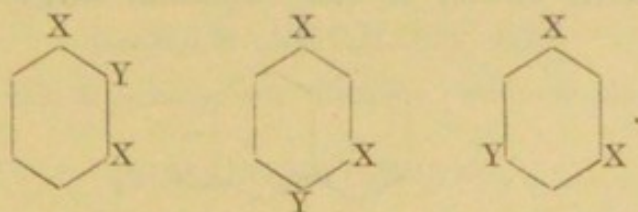
2) die absolute Ortsbestimmung. Bei dieser Methode wird auf andre aromatische Verbindungen bekannter Struktur nicht zurückgegriffen.

Ein allgemeine Grundlage hierfür hat KÖRNER aufgestellt: um zu erkennen, ob Disubstitutionsprodukte Ortho-, Meta- oder Paraverbindungen sind, bestimmt man die Anzahl der ihnen entsprechenden Trisubstitutionsprodukte.

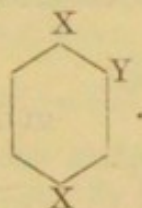
Durch die Einführung einer dritten Gruppe Y in eine Orthoverbindung $C_6H_4X_2$ (gleichgültig, ob Y gleich oder nicht gleich X ist) können *zwei* Isomere entstehen, nämlich:



Bei einer Metaverbindung gibt die Einführung einer dritten Gruppe zur Bildung von *drei* Isomeren Veranlassung:



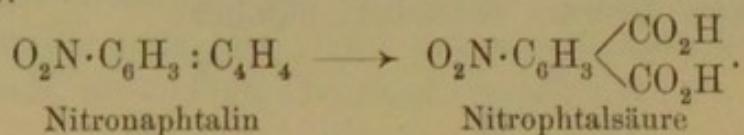
Aus einer Paraverbindung endlich kann man nur *ein* Trisubstitutionsprodukt erhalten:



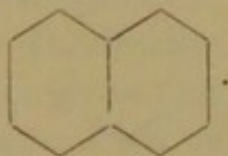
Neben dieser allgemeinen Methode gibt es noch verschiedene spezielle; einige von diesen mögen hier Erwähnung finden. Man wird daraus erkennen, daß sich die Schlüsse aus denselben durchaus mit den nach der KÖRNERschen Methode gewonnenen decken.

1. Absolute Ortsbestimmung bei Orthoverbindungen.

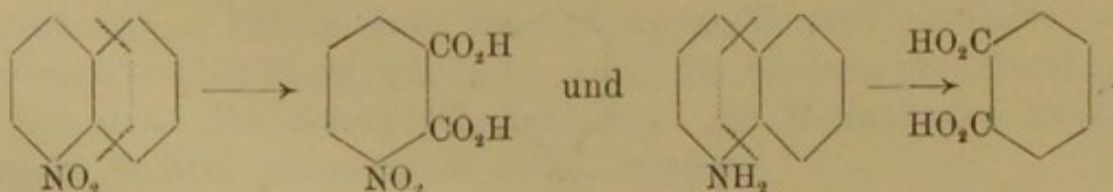
362. Für die Orthoreihe ist nach der Methode von KÖRNER die Struktur eines bei $+5.6^{\circ}$ schmelzenden Dibrombenzols, welches zwei isomere Nitrodibrombenzole liefert, bestimmt worden; ebenso die eines bei 142° siedenden und bei 28° schmelzenden Xylols und die anderer Körper. Aus diesem Xylol entstand durch Oxydation Phtalsäure, deren Orthostruktur somit bekannt war, was auch auf einem ganz andren Wege, nämlich durch Oxydation des Naphtalins, festgestellt wurde. Dieser Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ liefert bei der Oxydation Phtalsäure. Man kann hieraus ableiten, daß seine Struktur durch $C_6H_4 \langle \rangle C_4H_4$ wiedergegeben wird, d. h., daß die Atomgruppe C_4H_4 an zwei Stellen mit dem Benzolkern verbunden ist. Bei der Behandlung des Naphtalins mit Salpetersäure entsteht Nitronaphtalin, welches durch Oxydation in Nitrophtalsäure übergeht. Die Atomgruppe C_4H_4 ist also auch hier in zwei Carboxylgruppen übergegangen:



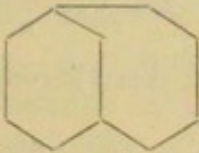
Unterwirft man dagegen den durch Reduktion dieses Nitronaphtalins entstehenden Aminokörper (Naphtylamin) der Oxydation, so bildet sich Phtalsäure. Hieraus muß man schließen, daß die Atomgruppe C_4H_4 mit zwei Kohlenstoffatomen des Benzolkerns einen zweiten Benzolkern bildet, so daß Naphtalin dargestellt wird durch die Formel:



Die Oxydation des Nitro- und Aminonaphtalins wird dann durch die folgenden Schemata veranschaulicht:



Man ersieht hieraus, daß die Phtalsäure eine Orthoverbindung sein muß, denn würde man für sie die Metastruktur annehmen, so

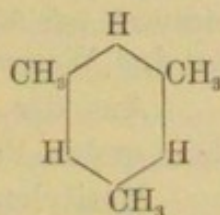
müßte dem Naphtalin die Formel  zukommen, was sofort

zu einem Widerspruch führt, da dann nicht aus *beiden* Verbindungen, aus Nitro- und Aminonaphtalin, durch Oxydation ein Benzolderivat entstehen kann.

2. Absolute Ortsbestimmung bei Metaverbindungen.

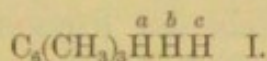
363. Den Beweis, daß Mesitylen symmetrisches Trimethylbenzol ist, hat LADENBURG in folgender Weise geliefert:

Wenn diese Verbindung wirklich die Struktur

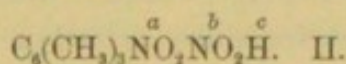


besitzt, so müssen die drei Wasserstoffatome, welche direkt an den Benzolkern gebunden sind, gleichwertig sein. Kann man dies beweisen, so ist damit die Struktur des Mesitylens festgestellt.

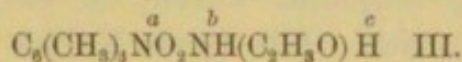
Der Beweis für die Gleichwertigkeit dieser drei Wasserstoffatome ist folgender: Mesitylen wurde nitriert, wodurch eine Dinitroverbindung erhalten wurde. Es sei der Kohlenwasserstoff:



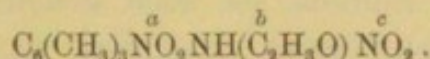
und die Dinitroverbindung willkürlich:



In der Dinitroverbindung wurde eine Nitrogruppe reduziert und die entstandene Aminogruppe acetyliert; dieses Acetylderivat sei wieder willkürlich:



Das letztere läßt sich aufs neue nitrieren, wodurch also entstehen muß:

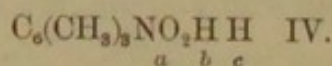


Aus dieser Verbindung läßt sich die Acetylaminogruppe $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ entfernen (durch Verseifen, darauffolgendes Diazotieren usw.). Dadurch wird ein Dinitromesitylen $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2\text{HNO}_2$ erhalten, welches mit dem ursprünglichen Dinitroprodukt, dessen Nitrogruppen in *a* und *b* stehen, identisch ist. Hieraus folgt:

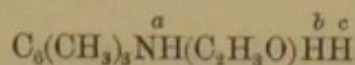
$$\text{H}_b = \text{H}_c.$$

Für den weiteren Beweis, daß auch $\text{H}_a = \text{H}_c$ ist, diene das Nitromesidin *ab* (dessen Acetylverbindung die Formel III vorstellt).

Mittels der Diazoreaktion läßt sich die Aminogruppe daraus entfernen, wodurch entsteht:

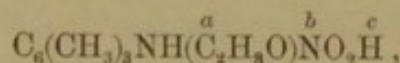


Durch Reduktion und Acetylierung geht diese Verbindung in Acetylmessidin:



über.

Letztere liefert durch Nitrierung:



wobei es gleichgültig ist, ob die Nitrogruppe in *b* oder *c* zu stehen kommt, da die Gleichwertigkeit dieser Plätze in bezug auf *a* bereits bewiesen ist.

Entfernt man nun aus der zuletzt gewonnenen Verbindung die Acetylaminogruppe, so entsteht ein Mononitromesitylen, welches mit der Verbindung IV identisch ist; folglich ist $a = b = c$, womit der Beweis für die Gleichwertigkeit der drei Wasserstoffatome geliefert ist.

Aus der so bekannten Struktur des Mesitylens läßt sich nach dem ersten Verfahren (361) die vieler anderer Verbindungen herleiten.

Mesitylen liefert z. B. durch partielle Oxydation Mesitylensäure

$\text{C}_6\text{H}_3\begin{cases} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$, aus der durch Destillation mit Kalk Xylol

entsteht, welches notwendigerweise *m*-Xylol sein muß. Durch Oxydation dieses *m*-Xylols wurde Isophtalsäure erhalten; hieraus folgt für letztere die Metastellung der Carboxylgruppen. Diese Ortsbestimmungen wurden mittels der KÖRNERschen Methode bestätigt. Es gelang nämlich NÖLTING, drei isomere Nitroxyle darzustellen, in welchen die Plätze der CH_3 -Gruppen dieselben sind, wie in dem Xylol, welches aus Mesitylensäure erhalten werden kann, wodurch dieser Körper aufs neue als Metaverbindung charakterisiert ist.

Von den Metaderivaten, bei welchen die Stellung der Substituenten unabhängig bestimmt wurde, ist ein bei 220° siedendes Dibrombenzol zu nennen. Für diesen Körper bewies KÖRNER, daß ihm drei isomere Tribrombenzole und drei isomere Nitrodibrombenzole entsprechen. Endlich sei noch bemerkt, daß das bei 62° schmelzende Phenylendiamin aus drei verschiedenen Diaminobenzoessäuren durch CO_2 -Abspaltung dargestellt werden kann, also auch eine Metaverbindung sein muß.

Absolute Ortsbestimmung bei Paraverbindungen.

364. Für die Bestimmung der Struktur einzelner Glieder der Parareihe ist die KÖRNERsche Methode ebenfalls von großer Bedeutung gewesen. Aus dem bei 138° siedenden und bei $+13^\circ$

schmelzenden Xylol war z. B. nur ein Nitroxylol zu erhalten; das bei 140° schmelzende Phenylendiamin kann durch CO_2 -Abspaltung nur aus einer Diaminbenzoesäure dargestellt werden.

Auch diese Ortsbestimmungen sind auf andrem Wege bestätigt worden. Für die Para-oxybenzoesäure z. B. ist ihre Struktur auf absolutem Wege bewiesen worden. Sie entsteht aus Brombenzoesäure, und diese ihrerseits aus Bromtoluol, welches wiederum in Xylol überführbar ist; aus dem Xylol wird durch Oxydation Terephtalsäure gewonnen. Man besitzt also in der p-Oxybenzoesäure eine sehr feste Grundlage für weitere Ortsbestimmungen.

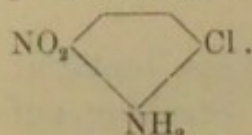
Der Beweis kann in folgender Weise geführt werden: Durch Nitrierung von Brombenzoesäure, welche durch direkte Bromierung der Benzoesäure erhalten wird, entstehen zwei isomere Nitrobrombenzoesäuren; dieselben gehen durch Reduktion unter gleichzeitiger Eliminierung des Bromatoms in eine und dieselbe Aminobenzoesäure, Anthranilsäure, über, welche durch Diazotierung in Salicylsäure überführbar ist. Aus den eben angeführten Tatsachen geht hervor, daß die Nitrogruppe in beiden Isomeren symmetrisch in bezug auf das Carboxyl, also an 2 oder 6, oder an 3 oder 5 gebunden ist, wenn die Carboxylgruppe an 1 steht. Ebenso muß dann die Stellung der Hydroxylgruppe in der Salicylsäure sein. Bezüglich der Stellung des Bromatoms ist aus dem Vorangehenden ersichtlich, daß es sich nicht in 4 befinden kann; denn von $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$ könnten nicht zwei isomere Nitroverbindungen abgeleitet werden, die bei der Reduktion ein und dieselbe Aminobenzoesäure gäben. Das Bromatom muß also entweder in m- oder o-Stellung zum Carboxyl stehen. Eine daraus dargestellte Oxybenzoesäure vom Schmelzpunkt 200° muß also auch m- oder o-Verbindung sein. Für die damit isomere Salicylsäure ist soeben bewiesen, daß auch sie nur m- oder o-Verbindung sein kann. So bleibt für die dritte bekannte Oxybenzoesäure vom Schmelzpunkt 210° nur die Parastruktur übrig.

Ortsbestimmung bei Tri- und Polyderivaten des Benzols.

365. Die Ortsbestimmung drei- und höherwertiger Derivate des Benzols kann meistens durch Aufsuchen des Zusammenhanges, in dem sie mit Biderivaten von bekannter Struktur stehen, ausgeführt werden. Wenn z. B. ein Chlornitranilin $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$

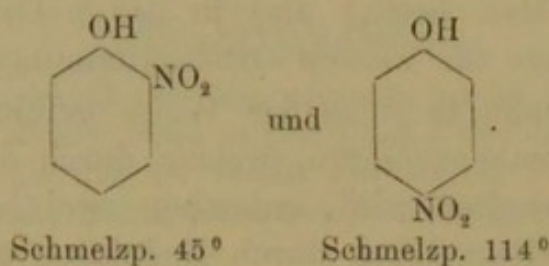
einerseits durch Nitrieren von m-Chloranilin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{Cl}$ entsteht, und

dasselbe anderseits bei Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff p-Chlornitrobenzol $\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—Cl}$ liefert, so ergibt sich als Struktur:



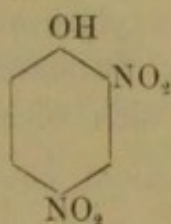
Als Beispiel eines komplizierteren Falles der Ortsbestimmung sei erwähnt, wie die Stellung der Substituenten in der Pikrinsäure (350) bestimmt wurde.

Durch vorsichtige Nitrierung kann man aus Phenol zwei Mononitrophenole erhalten:

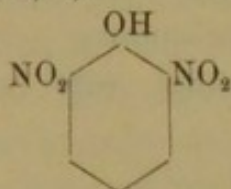


Diese Körper müssen die o- und p-Verbindung sein, denn das dritte Nitrophenol kann aus m-Dinitrobenzol (dessen Struktur man durch sein Reduktionsprodukt, m-Phenylendiamin [363] kennt) durch Reduktion zu m-Nitranilin und Umwandlung des letzteren über die Diazoverbindung in das zugehörige Phenol erhalten werden.

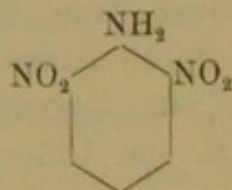
Beide Nitrophenole liefern bei weiterer Nitrierung das gleiche Dinitrophenol, welches daher nur die Formel



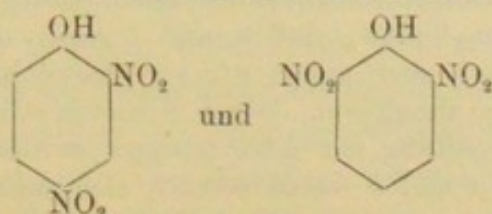
haben kann. Das bei 114° schmelzende Mononitrophenol geht durch Oxydation in Chinon über, ist also die Paraverbindung; für die bei 45° schmelzende Verbindung bleibt demnach nur noch die o-Struktur übrig. Dieses Orthonitrophenol gibt nun beim Nitrieren außer Dinitrophenol 1, 2, 4 (OH in 1) noch ein andres von der Struktur (1, 2, 6)



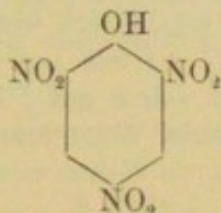
Denn erhitzt man den Methyläther der letzteren Verbindung mit alkoholischem Ammoniak, so wird die Gruppe OCH_3 durch NH_2 ersetzt und der entstandene Körper



liefert beim Ersatz von NH_2 durch Wasserstoff das gewöhnliche, d. h. das Meta-dinitrobenzol. Wir haben jetzt zwei Dinitrophenole von bekannter Struktur:



Beide geben bei weiterem Nitrieren Pikrinsäure, welcher deshalb die Struktur



zugeschrieben werden muß.

Aus der einmal gefundenen Struktur dieser Säure folgt nun auch die Stellung der Nitrogruppen im gewöhnlichen Trinitrobenzol, da diese Verbindung durch Oxydation leicht in Pikrinsäure übergeht (328). Es ist daher die symmetrische Verbindung.

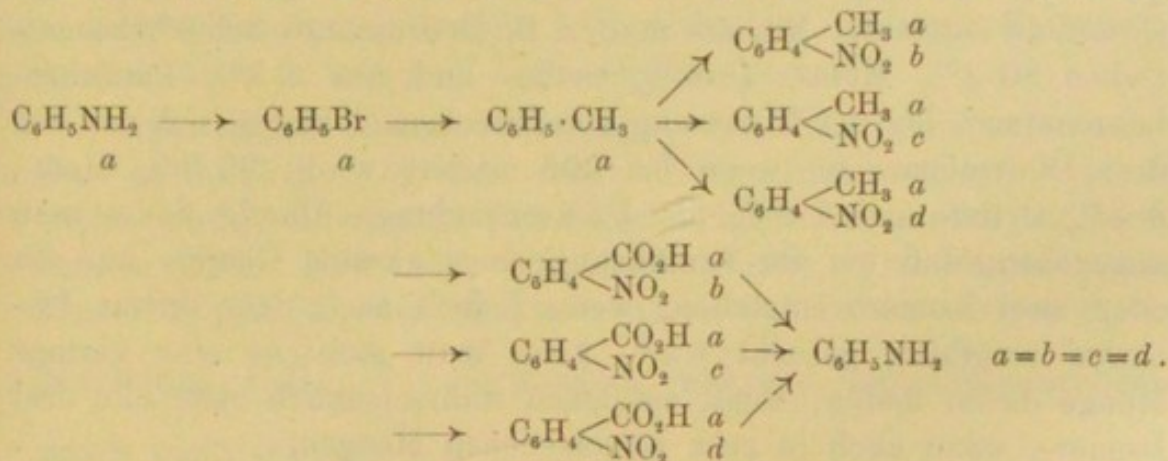
Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome des Benzols.

In 273 wurde gesagt, daß man keine isomere Monosubstitutionsprodukte des Benzols kennt. Daraus wurde geschlossen, daß seine sechs Wasserstoffatome gleichwertig sind.

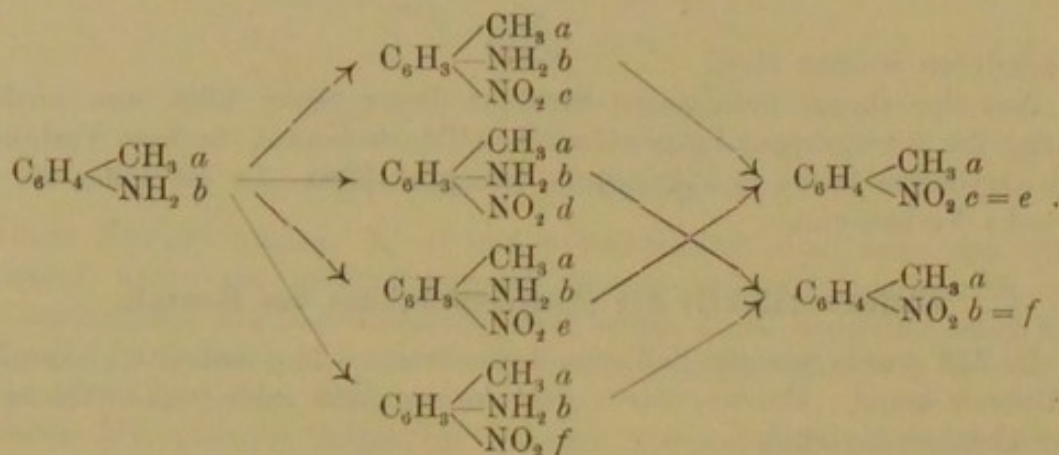
Hierfür sind auch direktere Beweise geliefert worden; einer davon, welcher sich durch seine Einfachheit auszeichnet, soll hier mitgeteilt werden; er rührt von NÖLTING her.

Die sechs Wasserstoffatome wollen wir mit *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* bezeichnen; wir nehmen willkürlich an, daß in Anilin die Aminogruppe den Platz *a* einnimmt. Durch die Diazoreaktion ist Anilin in Brombenzol überzuführen, welches durch die FRIEDRICHSCHE Methode (278, 1) in Toluol umzuwandeln ist, in welchem also die Methylgruppe auch auf *a* steht. Wird Toluol nitriert, so bilden sich drei isomere Nitrotoluole (meta zwar sehr wenig). In diesen Verbindungen bezeichnen wir den Platz der Nitrogruppe willkürlich mit *b*, *c* und *d*.

Durch Reduktion erhält man aus den Nitrotoluolen die drei Toluidine, und aus diesen durch Oxydation (wobei die Aminogruppe durch Acetylierung geschützt werden muß) die drei Aminobenzoessäuren. Da aus diesen durch Abspaltung von CO_2 Anilin erhalten werden kann, welches vollkommen identisch mit dem Ausgangspunkt ist, so ist die Gleichwertigkeit von *a*, *b*, *c* und *d* bewiesen:



Um den Beweis zu liefern, daß *e* und *f* auch mit den vier andren Wasserstoffatomen identisch sind, gehen wir von Orthotoluidin aus, in welches wir CH_3 auf *a*, NH_2 auf *b* annehmen. Durch Nitrieren seiner Acetylverbindung und darauf folgende Abspaltung der Acetylgruppe werden vier isomere Nitro-orthotoluidine erhalten. *a* und *b* waren besetzt, also müssen die Nitrogruppen die Plätze *c*, *d*, *e* und *f* einnehmen. Durch Elimination der Aminogruppe entstehen nun vier Nitrotoluole *a c*, *a d*, *a e* und *a f*, wovon die ersten zwei oben auch schon erhalten wurden; es ergibt sich aber, daß Nitrotoluol *a e* identisch ist mit *a c* (Metanitrotoluol) und *a f* mit *a e* (Orthonitrotoluol), wodurch die Gleichwertigkeit von *c* mit *e* und von *b* mit *f* bewiesen ist, und also der Beweis der Gleichwertigkeit aller sechs Wasserstoffatome vollständig geliefert ist.



Die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten

366. ist sehr beträchtlich und äußert sich in mehrfacher Weise; zunächst schon hinsichtlich der Stellung, welche die Substituenten bei gleichzeitiger oder aufeinander folgender Einführung in den Benzolkern einnehmen.

Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall, daß man in ein Monosubstitutionsprodukt $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ einen zweiten Substituenten einführt. Erfahrungsgemäß wird dabei das eine der drei theoretisch möglichen Isomeren als Hauptprodukt gebildet, ein zweites in untergeordneter Menge, während von dem dritten nur eine sehr geringe Quantität entsteht. Nitriert man z. B. Benzoesäure bei 0° , so entstehen 80.2% Meta-, 18.5% Ortho- und nur 1.3% Paranitrobenzoesäure; bei der Nitrierung von Nitrobenzol bilden sich von den drei Dinitrobenzolen (wenn bei 30° nitriert wird): 90.9% Meta-, 8.1% Ortho- und 1.0% der Paraverbindung. Häufig findet man angegeben, daß bei der Einführung einer zweiten Gruppe nur ein oder zwei Isomere entstehen; wenn jedoch nach dem dritten Isomeren sorgfältig gesucht wird, kann man meistens eine geringe Menge davon finden; somit entstehen wahrscheinlich stets alle drei Isomere, wenn auch in sehr verschiedenen Mengen.

Die relativen Mengen, welche von den möglichen Isomeren entstehen, sind erstens abhängig von den schon anwesenden Substituenten, zweitens von demjenigen, welcher eingeführt wird, drittens von der Temperatur, sowie noch von einzelnen andren Umständen. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht der Substitutionsregelmäßigkeiten, soweit dieselben von den zwei erstgenannten Faktoren abhängen. Die eingeklammerten Ziffern geben die Nebenprodukte an.

Anwesender Substituent in 1	Hinzukommender Substituent tritt ein:				
	Cl	Br	J	SO ₃ H	NO ₂
Cl . . .	4 (2)	4 (2)	4	4	4 (2)
Br . . .	—	4 (2)	—	4	4 (2)
J . . .	—	—	—	—	4 (2)
OH . . .	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)
SO ₃ H . .	—	3	—	3 (4)	3 (2) (4)
NO ₂ . .	3	—	—	3 (2) (4)	3 (2) (4)
NH ₂ . .	4	4	4	4	4 (2)
CH ₃ . .	4 (2)	4 (2)	—	4 (2)	4 (2)
CO ₂ H . .	3	3	3	3 (4)	3 (2) (4)
CN . . .	—	4	—	—	3

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß ein gewisser Gegensatz besteht zwischen der Bildung von Ortho- und Paraderivaten einerseits und Metaderivaten andererseits. Entweder werden die beiden ersteren in der Hauptmenge gebildet oder letztere überwiegt.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur hat sich bei einigen genauer untersuchten Nitrierungen gezeigt, daß die Menge der Nebenprodukte um so kleiner wird, je niedriger die Temperatur der Nitrierung gewählt wird.

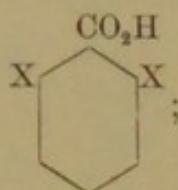
Dieser Gegensatz zwischen Ortho- und Paraderivaten einerseits und Metaderivaten andererseits tritt nicht nur bei ihrer Entstehung, sondern auch in manchen Eigenschaften hervor.

Ganz allgemein kann man sagen: die Metaverbindungen setzen den chemischen Angriffen mehr Widerstand entgegen wie die Ortho- und Paraderivate. Ein Beispiel dieser Art lernten wir bereits kennen (328). Hier noch ein andres: Ortho- und Parabromnitrobenzol $C_6H_4BrNO_2$ werden durch Ammoniak in die entsprechenden Nitraniline $C_6H_4\overset{NH_2}{NO_2}$ umgewandelt, während Metabromnitrobenzol damit nicht reagiert.

367. Einen merkwürdigen Einfluß üben manchmal orthoständige Gruppen aus, indem sie Reaktionen verzögern oder völlig verhindern, welche sonst glatt verlaufen. Hier einige Beispiele:

Bekanntlich läßt sich eine Säure, die in überschüssigem absoluten Alkohol gelöst ist, durch Einleiten von Chlorwasserstoff nahezu quantitativ esterifizieren (99, 1).

V. MEYER und seine Schüler fanden jedoch, daß die Esterbildung unter diesen Bedingungen dann völlig ausbleibt, wenn zwei Substituenten in Orthostellung zum Carboxyl stehen:



hat man sie aber auf andrem Wege (mit Hilfe des Ag-Salzes und eines Jodalkyls) einmal in einen Ester umgewandelt, so ist dieser nur sehr schwierig wieder zu verseifen. Bei jeder andren Stellung der zwei Substituenten treten diese eigentümlichen Erscheinungen nicht oder doch nicht in dem Maße auf.

Diorthosubstituierte Ketone (R = Alkyl) lassen

sich nicht oximieren; o-o-Xylidin kann durch Be-

handlung mit CH_3J nicht in eine quartäre Base übergeführt werden. Pentamethylbenzonitril $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{CN}$ läßt sich nicht zu der

entsprechenden Säure verseifen; in o-o-Dinitrotoluol ist es selbst bei 200° nicht möglich, den Wasserstoff des Methyls

auf die übliche Weise durch Halogene zu substituieren; ebensowenig gelingt dies freilich bei dem 1, 2, 4-Dinitrotoluol usw.

Auch ferner stehende Gruppen üben zuweilen eine analoge Wirkung aus: In symmetrischem Trinitrobenzol wird durch Einwirkung von Na-Methylat leicht eine der NO_2 -Gruppen durch OCH_3

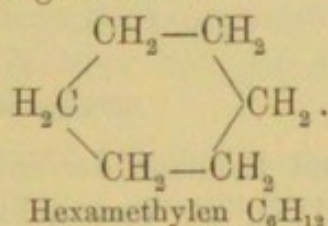
ersetzt, während dies bei dem Trinitrotoluol nicht

gelingt. Die Methylgruppe verhindert also hier den Ersatz der Nitrogruppe, auch der paraständigen.

Es gibt jedoch auch Fälle, in welchen Orthosubstituenten die zwischen ihnen stehende Gruppe reaktionsfähiger machen.

Hydro-aromatische Verbindungen.

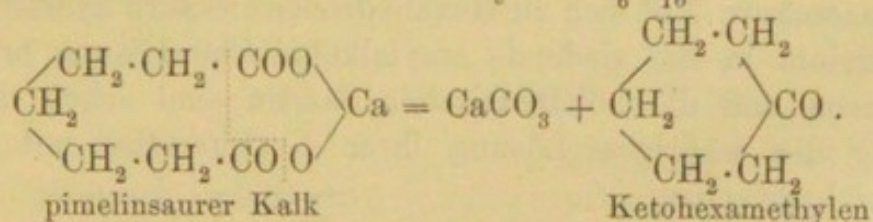
368. In der Natur findet sich eine Anzahl von Stoffen weit verbreitet, welche in ihrem Wasserstoffgehalt zwischen den aromatischen Verbindungen mit gesättigten Seitenketten und den gesättigten aliphatischen Verbindungen stehen und leicht in aromatische Verbindungen übergeführt werden können. Im kaukasischen Petroleum findet man die Naphtene von der allgemeinen Formel C_nH_{2n} . Trotzdem sie zwei Wasserstoffatome weniger enthalten als die gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} , haben sie doch durchaus den Charakter von gesättigten Verbindungen, was nur dadurch zu erklären ist, daß sie keine mehrfache Bindung, sondern einen geschlossenen Kohlenstoffring besitzen:



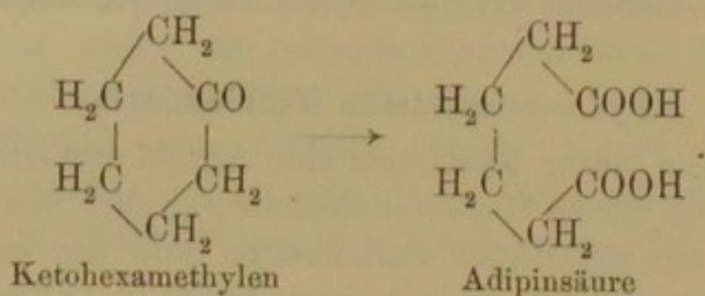
Als Produkt des Pflanzenreiches kennt man eine Anzahl Verbindungen $C_{10}H_{16}$, die Terpene, welche den wesentlichen Bestandteil der ätherischen Öle bilden. Sie enthalten außerdem Verbindungen $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$, zu welchen die Kampferarten gehören. Die Terpene und Kampfer sind leicht in aromatische Verbindungen überführbar und gehören deshalb ebenfalls zu den hydroaromatischen Verbindungen. Durch die auf diesem Gebiete der organischen Chemie gemachten Fortschritte ist eine systematische Behandlung dieser Verbindungen möglich geworden.

Man kann sie auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen darstellen; erstens aus aliphatischen, zweitens aus aromatischen Verbindungen. Von beiden seien hier zunächst einige Beispiele erwähnt.

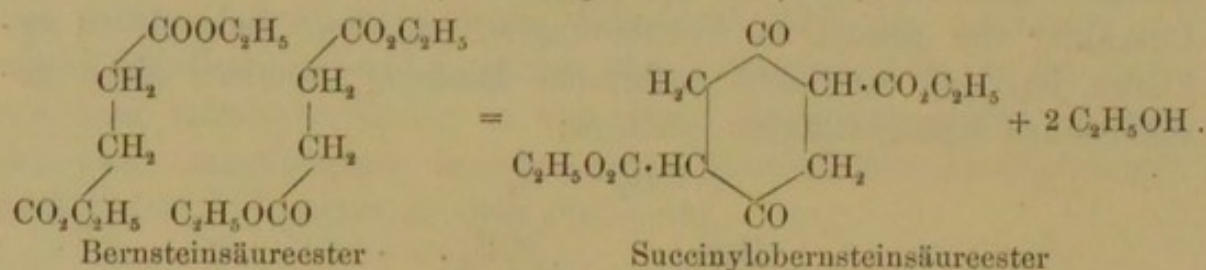
Wie in 272 mitgeteilt wurde, liefert adipinsaurer Kalk bei der trocknen Destillation Ketopentamethylen; gerade so entsteht aus pimelinsauerm Kalk Ketoexamethylen $C_8H_{10}O$:



Daß diese Strukturformel richtig ist, erhellt daraus, daß die Verbindung die gewöhnlichen Ketoneigenschaften zeigt, und sich durch verdünnte Salpetersäure nahezu quantitativ zu Adipinsäure oxydieren läßt:



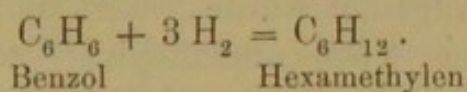
Eine sehr merkwürdige Synthese von Hexamethylderivaten ist die aus bernsteinsaurem Äthylester. Unter dem Einfluß von Natrium kondensieren sich zwei Moleküle davon zum Succinylobernsteinsäureester (Schmelzpunkt 127°)



Durch Verseifung und Erhitzen der entsprechenden freien Säure auf 200° spaltet diese 2 CO₂ ab und geht in Para-diketohexamethylen

über. Außer durch diese Synthese wird die Struktur dieser Verbindung dadurch erwiesen, daß er sich durch Reduktion in Ketohexamethylen überführen läßt.

Der zweite Weg zur Erlangung hydroaromatischer Verbindungen ist namentlich durch die Untersuchungen von SABATIER und SENDERENS sehr vereinfacht. Sie fanden, daß manche aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und seine Homologen, sehr leicht zu Hexamethylen und seinen Derivaten hydriert werden, wenn man sie in Dampfform, gemischt mit Wasserstoff, der katalytischen Wirkung von fein verteiltem Nickel (aus dem Oxyd reduziert) aussetzt:



Benzoessäure läßt sich zu Hexahydrobenzoessäure hydrieren, wenn man Natrium in die siedende amylalkoholische Lösung bringt; die Phtalsäuren und die höherbasischen Säuren sind schon durch Behandlung der wäßrigen Lösung ihrer Natriumsalze mit Natriumamalgam hydrierbar.

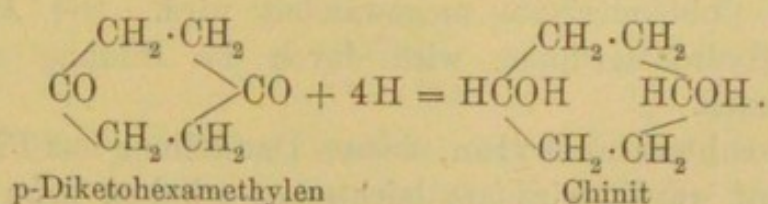
Bei der Behandlung der hydroaromatischen Verbindungen empfiehlt es sich, die Derivate des Cymols gesondert zu betrachten, weil diese Terpene sind, welche sich durch manche Eigentümlichkeiten auszeichnen. Wir beginnen mit einem kurzen Überblick der andren hydroaromatischen Verbindungen.

369. Der einfachste Repräsentant dieser Klasse ist das Hexamethylen selbst, welches am leichtesten durch die Hydrierungsmethode mit Wasserstoff und Nickel als Katalysator gewonnen wird. Wie seine Homologen ist es eine wasserklare Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 80° liegt, also sehr nahe bei dem des Benzols (80.4°). Es gelingt daher auch nicht, aus dem Rohprodukt der Hydrierung das Hexamethylen durch fraktionierte Destillation von Benzol, welches sich immer darin befindet, zu trennen. Hierzu benutzt man seine Indifferenz gegen schwach rauchende Schwefelsäure oder konzentrierte Salpetersäure, welche Benzol in Sulfosäure, bzw. Nitrobenzol überführen. Beide sind in der überschüssigen Säure löslich, Hexamethylen dagegen nicht, so daß ihre Trennung leicht ausführbar ist. Die Reinheit des Hexamethylens wird am besten durch einen Schmelzpunkt kontrolliert (89), welcher bei $+6.4^{\circ}$ liegt, also auch sehr nahe dem des Benzols ($+5.4^{\circ}$).

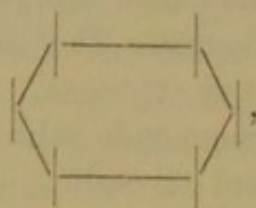
Bei der Einwirkung von Chlor, welche namentlich im Tageslicht sehr energisch stattfindet und im direkten Sonnenlicht explosiv verläuft, bilden sich Substitutionsprodukte, aus welchen das Monochlorhexamethylen $C_6H_{11}Cl$ durch fraktionierte Destillation zu gewinnen ist. Das Chlor ist in diesem Körper nicht leicht durch Hydroxyl ersetzbar; bei der Behandlung mit alkoholischem Kali spaltet die Verbindung Salzsäure ab und geht dadurch in Tetrahydrobenzol C_6H_{10} über, eine Flüssigkeit vom Siedepunkt $83-84^{\circ}$, welche alle Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung zeigt.

Wenn man ein Gemisch von Phenoldampf und Wasserstoff über feinverteiltes Nickel leitet, so bildet sich glatt Hexahydrophenol, eine wasserklare, etwas dickliche Flüssigkeit, welche bei 160.5° siedet und bei niedriger Temperatur zu einer kupferähnlichen Masse erstarrt, welche bei $+20^{\circ}$ schmilzt.

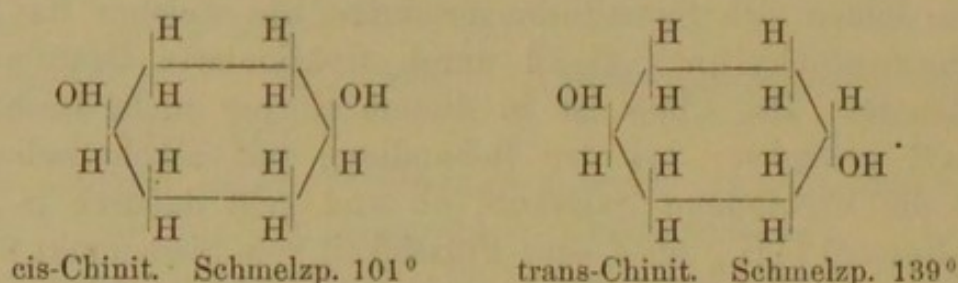
Das oben erwähnte Para-diketohexamethylen (Schmelzpunkt 78°) geht durch vorsichtige Reduktion mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure in den zweiwertigen Alkohol Chinit über:



Dieser Alkohol existiert in zwei Modifikationen, welche durch die Vorsilben „cis“ und „trans“ bezeichnet werden; sie können mittels ihrer Acetylverbindungen getrennt werden. Die Isomerie, welche hier obwaltet, ist räumlicher Art, wie man aus folgendem ersehen kann: Figur 37 (169) stellt einen Pentamethylenring dar. Wenn man sich das Fünfeck in der Ebene des Papiers liegend vorstellt, so liegen von den zwei freien Bindungseinheiten jedes Kohlenstoffatoms je eine vor und die andre hinter der Papierfläche. Denkt man sich auf ähnliche Weise einen Hexamethylenring konstruiert, so bekommt man nachfolgende perspektivische Figur:



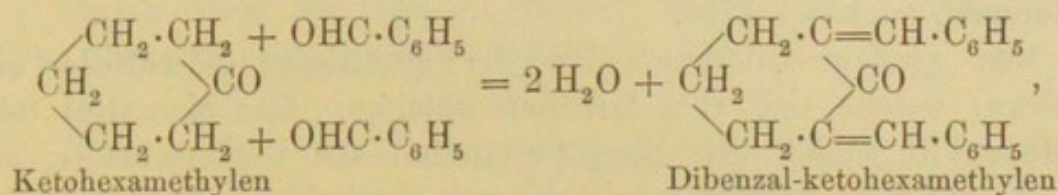
wobei die nicht an der Ringbildung beteiligten Bindungseinheiten der Einfachheit wegen durch senkrechte Striche dargestellt werden. Die Isomerie des Chinitis wird nun dadurch erklärt, daß in der cis-Modifikation beide Hydroxylgruppen an einer Seite des Sechsecks liegen, in der trans-Modifikation dagegen an beiden Seiten je eine Hydroxylgruppe steht:



Ein sechswertiger Alkohol, von Hexamethylen sich ableitend, ist Inosit $C_6H_{12}O_6$, welcher also dieselbe Zusammensetzung wie die Hexosen hat. Er kommt in verschiedenen Pflanzen, sowie im Herzmuskel, in der Leber und im Gehirn vor. Wegen seines süßen Geschmackes wurde er längere Zeit zu den Zuckerarten gerechnet. Daß er ein Hexamethylderivat ist, geht daraus hervor, daß er durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Benzol, Phenol und Trijodphenol übergeht, durch Phosphorpentachlorid in Chinon und substituierte Chinonderivate umgewandelt wird. Die Anwesenheit von sechs Hydroxylgruppen wird durch die Bildung eines Hexacetats bewiesen.

Das Ketoexamethylen, dessen Darstellung aus Pimelinsäure schon erwähnt wurde, wird am leichtesten erhalten beim Leiten der

Dämpfe von Hexahydrophenol über fein verteiltes Kupfer (109, 3); es siedet bei 155° und bildet in alkalischer Lösung ein sehr schön kristallisierendes Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd:



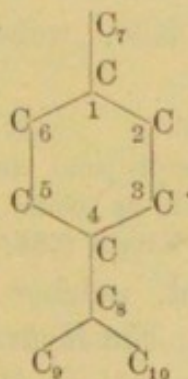
wodurch es leicht nachgewiesen werden kann.

Die hydroaromatischen Carbonsäuren schließen sich in ihrem Verhalten den aliphatischen Säuren an. Hexahydrobenzoesäure hat wie Capronsäure einen ranzigen Geruch; sie schmilzt schon bei 29° , also erheblich niedriger wie Benzoesäure (121.4°). Bei den hydrierten Phtalsäuren sind Isomerien gefunden, welche wie die Isomerie des Chinits gedeutet werden müssen.

Terpene.

370. Die hydrierten Abkömmlinge des Cymols und ihre Substitutionsprodukte faßt man unter dem Namen Terpene zusammen. Sie finden sich im Pflanzenreich. Um sie aus Pflanzenteilen zu isolieren, benutzt man ihre Eigenschaft, leicht mit Wasserdampf flüchtig zu sein. Das Destillat besteht aus zwei flüssigen Schichten, wovon die untere Wasser ist, die obere aus Terpenen besteht. Die obere Schicht wird getrocknet und durch fraktionierte Destillation, zumal im Vakuum, in ihre Bestandteile zerlegt. Zu ihrer weiteren Reinigung ist es oft notwendig, sie in Verbindungen überzuführen, welche sich durch Kristallisation von Beimischungen trennen lassen, und sie daraus zurückzugewinnen.

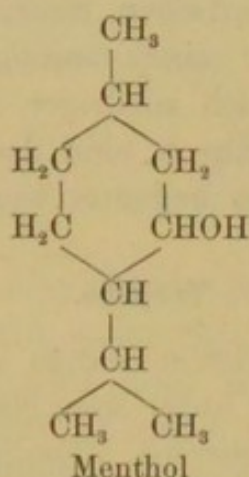
Um die zahlreichen Derivate des hydrierten Cymols einheitlich benennen zu können, hat BAEYER die Kohlenstoffatome des Cymols folgenderweise numeriert:



Eine doppelte Bindung zwischen zwei C-Atomen, z. B. 3 und 4, wird durch Δ^3 angedeutet. Der gesättigte cyklische Kohlenwasser-

stoff $C_{10}H_{20}$, Hexahydrocymol, hat den Namen Menthan erhalten; er ist nicht in der Natur aufgefunden, kann aber durch Hydrierung von Cymol mit Wasserstoff und Nickel leicht erhalten werden. Sein Siedepunkt liegt bei 170° .

Von großem Interesse sind die gesättigten Alkohole und Ketone, welche sich vom Menthan ableiten. Das Menthol oder Menthanol (3) bildet den Hauptbestandteil des Pfefferminzöls, aus dem es sich beim Abkühlen kristallinisch abscheidet. Es kristallisiert in farblosen Säulen, welche einen starken Pfefferminzgeruch besitzen. Sein Schmelzpunkt liegt bei $+43^{\circ}$. Man erkennt ihm die Struktur



zu. Daß Menthol ein sekundärer Alkohol ist, folgt zunächst daraus, daß es durch Oxydation mit Chromsäuregemisch zwei Wasserstoffatome verliert und in einen Körper übergeht, welcher alle Eigenschaften eines Ketons besitzt. Dieses Keton heißt Menthon; es kommt ebenfalls im Pfefferminzöl vor. Das Cymolskelett läßt sich im Menthol durch manche Übergänge desselben in Cymol oder dessen Derivaten nachweisen; einer dieser Übergänge beweist auch die Stelle 3 in der Hydroxylgruppe.

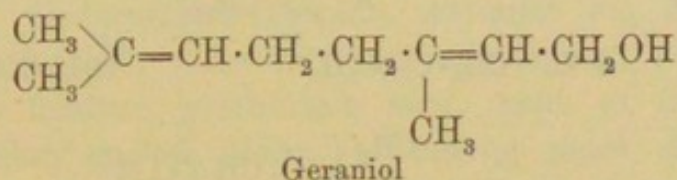
Wenn man nämlich Menthon in Chloroformlösung mit Brom behandelt, entsteht ein Dibrommenthan, aus welchem sich mittels Chinolin 2 HBr abspalten läßt, wobei Thymol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ entsteht.

Daß im Thymol die Hydroxyl- und die Methylgruppe in Metastellung stehen, geht daraus hervor, daß es beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd Propylen abspaltet und in meta-Kresol (286) übergeht.

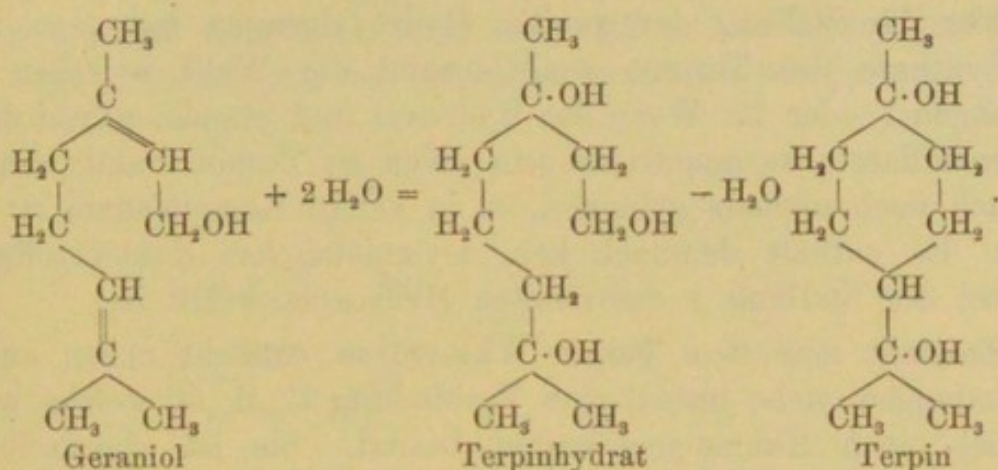
Ein zweiwertiger Alkohol, welcher sich vom Menthan ableitet, ist das Terpin $C_{10}H_{18}(\text{OH})_2$. Ein Hydrat desselben $C_{10}H_{20}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entsteht leicht, wenn Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol in flachen Schalen mehrere Tage stehen bleibt. Das Terpentinöl nimmt also drei Moleküle Wasser auf. Terpin-

hydrat hat eine große Kristallisationsfähigkeit; beim Erhitzen verliert es ein Molekül Wasser, worauf das wasserfreie Terpin bei 258° destilliert. Der Schmelzpunkt des Hydrats liegt bei 117°.

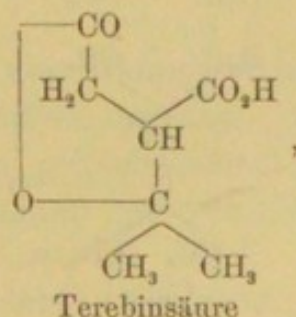
Terpin kann synthetisch erhalten werden aus Geraniol (149). Wenn diese Substanz, welche durch die Formel



dargestellt wird, längere Zeit mit 5%iger Schwefelsäure geschüttelt wird, nimmt sie zwei Moleküle Wasser auf und geht nahezu quantitativ in Terpinhydrat über:

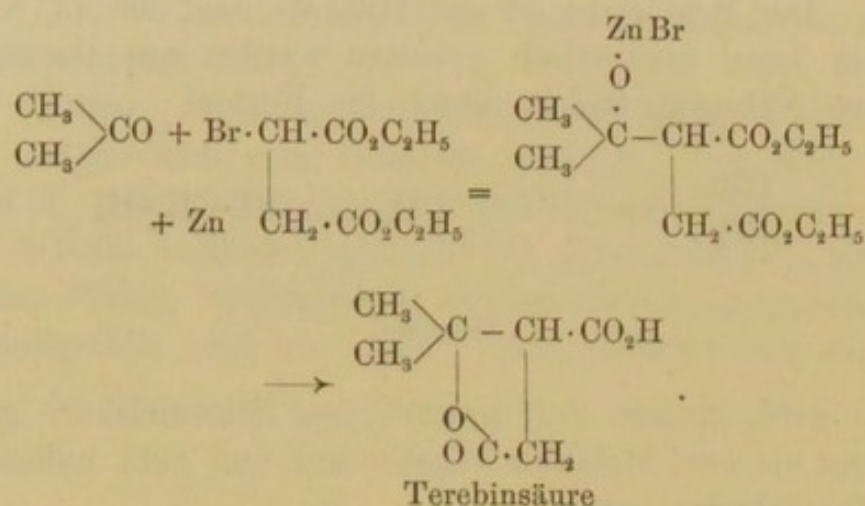


Das Terpin wäre nach dieser Synthese also ein Dioxymenthan (1, 8). Diese Auffassung wird durch folgende Argumente unterstützt. Erstens läßt es sich durch Jodwasserstoffsäure zu Menthan reduzieren; es enthält also das Cymolskelett. Die Stellung 8 des einen Hydroxyls wird bewiesen durch die Oxydation des Terpins mit Salpetersäure, wobei Terebinsäure entsteht. Dieselbe hat die Struktur



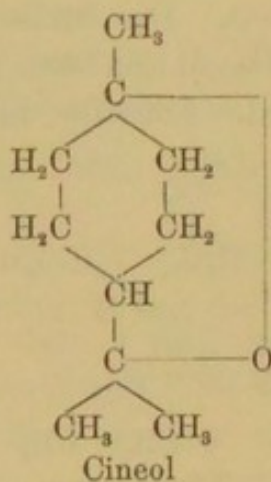
die eindeutig darauf hinweist, daß die eine Hydroxylgruppe sich in der angegebenen Stellung befindet.

Die Struktur der Terebinsäure selber wird durch ihre Synthese aus Brombernsteinsäureester und Aceton in Gegenwart von Zink bewiesen:



Für die Stellung der zweiten Hydroxylgruppe hat man nach der Synthese des Terpin aus Geraniol die Wahl zwischen den Stellungen 1 oder 2. Wenn das Hydroxyl in 2 stände, würde dieses Kohlenstoffatom asymmetrisch sein. Nun ist Terpin inaktiv, und es ist auch noch niemals gelungen, es in aktive Komponenten zu zerlegen. Es enthält demnach kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, was bei der Stellung 1 des zweiten Hydroxyls erfüllt ist.

Entzieht man dem Terpin Wasser, so entsteht neben andren Verbindungen (siehe unten) eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, welche weder Alkohol- noch Ketoneigenschaften besitzt. Sie ist identisch mit Cineol, welches ein Bestandteil zahlreicher ätherischer Öle ist; besonders reich daran sind Eukalyptusöl und Wurmsamenöl (*Oleum cinae*). Auf Grund seiner Bildung und Eigenschaften erkennt man Cineol die Struktur

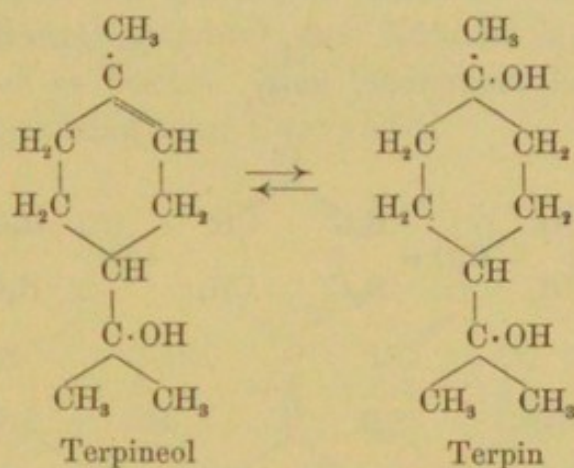


zu.

371. Auch unter den ungesättigten Derivaten des Menthans befinden sich sehr wichtige Verbindungen.

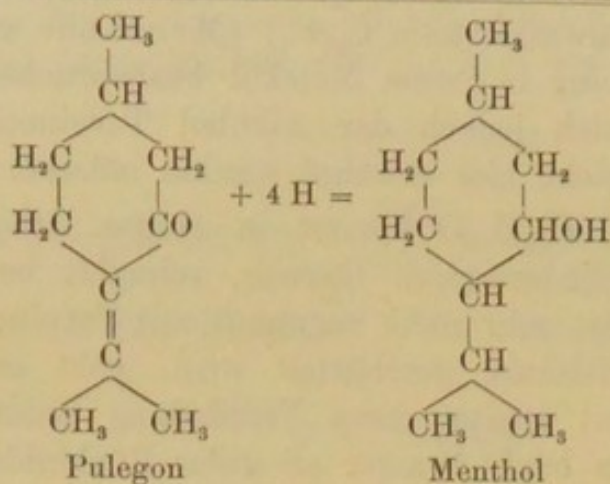
Die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ (Menthene genannt) mit einer doppelten Bindung in ihrem Molekül beanspruchen wenig Interesse. Davon leiten sich jedoch der Alkohol Terpeneol und das Keton Pulegon ab, welche hier erwähnt werden müssen.

Terpeneol $C_{10}H_{18}O$ kommt in einigen ätherischen Ölen vor; es hat einen fliederartigen Geruch, schmilzt bei 35° und siedet bei 218° . Es ist sehr nahe verwandt mit Terpin; wenn es mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt wird, geht es in Terpinhydrat über; umgekehrt spaltet diese Verbindung unter der Einwirkung desselben Agens leicht Wasser ab unter Rückbildung von Terpeneol. Betreffs seiner Struktur muß es sich deshalb nahe an diejenige des Terpins anschließen; es kann nur noch die Frage sein, welche seiner Hydroxylgruppen mit einem Wasserstoffatom als Wasser ausgetreten ist. Wenn man sich vergegenwärtigt, daß Terpeneol in aktiver Form bekannt ist, so sieht man leicht ein, daß es die Hydroxylgruppe 1 sein muß, und der Alkohol folgende Struktur besitzen muß:

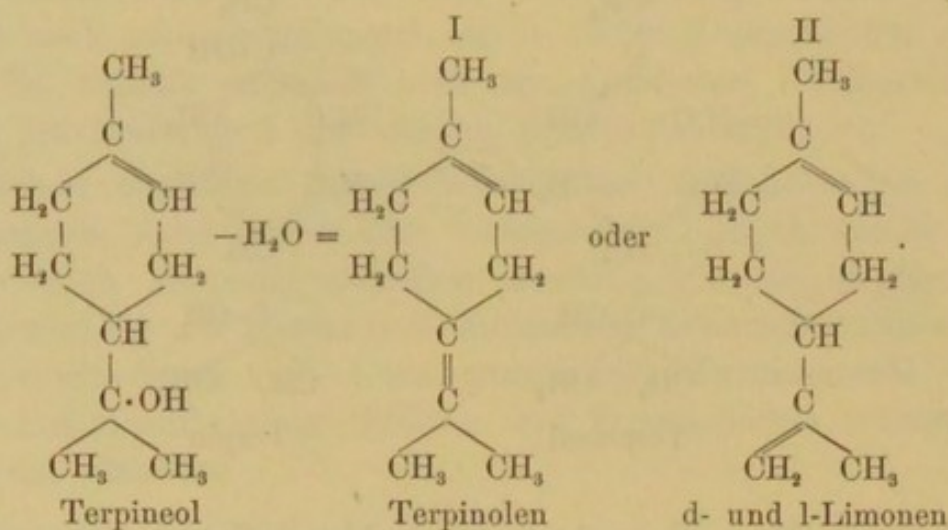


Denn in dieser Formel ist das Kohlenstoffatom 4 asymmetrisch; ein Wasserverlust zwischen den Kohlenstoffatomen 4, 8; 8, 9 (oder 10) oder 1, 7 würde dagegen kein asymmetrisches Kohlenstoffatom im Molekül erzeugen.

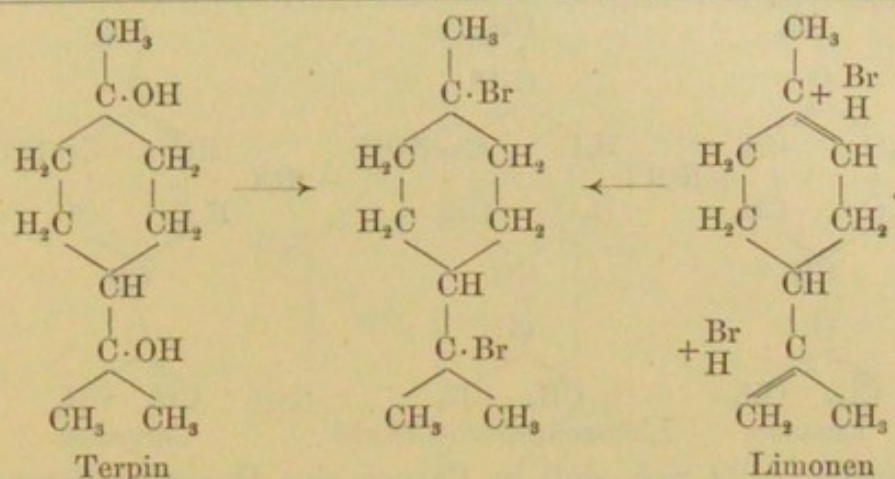
Pulegon $C_{10}H_{16}O$, der Hauptbestandteil des Poleiöls, siedet bei 222° und riecht pfefferminzartig. Durch die Bildung eines Oxims ist es als Keton gekennzeichnet; bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nimmt es vier Wasserstoffatome auf und geht in Menthol über, woraus folgt, daß die Carbonylgruppe die Stellung 3 im Molekül einnimmt. Die doppelte Bindung liegt zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 8, denn sowohl bei der Oxydation, wie beim Erhitzen mit Wasser spaltet Pulegon Aceton ab.



Von den doppelt ungesättigten Menthanderivaten sind zunächst die Kohlenwasserstoffe Terpinolen, d- und l-Limonen, sowie deren Razemkörper Dipenten zu erwähnen. Sie haben die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Terpinolen siedet bei 185° ; es entsteht durch Kochen von Terpeneol mit Oxalsäurelösung, wobei ein Molekül Wasser abgespalten wird. Dies kann theoretisch auf zwei Weisen stattfinden:

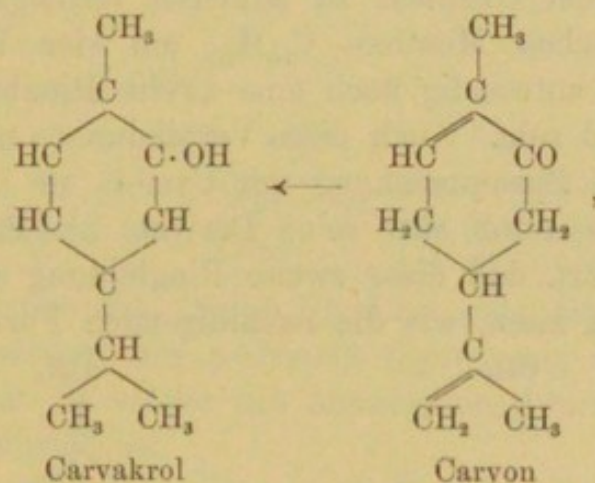


Da Terpinolen optisch inaktiv und aus einem aktiven Körper hervorgegangen ist, so muß es sein asymmetrisches Kohlenstoffatom eingebüßt haben. Dies ist bei der Formel I der Fall, denn in Formel II ist das C-Atom 4 asymmetrisch, wie im Terpeneol selbst. Diese letztere erkennt man dagegen dem optisch aktiven Limonen zu, welches in zahlreichen ätherischen Ölen und Terpentinsorten angetroffen wird. Es hat einen angenehmen zitronenartigen Geruch. Seine Struktur geht einerseits daraus hervor, daß es auch aus Terpeneol durch Wasserabspaltung mittels Kaliumbisulfat entsteht, andererseits durch Addition von 2HBr dasselbe Dibrommenthan gibt, welches auch aus Terpin bei der Substitution der Hydroxyle durch Brom erhalten wird:



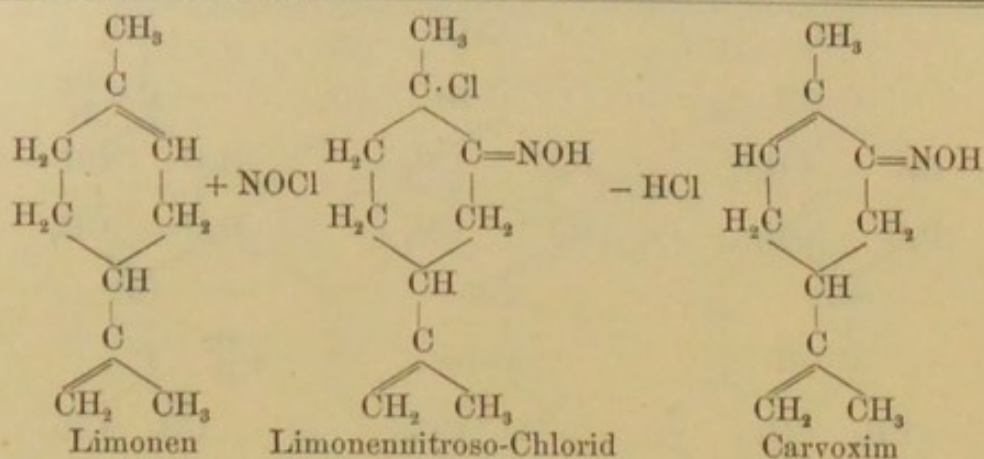
Durch Mischen gleicher Gewichtsteile von d- und l-Limonen entsteht Dipenten, welches sich auch im Terpentinöl findet. Es bildet, wie die Limonene, mit Brom schön kristallisierende Tetra-bromide, woraus die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen in ihrem Molekül hervorgeht.

Ein wichtiges, hierher gehörendes Keton ist das Carvon $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Es bildet den Hauptbestandteil des Kümmelöls, dessen charakteristischen Geruch es besitzt. Sein Siedepunkt liegt bei 228° . Es steht in naher Beziehung zum Carvakrol



welches daraus durch Erhitzen mit Kali entsteht. Carvakrol hat die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 2, da es beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd Propylen abspaltet und Ortho-Kresol liefert. Demzufolge nimmt man auch im Carvon dieselbe Stellung für die Carbonylgruppe an. Daß Carvon ein Keton ist, geht aus der Bildung eines Oxims (Carvoxim) hervor.

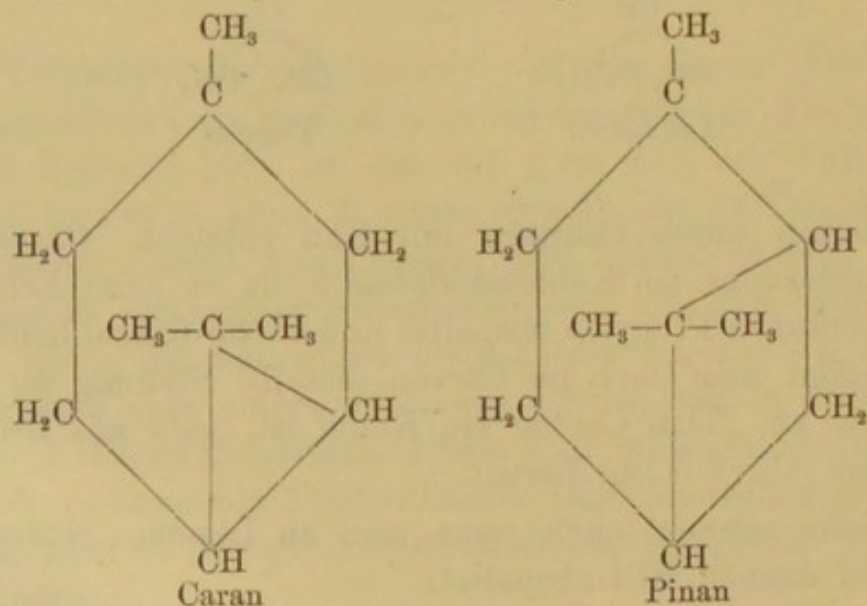
Carvoxim entsteht auch, wenn man an Limonen Nitrosylchlorid addiert und danach HCl abspaltet:

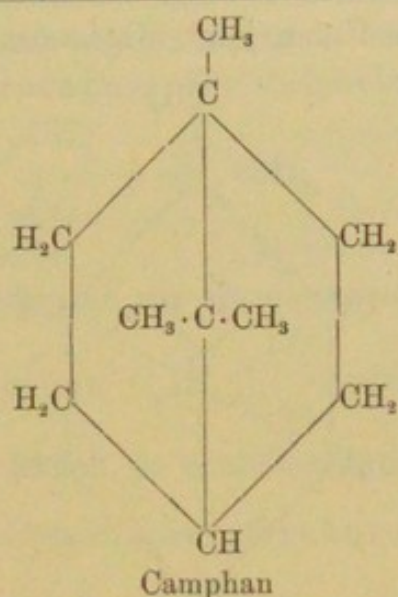


Hieraus ergibt sich, daß im Carvon eine Doppelbindung $\Delta^{8,9}$ vorkommt. Für die andre Doppelbindung läßt diese Bildungsweise noch die Wahl zwischen Δ^6 oder $\Delta^{1,7}$. Da indes bei der Bildung von Terpeneol aus Terpin die doppelte Bindung auch zwischen zwei Kohlenstoffatomen des Ringes zustande kommt, so ist das auch hier wahrscheinlich. Daß die obenstehende Formel des Carvons die richtige ist, läßt sich übrigens durch Abbau des Moleküls exakt beweisen, worauf hier nicht näher einzugehen ist.

Polycyclische Terpene.

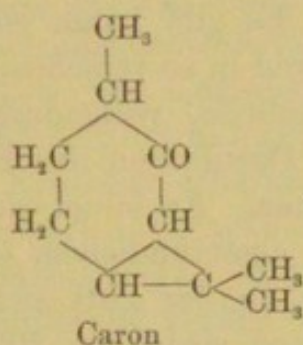
372. Es gibt eine Anzahl Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, in welchen nur eine doppelte Bindung anzunehmen ist, da sie nur zwei einwertige Atome oder Gruppen zu addieren vermögen. Da sie vom gesättigten cyclischen Menthane $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ um vier Wasserstoffatome differieren, muß notwendig noch eine zweite Ringbindung in ihrem Molekül anwesend sein. Auch diese Verbindungen und ihre Derivate stehen in nahem Zusammenhang mit Cymol; sie sind meistens in diesen Kohlenwasserstoff oder seine Derivate überführbar. Die Erfahrung hat gelehrt, daß diese zweite Ringbildung auf dreierlei Art zustande kommen kann, wie die nachfolgenden Formeln zeigen:





Das tertiäre Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe beteiligt sich an der Ring- (oder „Brücken“-)bildung, im Caran einen Tri-, im Pinan einen Tetra-, im Camphan einen Pentamethylenring bildend. Wir werden der Reihe nach einige Repräsentanten dieser drei Gruppen betrachten.

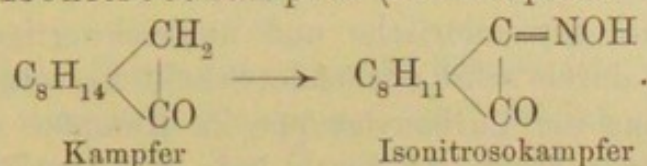
Caran selbst ist unbekannt; dagegen kennt man das gesättigte Keton Caron:



Es ist kein Naturprodukt. Seine Struktur geht daraus hervor, daß es sowohl in Derivate des p-Cymols (Sprengung der Trimethylenbindung 3, 8), als in solche des Metacymols (Sprengung der Bindung 4, 8) überführbar ist.

In der Pinangruppe ist Pinen $C_{10}H_{16}$ der wichtigste Vertreter. Er bildet den Hauptbestandteil der Terpentinoile und ist daher auch technisch sehr wichtig. Es ist optisch aktiv und in der links- und rechtsdrehenden, sowie in der inaktiven Modifikation bekannt. Es siedet bei 156° . Daß es eine Doppelbindung enthält, wird durch Addition von Salzsäure bewiesen. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in abgekühltes Terpentinöl scheidet sich eine Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ ab, welche als künstlicher Kampfer bezeichnet wird, da sie äußerlich und im Geruch dem Kampfer ähnlich ist. Auch Nitrosylchlorid wird von Pinen leicht addiert.

Na-alkoholat, leicht durch die Oximgruppe substituiert. Es entsteht hier dann der Isonitrosokampfer (Schmelzpunkt 153°)

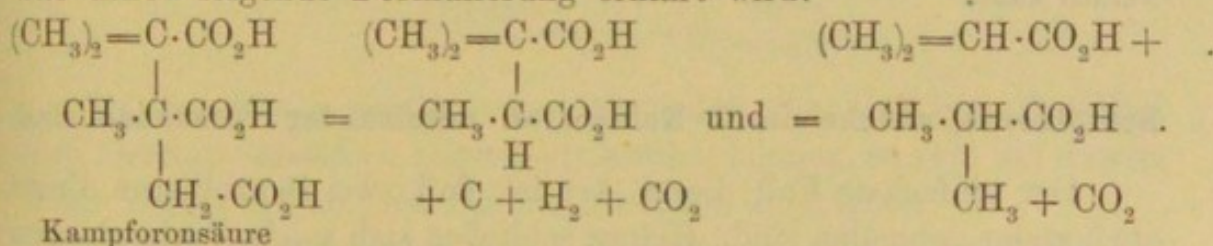


Aus demselben läßt sich die Oximgruppe eliminieren, wodurch man zum Kampferchinon $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ | \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$ gelangt. Wird dieses mit

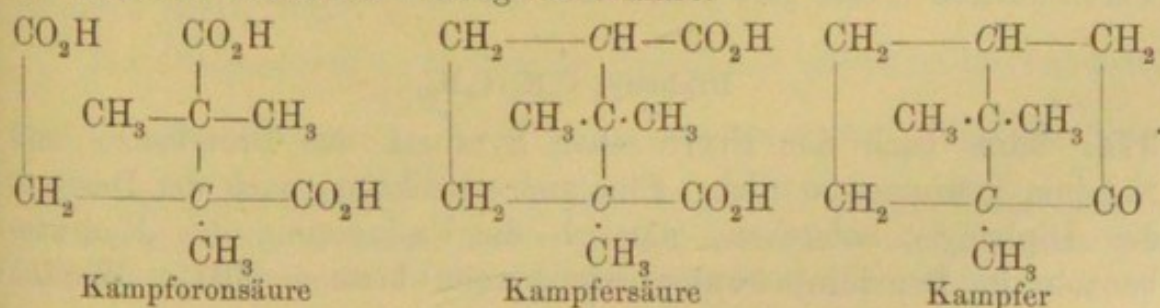
Wasserstoffperoxyd behandelt, so spaltet sich der Ring, unter Addition von 2OH, auf und es entsteht Kampfersäure $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, welche

auch direkt aus Kampfer durch Kochen mit Salpetersäure erhalten werden kann. Hieraus erhellt, daß die Kenntnis der Struktur der Kampfersäure auch die des Kampfers ergibt. Die gewöhnliche Kampfersäure ist rechtsdrehend; sie schmilzt bei 187°. Man kennt vier optisch aktive Kampfersäuren, nämlich die rechts- und linksdrehende, und außerdem die rechts- und linksdrehende Isokampfersäure, welche dieselbe Struktur hat wie die Kampfersäure selbst. Hieraus folgt, daß im Kampfersäuremolekül sich zwei ungleichwertig asymmetrische Kohlenstoffatome befinden müssen (191).

Bei kräftiger Oxydation der Kampfersäure entsteht die dreibasische, optisch aktive Kampforonsäure, deren Struktur sowohl durch Abbau wie durch Synthese erhärtet ist. Wird dieselbe der trocknen Destillation unterworfen, so spaltet sie sich in Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure, Kohlendioxyd und Kohle, was durch folgende Formulierung erklärt wird:

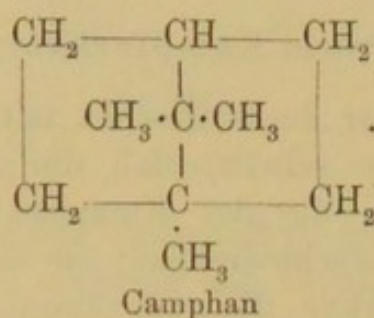


Ihre Synthese führt zu derselben Strukturformel. Hieraus läßt sich nun eine Formel für die Kampfersäure konstruieren, die auch ihr weiteres Verhalten vorzüglich erklärt:



An dieselbe schließt sich dann obenstehende Kampferformel (von BREDT aufgestellt) an. Wie man sieht, enthält diese Kampfersäureformel zwei asymmetrische und ungleichwertige C-Atome, die in der Formel durch schrägstehende Schrift hervorgehoben sind.

Die Stellung der Carbonylgruppe im Kampfer folgt aus seiner Überführbarkeit in Carvacrol durch Jod; in dieser Verbindung steht die Hydroxylgruppe in Orthostellung zum Methyl (siehe oben). Wenn man in Borneol, welches die Gruppe CHOH an Stelle von Carbonyl des Kampfers enthält, die Hydroxylgruppe durch Jod ersetzt, so läßt sich dieses Bornyljodid zu Camphan reduzieren:



Durch den Übergang von CO in CH_2 sind aber die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome des Kampfers verschwunden. In der Tat ist das Camphan optisch inaktiv.

Die Kampferformel enthält die Isopropylgruppe und gibt daher auch Rechenschaft vom leichten Übergang von Kampfer in Cymol, bei seiner Erhitzung mit Schwefelpentasulfid.

Schließlich sei noch erwähnt, daß es KOMPPA gelungen ist, die vollständige Synthese der Kampfersäure auszuführen, wodurch die obenstehende Formel derselben, sowie auch die des Kampfers selbst, als endgültig bewiesen betrachtet werden kann.

Benzolkerne, welche durch Kohlenstoff miteinander verbunden sind.

Der einfachste Fall dieser Art ist, daß zwei Benzolkerne direkt aneinander gebunden sind. Hieran schließen sich solche Verbindungen an, in welchen die Verbindung von Benzolkernen miteinander durch Vermittelung eines oder mehrerer Kohlenstoffatome geschieht. Einige Verbindungen dieser Art sollen hier näher besprochen werden.

Diphenyl $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

374. kann nach der FITTIG'schen Synthese aus Brombenzol und Natrium gewonnen werden. Eine andre Reaktion, nach der Derivate des Diphenyls entstehen, nämlich die Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin, lernten wir bereits kennen (301). Werden

durch Diazotierung die Aminogruppen des letzteren eliminiert, so entsteht Diphenyl. Hierin liegt ein Beweis für die Struktur des Benzidins.

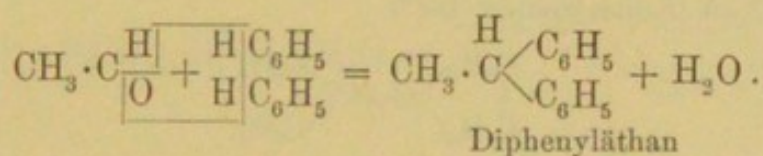
Die einfachste Darstellung des Diphenyls ist, daß man Jodbenzol mit fein verteiltem Kupfer auf 220° erhitzt. Eine andere ist in 313, 6 mitgeteilt. Bei der Oxydation liefert Diphenyl Benzoesäure, was ebenso wie seine Entstehung nach der Fittigschen Synthese über seine Struktur Aufschluß gibt.

Die Anzahl der möglichen Substitutionsprodukte ist beim Diphenyl naturgemäß viel größer wie beim Benzol; ein Monosubstitutionsprodukt kann in drei isomeren Formen auftreten, je nachdem der Substituent in o-, m- oder p-Stellung zur Bindestelle der beiden Benzolkerne tritt; bei einem Disubstitutionsprodukt können sich die Substituenten in demselben oder in beiden Benzolkernen befinden usw.

Von technischer Bedeutung ist das Benzidin, weil sich von demselben viele Azofarbstoffe ableiten.

Diphenylmethan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

375. kann durch Einwirkung von Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt werden; statt des ersteren ist auch Methylenchlorid CH_2Cl_2 verwendbar. Seine Homologen erhält man durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Aldehyde oder Ketone bei Gegenwart von Benzol; so entsteht aus Acetaldehyd as-Diphenyläthan:



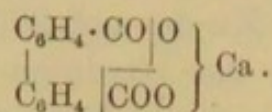
Da bei diesen synthetischen Methoden statt des Benzols selbst auch Derivate desselben angewandt werden können, so sind auf diesem Wege viele Derivate des Diphenylmethans zugänglich.

Diphenylmethan kristallisiert in weißen Nadeln, schmilzt bei 26° und siedet bei 262° ; es hat einen ähnlichen Geruch wie Orangenschalen. Bei der Oxydation mittels Chromsäure geht es in Benzophenon (310) über.

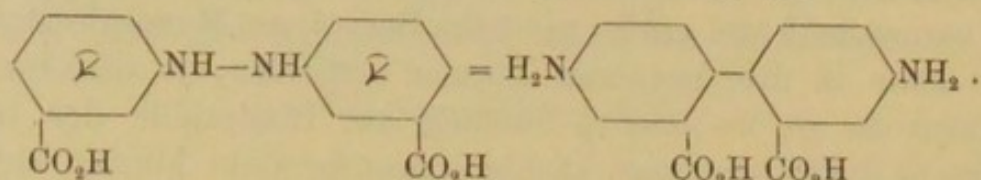
Ein Diphenylmethan, in dem die Benzolkerne untereinander verbunden

sind, ist das Fluoren $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle CH_2$. Es entsteht, wenn Diphenylmethandampf durch eine glühende Röhre geleitet wird. Aus Alkohol kristallisiert es in fluoreszierenden Blättchen; diesem Umstand verdankt es seinen Namen. Mit Pikrinsäure bildet es eine in roten Nadeln kristallisierende Verbindung.

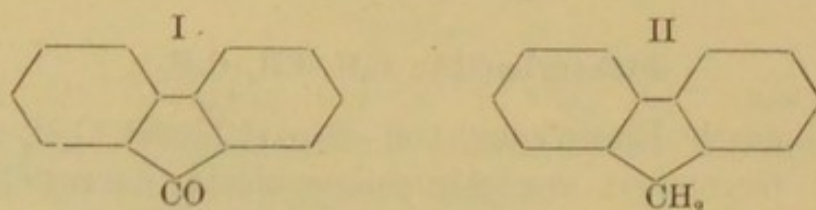
Die Struktur von Fluoren ergibt sich aus dem Folgenden: Durch Oxydation entsteht *Diphenylenketon* (Fluorenon), welches $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CO}$ zu formulieren ist, weil man es auch durch Destillation des diphensauren Kalkes darstellen kann:



Die Diphensäure ihrerseits kann durch Benzidinumlagerung der m-Hydrazobenzoessäure und darauffolgende Beseitigung der Aminogruppen erhalten werden:



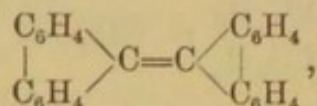
Hieraus folgt zugleich, daß die Carbonylgruppe des Diphenylenketons in der Ortho-Stellung zu der Bindestelle der beiden Benzolkerne steht, woraus für das Fluoren die Struktur I, für Fluoren die Formel II



folgt.

Sie wird ferner dadurch bestätigt, daß Fluoren bei noch stärkerer Oxydation nur Phtalsäure gibt. Der Wasserstoff seiner CH_2 -Gruppe ist durch Kalium ersetzbar.

Durch Oxydation von Fluoren mit Bleioxyd bei $310-360^\circ$ entsteht Dibiphenylenäthen (Schmelzpunkt 188°)



welches intensiv rot gefärbt ist; siehe 272.

Triphenylmethan

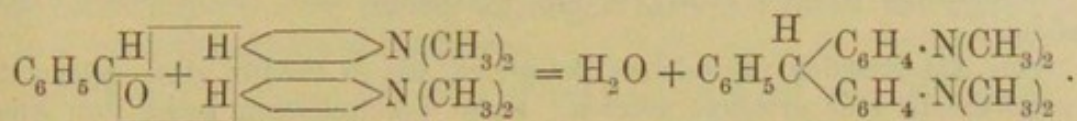
376. entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzalchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$ und Benzol, ferner aus Benzaldehyd und Benzol durch den Einfluß eines wasserentziehenden Mittels (Chlorzink), oder aus Chloroform, Benzol und AlCl_3 . Es bildet bei 93° schmelzende, farblose glänzende Blättchen. Siedepunkt 359° .

Viele wichtige Farbstoffe, die Rosaniline, sind Derivate dieses Kohlenwasserstoffes.

Zu ihrer Darstellung geht man nicht vom Triphenylmethan selbst, sondern von einfacheren Verbindungen aus, die durch Kondensation oder Oxydation in Triphenylmethanderivate übergehen.

Dabei durchläuft die Bildung des Farbstoffes, wie aus dem folgenden Beispiel, der Bildung des Malachitgrüns, ersichtlich, drei Phasen.

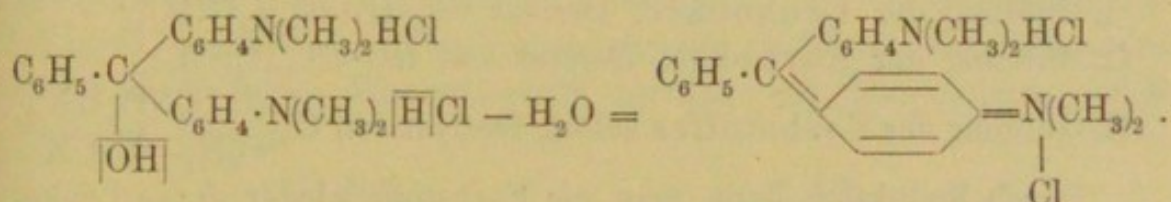
Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und Chlorzink entsteht Tetramethyldiaminotriphenylmethan:



Dieser Körper führt auch den Namen Leukomalachitgrün. Das „Methankohlenstoffatom“ des Triphenylmethans wird also hier von dem Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe geliefert. Bei Oxydation (mit PbO_2 in schwefelsaurer Lösung) entsteht Triphenylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{[C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{]}_2$, welches ebenso wie die Leuko-



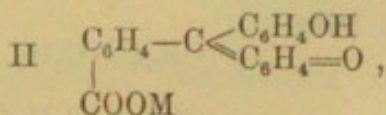
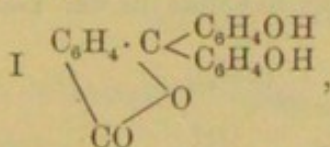
verbindung, aus der es entsteht, farblose Kristalle bildet. Als Aminbase ist es zur Salzbildung befähigt; in der Tat wird es von Säuren gelöst, und zwar entstehen hierbei farblose Salze der Aminbase. Erhitzt man die Lösung jedoch, so entsteht unter Wasserabspaltung der intensiv grüne Farbstoff Malachitgrün, der als Chlorzinkdoppelsalz oder als Oxalat im Handel vorkommt. Diese Wasserabspaltung kann in verschiedener Weise erklärt werden; gewöhnlich nimmt man an, daß sie nach folgendem Schema verläuft:



Nach dieser Auffassung hat man es mit einem analogen Prozeß zu tun, wie bei der Bildung von Chinon aus Hydrochinon, bei welcher das farblose Hydrochinon in das intensiv gelb gefärbte Chinon übergeht.

Dieser Übergang in eine „chinoide“ Form wird auch in vielen andren Fällen zur Erklärung der Bildung von gefärbten Stoffen benutzt, wie bei der Verwandelung des ungefärbten Phenolphthaleins (337) in seine roten Metallverbindungen.

BERNTHSEN bewies, daß dieser Indikator in farblosem Zustand ein Lakton I ist:



daß seine roten Salze (II) dagegen Verbindungen einer Carboxylsäure mit einer chinoiden Gruppe sind.

Wird durch Säuren das Phenolphthalein aus ihnen freigemacht, so geht es (wie die Pseudosäuren) wieder in die farblose Laktonform über; dieser Übergang stellt sich hier jedoch sofort ein.

Die chinoide Gruppe :C₆H₄:O hat überhaupt stark chromophore Eigenschaften.

Von den ziemlich zahlreichen Beispielen, die es hierfür gibt, mögen die Nitrophenole hier erwähnt werden. Diese Verbindungen sowie ihre Äther sind in vollkommen reinem Zustand ganz farblos. Ihre Salze sind jedoch stark gefärbt; es ist auch gelungen, Äther der Nitrophenole darzustellen, welche ebenfalls stark gefärbt sind und durch verschiedene Reaktionen in farblose Äther umgewandelt werden, welche dasselbe Molekulargewicht haben. Die Isomerie dieser farblosen und gefärbten Derivate erklärt man dadurch, daß für die ersten die normale Struktur C₆H₄·NO₂·OR, für die zweiten die Chinoid-

struktur C₆H₄ $\begin{array}{c} \text{NO} \cdot \text{OR} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ angenommen wird. Die Nitrophenole sind hiernach

Pseudosäuren, deren aci-Form Chinoid ist.

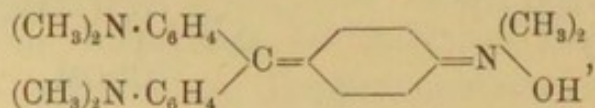
BAEYER hat übrigens nachgewiesen, daß die Färbung nicht immer von einer chinoiden Umlagerung herrührt; die intensiv gefärbten Säuresalze des Trianisylcarbinols (CH₃O·C₆H₄)₃·COH, sowie anderer derartiger Verbindungen sind zweifellos nicht chinoider Natur; die Ursache dieser Färbung wird wahrscheinlich in Zustandsänderungen ihrer Moleküle zu suchen sein, die noch nicht näher definiert werden können. BAEYER nennt diese Erscheinung Halochromie.

Die drei Phasen, welche bei der Entstehung des Farbstoffes unterschieden werden können, sind also:

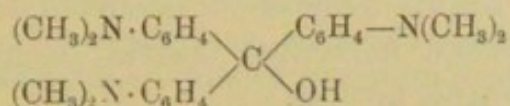
- I. Bildung der Leukobase, Derivat von H·C(C₆H₄·NH₂)₃;
- II. Bildung der Farbbase, Derivat von HO·C(C₆H₄·NH₂)₃;
- III. Bildung des Farbstoffes selbst, Derivat von C $\begin{array}{c} \text{(C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HX)}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2\text{X} \end{array}$.

Durch Reduktion kann man die Farbstoffe wieder in die Leukobasen überführen. Hierfür sind zwei Wasserstoffatome notwendig.

An dem Kristallviolett (Hexamethyltriaminotriphenylmethan) tritt eine Eigenschaft sehr deutlich auf, die auch bei andren basischen Substanzen beobachtet wurde. Wenn man nämlich dem gelösten Salz dieser Base (mit 1 Äquivalent Säure) ein Äquivalent Alkali zusetzt, ist die Flüssigkeit zu Anfang gefärbt, reagiert stark alkalisch und leitet den elektrischen Strom; allmählich aber entfärbt sie sich, reagiert schließlich nicht mehr alkalisch und ihr elektrisches Leitvermögen ist auf das des gebildeten Alkalisalzes herabgesunken. Die Flüssigkeit enthält nun Farbbase. Dies Verhalten ist völlig analog demjenigen von Säuren, welche in Pseudosäuren übergehen. Deshalb darf die Farbbase als Pseudobase angesehen werden. Sogleich nach dem Zusatz der äquivalenten Menge NaOH zu dem Kristallviolett hat man in der Lösung die wirkliche Base

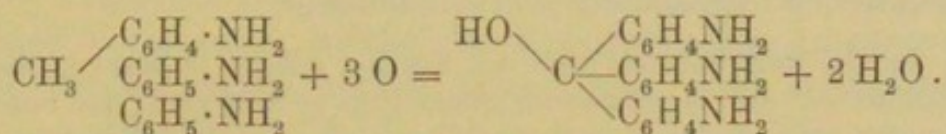


welche jedoch (bei 25°) nach Verlauf einiger Stunden in die Farbbase (Pseudobase) übergeht:

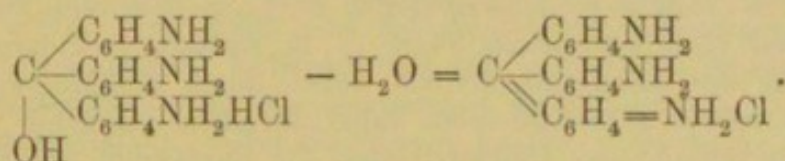


Auch andre als die hierher gehörigen basischen Stoffe hat HANTZSCH als Pseudobasen charakterisieren können.

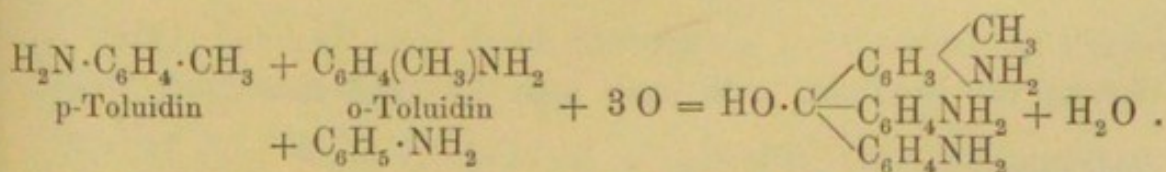
Für die Bildung des Pararosanilins wird eine Mischung von p-Toluidin (1 Mol) mit Anilin (2 Mol) der Oxydation mittels Nitrobenzol unterworfen. Das Methyl des Toluidins liefert dabei das „Methankohlenstoffatom“ des Triphenylmethans:



Diese Farbbase bildet mit Säuren einen roten Farbstoff; durch Alkalien wird sie in Freiheit gesetzt. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure geht sie in Paraleukanilin $\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$, eine farblose, kristallisierte Base vom Schmelzpunkt 148° über, die sich durch Oxydation wieder in die Farbbase zurückverwandeln läßt. Die Struktur des Paraleukanilins ergibt sich durch Beseitigung der Aminogruppen vermittelt der Diazoreaktion, wobei sich Triphenylmethan bildet. Umgekehrt kann man durch Nitrierung von Triphenylmethan und darauffolgende Reduktion des erhaltenen Trinitroproduktes zum Paraleukanilin kommen. Durch Oxydation des letzteren entsteht Triamidotriphenylcarbinol, welches beim Behandeln mit Säuren unter Wasseraustritt (gerade wie Malachitgrün) den Farbstoff gibt:



Ein anderer wichtiger Triphenylmethanfarbstoff ist das Rosanilin, welches ganz analog bei der Oxydation eines Gemenges molekularer Mengen Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin entsteht, wobei das Methankohlenstoffatom vom p-Toluidin geliefert wird:



Als Oxydationsmittel kommt namentlich Nitrobenzol zur Anwendung.

Das salzsaure Salz der Rosanlinbase mit einem Äquivalent Säure ist das Fuchsin, welches im festen Zustand aus prächtig grünen, metallglänzenden Kristallen besteht, sich in Wasser jedoch mit intensiv roter Farbe auflöst.

Die Farbe der Fuchsinlösungen wird durch das einwertige Kation $(C_{19}H_{18}N_3)^+$ verursacht; denn eine solche Lösung ist nahezu vollständig ionisiert, da ihr molekulares Leitvermögen bei weiterer Verdünnung nur noch wenig zunimmt. Auch zeigen die Lösungen aller Fuchsinisalze (Chlorid, Bromid, Sulfat usw.) bei gleicher molekularer Verdünnung dasselbe Absorptionsspektrum, was auf einen gemeinsamen Bestandteil (Kation) hinweist.

In viel Salzsäure löst sich das Fuchsin nahezu farblos, da die Salze des Rosanilins mit drei Äquivalenten Säure gelb gefärbt sind; das rote einwertige ist in das gelbe dreiwertige Kation übergegangen. Diese Salze werden jedoch leicht hydrolytisch gespalten, denn beim Eingießen dieser salzsauren Lösung in Wasser tritt die rote Farbe wieder auf.

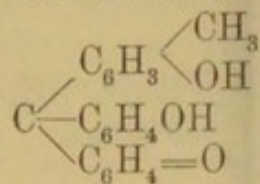
Es sind viele Derivate des Pararosanilins und des Rosanilins bekannt, in denen die Wasserstoffatome der Aminogruppen durch Alkyl substituiert sind. Sie sind sämtlich Farbstoffe. Je mehr Methylgruppen sie enthalten, desto violetter wird die Farbe (333). Das Pentamethylpararosanilin verkehrt als Methylviolett im Handel. Ist in jeder Aminogruppe des Rosanilins ein Wasserstoffatom durch Phenyl ersetzt, so entsteht ein rein blauer Farbstoff, das Anilinblau.

Man stellt Methylviolett durch Oxydation von Dimethylanilin mittels Kaliumchlorat und Kupferchlorid dar, wobei eine der Methylgruppen das Methankohlenstoffatom liefert.

Anilinblau (Triphenylrosanilinchlorid) wird aus Rosanilin durch Erhitzen mit Anilin und einer schwachen Säure (z. B. Benzoesäure) dargestellt. Die Aminogruppen des Rosanilins werden dabei durch Anilidogruppen ersetzt, während das freiwerdende Ammoniak durch die Säure gebunden wird. Dieser Prozeß ist der Bildung des Diphenylamins aus salzsaurem Anilin und Anilin ganz analog (294).

377. Man kennt auch Farbstoffe, die aus den Hydroxyl-derivaten des Triphenylmethans entstehen; sie haben jedoch geringeren Wert, weil sie schwieriger zu fixieren sind. Durch Diazo-

tierung von Rosanilin z. B. kann man die *Rosolsäure* darstellen.



Malachitgrün, sowie die Pararosanilin- und Rosanilinfarbstoffe färben Wolle und Seide direkt, Kattun nach vorangegangener Beize.

331 ist gesagt worden, daß die Fixierung der Farbstoffe auf der Pflanzen- oder Tierfaser als eine chemische Vereinigung der Fasersubstanz mit dem Farbstoffe, analog wie bei der Salzbildung, aufgefaßt werden muß. An dieser Stelle sei hierfür ein Beweis geliefert. Die Farbbase des Rosanilins ist farblos; taucht man jedoch Seide oder Wolle in die farblose Lösung dieser Base, so wird sie gerade so gefärbt, als ob eine Säure zugefügt würde. Diese Eigenschaft kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß sich in der Faser ein Stoff befindet, der sich mit der farblosen Base zu einer Art Salz vereinigt.

Andre Farbstoffe, die mit dem Triphenylmethan zusammenhängen, sind die bereits (337) erwähnten Phtaleine.

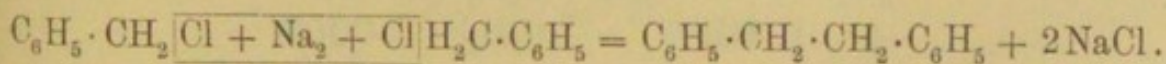
GOMBERG untersuchte die Einwirkung von Zink auf eine Benzollösung von Triphenylchlormethan; es entsteht ZnCl_2 und die Lösung enthält eine Verbindung, welche durch Aceton oder Ameisensäureäthylester daraus gefällt werden kann. Man sieht diesen Körper für Triphenylmethyl $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ an; er würde dann das erste Beispiel einer Substanz mit dreiwertigem Kohlenstoffatom sein. Das Triphenylmethyl zeigt ein sehr starkes Additionsvermögen; an der Luft nimmt es sofort Sauerstoff auf und geht in ein Peroxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CO}-\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ über. Jodlösung wird augenblicklich entfärbt unter Bildung von Triphenylmethyljodid. Mit Äther bildet es eine kristallinische Verbindung von der Zusammensetzung $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, in welcher das Sauerstoffatom als vierwertig angesehen werden kann. Mit einer großen Anzahl anderer Verbindungen vereinigt es sich ebenfalls zu Additionsprodukten.

Das Molekulargewicht der Verbindung wurde auf kryoskopischem Wege bestimmt und doppelt so groß gefunden. Wiewohl dies der Assoziation von Molekülen Triphenylmethyl zugeschrieben werden kann, welche bei ungesättigten Stoffen oft angetroffen werden, kann die Möglichkeit der dimolekularen Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, wonach die Verbindung Hexaphenyläthan sein sollte, nicht verneint werden. Man steht jetzt bei dieser sehr interessanten Verbindung vor folgendem Dilemma: Entweder hat man sie als Triphenylmethyl zu betrachten, muß also in ihr ein dreiwertiges Kohlenstoffatom annehmen; oder sie ist Hexaphenyläthan, wobei die überaus leichte Oxydierbarkeit und Spaltung des Moleküls ganz vereinzelt dasteht. Wie die Wahl zwischen diesen zwei Annahmen schließlich ausfallen wird, läßt sich zurzeit noch nicht sagen.

Zu erwähnen ist schließlich noch, daß für Triphenylmethyl auch Chinoidformeln vorgeschlagen sind.

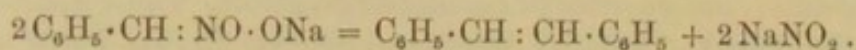
Dibenzyl.

378. Dibenzyl kann durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid dargestellt werden:



Man kann es also auch als *symmetrisches Diphenyläthan* bezeichnen. Es schmilzt bei 52° .

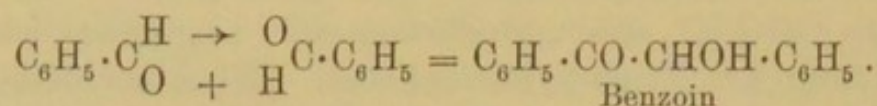
Das symmetrische Diphenyläthylen $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot C_6H_5$ (Schmelzpunkt 125°) wird gewöhnlich Stilben genannt. Es kann auf verschiedene Weise dargestellt werden; eigentümlich ist seine Bildung beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung von Natriumphenylnitromethan, welches sich dabei glatt in Stilben und Natriumnitrit spaltet:



Durch Addition von Brom und darauffolgende Abspaltung von 2 HBr entsteht aus Stilben das Tolan $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$, welches durch vorsichtige Reduktion wieder in Stilben zurückverwandelt werden kann.

p-Diaminostilben $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ wird dargestellt aus p-Nitrobenzylchlorid $ClH_2C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ durch Einwirkung von alkoholischem Kali, bei welcher das zuerst entstehende p-Dinitrostilben durch Reduktion in die Diaminoverbindung übergeht. Es ist Ausgangsmaterial für die Darstellung von Farbstoffen.

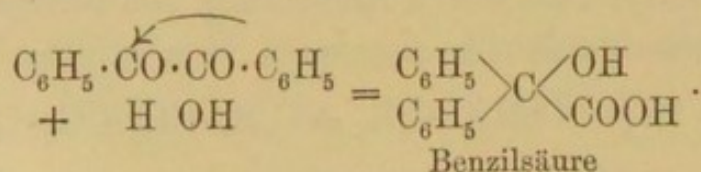
379. Derivate des Dibenzyls werden durch Kondensation von zwei Molekülen Benzaldehyd unter dem Einfluß von Cyankalium erhalten; so entsteht das Benzoin:



Dasselbe besitzt den Charakter eines Ketonalkohols, denn durch Aufnahme von zwei H-Atomen geht es in einen zweiwertigen Alkohol, Hydrobenzoin $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ über, während sich bei der Oxydation ein Diketon, das Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ bildet. In dem Benzoin hat man den für die Zuckerarten charakteristischen Komplex $—CHOH—CO—$ (216), und man findet auch tatsächlich bei diesem Körper die charakteristischen Reaktionen der Zuckerarten wieder; so reduziert er eine alkalische Kupferlösung und bildet ein Osazon.

Benzil ist ein gelb gefärbter kristallisierter Körper. Als Diketon verbindet er sich mit zwei Molekülen Hydroxylamin zu einem Dioxim.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali erleidet Benzil unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O eine intramolekulare Umlagerung, die Ähnlichkeit mit der Bildung von Pinakolin aus Pinakon (156) hat. Es entsteht Benzilsäure:



Kondensierte Benzolringe.

In der Einleitung zu diesem Teile (269) sind die kondensierten Ringsysteme definiert worden. Man versteht darunter Verbindungen mit mehreren Benzolkernen, welche einige Kohlenstoffatome gemeinschaftlich haben. Solche Verbindungen finden sich in den hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers (277).

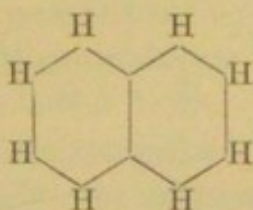
Die zweite und dritte Fraktion, Carbolöl, Kreosotöl, enthalten neben Phenolen hauptsächlich Naphtalin. Das Anthracenöl enthält Anthracen, Phenanthren und noch einige andre Kohlenwasserstoffe. Nur die genannten drei Verbindungen können hier besprochen werden.

I. Naphtalin $C_{10}H_8$

380. findet sich in großer Menge im Steinkohlenteer und ist daraus leicht in reinem Zustand zu gewinnen. Die rohen Naphtalinkristalle, die sich beim Erkalten der zwischen 170° und 230° übergegangenen Fraktion abscheiden, werden zunächst zur Entfernung flüssiger Beimengungen abgepreßt und dann mit einer geringen Menge konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, um beigemengte Verbindungen andrer Art in nicht flüchtige Sulfosäuren überzuführen. Das Naphtalin wird darauf mittels Wasserdampf überdestilliert oder sublimiert.

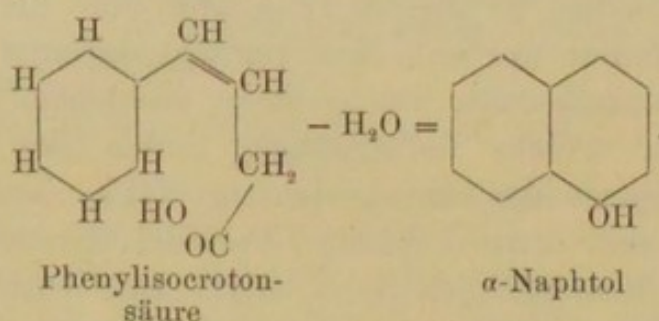
Es kristallisiert in glänzenden Blättchen, die bei 80° schmelzen und bei 218° siedend. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen in heißem Alkohol und Äther leicht löslich. Von kaltem Alkohol wird nur wenig gelöst. Es besitzt einen sehr charakteristischen Geruch und ist trotz seines hohen Siedepunktes sehr flüchtig. Naphtalin findet sich stets dem Leuchtgas beigemischt, dessen Leuchtkraft es beträchtlich erhöht. In der Farbstofftechnik findet es ausgedehnte Verwendung. Sein Vorkommen im Steinkohlenteer erklärt sich daraus, daß zahlreiche Verbindungen Naphtalin liefern, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet. Ein analoger Prozeß findet offenbar in den Retorten der Gasfabriken statt.

Für das Naphtalin ist die folgende Strukturformel aufgestellt worden (363).



Diese Formel wird durch mehrere Synthesen bestätigt.

So entsteht eine Hydroxylverbindung des Naphtalins (α -Naphtol) beim Erhitzen von Phenylisocrotonsäure:



Das Naphtalin besitzt ganz den Charakter eines aromatischen Kohlenwasserstoffes. So gibt es bei der Behandlung mit Salpetersäure einen Nitrokörper, mit Schwefelsäure eine Sulfosäure; seine Hydroxylverbindungen besitzen Phenolcharakter; die Aminoderivate lassen sich diazotieren usw.

Ebensowenig wie für Benzol, ist es gelungen, für Naphtalin eine Strukturformel zu finden, welche in jeder Hinsicht befriedigt. Eine Formel analog der KEKULÉschen

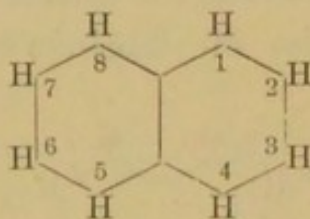


Benzolformel hat zwar sehr viel für sich, ist jedoch sterisch schwer darzustellen.

Die Frage nach dem inneren Bau des Benzols und Naphtalins, sowie andrer kondensierter Ringsysteme ist im übrigen ohne praktische Bedeutung, da alle Isomeren sich durch das untenstehende vereinfachte Schema deuten lassen, bei welchem der innere Bau gar nicht in Betracht kommt.

381. Die Anzahl der isomeren Substitutionsprodukte ist beim Naphtalin notwendigerweise viel größer wie beim Benzol. Ihre Anzahl stimmt vollkommen mit derjenigen überein, die man nach der angegebenen Formel erwarten muß, wodurch die Formel weitere Stütze gewinnt.

Bei einer Struktur

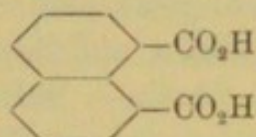


sind *zwei* isomere Monosubstitutionsprodukte möglich. Die Substitution kann nämlich entweder an einem Kohlenstoffatom statt-

finden, welches mit einem der beiden gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome direkt verbunden ist (1, 4, 5 oder 8), oder an den andren, die auch unter sich gleichwertig sind. In der Tat kennt man zwei Reihen von isomeren Monosubstitutionsprodukten, die man als α -Verbindungen bezeichnet, wenn der Wasserstoff 1, 4, 5 oder 8 substituiert ist; als β -Verbindungen, wenn der Wasserstoff 2, 3, 6 oder 7 ersetzt ist.

Die Anzahl der Disubstitutionsprodukte ist sehr groß. Wie leicht einzusehen ist, sind bei zwei gleichen Substituenten 10, bei zwei ungleichen 14 möglich, die auch tatsächlich erhalten wurden.

Natürlich wird die Anzahl der Isomeren bei drei gleichen und noch mehr bei drei ungleichen Substituenten viel größer. Der Platz der Substituenten wird jetzt meistens durch die im obigen Schema angegebene Numerierung der Kohlenstoffatome bezeichnet. Bei Substitution der Plätze 1, 8 und 4, 5 spricht man auch von *Peristellung*; dieselbe zeigt in mancher Hinsicht Ähnlichkeit mit der Orthostellung. Die Perinaphtalindicarbonsäure z. B.



ist ebenso wie die Orthophtalsäure imstande, ein Anhydrid zu bilden.

382. Wegen der großen Zahl von Isomeren, welche bei den Naphtalinderivaten auftritt, wird die Ortsbestimmung in vielen Fällen recht schwierig; es sind viele Derivate bekannt, in denen die Stellung der Substituenten noch zweifelhaft ist. Im allgemeinen gelten für Ortsbestimmungen in der Naphtalinreihe die gleichen Regeln wie für die Benzolderivate: Zurückführung von Verbindungen mit unbekannter Stellung der Substituenten auf solche, in denen sie bekannt ist.

Ein andres wichtiges Hilfsmittel für die Ortsbestimmung ist hier die Oxydation, durch welche sich nicht nur bestimmen läßt, ob sich die Substituenten in demselben oder in verschiedenen Kernen befinden, sondern auch Aufschluß über ihre Stellung zueinander gewonnen werden kann. Man habe z. B. die Stellung der Nitrogruppen eines Dinitronaphtalins zu bestimmen. Gibt eine solche Verbindung bei der Oxydation Phtalsäure, so weiß man, daß sich beide Nitrogruppen in einem Kern befanden, nämlich in dem weg-oxydierten. Entsteht Dinitrophtalsäure, so sind die beiden Nitrogruppen ebenfalls in demselben Kern. Die Durchführung der Ortsbestimmung für diese Dinitrophtalsäure wird dann auch die Stellung der Nitrogruppen im Naphtalin ergeben. Wäre endlich das Oxy-

dationsprodukt eine Mononitrophthalsäure, so befindet sich in jedem Kern eine Nitrogruppe, und der Ort einer Nitrogruppe ist durch die Untersuchung dieser Nitrophthalsäure zu ermitteln.

Substitutionsprodukte.

383. Die Homologen des Naphtalins (Methyl-, Äthyl- usw. Verbindungen) sind von geringerer Bedeutung; sie können sowohl nach der Methode von FITTIG als auch nach derjenigen von FRIEDEL und CRAFTS (278, 1 und 2) dargestellt werden. α -Methylnaphtalin ist eine bei 240–242° siedende Flüssigkeit, β -Methylnaphtalin ist fest und schmilzt bei 32°. Bei der Oxydation liefern sie α - und β -Naphtoesäure, welche der Benzoesäure entsprechen und bei der Destillation mit Kalk Naphtalin geben.

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf siedendes Naphtalin entstehen α -Chlor- oder Bromnaphtalin, deren Halogen etwas beweglicher ist als in den entsprechenden Benzolverbindungen; jedoch bleiben auch sie beim Kochen mit Alkalien unverändert. Dasselbe gilt von den entsprechenden β -Verbindungen, welche nicht durch direkte Einwirkung von Halogen auf Naphtalin entstehen, sondern aus andren β -Verbindungen (Amino-, Sulfoderivaten) nach den beim Benzol besprochenen Methoden dargestellt werden können.

384. Von großer Wichtigkeit für die Ortsbestimmung von Naphtalinderivaten ist das Produkt der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Naphtalin, das α -Nitronaphtalin. Durch Reduktion geht es über in Naphtylamin, welches sich seinerseits auf dem Weg der Diazotierung in dasselbe Naphtol umwandeln läßt, welches aus Phenylisocrotonsäure (380) entsteht; es muß daher eine α -Verbindung sein.

Mit der Stellung der Nitrogruppe in diesem Nitronaphtalin ist die Ortsbestimmung sehr vieler andrer Monosubstitutionsprodukte gegeben, da man außer Hydroxyl noch zahlreiche andre Atome oder Gruppen an ihre Stelle setzen kann. Alle diese Körper gehören zur α -Reihe; die Isomeren müssen also β -Verbindungen sein.

α -Nitronaphtalin ist eine gelbe kristallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 61°; die isomere β -Verbindung ist auch von gelber Farbe und schmilzt bei 79°.

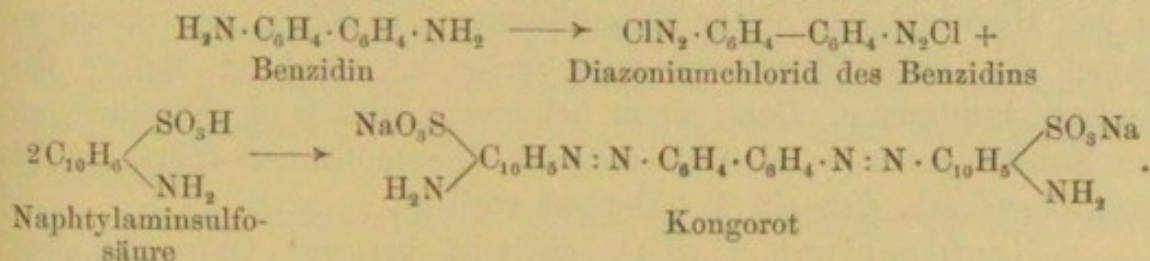
385. Die beiden isomeren Monosulfosäuren entstehen beim Erhitzen von Naphtalin mit konzentrierter Schwefelsäure; beide sind kristallisiert. Erhitzt man nur auf 80°, so entsteht hauptsächlich die α -Verbindung; erhöht man jedoch die Temperatur auf 160°, so ist die β -Säure das Hauptprodukt, da die α -Verbindung bei dieser Temperatur in die β -Säure übergeht.

Durch Kalischmelze entstehen aus den Sulfosäuren die *Naphtole* $C_{10}H_7OH$, welche große Analogie mit dem Phenol zeigen. Sie treten auch im Steinkohlenteer auf. α -*Naphtol* schmilzt bei 95° und siedet bei 282° ; β -*Naphtol* schmilzt bei 122° und siedet bei 288° . In den Naphtolen ist die Hydroxylgruppe leichter ersetzbar wie im Phenol. Sie sind in Alkalien löslich. Eine wäßrige Lösung von α -*Naphtol* gibt mit Eisenchlorid einen violetten, flockigen Niederschlag, β -*Naphtol* hingegen Grünfärbung und eine Fällung von β -*Dinaphtol* $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Der violette Niederschlag, den α -*Naphtol* gibt, ist vermutlich eine Eisenverbindung des α -*Dinaphtols*.

386. α - und β -*Naphtylamin* $C_{10}H_7NH_2$ lassen sich durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen darstellen, werden jedoch meistens durch Erhitzen von α - oder β -*Naphtol* mit Chlorzinkammoniak oder Chlorcalciumammoniak dargestellt. α -*Naphtylamin* ist fest, schmilzt bei 50° und besitzt fäkalartigen Geruch; β -*Naphtylamin* hingegen schmilzt bei 112° und ist nahezu geruchlos. Die beiden Isomeren unterscheiden sich ferner dadurch, daß die Salze der α -Verbindung mit Eisenchlorid oder andren oxydierenden Stoffen einen blauen Niederschlag liefern, während die der β -Verbindung damit nicht reagieren.

Die *Naphtylamine* finden in der Farbentechnik ausgedehnte Anwendung. Sie dienen zur Darstellung wichtiger Farbstoffe, namentlich des *Kongorots* und der *Benzopurpurine*, welche Baumwolle ohne Beize direkt anfärben und also zu den „substantiven Farbstoffen“ zählen. Beim *Kongorot* schlägt die Färbung durch Säuren in Blau um und ist somit nicht schweißecht.

Das *Kongorot* entsteht durch Einwirkung von *Naphtylaminsulfosäure* auf diazotiertes Benzidin. Das Natriumsalz dieser Säure stellt den Farbstoff dar:



Die Säure selbst besitzt blaue Farbe. Die *Benzopurpurine* unterscheiden sich nur darin von dem *Kongorot*, daß jeder der beiden Benzolkerne des Benzidinrestes eine Methylgruppe enthält.

387. Noch einige andre *Naphtalinderivate* mit mehreren Substituenten sollen hier erwähnt werden.

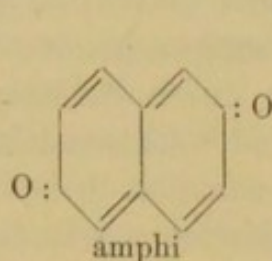
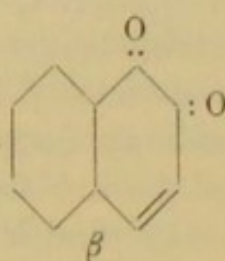
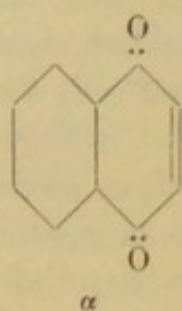
Dinitro- α -naphtol wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf α -*Naphtolmono-* oder *-disulfosäure* erhalten, indem die Sulfogruppen durch Nitrogruppen ersetzt werden. Das Natriumsalz führt den Namen *Martiusgelb*; es färbt Wolle und Seide direkt goldgelb. Beim Nitrieren der α -*Naphtoltrisulfosäure* entsteht *Dinitronaphtol-*

sulfosäure, deren Kaliumsalz das Naphtalingelb des Handels bildet; es ist lichtbeständiger als das Martiusgelb.

Naphtionsäure, 1:4-Naphtylaminsulfosäure $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$, ist eins der am längsten bekannten Naphtalinderivate.

Sie ist kristallisiert und in Wasser wenig löslich. Sie entsteht durch Sulfurierung von α -Naphtylamin. Man stellt sie zur Gewinnung des Kongorotes und anderer Farbstoffe fabrikmäßig dar. Die Lösungen ihrer Salze besitzen intensiv rotblaue Fluoreszenz.

Drei Chinone des Naphtalins sind bekannt:



α -Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ entsteht bei der Oxydation vieler α -Derivate des Naphtalins oder Biderivate (1, 4). Meistens stellt man es jedoch durch Oxydation des Naphtalins selbst mit einer siedenden Lösung von Chromsäure in Eisessig dar, eine Bildungsweise, die beim Benzol kein Analogon hat. Aus Alkohol kristallisiert es in intensiv gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 125° . Bei seiner Oxydation liefert es Phtalsäure, wodurch bewiesen wird, daß beide Sauerstoffatome an denselben Kern gebunden sind. Ferner reagiert es mit Hydroxylamin unter Oximbildung. Im Besitz der Strukturformel des α -Naphtochinons kann man die Struktur anderer Biderivate bestimmen. Denn wenn bei einem solchen die Eliminierung der Substituenten durch Oxydation zu diesem Chinon führt, so ist damit bewiesen, daß ein 1,4-Derivat vorliegt.

β -Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ entsteht bei der Oxydation des Aminonaphtols (1, 2).

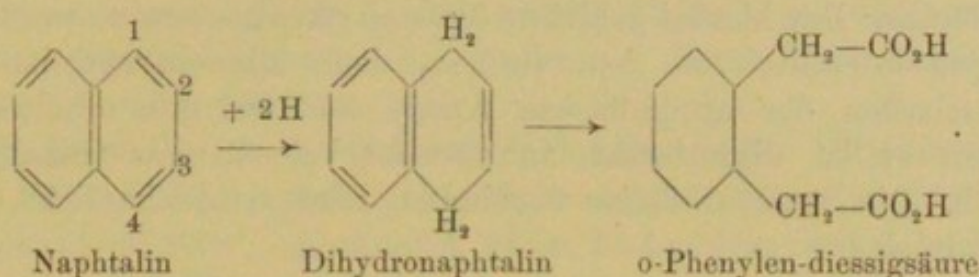
Das Amphi- oder 2-6-Naphtochinon entsteht bei der Oxydation des entsprechenden Dioxynaphtalins mit Bleisuperoxyd in benzolischer Lösung.

Von diesen Naphtochinonen hat nur das amphi-isomere ganz dieselbe Lagerung der beiden CO-Gruppen gegenüber den doppelten Bindungen, wie das Benzochinon (siehe die Formeln); es weist auch mit letzterem in chemischer Hinsicht die größte Ähnlichkeit auf. Beide oxydieren sofort eine kalte verdünnte Lösung von Jodwasserstoff, bläuen Ferro-ferrocyanwasserstoff, oxydieren schweflige Säure usw.

α -Naphtochinon zeigt diese Eigenschaften nicht, gleicht dagegen in Geruch und Flüchtigkeit dem Benzochinon. β -Naphtochinon oxydiert ebenfalls verdünnte Jodwasserstofflösung nicht, bläut aber $\text{Fe}_2(\text{FeCy})_6$ und oxydiert schweflige Säure. Es ist jedoch, wie die Amphi-Verbindung, nicht flüchtig und deshalb auch ohne Geruch. Alle drei Naphtochinone sind rot.

Additionsprodukte des Naphtalins.

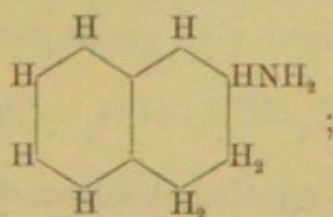
388. Alle Hydrierungsstufen des Naphtalins sind bekannt, ab $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, Dihydronaphtalin, bis $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, Dodekahydronaphtalin, jede mit zwei Wasserstoffatomen ansteigend. Erstgenannte Verbindung wird erhalten bei der Behandlung von Naphtalin mit Natrium und Alkohol. Durch Oxydation entsteht aus ihr o-Phenylendiessigsäure, was durch folgende Strukturformel erklärt wird:



Der Wasserstoff hat sich demnach an den konjugierten Doppelbindungen (134) bei 1 und 4 angelagert entsprechend THIELES Theorie.

Von den hydrierten Derivaten des substituierten Naphtalins sind am besten die Tetrahydronaphtylamine bekannt, und zwar ist festgestellt worden, daß die Addition von Wasserstoff bei ihnen nur an einem Kern stattfindet. Dies ergibt sich unter andrem aus der Oxydation.

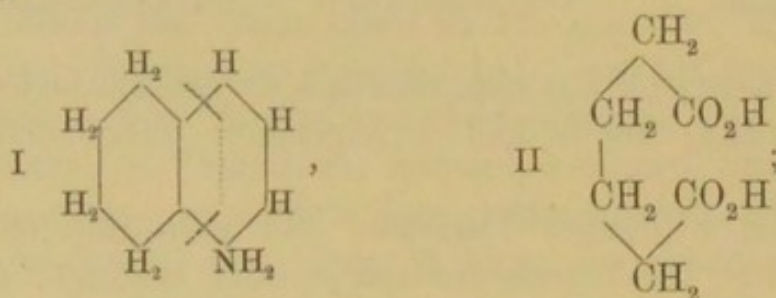
Wird β -Naphtylamin in siedendem Amylalkohol mittels Natrium reduziert, so entsteht eine Tetrahydroverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NH}_2$, welche sich fast ganz wie ein aliphatisches Amin verhält: sie reagiert stark alkalisch, zieht aus der Luft Kohlensäure an, riecht ammoniakalisch und liefert keine Diazoverbindungen. Die vier Wasserstoffatome sind in den die Aminogruppe enthaltenden Benzolkern eingetreten:



denn bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat entsteht Hydrozimt-o-carbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \searrow CO_2H \end{matrix}$, deren Bildung mit der angegebenen Strukturformel in gutem Einklang steht, wenn die Oxydation an dem mit NH_2 verbundenen Kohlenstoffatom angreift.

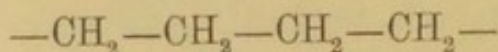
Ein weiterer Beweis dafür, daß die vier H-Atome an einen Benzolkern addiert sind, besteht darin, daß sich an die Tetrahydroverbindung Brom nicht anlagert. Wenn in jeden Kern zwei Wasserstoffatome eingetreten wären, so würde ein Körper mit doppelten Bindungen entstanden sein, der Brom momentan aufnehmen müßte. Die genannte Tetrahydroverbindung kann somit als Benzol aufgefaßt werden, welches eine gesättigte Seitenkette $-CH_2=CH_2-CH(NH_2)-CH_2-$, gebunden an zwei Orthokohlenstoffatomen, besitzt.

Das α -Naphthylamin ist ebenfalls durch Amylalkohol und Natrium reduzierbar. Der hierbei gebildete Tetrahydrokörper unterscheidet sich jedoch völlig von dem vorigen, denn alle charakteristischen Eigenschaften der aromatischen Amine sind bei ihm erhalten geblieben; er ist diazotierbar und besitzt keinen ammoniakalischen Geruch. Die Struktur dieser Verbindung wird veranschaulicht durch die Formel I



denn aus der Tatsache, daß sie ebensowenig wie die Tetrahydroverbindung Brom zu addieren vermag, ergibt sich, daß die Wasserstoffatome wiederum alle vier in denselben Kern eingetreten sein müssen; und zwar dieses Mal in denjenigen, der nicht die Aminogruppe enthält. Hierfür spricht zunächst, daß das Reduktionsprodukt den Charakter eines aromatischenamins völlig behalten hat, zweitens, daß bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat der NH_2 -haltige Ring wegoxydiert wird, wobei Adipinsäure (II) entsteht.

Das Tetrahydro- α -naphthylamin muß also als Anilin betrachtet werden, in welchem eine gesättigte Seitenkette



mit ihren beiden Enden an Orthokohlenstoffatome gebunden ist.

II. Anthracen $C_{14}H_{10}$.

389. Anthracen ist in geringer Menge im Steinkohlenteer enthalten; die Angaben über die Menge schwanken zwischen 0.25—0.45 %. Es bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung eines wichtigen Farbstoffes, des Alizarins.

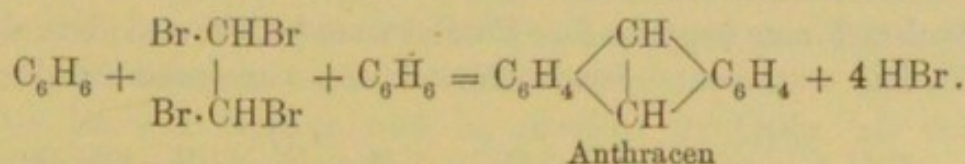
Anthracen wird aus dem Anthracenöl gewonnen (277), das bei weiterer Fraktionierung das sogenannte 50 % ige oder gereinigte Anthracen liefert; letzteres wird, mit einem Drittel seines Gewichtes Pottasche vermischt, aus eisernen Retorten destilliert. Hier-

durch wird mit andren Verunreinigungen auch Carbazol $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle NH$

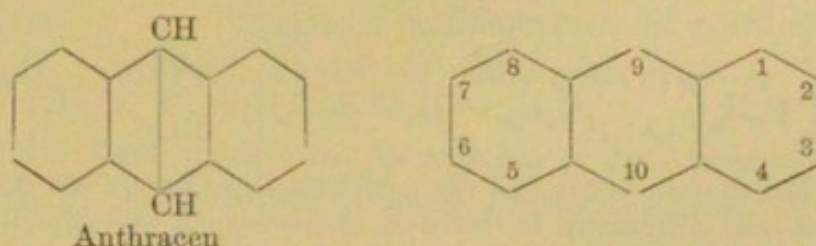
entfernt, welches sich im rohen Anthracen in beträchtlicher Menge findet, indem es in eine nicht flüchtige Kaliumverbindung $(C_6H_4)_2NK$ verwandelt wird. Das Destillat besteht beinahe ganz aus Anthracen und Phenanthren, welche beide mittels Toluols getrennt werden können. Zum Schluß wird das Anthracen durch Umkristallisieren aus Benzol völlig gereinigt.

Es kristallisiert in farblosen, blendendweißen Blättchen mit schön violetter Fluoreszenz. Sein Schmelzpunkt liegt bei 213° , der Siedepunkt bei 360° . Anthracen ist in kochendem Benzol leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich. Mit Pikrinsäure bildet es die Verbindung $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ vom Schmelzpunkt 138° .

Man kennt verschiedene Bildungsweisen des Anthracens, welche Einblick in seine Struktur gewähren. Besonders geeignet ist in dieser Hinsicht eine von ANSCHÜTZ aufgefundene Synthese durch Erhitzen von Benzol mit Tetrabromäthan und Aluminiumchlorid:



Sie zeigt, daß das Anthracen aus zwei Benzolkernen zusammengesetzt ist, welche durch die Gruppe C_2H_2 verbunden sind. Diese Gruppe greift in beiden Benzolkernen auf Orthostellen ein (Beweis siehe 391), so daß die Struktur des Anthracens durch das Schema



dargestellt werden muß.

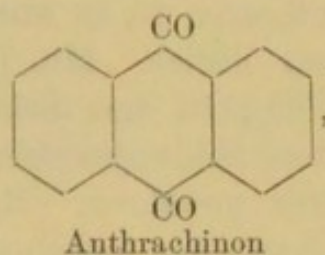
Dieser Strukturformel zufolge ist die Zahl der theoretisch möglichen isomeren Anthracenderivate sehr groß. Monosubstitutionsprodukte sind bereits drei möglich. Bei der obigen Numerierung der Kohlenstoffatome sind die Substituenten $1 = 4 = 5 = 8$; $2 = 3 = 6 = 7$ und $9 = 10$. Die Zahl der Disubstitutionsprodukte mit gleichen Gruppen beträgt bereits 15 usw.

Von dieser ungeheuren Anzahl von Isomeren sind nur relativ wenige dargestellt; immerhin ist die Zahl der bekannten Anthracenderivate sehr groß.

Die Ortsbestimmung wird in der gleichen Weise wie beim Naphtalin ausgeführt; auch hier ist das Studium des Oxydationsverlaufes von großer Bedeutung.

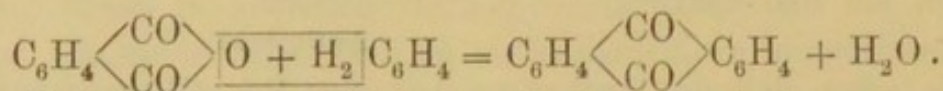
Substitutionsprodukte.

390. Das wichtigste Anthracenderivat ist das Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$, welches durch Oxydation von Anthracen mit Salpetersäure, Chromsäure usw. entsteht. Es bildet sich so leicht, daß bei der Behandlung mit Salpetersäure Anthracen nicht nitriert, sondern nur zu Anthrachinon oxydiert wird. Seine Strukturformel ist:

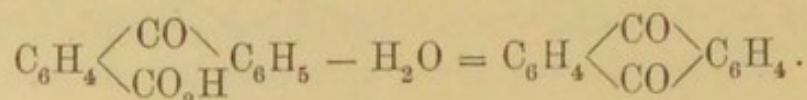


wie sich aus dem Folgenden ergibt:

Anthrachinon entsteht aus Phtalsäureanhydrid und Benzol unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel wie Aluminiumchlorid:



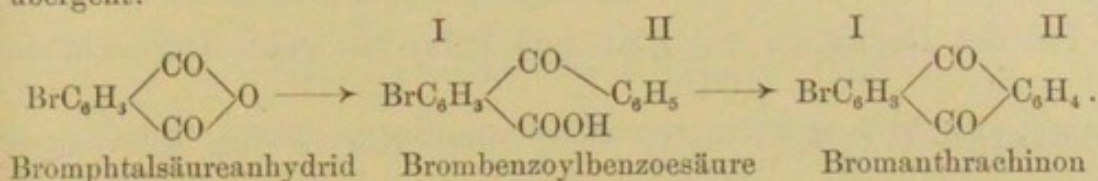
Die Reaktion verläuft in zwei Phasen, indem sich zuerst o-Benzoylbenzoesäure $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \cdot C_6H_5 \\ \diagdown COOH \end{array}$ bildet, welche dann durch Wasserabspaltung in Anthrachinon übergeht:



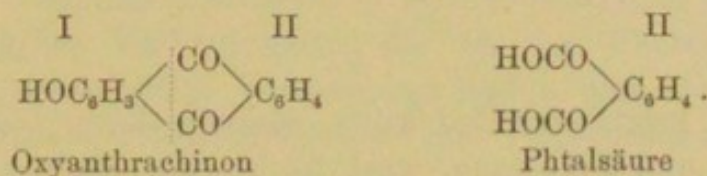
391. Ein Beweis dafür, daß die mittelständige Gruppe von Anthrachinon, folglich auch von Anthracen in beiden Benzolkernen orthoständig ist, kann wie folgt geliefert werden. Er beruht auf demselben Prinzip, welches auch beim Naphtalin angewandt wurde: einer der Benzolkerne wird durch Einführung

eines Substituenten charakterisiert, damit man ein Erkennungszeichen dafür besitzt, welcher von den beiden bei einer Oxydation verschwindet.

Das Anhydrid der Bromphtalsäure liefert, analog wie das Phtalsäureanhydrid selbst, bei der Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid eine Brombenzoylbenzoesäure, welche durch Wasserabspaltung in Bromanthrachinon übergeht:



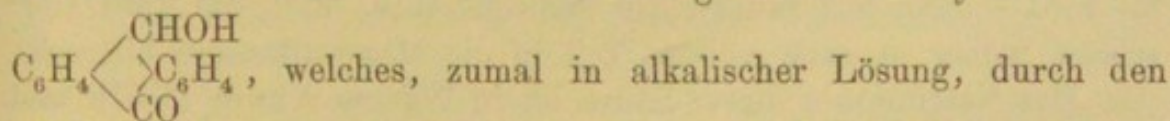
In dieser Verbindung enthält Benzolkern I, da er ja von der Phtalsäure her stammt, die beiden CO-Gruppen sicher in Orthostellung. — Tauscht man Brom gegen Hydroxyl aus, was durch Erhitzen mit Pottasche auf 160° bewirkt werden kann, so entsteht ein Oxyanthrachinon, und dieses wird durch Oxydation mit Salpetersäure in Phtalsäure übergeführt. Kern II ist also unversehrt geblieben; und die Entstehung von Phtalsäure zeigt, daß er ebenfalls die beiden CO-Gruppen in Orthostellung enthielt:



Die für Anthrachinon aufgestellte Strukturformel verlangt, daß nur zwei Monosubstitutionsprodukte möglich sind. Dies ist auch tatsächlich konstatiert worden, und die Formel gewinnt dadurch eine neue Stütze.

392. Anthrachinon bildet rhombische gelbe Kristalle, die bei 277° schmelzen; bei höherer Temperatur sublimiert es sehr leicht in langen, schwefelgelben Nadeln. Es ist eine sehr stabile Verbindung, die nur schwer von Oxydationsmitteln, konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure, angegriffen wird.

Der Name Anthrachinon ist insofern unrichtig, als dasselbe eigentliche Chinoneigenschaften, wie leichte Reduzierbarkeit, große Flüchtigkeit, stechenden Geruch usw. nicht besitzt. Anthrachinon zeigt vielmehr den Charakter eines Diketons; beim Schmelzen mit Kali liefert es Benzoesäure, mit Hydroxylamin bildet es ein Oxim. Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht Oxyanthranol



Sauerstoff der Luft wieder in Anthrachinon zurückverwandelt wird. Es löst sich in Alkalien mit intensiv blutroter Farbe.

In diesem Verhalten des Oxyanthranols besitzt man ein empfindliches Reagens auf Anthrachinon. Man erwärmt zu diesem Zweck den zu unter-

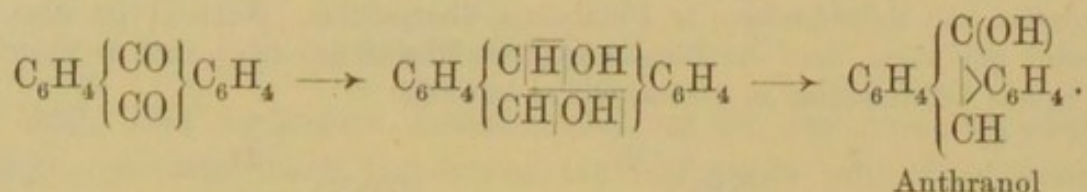
suchenden Körper mit Zinkstaub und Natronlauge, wodurch eine blutrote Lösung entsteht, die sich durch Schütteln an der Luft entfärbt.

Bei dieser Oxydation wird Sauerstoff aktiviert (309), indem sich neben Anthrachinon Wasserstoffsuperoxyd bildet, dessen Menge dem Sauerstoffverbrauch äquivalent ist, d. h. es entsteht auf 1 Mol. verbrauchten Sauerstoffes 1 Mol. H_2O_2 .

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht Anthrachinon

in Anthranol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ über, einen Körper von schwachem

Phenolcharakter, da er sich in kalten Alkalien schwer, in siedenden leicht auflöst. Man kann sich denken, daß es durch Wasserabspaltung aus einem primär gebildeten zweiwertigen Alkohol entsteht:



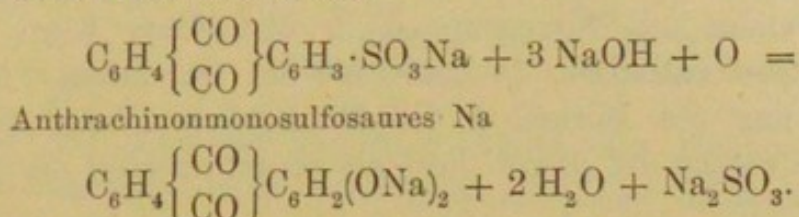
Bei noch kräftigerer Reduktion, nämlich durch Destillieren von Anthrachinon und Zinkstaub, wird Anthracen erhalten.

393. Das wichtigste Derivat des Anthrachinons ist die 1:2-Dioxyverbindung, welche den Namen Alizarin führt. Früher wurde dieser prächtig rote, beständige Farbstoff fabrikmäßig aus der Krappwurzel gewonnen, in der ein Glykosid, Ruberythrinsäure $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$, vorkommt, welches durch kochende verdünnte Schwefelsäure in Alizarin und Glykose gespalten wird. Alizarin ist einer der von alters her bekannten Farbstoffe. Gegenwärtig wird es fast nur noch künstlich dargestellt.

Zu diesem Zweck wird Anthracen mittels Natriumbichromat und Schwefelsäure zunächst zu Anthrachinon oxydiert; dieses wird darauf mit konzentrierter Schwefelsäure auf ca. 100° erhitzt, wodurch alle Beimengungen sulfuriert werden, während das Anthrachinon unangegriffen bleibt. Zur Abscheidung desselben wird die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt: hierdurch gehen die Sulfosäuren in Lösung, und Anthrachinon bleibt beim Filtrieren zurück. Es wird sodann mit rauchender Schwefelsäure (50% SO_3) auf 160° erhitzt, wobei es zum größten Teil in die Monosulfosäure übergeht.

Das Natriumsalz dieser Säure ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich daher beim Neutralisieren mit Soda ab. Durch Schmelzen mit Soda wird auf die gewöhnliche Weise die Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt. Eigentümlicherweise entsteht in diesem Fall durch Oxydation an der Luft gleichzeitig ein zweites Hydroxyl.

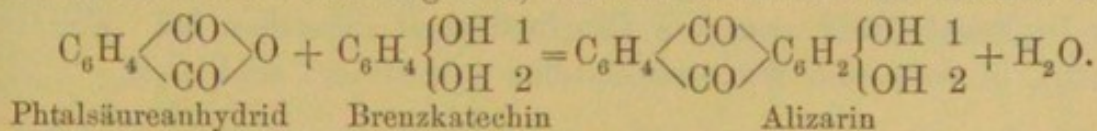
Letzteres wird durch Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Kaliumchlorat, wesentlich erleichtert.



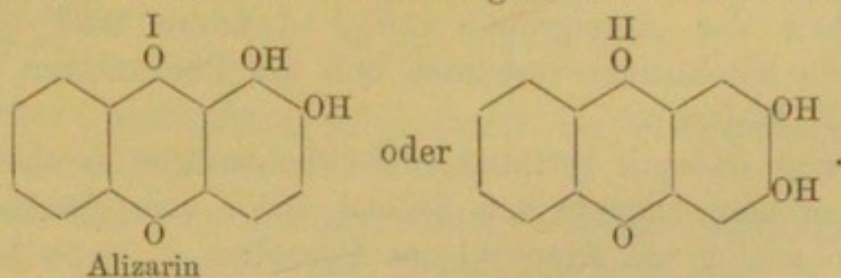
Durch Ansäuern dieser Natriumverbindung wird der Farbstoff erhalten.

Alizarin kristallisiert in roten rhombischen Nadeln vom Schmelzpunkt 289° und sublimiert in orangeroten Prismen; in Wasser ist es fast gar nicht, in Alkohol wenig löslich. Es bildet ein Diacetat und löst sich in Alkalien, besitzt also Phenoleigenschaften. Durch Destillation über Zinkstaub wird es zu Anthracen reduziert. Auf diesem Wege haben GRAEBE und LIEBERMANN zuerst einen Einblick in die Struktur des Alizarins gewonnen. — Mit Metalloxyden bildet Alizarin prächtig gefärbte Verbindungen, die in der Färberei und beim Kattundruck ausgedehnte Verwendung finden und als „Krapplacke“ bezeichnet werden. Werden Gewebe mit Tonerdesalzen gebeizt und dann in die Alizarinlösung getaucht, so wird das Alizarin in den Fasern fixiert. Die entstehende Färbung hängt von dem angewandten Oxyd ab; die Eisenoxydverbindung gibt einen schwärzlich-violetten Lack, die Kalkverbindung einen blauen Lack. Zinnsalz- und Aluminiumverbindungen dienen zum Rotfärben von Baumwolle in der Türkischrotfärberei.

394. Die Struktur des Alizarins wird zum Teil durch seine Darstellungsweise erwiesen; danach muß es ein Derivat des Anthrachinons sein; nur die Stellung der Hydroxylgruppen bleibt noch zu bestimmen: diese müssen sich in einem Benzolkern befinden, denn Alizarin entsteht auch, wenn man Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure auf 150° erhitzt. Da die Hydroxyle im Brenzkatechin orthoständig sind, müssen sie es auch im Alizarin sein:



Somit bleiben nur die beiden folgenden Strukturformeln übrig:



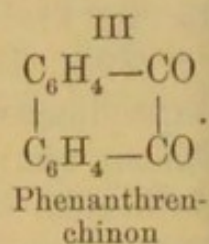
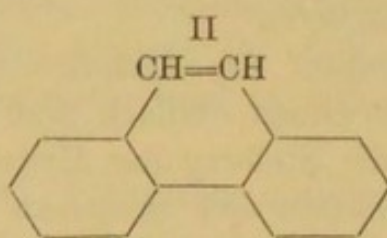
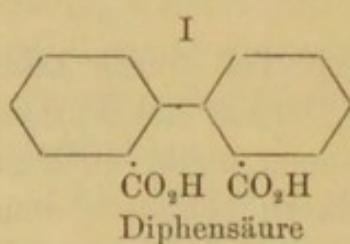
Das Ergebnis der Nitrierung gestattet, zwischen ihnen zu entscheiden. Hierbei werden nämlich zwei isomere Mononitroprodukte gewonnen, welche die Nitrogruppen in demselben Kern wie die Hydroxylgruppen enthalten, da beide bei der Oxydation Phtalsäure geben. Da nur die Formel I die Möglichkeit zweier derartiger Monoderivate zuläßt, ist damit diese als Strukturformel des Alizarins erwiesen.

Auch andre Hydroxylderivate des Anthrachinons besitzen färbende Eigenschaften. Das Vermögen der Oxyanthrachinone, mit Beizmitteln Farbstoffe zu bilden, ist an die Bedingung geknüpft, daß sich zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung zueinander befinden. Außerdem sind auch solche Anthrachinonderivate, welche Hydroxyl- und Aminogruppen oder nur Aminogruppen enthalten, wertvolle Farbstoffe.

III. Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

395. Dieser mit dem Anthracen isomere Kohlenwasserstoff findet sich, wie bereits bemerkt (389), ebenfalls im Anthracenöl. Wie er daraus isoliert wird, wurde gleichfalls schon angegeben. Phenanthren kristallisiert in farblosen, glänzenden Blättchen, die sich leichter wie Anthracen in Alkohol lösen; diese Lösung zeigt blaue Fluoreszenz. Sein Schmelzpunkt liegt bei 99° , sein Siedepunkt bei 340° .

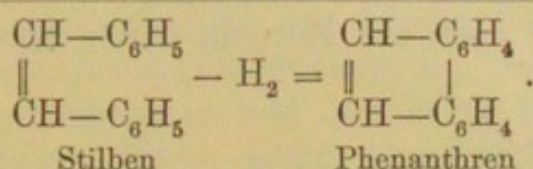
Bei der Oxydation mittels Chromsäure entsteht zunächst Phenanthrenchinon (Formel III), und dann Diphensäure I (375):



Hieraus folgt, daß das Phenanthren zwei Benzolkkerne enthält, welche direkt miteinander verbunden sind, daß es demnach ein Derivat des Diphenyls, und zwar ein Diorthoderivat desselben ist. Ein Diphenyl, in dem zwei Wasserstoffatome substituiert sind, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$

oder C_{12}H_8 , unterscheidet sich also von Phenanthren $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ durch den Mindergehalt der Atomgruppe C_2H_2 . Letztere muß eben zwei Orthostellen miteinander verbinden und das Phenanthren daher die Struktur II besitzen.

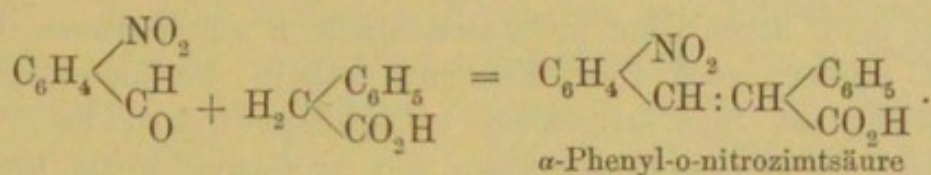
Sie wird dadurch bestätigt, daß Phenanthren synthetisch entsteht, wenn man Dämpfe von Stilben durch eine glühende Röhre leitet, also analog wie Diphenyl aus Benzol:



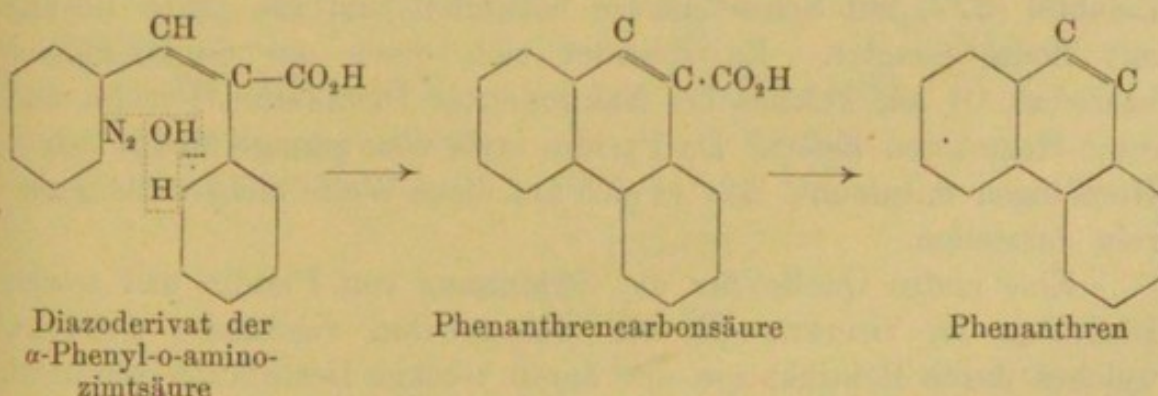
In der Phenanthrenformel bildet die Gruppe $\text{CH}=\text{CH}$ mit vier Kohlenstoffatomen des Diphenyls einen dritten Sechsring, der sich jedoch von einem eigentlichen Benzolring dadurch unterscheidet, daß die darin anwesende Gruppe C_2H_2 sehr leicht Brom addiert; auch greift die Oxydation des Phenanthrens gerade bei ihr an, als ob sie eine gewöhnliche Seitenkette wäre.

Das bereits erwähnte Phenanthrenchinon kristallisiert in orangefarbenen Nadeln, schmilzt bei 200° und destilliert ohne Zersetzung. Seine Fähigkeit, sich mit saurem Natriumsulfit und mit Hydroxylamin zu verbinden, charakterisiert es als Diketon. Es ist geruchlos und mit Wasserdampf nicht flüchtig.

Eine wichtige Synthese von Phenanthren und dessen Derivaten ist von PSCHORR entdeckt. Er kondensierte zunächst mit der PERKINSchen Reaktion (319) o-Nitrobenzaldehyd mit Phenylelessigsäure:



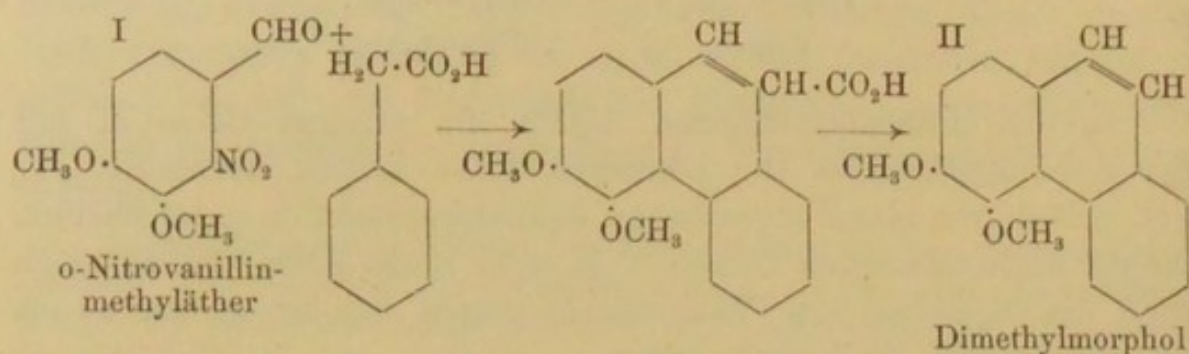
Die entsprechende Aminosäure, durch Reduktion erhalten, wurde alsdann diazotiert; bei der Behandlung mit Kupferpulver (313, 4) in schwefelsaurer Lösung spalteten sich Stickstoff und Wasser ab und bildete sich nahezu quantitativ β -Phenanthrencarbonsäure:



aus welcher Phenanthren selber durch Destillation — unter CO_2 -Abspaltung — erhalten werden kann.

Als an Stelle von o-Nitrobenzaldehyd o-Nitrovanillinmethylether I verwendet wurde, entstand ein Dimethoxyphenanthren II (Dimethyl-

morphol), welches auch aus Morphin durch Abbau erhalten werden konnte (s. 418).



Heterocyklische Verbindungen.

Die bisher betrachteten Verbindungen mit einer geschlossenen Atomkette besitzen die gemeinsame Eigenschaft, daß der „Ring“ nur aus Kohlenstoffatomen besteht. Man kann sie unter dem Namen „homocyklische (oder isocyklische) Verbindungen“ zusammenfassen. Es wurde bereits erwähnt, daß auch solche Systeme bekannt sind, deren Ring nicht ausschließlich aus Kohlenstoffatomen besteht, sondern noch andre Elemente enthält. Verbindungen dieser Art bezeichnet man allgemein als „heterocyklische Verbindungen“. Von einigen derselben soll im folgenden die Rede sein.

I. Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

396. Pyridin und einige seiner Homologen finden sich im Steinkohlenteer. Sie lassen sich daraus gewinnen, wenn man das Leichtöl (277) mit Schwefelsäure behandelt und die saure Lösung mit Soda versetzt. Es scheidet sich dann ein dunkelbraunes basisches Öl ab, welches bei fraktionierter Destillation Pyridin und seine Homologen liefert. Da Pyridin stets eine geringe Menge seiner Homologen mitnimmt, läßt es sich auf diese Weise nicht vollkommen rein darstellen.

Eine andre Quelle für die Gewinnung von Pyridin und seinen Derivaten ist DIPPELS Öl, ein unangenehm riechendes Produkt, welches durch Rektifikation des durch trockne Destillation von nicht entfetteten Knochen erhaltenen rohen Tieröls gewonnen wird. Dieses Öl ist ein sehr kompliziertes Gemisch; es enthält außer Pyridin- und Chinolinbasen noch Nitrile, Amine, Kohlenwasserstoffe usw.

Pyridin ist eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1.0033 bei 0°, siedet bei 115°, ist mit Wasser in jedem Verhältnisse

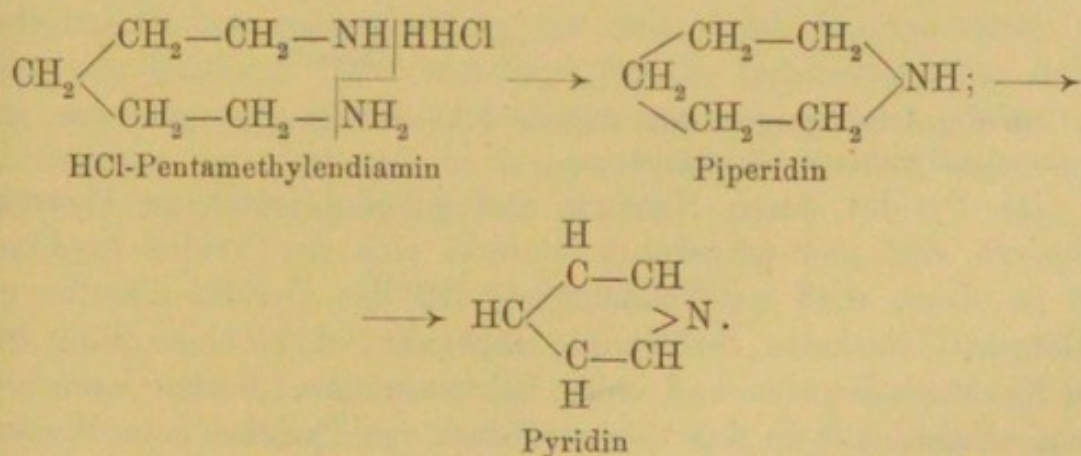
mischbar, reagiert stark alkalisch und besitzt einen sehr charakteristischen (etwas an Tabaksqualm erinnernden) Geruch. Es ist eine sehr beständige Verbindung; so wird es z. B. von siedender Salpetersäure oder Chromsäurelösung nicht angegriffen. Schwefelsäure wirkt erst bei hoher Temperatur darauf ein, wobei eine Sulfosäure entsteht; auch die Halogene greifen Pyridin nur schwer an. Durch sehr energische Reduktion (mittels HJ bei 300°) entstehen n-Pentan und Ammoniak.

Als basenbildende Substanz liefert es Salze mit Säuren, die meist in Wasser leicht löslich sind.

Das Ferrocyanat ist schwer löslich und kann zur Reinigung dienen. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz $(C_5H_5N)_2H_2PtCl_6$; beim Kochen gibt es zwei Moleküle HCl ab und geht in die Verbindung $(C_5H_5N)_2PtCl_4$, einen gelbgefärbten Körper, über, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Man benutzt dies Verhalten als empfindliches Reagens auf Pyridin.

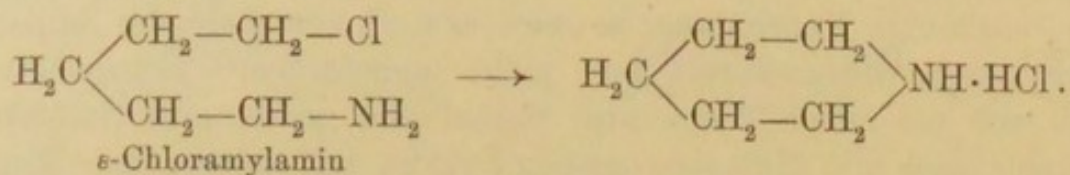
Ebenso scharf ist folgende Prüfung: Man erwärmt ein wenig Pyridin mit Methyljodid; es tritt eine heftige Reaktion ein, bei der sich das Additionsprodukt $C_5H_5N \cdot CH_3J$ bildet. Erwärmt man letzteres mit ein wenig fester Pottasche, so macht sich ein sehr unangenehmer, stechender Geruch bemerkbar.

397. Es gibt zahlreiche Synthesen von Pyridin und seinen Homologen, jedoch verschaffen uns nur wenige einen Einblick in deren Struktur. Zu letzteren Synthesen gehört die Bildung aus Chinolin (siehe 305). Über seine Bildung aus Pentamethyldiamin wurde bereits in 162 gehandelt. Unterwirft man salzsaures Pentamethyldiamin der trocknen Destillation, so entsteht Piperidin, d. i. Hexahydropyridin, welches sich durch Erhitzen mit Schwefelsäure zu Pyridin oxydieren läßt:



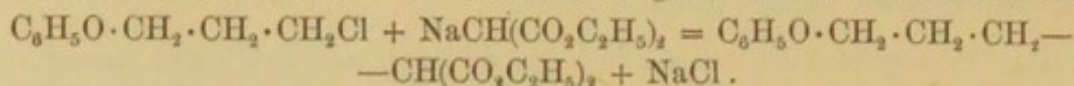
Noch beweisender und anschaulicher ist die Entstehung von Pyridin aus ϵ -Chloramylamin, weil sie bei niedrigerer Temperatur erfolgt. Man braucht nur eine wäßrige Lösung desselben

einige Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen, um es in salzsaures Piperidin umzuwandeln:

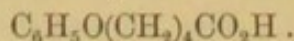


Dieses ϵ -Chloramylamin ist von GABRIEL in folgender Weise dargestellt worden:

γ -Chlorpropylphenyläther $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{OC}_6\text{H}_5$ (aus Trimethylenchlorobromid und Phenolnatrium) wird in Reaktion gebracht mit Na-Malonester:

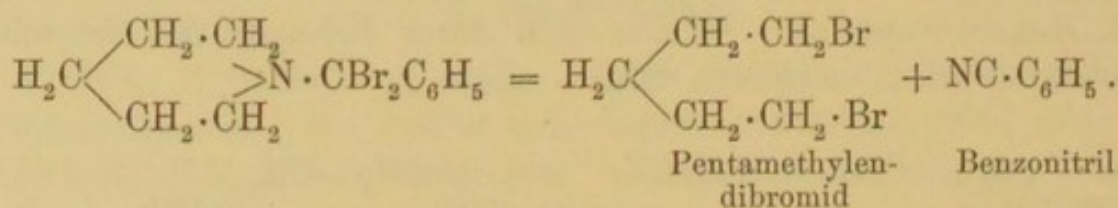


Die durch Verseifen dieses Esters erhaltene Säure gibt beim Erhitzen 1 Mol CO_2 ab und geht in δ -Phenoxyvaleriansäure über:



Diese Säure wird durch Erhitzen mit Rhodanblei in das entsprechende Nitril verwandelt, und letzteres durch Na und Alkohol zu ϵ -Phenoxyamylamin reduziert. In diesem Amin wird schließlich die Phenoxygruppe durch Erhitzen mit Salzsäure durch Chlor substituiert.

Ein Gegenstück zu diesen Synthesen ist eine Spaltung des Piperidins, welche Pentamethylen dibromid liefert. VON BRAUN behandelte dazu Benzoylpiperidin $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ mit PBr_5 , wodurch zunächst das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt wird. Bei der trocknen Destillation unter vermindertem Druck dieses bromhaltigen Körpers spaltet es sich glatt nach folgender Gleichung:



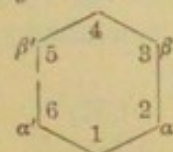
Hierdurch ist letztgenanntes Dibromid leicht zugänglich geworden, was für manche Synthesen wichtig ist.

Da Pyridin durch Natrium und Alkohol leicht zu Piperidin reduziert wird und umgekehrt letzteres sich zu Pyridin oxydieren läßt (s. oben), muß man annehmen, daß das Pyridin dieselbe geschlossene Atomkette enthält wie Piperidin, d. h. einen Ring von fünf Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom. Ferner kann man leicht zeigen, daß an das Stickstoffatom des Pyridins kein Wasserstoffatom gebunden ist. Denn während Piperidin den Charakter eines sekundärenamins besitzt, z. B. eine Nitroverbindung liefert, ist Pyridin ein tertiäres Amin; wir sahen bereits oben, daß es Jodmethyl addiert; in diesem Additionsprodukt ist (ebenso wie in

andren Ammoniumjodiden) das Jod durch feuchtes Silberoxyd gegen Hydroxyl austauschbar.

Die Anzahl der isomeren Substitutionsprodukte führt hier ebenso wie beim Benzol zu dem Schluß, daß an jedes C-Atom ein

H-Atom gebunden ist. Von dem Körper



wird man

drei Monosubstitutionsprodukte erwarten können, nämlich $2 = 6$, $3 = 5$ und 4.

Ferner wird man die Existenz von sechs Diderivaten mit gleichen Gruppen voraussetzen müssen; nämlich $2:3 = 6:5$; $3:4 = 5:4$; $2:4 = 6:4$; $2:6$; $3:5$ und $2:5 = 6:3$. Dies stimmt mit dem Experiment überein.

Die große Analogie zwischen Benzol und Pyridin erhellt aus folgendem: Oxydationsmittel greifen bei Pyridin wie Benzol nur die Seitenketten an; bei der Einwirkung von Schwefelsäure geben beide Körper Sulfosäuren, welche durch Schmelzen mit Kali in Hydroxylverbindungen, durch Erhitzen mit Cyankalium in Cyanide verwandelt werden. Die Hydroxypyridine besitzen Phenolcharakter; sie geben z. B. mit Eisenchlorid charakteristische Färbungen. Die Struktur des Pyridins muß demnach ganz analog derjenigen des Benzols sein:

Pyridin muß betrachtet werden als Benzol, in welchem eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist.

Trotz aller Analogie besteht natürlich auch Verschiedenheit im Verhalten von Benzol und Pyridin. So läßt sich Pyridin z. B. nicht nitrieren.

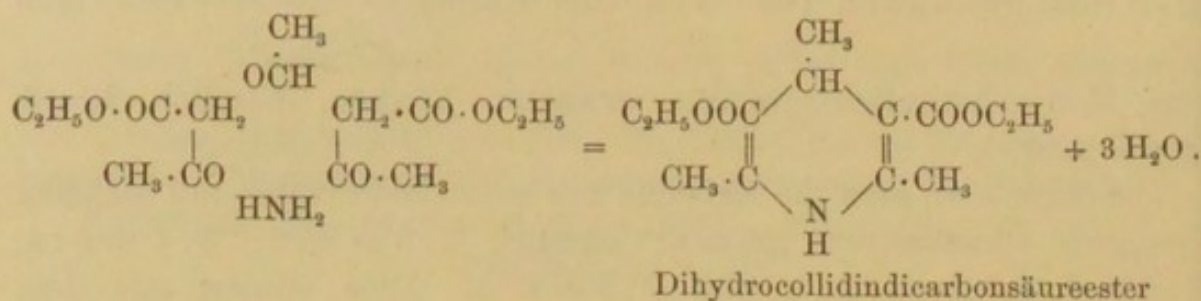
Die Ortsbestimmung wird beim Pyridin nach denselben Prinzipien wie beim Benzol ausgeführt: Überführung einer Verbindung mit unbekannter Stellung der Seitenkette in eine solche mit bekannter Stellung. Als Grundlage für die Ortsbestimmung haben hier vor allem die Mono- und Dicarbonsäuren gedient. Wie man die Stellung der Carboxyle in erstgenannten bestimmen kann, wird bei ihrer Besprechung angegeben werden.

Homologe des Pyridins

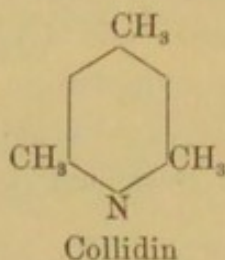
398. sind die Methylpyridine oder Picoline, die Dimethylpyridine oder Lutidine und die Trimethylpyridine oder Collidine. Viele dieser Verbindungen sind synthetisch in mehr oder weniger komplizierter Weise dargestellt worden. So entsteht z. B. β -Picolin bei der Destillation von Akroleinammoniak (147), Collidin ebenso aus Crotonaldehydammoniak. Auf diesen Reaktionen beruht auch die Bildung von Pyridin und seinen Homologen bei

der trocknen Destillation von Knochen; das in diesen enthaltene Fett liefert beim Erhitzen Akrolein, welches dann mit dem aus den Eiweißstoffen entstehenden Ammoniak Pyridinbasen bildet.

Wichtig ist die Pyridinsynthese von HANTZSCH. Sie besteht in der Kondensation von Acetaldehydammoniak mit Acetessigester:



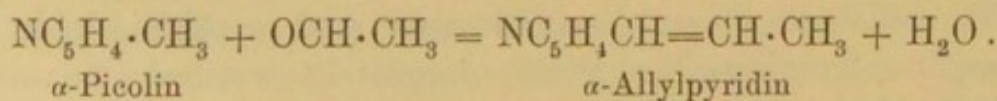
Das Produkt gibt bei der Oxydation mit salpetriger Säure die beiden Wasserstoffatome der CH- und NH-Gruppe ab und es entsteht Collidindicarbonsäureester. Diesen verseift man mit Kali und destilliert das Kalisalz mit Kalk, wobei die Carboxyle abgespalten werden und Collidin resultiert.



Da man bei dieser Reaktion einerseits statt des Acetaldehyds andre Aldehyde, andererseits statt des Acetessigesters andre β -Ketonsäuren anwenden kann, eröffnet diese Synthese die Möglichkeit, zahlreiche Pyridinderivate darzustellen.

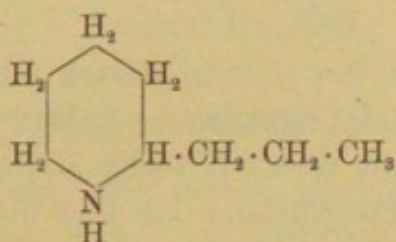
Vom Pyridin ausgehend kann man verschiedene seiner Homologen so darstellen, daß man Jodalkyl addiert und die entstandenen Additionsprodukte auf 300° erhitzt. Das anfangs an Stickstoff gebundene Alkyl tritt dann an den Kohlenstoff. Dieser Prozeß erinnert an die Entziehung des Toluidins durch hohes Erhitzen von salzsaurem Methylanilin (295).

399. Von theoretischem Interesse ist α -Allylpyridin, welches von LADENBURG durch Kondensation von α -Picolin mit Acetaldehyd dargestellt worden ist:



Mit Hilfe dieses Körpers ist es nämlich dem genannten Forscher zuerst geglückt, ein natürliches Alkaloid, das Coniin $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$,

synthetisch darzustellen, indem er Allylpyridin mit Natrium und siedendem Alkohol reduzierte und so α -Propylpiperidin



erhielt, welches — wie alle synthetisch aus inaktivem Material dargestellten Stoffe — optisch inaktiv war. Durch fraktionierte Kristallisation des weinsauren Salzes ließ es sich jedoch in eine links- und eine rechtsdrehende Modifikation spalten, wovon die letztere Isoconiin war, welches sich durch Erhitzung auf $290-300^{\circ}$ in ein Isomeres umwandeln ließ, welches vollkommen identisch mit dem natürlichen Coniin war. LADENBURG schreibt den Unterschied zwischen Coniin und Isoconiin auf Rechnung einer Asymmetrie des Stickstoffatoms.

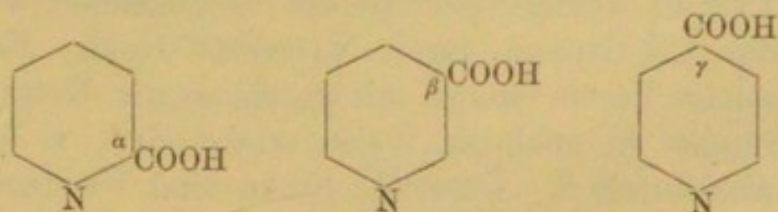
Bei der Betrachtung der Coniinformel sieht man, daß dieselbe ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, nämlich das mit der Propylgruppe verbundene. Ein γ -Propylpiperidin enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, könnte also auch nicht optisch aktiv sein. Dagegen wäre ein β -Propylpiperidin auch in optisch aktiver Form möglich. Diese Stelle für die Propylgruppe ist jedoch dadurch ausgeschlossen, daß sich Coniin bei starkem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Ammoniak und normales Octan spaltet, während β - und auch γ -Propylpiperidin ein Octan mit verzweigter Seitenkette liefern müßten.

Piperidin kommt im Pfeffer als Bestandteil des Piperins $C_{17}H_{19}O_3N$ vor; letzteres wird beim Kochen mit Alkalien durch Aufnahme von 1 Mol H_2O in Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4$ und Piperidin gespalten. Das Piperin muß also als ein substituiertes Amid der Piperinsäure betrachtet werden, welches an Stelle der Aminogruppe den Piperidinrest $C_5H_{10}N$ enthält: $C_5H_{10}N \cdot C_{12}H_9O_3$.

Piperidin ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 106° , besitzt pfefferartigen Geruch und hat stark basenbildende Eigenschaften. Es wird jetzt dargestellt durch elektrolytische Reduktion von Pyridin.

Pyridinearbonsäuren.

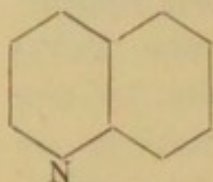
400. Drei Pyridinmonocarbonsäuren sind bekannt: Picolinsäure (α), Nikotinsäure (β) und Isonikotinsäure (γ):



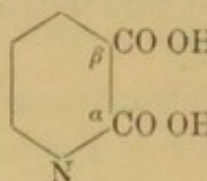
Die Ortsbestimmung bei diesen Säuren ist für die Pyridinreihe von großer Wichtigkeit. Sie kann in folgender Weise durchgeführt werden:

Bei der Oxydation von Coniin, dessen Seitenkette in α -Stellung steht — wie oben gezeigt wurde — entsteht Picolinsäure, indem Propyl zu Carboxyl wird und die sechs addierten Wasserstoffatome wegoxydiert werden. Picolinsäure ist also die α -Carbonsäure.

Als β -Säure erweist sich die Nikotinsäure, und zwar in folgender Weise: Unten (405) wird gezeigt, daß Chinolin die Struktur



besitzt, also als Naphtalin aufzufassen ist, in welchem eine α -CH-Gruppe durch N ersetzt ist. Bei der Oxydation gibt Chinolin eine Pyridindicarbonsäure, die Chinolinsäure,

welche also notwendigerweise die Struktur  haben muß.

Beim Erhitzen gibt sie leicht 1 Mol CO_2 ab und geht in Nikotinsäure über. Da Picolinsäure bereits als α -Verbindung bestimmt ist, so kann Nikotinsäure nur die β -Säure sein. Für die Isonikotinsäure bleibt also nur noch die γ -Struktur übrig.

Die Pyridinmonocarbonsäuren entstehen durch Oxydation der Homologen des Pyridins. Sie sind kristallisierte Körper, die basischen und sauren Charakter zugleich besitzen. Der erstere äußert sich darin, daß sie mit Säuren Salze bilden, sowie auch mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid usw. Doppelsalze liefern. Andererseits erkennt man die Säurefunktion an der Salzbildung mit Basen. Die Kupfersalze leisten oft zur Abscheidung dieser Säuren gute Dienste.

Die Picolinsäure unterscheidet sich durch zwei Eigenschaften von ihren Isomeren; sie spaltet beim Erhitzen leichter CO_2 ab (unter Bildung von Pyridin) als diese, und sie gibt mit Ferrosalz eine gelbrote Färbung. Beide Reaktionen zeigt auch die Chinolinsäure; hieraus kann man schließen, daß sie für Säuren mit der Carboxylgruppe in α -Stellung charakteristisch sind.

401. Pyridin konnte vom Benzol so abgeleitet werden, daß man sich eine CH-Gruppe durch N ersetzt denkt. Es gibt nun aber auch solche Verbindungen mit geschlossener Kette, in denen zwei CH-Gruppen in analoger Weise ersetzt sind, z. B. durch O, durch NH oder durch S. Derartige Stoffe sind Furfuran $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$,

Pyrrol C_4H_5N und Thiophen C_4H_4S . Auch in diesen Verbindungen ist der aromatische Charakter ziemlich gewahrt geblieben; vor allem ist dies beim Thiophen der Fall.

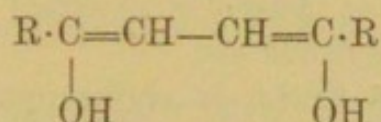
II. Furfuran C_4H_4O .

Furfuran (Siedepunkt 36°) selbst ist von geringer Bedeutung; dagegen verdienen zwei seiner Substitutionsprodukte nähere Betrachtung.

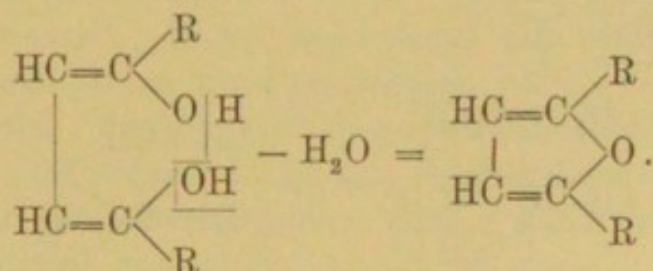
Man nimmt für das Furfuran die ringförmige Struktur $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ an.

Sie stützt sich auf die Analogie, welche einige Derivate, namentlich das Furfurol (s. unten), mit den entsprechenden Benzolderivaten zeigen, und ferner darauf, daß das Sauerstoffatom in derselben Weise wie im Äthylenoxyd gebunden sein muß. Furfuran entwickelt nämlich mit Natrium keinen Wasserstoff, enthält also keine Hydroxylgruppe, und reagiert nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin, wodurch die Carbonylgruppe ausgeschlossen ist.

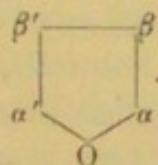
Furfuranderivate sind aus 1,4-Diketonen $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln (Acetylchlorid) erhalten worden. Diese Reaktion kann man sich so vorstellen, daß das Diketon zunächst in eine labile Form



übergeht und diese intramolekular Wasser abspaltet:

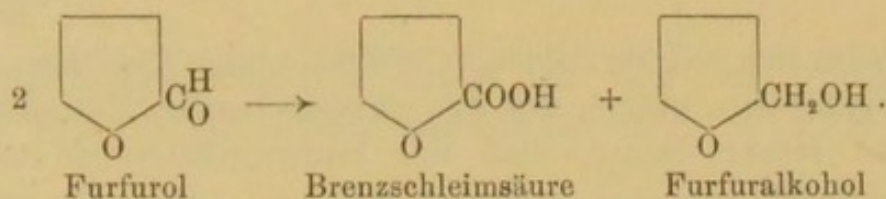


Man gewinnt so α - α' substituierte Furfuranderivate, in denen die Kohlenstoffatome des Furfurans, wie folgt, bezeichnet werden:

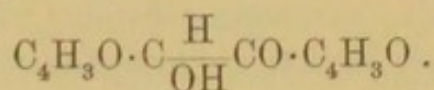


In dieser Synthese liegt zugleich ein Strukturbeweis für die Furfuranderivate.

Die wichtigsten Derivate des Furfurans sind Furfurol $C_4H_3O \cdot C \begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix}$ und Brenzschleimsäure $C_4H_3O \cdot CO_2H$. Beide Verbindungen sind schon lange bekannt. Die in (221) bereits erwähnte Entstehung des Furfurols aus Pentosen ist auch seine Darstellungsmethode. Furfurol besitzt völlig den Charakter eines aromatischen Aldehydes; z. B. liefert es bei der Behandlung mit alkoholischem Kali ein Molekül der entsprechenden Säure, Brenzschleimsäure, und ein Molekül des entsprechenden Alkohols, den Furfuralkohol $C_4H_3O \cdot CH_2OH$:

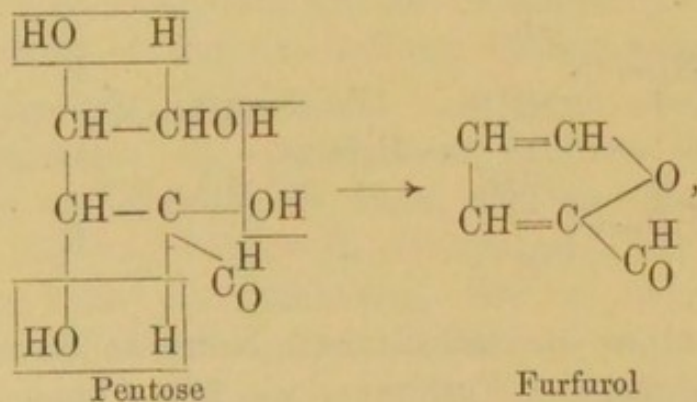


Mit Ammoniak bildet Furfurol eine dem Hydrobenzamid (309) analoge Verbindung, das Furfuramid $(C_5H_4O)_3N_2$; und wie aus Benzaldehyd unter dem kondensierenden Einfluß des Cyankaliums Benzoin entsteht, so gibt Furfurol das analog gebaute Furoin



Man sieht also, daß die Analogie zwischen diesen beiden Verbindungen eine sehr weitgehende ist.

Die α -Struktur des Furfurols ergibt unter anderem seine Entstehung aus Pentosen, deren Verlauf man sich in folgender Weise vorstellen kann:



d. h. man hat eine Abspaltung von drei Molekülen Wasser unter dem Einfluß von Salz- oder Schwefelsäure. Furfurol ist eine angenehm riechende, farblose, ölarartige Flüssigkeit vom Siedepunkt 162° . Ein Reagens auf Furfurol ist bereits angegeben worden (221).

Die Brenzschleimsäure ist, wie ihr Name andeutet, durch trockene Destillation von Schleimsäure (222, 6) erhalten worden. Ferner kann sie aus Furfurol durch Oxydation mittels Silberoxyd dargestellt werden. Sie ist kristallisiert, schmilzt bei 132° , sublimiert leicht und ist in heißem Wasser leicht löslich. Durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 275° wird sie glatt in Kohlendioxyd und Furfuran gespalten.

Die Brenzschleimsäure zeigt kaum aromatischen Charakter; nach ihren Eigenschaften ist sie nicht der Benzoesäure, sondern vielmehr einer ungesättigten Fettsäure gleichzustellen. Sie ist z. B. leicht oxydierbar, entfärbt alkalische Permanganatlösung fast augenblicklich und addiert sehr leicht vier Atome Brom. Aromatische Eigenschaften sind demnach nicht mehr vorhanden, und man muß deshalb für die

Brenzschleimsäure die Strukturformel
$$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ | \quad \diagup \text{O} \\ \text{HC}=\text{C} \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
, welche zwei

doppelte Bindungen enthält, annehmen.

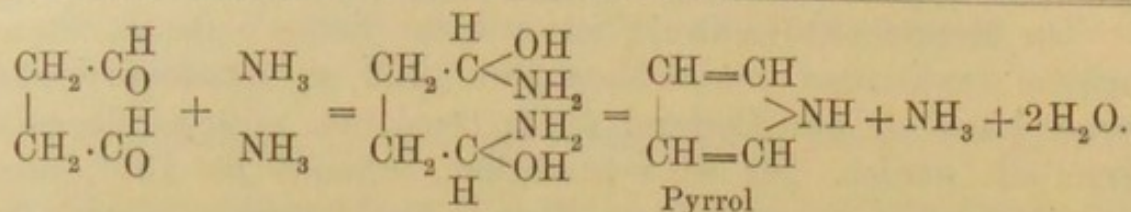
III. Pyrrol $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$.

402. Pyrrol ist die wichtigste der heterocyklischen Verbindungen mit fünf Atomen. In der Natur finden sich mehrere Stoffe, welche den Pyrrolkern enthalten, u. a. der Farbstoff des Blutes, das Chlorophyll und einige Alkaloide, namentlich das Nikotin; auch unter den Spaltungsprodukten von Eiweiß sind Pyrrolderivate gefunden worden.

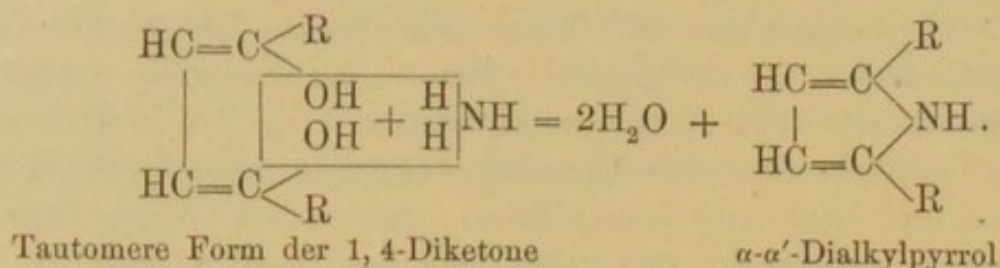
Pyrrol kommt im stinkenden Tieröl, DIPPES Öl, vor, namentlich dann, wenn es aus entfetteten Knochen gewonnen ist. Die Fraktion dieses Öles, welche zwischen 120 — 131° siedet, wird zur Gewinnung von Pyrrol verwandt. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wird die Fraktion von Pyridinbasen befreit, durch Kochen mit Soda von Nitrilen; danach wird dieselbe getrocknet und mit Kaliummetall versetzt. Hierdurch bildet sich Pyrrolkalium $\text{C}_4\text{H}_4\text{NK}$, welches durch Waschen mit Äther gereinigt werden kann und durch Zufügen von Wasser Pyrrol zurückgibt.

Pyrrol ist eine farblose Flüssigkeit, ein wenig leichter wie Wasser; es siedet bei 131° und färbt sich am Licht rasch braun. Seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot, durch die Bildung von Pyrrolrot; diese Reaktion ist charakteristisch für Pyrrolderivate.

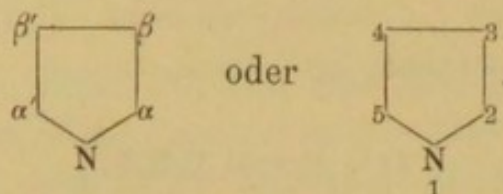
Pyrrol kann synthetisch erhalten werden durch Behandlung des Dialdehyds von Bernsteinsäure mit Ammoniak:



Seine Homologe können dargestellt werden aus Diketonen 1,4 und Ammoniak:



Bei der Nomenklatur der Pyrrollderivate benutzt man die untenstehenden Bezeichnungsweisen für den Platz der Substituenten:



Die Struktur des Pyrrols ergibt sich aus den angegebenen Bildungsweisen. Man sollte von einem Körper, welcher diese Formel hat, erwarten, daß er mit Säuren Salze geben kann; seine basenbildenden Eigenschaften werden hier jedoch verdeckt durch die Leichtigkeit, womit es durch Säuren verharzt wird. Infolgedessen ist es auch nicht gelungen, Sulfosäuren des Pyrrols darzustellen; auch kann es nicht durch Salpetersäure nitriert werden. Nitroderivate sind jedoch auf indirektem Wege erhalten.

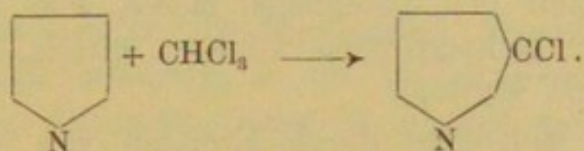
Die Analogie von Pyrrol mit aromatischen Verbindungen geht u. a. aus seinem Verhalten gegenüber Halogenen hervor, mit welchen es Substitutionsprodukte und keine Additionsprodukte gibt, wie es tun würde, wenn es eine ungesättigte rein aliphatische Verbindung wäre. Merkwürdig ist die Übereinstimmung der Eigenschaften des Pyrrols mit denen des Anilins und namentlich des Phenols. Was Anilin betrifft, ist die leichte Umwandlung von N-Methylpyrrol in α-Methylpyrrol hervorzuheben:



eine Umwandlung, welche, wie die von Methylanilin in Toluidin (295), durch Erhitzen erfolgt. Die Analogie mit Phenol zeigt sich in der Behandlung von Pyrrolkalium mit Kohlendioxyd, wobei α-Pyrrolcarbonsäure entsteht, gerade wie aus Phenolnatrium und Kohlendioxyd

Salicylsäure entsteht. Auch kann Pyrrol sich, wie Phenol, unter Abspaltung von Salzsäure mit Benzoldiazoniumchlorid kuppeln (314).

Eine sehr merkwürdige Reaktion findet statt, wenn Pyrrol in Gegenwart von Natriumalkoholat mit Chloroform zusammengebracht wird. Das Kohlenstoffatom dieser letzten Verbindung schiebt sich dann zwischen zwei Kohlenstoffatome des Pyrrolringes, wodurch β -Chlorpyridin entsteht:



Pyrrol läßt sich durch Zinkstaub und kalte Salzsäure zu einer Verbindung C_4H_7N , also zwei Wasserstoffatome mehr enthaltend, reduzieren. Dieser Körper, welcher bei 91° siedet, wird Pyrrolin genannt. Er hat, wie die partiellen Reduktionsprodukte von aromatischen Verbindungen, einen ungesättigten Charakter, was einen weiteren Beweis für die aromatische Natur des Pyrrols abgibt.

IV. Thiophen C_4H_4S .

403. Thiophen nähert sich am meisten von den drei in 401 genannten Verbindungen den Benzolderivaten, wie sich gleich ergeben wird.

Es findet sich stets im rohen Teerbenzol; seine Homologen, Thiotolen (Methylthiophen) und Thioxen (Dimethylthiophen), sind Begleiter des aus dem Steinkohlenteer gewonnenen Toluols und Xylols. Ihre Menge ist jedoch gering; sie beträgt nur ca. 0.5% dieser Kohlenwasserstoffe. V. MEYER gelang es zuerst, das Thiophen im Steinkohlenteerbenzol aufzufinden, indem er es mit kleinen Mengen konzentrierter Schwefelsäure so lange schüttelte, bis es mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr gab, d. h. bis zum Verschwinden der sogenannten Indopheninreaktion. Das Thiophen wird dadurch vollständig in eine Sulfosäure übergeführt, aus der es durch starkes Erhitzen mit Wasser getrennt werden kann.

Zweckmäßiger bewirkt man die Trennung von Benzol und Thiophen, indem man das Benzol des Handels mit Quecksilberoxyd und Essigsäure kocht. Das Thiophen scheidet sich dann in Form von Thiophendiquecksilberoxyacetat $C_4H_4S(HgO \cdot COCH_3) \cdot Hg \cdot OH$ ab; aus dieser Verbindung ist das Thiophen durch Destillation mit mäßig starker Salzsäure glatt abspaltbar.

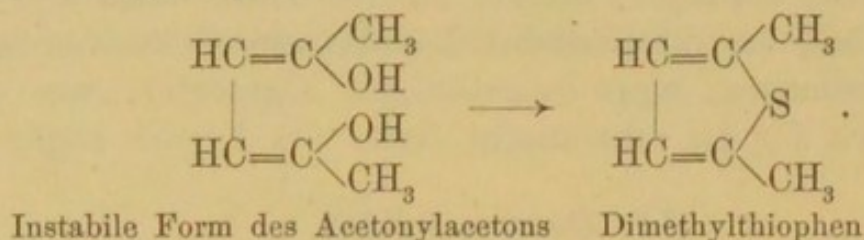
Synthetisch kann Thiophen auf verschiedene Weise gewonnen werden; am wichtigsten ist seine Darstellung aus Bernsteinsäure, Natron und Schwefelphosphor. Erhitzt man ein Gemenge dieser Stoffe, so tritt eine heftige Reaktion unter Entwicklung von Schwefel-

wasserstoff ein, und es destilliert eine Flüssigkeit über, deren Hauptmenge aus Thiophen besteht.

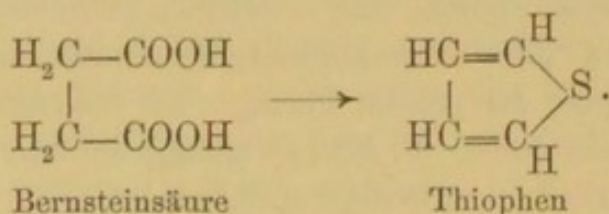
Thiophen ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 84° ; sein Siedepunkt ist also nur wenig von dem des Benzols (80.4°) verschieden. Es besitzt schwachen, wenig charakteristischen Geruch. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1.062 bei 23° ; es ist also schwerer als Wasser.

Die Homologen des Thiophens lassen sich auf verschiedene Weise darstellen. Alkylgruppen können mittels der FITTIGSchen Synthese eingeführt werden.

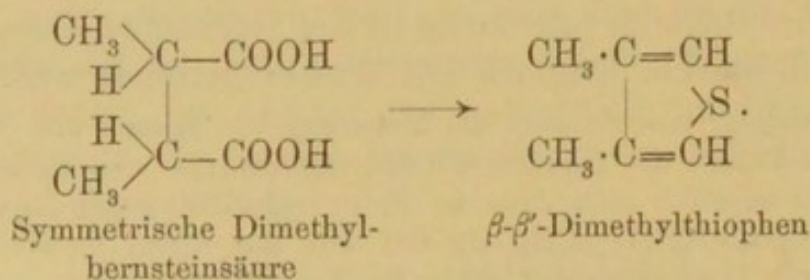
Ferner sind Homologe durch Erhitzen von Schwefelphosphor mit 1,4-Diketonen dargestellt worden. Diese Synthese verschafft uns einen Einblick in ihre Struktur. Aus Acetonylaceton z. B. entsteht Dimethylthiophen:



Von den 1:4-Diketonen ausgehend gelangt man also zu α - α' -Di-alkylthiophenen; β -Alkylverbindungen werden auf einem andren Wege erhalten. Wir sahen oben, daß Thiophen aus Bernsteinsäure und Schwefelphosphor entsteht:



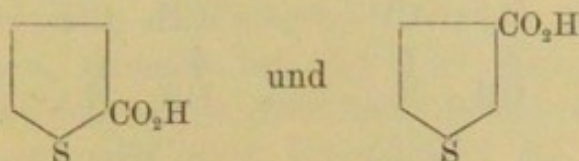
In analoger Weise entstehen aus Mono- oder symmetrischer Di-Alkylbernsteinsäure β - und β - β' -Alkylthiophene:



Die bekannte Struktur dieser Verbindungen kann als Grundlage für die Ortsbestimmung bei den Thiophenderivaten dienen.

Die Homologen des Thiophens lassen sich zu Säuren oxydieren, wobei jede Kohlenstoffseitenkette ebenso wie bei den Benzolhomologen

in eine Carboxylgruppe übergeht. Die beiden Monocarbonsäuren, die α - und β -Thiophensäure:

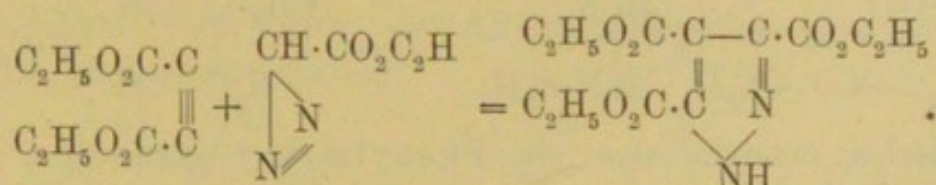


besitzen, wenn sie beide zusammen aus einer kalten wäßrigen Lösung langsam auskristallisieren, die Eigenschaft, Mischkristalle zu bilden, die sich nur sehr schwierig in die beiden Komponenten zerlegen lassen. Bei der Oxydation eines Gemenges von α - und β -Thiolen entsteht eine Säure, die ganz homogen zu sein scheint, aber doch, wie nach ihrer Entstehung nicht anders anzunehmen ist, aus einem Gemenge der α - und β -Säure besteht.

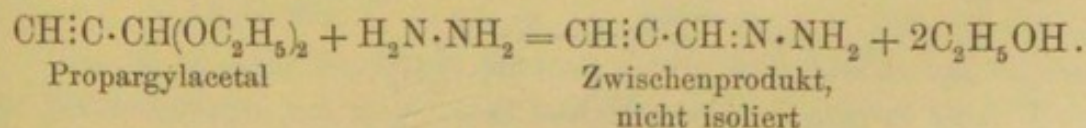
Wenn man Thiophen in einem Luftstrom verdampft und die mit Thiophendämpfen beladene Luft in rauchende, sorgfältig gekühlte Salpetersäure einleitet, so bildet sich hauptsächlich Dinitrothiophen, daneben jedoch auch die Mononitroverbindung; letztere ist fest, schmilzt bei 44° und siedet bei 224° . Sie besitzt vollkommen denselben Geruch wie Nitrobenzol. Durch Reduktion erhält man aus ihr Aminothiophen (Thiophenin), welches jedoch im Gegensatz zu Anilin ein sehr unbeständiger Körper ist, der schnell in eine firnisartige Masse übergeht; sein salzsaures Salz ist dagegen beständig. Das Thiophenin ist nicht zur Bildung von Diazoniumverbindungen befähigt, gibt aber mit Benzoldiazoniumchlorid einen kristallisierten, orangefarbenen Azofarbstoff.

V. Pyrazol.

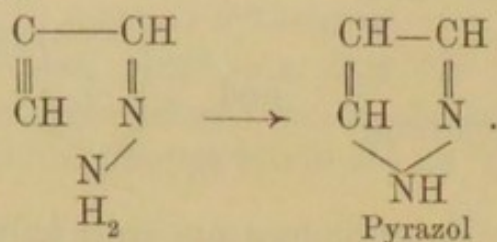
404. Pyrazolderivate entstehen durch Einwirkung von ungesättigten Säureestern auf Diazoessigester. Acetylendicarbonsäureester und Diazoessigester vereinigen sich z. B. mit explosionsartiger Heftigkeit zu Pyrazoltricarbonsäureester:



Pyrazol selbst erhält man u. a. durch Einwirkung von Hydrazin NH_2-NH_2 auf Propargylacetal (**148**):

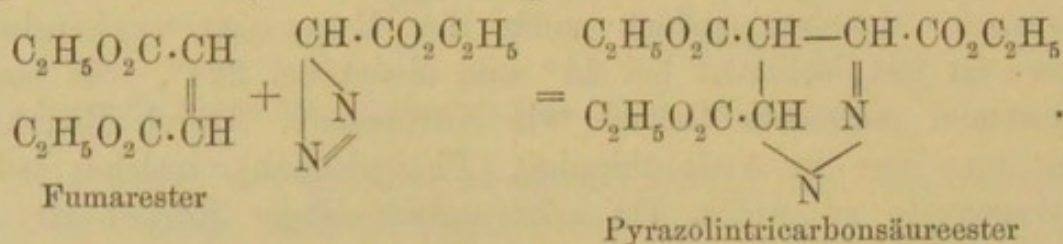


Das wahrscheinlich entstehende primäre Produkt lagert sich sofort zu Pyrazol um:

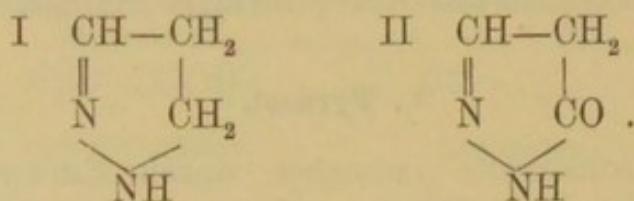


Mit dieser Synthese ist zugleich die vorstehende Strukturformel des Pyrazols gegeben; nach ihr ist das Pyrazol als ein Pyrrol aufzufassen, in welchem eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. Pyrazol bildet eine schwache Base, ist kristallisiert, schmilzt bei 70° und ist sehr beständig. Seine wäßrige Lösung reagiert neutral.

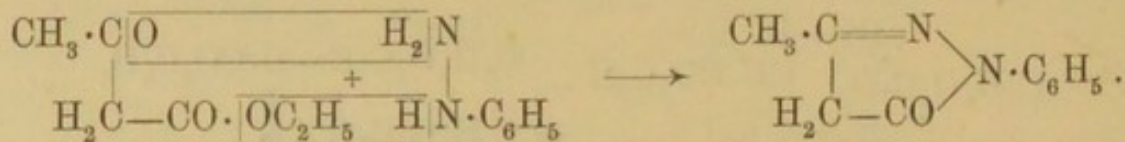
Wichtige Derivate gibt es vom Pyrazol selbst nicht, wohl aber von einem Dihydroprodukt, dem Pyrazolin $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2$. Derivate desselben entstehen durch Kondensation von Säureestern mit einer doppelten Bindung und Diazoessigester:



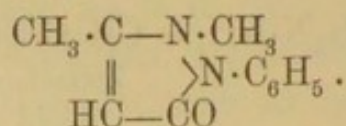
Pyrazolin (I) selbst entsteht durch Einwirkung von Hydrazin(-hydrat) auf Akrolein; durch Brom wird es in Pyrazol verwandelt. Ein Keto-derivat desselben ist das Pyrazolon (II):



Derivate des letzteren werden sehr leicht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester erhalten:



Hierbei entsteht also ein Phenylmethylpyrazolon. Eine analoge Kondensation findet bei der Einwirkung von Methylphenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HN} \cdot \text{NHCH}_3$ auf Acetessigester statt; man erhält demnach ein Phenyldimethylpyrazolon:



Dieses Derivat ist das von KNORR entdeckte Antipyrin $C_{11}H_{12}ON_2$, welches wegen seiner, die Körpertemperatur herabsetzenden Wirkung ausgedehnte Anwendung als Fiebermittel findet. Es kristallisiert in farblosen Blättchen, schmilzt bei 113° und kann ohne Zersetzung nicht destilliert werden. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich; die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rot, durch salpetrige Säure blaugrün gefärbt.

Das als Pyrazolonum phenyldimethylicum officinelle Salipyrin ist eine Verbindung des Antipyrins mit der Salicylsäure.

Außer den besprochenen Ringsystemen gibt es noch zahlreiche andre, u. z. sowohl sechs- wie auch fünfgliedrige. Auf diese kann hier jedoch nicht eingegangen werden.

Kondensation des Benzolkernes mit heterocyklischen Kernen.

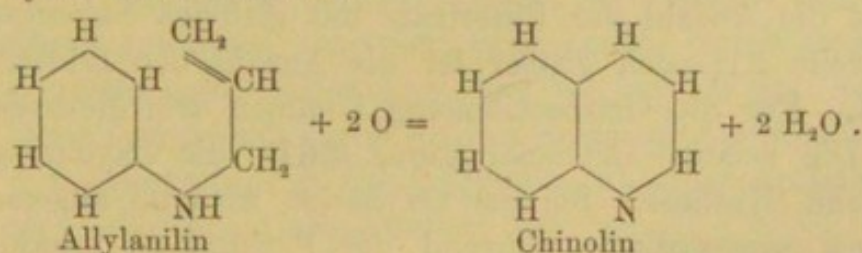
Von Verbindungen dieser Art sollen nur drei besprochen werden: Chinolin, Isochinolin und Indol. Mit den beiden erstgenannten steht eine große Anzahl von Alkaloiden in Beziehung; Indol ist wegen seiner Beziehung zum Indigo von Wichtigkeit.

I. Chinolin C_9H_7N .

405. Chinolin findet sich im Steinkohlenteer und im Knochenöl; aus beiden ist es jedoch schwer in ganz reinem Zustand zu gewinnen. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem unangenehmen Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 236° , sein spezifisches Gewicht ist 1.1081 bei 0° . Es besitzt den Charakter einer *tertiären Base*; enthält also an den Stickstoff kein Wasserstoffatom gebunden.

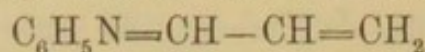
Mit Säuren gibt Chinolin kristallisierende Salze; das Bichromat $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$ ist in Wasser schwer löslich.

Chinolin kann nach verschiedenen Methoden dargestellt werden, welche zugleich über seine Struktur Aufschluß geben. Zuerst wurde es von KÖNIGS beim Leiten von Allylanilindämpfen über glühendes Bleioxyd synthetisch erhalten:



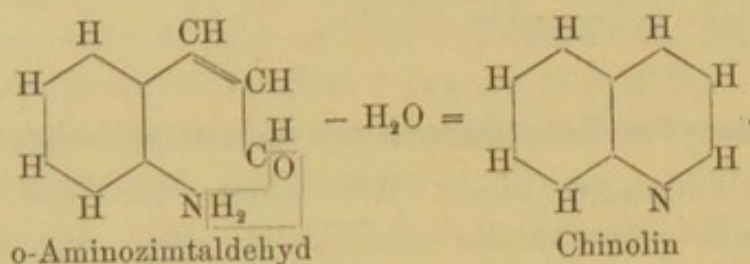
Die SKAUPsche Synthese besteht darin, daß Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol erhitzt wird. Durch

den wasserentziehenden Einfluß der Schwefelsäure bildet sich aus dem Glycerin Akrolein, welches sich mit Anilin zu Akrolein-Anilin



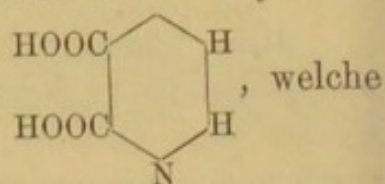
vereinigt; die oxydierende Wirkung, die bei der Synthese von KÖNIGS das Bleioxyd ausübt, wird hier durch das Nitrobenzol erreicht. Anstatt des Nitrobenzols kann auch Arsensäure verwandt werden.

Eine andre von BAEYER und DREWSSEN aufgefundene Synthese verschafft uns zugleich eine deutliche Vorstellung von der Struktur des Chinolins; sie besteht in der Reduktion des Ortho-nitro-zimtaldehyds; hierbei entsteht intermediär die o-Aminoverbindung, deren Aminowasserstoffatome mit dem Sauerstoff der Aldehydgruppe reagieren:



Diese Synthese zeigt, daß das Chinolin ein Orthoderivat des Benzols ist; es bleibt also nur noch übrig, die Struktur des stickstoffhaltigen Ringes zu bestimmen. Nun entsteht durch Oxydation

eine zweibasische Säure, die Chinolinsäure

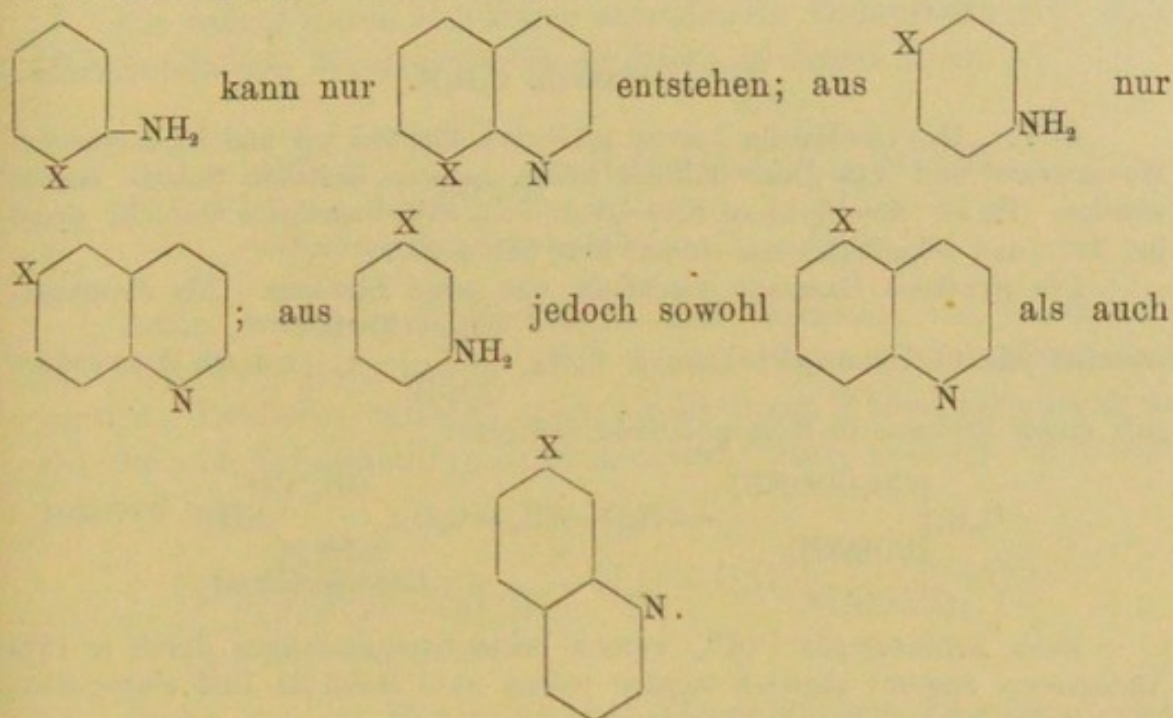


bei der Destillation mit Kalk Pyridin liefert. Es ist daher unzweifelhaft, daß das Chinolin einen Benzol- und einen Pyridinkern enthält, welche zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben. Das Chinolin ist also ein Naphtalin, in dem eine α -CH-Gruppe durch N ersetzt ist.

Die Anzahl der isomeren Substitutionsprodukte ist hier natürlich sehr groß, da die mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatome bezüglich ihrer Stellung zum Stickstoffatom sämtlich untereinander differieren. Isomere Monosubstitutionsprodukte sind daher 7 möglich, und die Anzahl der Biderivate mit gleichen Substituenten beträgt bereits 21; noch größer ist die Anzahl der Triderivate usw.

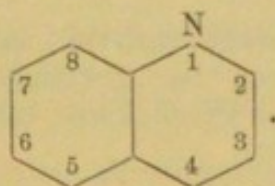
406. Für die Ortsbestimmung kommen drei Methoden in Betracht: Die relative Ortsbestimmung (361), die Oxydation und die SKRAUPsche Synthese. Bei der Oxydation wird im allgemeinen der Benzolkern wegoxydiert, während der Pyridinkern erhalten bleibt. Man besitzt also in der Oxydation ein Mittel, zu entscheiden, welche Substituenten sich im Benzol- und welche sich im Pyridinkern be-

finden. Die SKRAUPSche Synthese ist deshalb ein wichtiges Hilfsmittel, weil sie nicht nur mit dem Anilin selbst, sondern auch mit zahlreichen substituierten Anilinen ausführbar ist, so z. B. mit im Kern alkylierten Anilinen, Nitranilinen, Aminophenolen usw. In allen so entstehenden Chinolinderivaten müssen die Substituenten sich im Benzolkern befinden, und zwar kann man bei ortho- und parasubstituierten Anilinen die Stellung derselben direkt ableiten. Denn aus



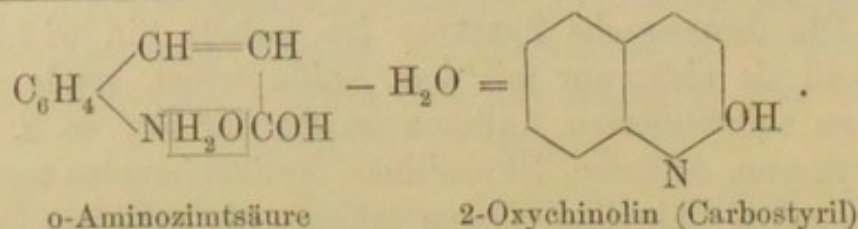
Hat man ein meta-substituiertes Anilin angewendet, so muß man also zwei Isomere erwarten. Mit Hilfe der SKRAUPSchen Synthese kann man demnach die vier im Benzolkern substituierten Derivate, welche möglich sind, sämtlich darstellen.

Für die Bezeichnung der Chinolinderivate gilt nach RICHTERS Vorschlag das Schema:



Viele Derivate des Chinolins hat man mittels der SKRAUPSchen Synthese gewonnen, eine geringere Anzahl durch direkte Substituierung, doch sind Sulfosäuren auf letztere Weise dargestellt worden. Diese lassen sich durch Kalischmelze in Oxychinoline, durch Erhitzen mit Cyankalium in Cyanchinoline überführen; letztere liefern bei der Verseifung Carbonsäuren.

Das 2-Oxychinolin oder Carbostyril kann synthetisch durch Wasserabspaltung aus der o-Aminozimtsäure dargestellt werden:

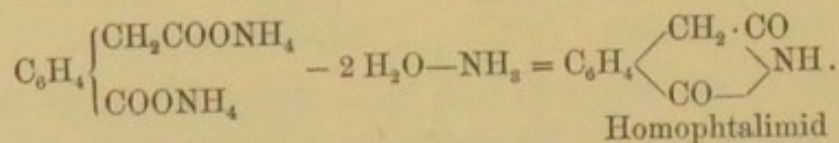


Es besitzt den Charakter eines Phenols, ist z. B. in Alkalien löslich und wird durch CO_2 aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

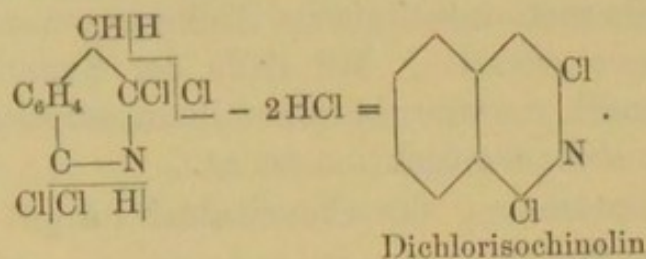
II. Isochinolin $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

407. Das Isochinolin kommt im Steinkohlenteer vor und ist daraus von HOOGEWERFF und VAN DORP mittels seines schwer löslichen Sulfats isoliert worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von chinolinartigem Geruch, siedet bei 237° und schmilzt, wenn einmal fest, bei $+21^\circ$.

Die Synthese GABRIELS erschließt uns seine Struktur. Als Ausgangsmaterial diente Homophthalsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{COOH} \text{ 1} \\ \diagdown \text{COOH} \text{ 2} \end{array}$, deren Ammoniumsalz durch Erhitzen in Homophthalimid übergeht:



Beim Erhitzen mit POCl_3 werden beide Sauerstoffatome durch je zwei Chloratome ersetzt; zugleich werden jedoch zwei Moleküle HCl abgespalten, so daß Dichlor-iso-chinolin entsteht:



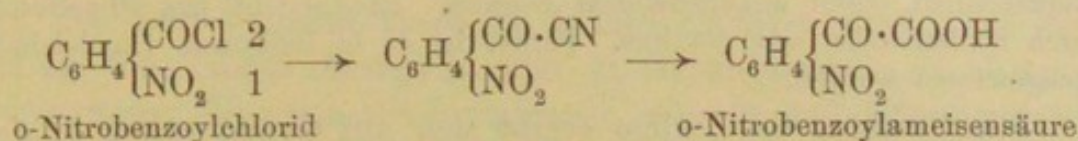
Letzteres wird durch Jodwasserstoff und Phosphor zu Isochinolin reduziert, welches sich also von dem gewöhnlichen Chinolin dadurch unterscheidet, daß der Stickstoff des Pyridinkerns nicht direkt an den Benzolkern gebunden ist.

III. Indol $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$.

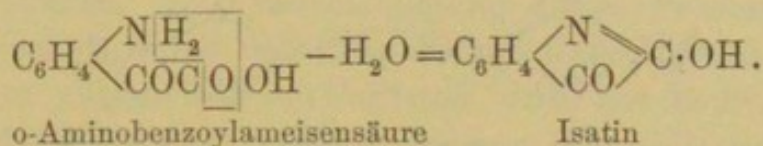
408. Der Wichtigkeit dieser Verbindung wegen ihrer Beziehungen zum Indigo wurde schon oben einmal Erwähnung getan. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Verbindungen ergibt sich aus der folgenden Reihe von Übergängen, die fast ausschließlich von BAEYER aufgefunden worden sind.

Bei der Behandlung von Indigo $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ mit Salpetersäure entsteht ein Oxydationsprodukt, das Isatin $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, welches auch

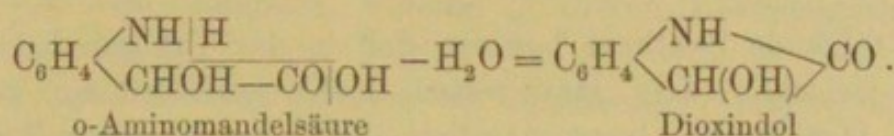
synthetisch erhalten worden ist und zwar auf folgendem Wege:
o-Nitrobenzoylchlorid liefert durch Behandlung mit AgCN ein Nitril,
letzteres bei der Verseifung die zugehörige Säure:



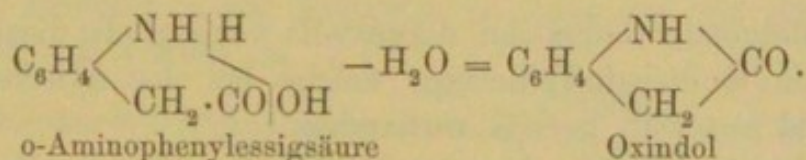
Die daraus durch Reduktion entstehende Aminosäure geht durch intramolekulare Wasserabspaltung leicht in Isatin über:



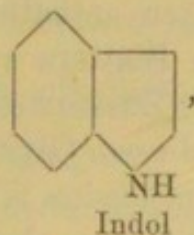
Isatin wird durch Zinkstaub und Salzsäure zu Dioxindol $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ reduziert, indem zwei Atome Wasserstoff aufgenommen werden. Letzteres entsteht auch direkt durch Wasserabspaltung aus der für sich unbeständigen o-Aminomandelsäure, womit seine Struktur gegeben ist:



Durch weitere Reduktion von Dioxindol mit Zinn- und Salzsäure entsteht Oxindol $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}$, welches seinerseits auch durch Reduktion von o-Nitrophenylessigsäure dargestellt werden kann:



Oxindol endlich gibt bei der Destillation mit Zinkstaub Indol $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, welchem also die Strukturformel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{CH} \end{matrix} \text{CH}$ zuerkannt werden muß, die sich auch so schreiben läßt:

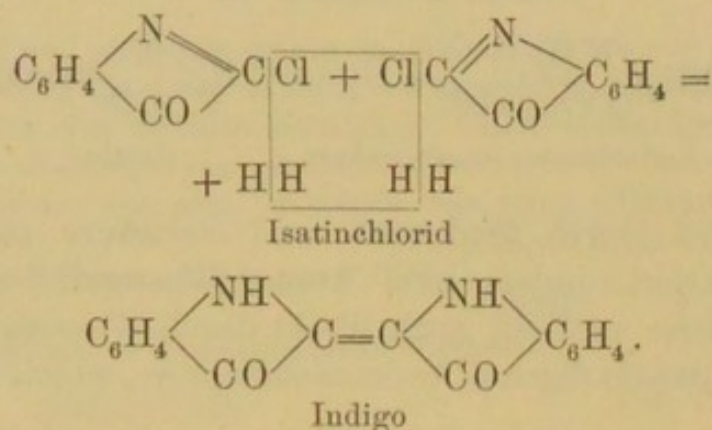


d. h. Indol enthält einen Benzolkern mit einem Pyrrolkern kondensiert. Indol zeigt auch in der Tat einige Pyrrol-

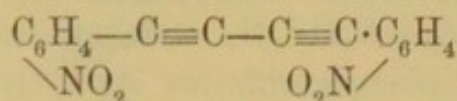
eigenschaften; es bildet z. B. nur eine sehr schwache Base und färbt sich mit Salzsäure rot.

β -Methylindol oder Skatol findet sich in den Fäces und verursacht hauptsächlich deren unangenehmen Geruch. Es entsteht aus Eiweißstoffen durch Kalischmelze oder Fäulnis. Ferner ist es in indischem Handelsindigo nachgewiesen worden.

Die Struktur des Indigo ergibt sich auf Grund seiner Bildung aus Isatinchlorid; letzteres kann aus Isatin und PCl_5 gewonnen werden und liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure Indigo:



Die folgende Synthese beweist, daß in der Tat bei der Indigo-bildung zwischen den Isatinresten Kohlenstoffbindung zustande kommt. Der Indigo kann nämlich auch durch Behandlung von o-Dinitrodiphenyldiacetylen mit Schwefelsäure



und darauffolgende Reduktion dargestellt werden. In diesem Körper ist aber die Kohlenstoffbindung, welche bei der Synthese mittels Isatinchlorid entsteht, bereits vorhanden.

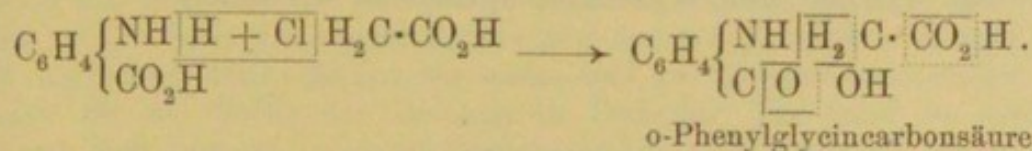
409. Indigo ist ein schon im Altertum geschätzter Farbstoff; er gehört zu den schönsten blauen Farbstoffen und ist zudem sehr lichtbeständig und waschecht, sowie säure- und alkali-echt. Er wird aus einigen Pflanzen, namentlich *Indigofera tinctoria* und *I. leptostycha*, gewonnen, welche in Indien, Java u. a. in großem Maßstabe angebaut werden. Diese Pflanzen enthalten ein Glykosid, Indikan, welches hauptsächlich in den Blättern vorkommt. Indikan ist eine kristallisierte Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Blätter enthalten neben diesem Glykosid ein Enzym, welches — wie andre Enzyme — durch kochendes Wasser unwirksam wird. Will man Indikan gewinnen, so muß man also heißes Wasser anwenden. Bei der Extraktion mit kaltem Wasser wird das Glykosid durch das Enzym, welches auch in Lösung geht, in Glukose und Indoxyl

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COH} \end{array} \text{CH}$ gespalten, welches letztere in schwach saurer Lösung ziemlich beständig ist, aber in schwach alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff rasch zu Indigo oxydiert wird. Zur Gewinnung von Indigo übergießt man in Gärungsküpen die Blätter der genannten Pflanzen mit lauwarmem Wasser und läßt sie darin einige Stunden stehen. Der erhaltene wäßrige Extrakt wird alsdann „geschlagen“, d. h. durch ein Rad mit Holzschaukeln wird die Flüssigkeit energisch mit Luft durchgearbeitet, um Indoxyl zu Indigo zu oxydieren. Zur Beschleunigung dieses Prozesses macht man die Flüssigkeit durch einen Zusatz von Kalk schwach alkalisch. Der in Flocken ausgeschiedene Farbstoff wird mit heißem Wasser extrahiert, getrocknet und in Form kleiner Würfel in den Handel gebracht.

Der natürliche Indigo des Handels enthält neben Indigotin (Indigblau), dem eigentlich färbenden Bestandteil, Indigrot, Indigbraun und eine leimartige Substanz, den Indigleim. Diese Stoffe lassen sich durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Alkalien ausziehen und so von dem Indigotin, welches in diesen Lösungsmitteln unlöslich ist, trennen.

Der hohe Preis des Indigos hat zahlreiche Versuche veranlaßt, diesen Farbstoff auf synthetischem Weg billiger darzustellen. Durch folgende Methode, welche die „Badische Anilin- und Sodafabrik“ anwendet, ist dies so weit gelungen, daß der künstliche Indigo mit dem natürlichen konkurrieren kann. Es kommt hinzu, daß das synthetische Produkt reines Indigotin ist, was für die Färberei in vielen Fällen von Vorteil ist.

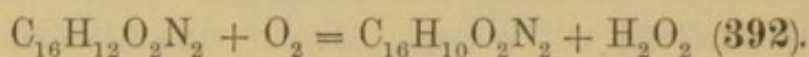
Anthranilsäure (o-Aminobenzoesäure) $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ und Monochlor-essigsäure werden zunächst zu Phenylglycincarbonsäure kombiniert:



Letztere geht durch Schmelzen mit NaOH in Indoxyl über $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C(OH)} \end{array} \text{CH}$, welches in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff zu Indigo oxydiert wird.

Diese Indigosynthese ist dadurch ausführbar geworden, daß man eine Methode fand, Anthranilsäure relativ billig darzustellen. Sie wird mit Hilfe des Phtalimids (360) aus Phtalsäure dargestellt, welche letztere durch Oxydation von Naphtalin bereitet wird.

Indigotin ist ein dunkelblaues Pulver, welches durch Reiben kupfrig rotglänzend wird. Im Vakuum kann es ohne Zersetzung sublimiert werden; man hat daher seine Dampfdichte bestimmen können. Indigotin kann aus Nitrobenzol oder Anilin umkristallisiert werden; von kochendem Eisessig wird es auch gelöst. In den meisten übrigen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Für die Zwecke der Färberei ist es jedoch nötig, den Farbstoff in gelöstem Zustand zu besitzen, um mit der Lösung die zu färbenden Stoffe tränken zu können. Man kann hierzu den Indigo durch Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure in wasserlösliche Indigsulfonsäure umwandeln. Das Färben mit dem Indigblau selbst geschieht von alters her durch „Verküpfung“. Indigblau wird durch Reduktion unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in Indigweiß $C_{16}H_{12}O_2N_2$ umgewandelt, einen weißen kristallinen Körper, der phenolartigen Charakter besitzt, da er sich in Alkalien auflöst. Diese alkalische Lösung verwandelt sich durch Zutritt des Sauerstoffs der Luft wieder in Indigblau nach der Gleichung:



Tränkt man die zu färbenden Gewebe mit der alkalischen Lösung und setzt sie der Luft aus, so bildet sich Indigblau in unmittelbarer Berührung mit der Faser und haftet fest an derselben.

Die Reduktion von Indigo zu Indigweiß richtet sich in der Ausführung danach, ob man Wolle, Baumwolle oder Seide färben will. Für die beiden ersteren ist Reduktion mit Hyposulfit („Unorg. Ch.“ 82) vorteilhaft. Eine Lösung von Zinkhyposulfit wird mit überschüssiger Kalkmilch versetzt, wodurch Zinkhydroxyd ausfällt. In die Calciumhyposulfitlösung bringt man dann den mit Wasser angerührten Indigo und erwärmt auf 60° ; man erhält so in einigen Augenblicken eine sehr konzentrierte alkalische Indigweißlösung, die man zum Färben mit Wasser entsprechend verdünnt.

Alkaloide.

410. In manchen Pflanzen findet man eigentümliche Substanzen von basischem Charakter und oft komplizierter Zusammensetzung. Man hat ihnen den gemeinsamen Namen Alkaloide beigelegt. Diese Zusammenfassung stammt aus einer Zeit, zu welcher sie ebenso begründet war, wie etwa der Sammelname Pflanzensäuren für die in den Pflanzen angetroffenen Säuren, deren Struktur man nicht kannte.

Ebenso wie man diese Säuren verschiedenen Klassen von Verbindungen hat einreihen müssen (den aliphatischen oder den aromatischen einbasischen oder mehrbasischen Säuren), so hat sich auch hier gezeigt, daß die einzelnen Alkaloide sehr verschiedenen Klassen angehören. Jedoch lassen sich weitaus die meisten von ihnen vom Pyridin (Chinolin und Isochinolin) ableiten, während eine geringe Anzahl zur aliphatischen Reihe gehört. Von diesen letzteren sind einige schon früher besprochen worden, so Betaïn, Muskarin, Cholin, Kaffein und Theobromin. Hier wollen wir nur einzelne derjenigen Alkaloide, welche Derivate des Pyridins sind, etwas näher betrachten.

Man unterscheidet sie wohl auch als eigentliche Alkaloide von den übrigen, welche Pflanzenbasen genannt werden.

Allgemeine Eigenschaften.

411. Ein und dasselbe Alkaloid findet sich selten in verschiedenen Pflanzenfamilien; viele Pflanzenfamilien sind frei von Alkaloiden. Fast alle Alkaloide treten in dikotylen Pflanzen auf. Nur einige sind flüssig (Koniin, Nikotin), die meisten sind fest und kristallisiert. Viele sind optisch aktiv und zwar linksdrehend; nur ausnahmsweise begegnet man rechtsdrehenden. Sie reagieren alkalisch und besitzen bitteren Geschmack; meistens sind sie in Wasser nicht, aber mehr oder weniger in Äther und leicht in Alkohol löslich. Von Alkalien werden die meisten nicht, wohl aber von Säuren unter Bildung von zum Teil gut kristallisierenden Salzen gelöst.

OUDEMANS hat gefunden, daß das spezifische Drehungsvermögen der wäßrigen Lösungen von Salzen der Alkaloide mit verschiedenen starken Säuren nur vom Alkaloid abhängt und der Säurerest keinen Einfluß darauf hat. Dagegen war dies wohl bei den Salzen schwacher Säuren der Fall. Dies erklärt sich so: Die Salze der starken Säuren sind fast völlig ionisiert, in ihrer Lösung ist das optisch aktive Kation vorhanden und nur dessen Konzentration kommt daher für die Größe der Drehung in Betracht. Die Salze der schwachen Säuren sind dagegen zu einem erheblichen Teil nicht ionisiert; daher müssen ihre Lösungen ein andres spezifisches Drehungsvermögen besitzen, weil sie eben gewissermaßen eine andre drehende Substanz erhalten.

Viele Alkaloide geben eigentümliche Farbenreaktionen, an welchen sie zu erkennen sind. Sehr viele Alkaloide werden aus wäßriger (oder saurer) Lösung durch gewisse Reagentien gefällt; solche allgemeine Alkaloidreagentien sind u. a. Tannin, Phosphormolybdänsäure, Jodkaliumquecksilber, $KJ \cdot HgJ_2$. Die meisten Alkaloide sind starke Gifte.

Oft kann als Gegengift starker Tee angewandt werden, weil dieser Tannin enthält, welches das Alkaloid fällt und dadurch unschädlich macht.

Die meisten Alkaloide sind tertiäre Amine, geben also mit Jodmethyl Additionsprodukte; kein einziges besitzt den Charakter eines primären Amins. Viele Alkaloide enthalten Säureester oder Methoxylgruppen; die ersteren sind abspaltbar durch Verseifung (Erhitzen mit Basen oder Säuren), die letzteren durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, indem Jodmethyl entsteht. Hydroxylgruppen lassen sich auf gewöhnliche Weise (mit Hilfe von Säurechloriden oder Essigsäureanhydrid) nachweisen. Bei der trocknen Destillation oder beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen oft substituierte Pyridine.

Die Struktur vieler Alkaloide hat man wegen ihrer komplizierten Zusammensetzung noch [nicht aufklären können. Deshalb ist ihre völlig rationelle Klassifizierung noch nicht möglich.

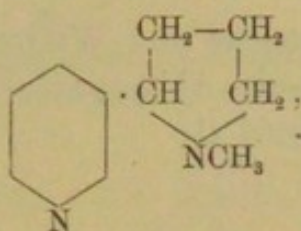
412. Die Gewinnung der Alkaloide aus den Pflanzen geschieht meist so, daß die feingeschnittenen Pflanzenteile in ein trichterförmiges Gefäß (Deplacierapparat) gebracht werden, dessen Ablaufrohr durch Glaswolle, Scharpie oder dergleichen locker verstopft ist; dann wird angesäuertes Wasser darauf gegossen, welches durch die dicke Schicht des zu extrahierenden Stoffes langsam durchsickert und in eine Flasche abtropft. Gewöhnlich gehen zugleich mit dem Alkaloid Farbstoffe, Kohlehydrate, anorganische Salze usw. in Lösung. Ist das Alkaloid flüchtig oder ist es schwer löslich, so kann man dann die saure Flüssigkeit alkalisch machen und die Base im ersten Fall mit Wasserdämpfen verflüchtigen, im zweiten durch Abfiltrieren gewinnen. Immer ist noch eine weitere Reinigung durch mehrfaches Umkristallisieren des freien Alkaloids oder eines seiner Salze notwendig.

Einzelne Alkaloide.

413. Koniin $C_8H_{17}N$. Die Synthese dieser Verbindung wurde bereits (398) besprochen. Koniin findet sich im Schierling (*Conium maculatum*). Es ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 167° , welche sich in Wasser wenig löst und sehr giftig ist. Es hat einen unangenehmen betäubenden Geruch und scharfen Geschmack.

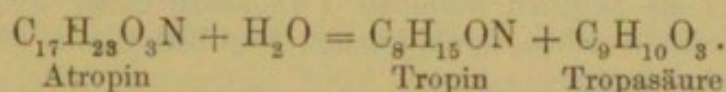
414. Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$ findet sich in den Blättern und im Samen des Tabaks an Äpfelsäure und Zitronensäure gebunden. Es ist eine ölige, farblose, linksdrehende Flüssigkeit, die in Wasser leicht löslich ist und nach Tabak riecht; der Geruch tritt jedoch bei einem frisch destillierten Präparat viel weniger hervor wie bei einem alten. Sein Siedepunkt liegt bei 246.7° ; es ist sehr giftig.

An der Luft bräunt es sich. Man gibt dem Nikotin jetzt folgende Strukturformel:



d. h. es enthält einen hydrierten Pyrrolkern, welcher am Stickstoffatom methyliert ist, und einen β -substituierten Pyridinkern. Die Formel gibt weiter davon Rechenschaft, daß Nikotin eine ditertiäre Base ist und durch Oxydation mit Permanganat Nikotinsäure liefert. Es ist gelungen, Nikotin synthetisch zu erhalten, wodurch die obenstehende Struktur bestätigt wird. Bei der Synthese erhält man auch das rechtsdrehende Nikotin, welches viel weniger giftig wie das linksdrehende natürliche ist und auch andre physiologische Wirkungen hervorruft (232).

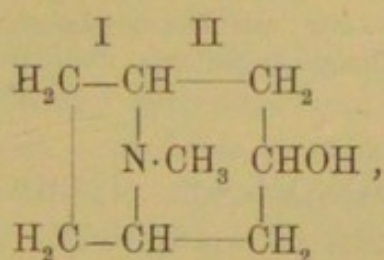
415. Atropin $C_{17}H_{23}O_3N$ findet sich in der Tollkirsche (*Atropa belladonna*) und in den Samen des Stechapfels (*Datura stramonium*). Es kristallisiert in Nadelchen oder Prismen, schmilzt bei 115.5° und ist sehr giftig. Wegen seiner „mydriatischen“ Wirkung, d. h. weil eine verdünnte Atropinlösung in das Auge getropft Erweiterung der Pupille bewirkt, findet es in der Augenheilkunde Anwendung. Atropin ist optisch inaktiv. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Natronlauge auf 120° spaltet es sich unter Aufnahme von Wasser in Tropin und Tropasäure:



Aus diesen Spaltungsprodukten läßt es sich durch Einwirkung von Salzsäure zurückbilden. Atropin ist also als ein Ester, als tropasaures Tropin anzusehen. Die Struktur der Tropasäure ist be-

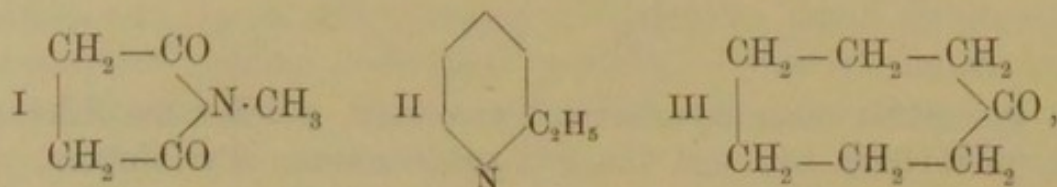
kannt; sie ist α -Phenyl- β -oxypropionsäure $C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$; Tropin

hat die folgende Struktur:

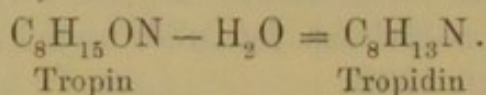


d. h. es besteht aus einem Kohlenstoffsiebenring mit mittelständiger „Stickstoffbrücke“.

Zu dieser Formel, welche von WILLSTÄTTER aufgestellt wurde, ist man gelangt, indem als Abbauprodukte des Tropins gefunden wurden: 1) Methylsuccinimid (I)



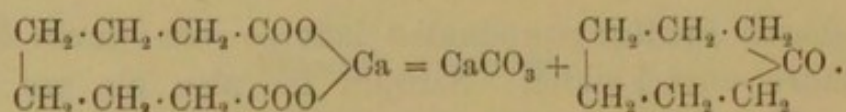
wodurch die Gegenwart eines Pyrrolidinkernes bewiesen wurde; 2) Tropidin, welches durch Erhitzen mit Kali oder verdünnter Schwefelsäure unter Abspaltung von H_2O erhalten wird:



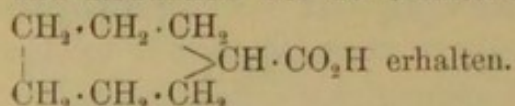
Dieses Tropidin läßt sich überführen in α -Äthylpyridin (II), was also beweist, daß im Tropin ein Pyridinring sich vorfindet.

Ekgonin (siehe unten), welches ein karboxyliertes Tropin ist, läßt sich zu Suberon (III) abbauen, wodurch die Gegenwart eines Kohlenstoffsiebenrings im Tropinmolekül sichergestellt ist. Daß Tropin eine tertiäre Basis ist und eine Hydroxylgruppe enthält, wurde auf gebräuchlichem Wege festgestellt.

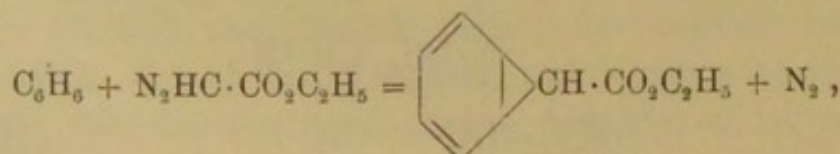
416. Kohlenstoffsiebenringe kann man auf verschiedene Weise darstellen. Die am längsten bekannte Verbindung dieser Art ist das oben genannte Suberon, welches durch trockne Destillation von korksaurem Kalk dargestellt werden kann:



Durch Addition von Blausäure an Suberon, Verseifung des Nitrils und Reduktion der so erhaltenen α -Oxysäure wird die Suberancarbonsäure

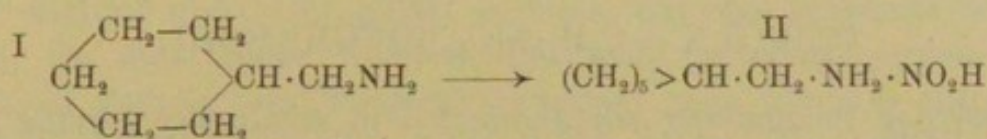


Dieselbe Säure läßt sich auch auf einem ganz andren Wege gewinnen, nämlich durch die Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol. Es entsteht dabei primär der Pseudo-Phenylessigester:

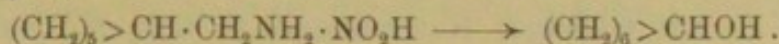


dessen entsprechende Säure sich in die isomere Isophenylelessigsäure umlagern läßt. Letztere enthält einen ungesättigten Siebenring, denn durch Reduktion geht sie in Suberancarbonsäure über.

Ein dritter Weg, um Siebenringe zu erhalten ist folgender: das Cyklohexylmethylamin (I) (und andre derartige primäre Amine)



gibt ein beständiges Nitrit (II), welches jedoch durch Kochen in essigsaurer Lösung Stickstoff abspaltet und in den Alkohol des nächst höheren Ring-systems übergeht:



Es wurde dies dadurch bewiesen, daß dieser Alkohol bei seiner Oxydation Suberon gab.

Auf ganz analoge Weise ist ein Siebenring in einen Achtring umzuwandeln.

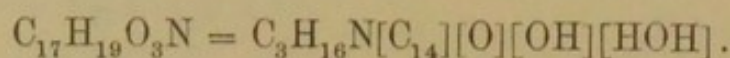
417. Kokaïn $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$. In den Kokablättern (von *Erythroxylon Coca*) kommen verschiedene Alkaloide vor, unter denen Kokaïn das bekannteste ist, weil es häufig dazu dient, vorübergehend lokale Anästhesie hervorzurufen. Es kristallisiert, ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 98° . Durch Erhitzen mit starken Säuren werden eine Benzoyl- und eine Methylgruppe abgespalten, und es entsteht Ekgonin $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$; deshalb kann dem Kokaïn die Formel $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{COC}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ zugesprochen werden.

Kokaïn läßt sich durch Benzoylieren und Methylieren von Ekgonin wiedergewinnen.

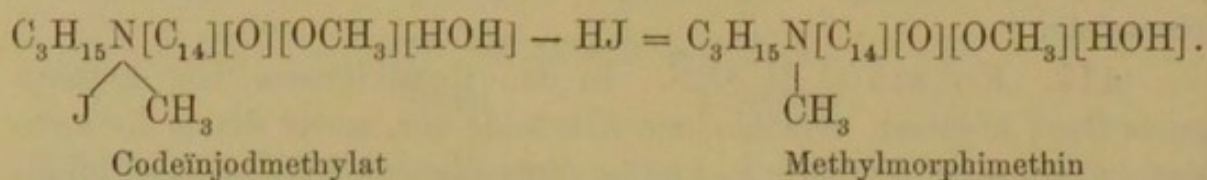
418. Morphin, Morphem $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ ist das am längsten bekannte Alkaloid. Es wurde 1806 von SERTÜRNER aus dem Opium gewonnen. Das Opium ist der eingetrocknete Milchsaft der unreifen Mohnkapseln von *Papaver somniferum*. Es besteht aus einem äußerst komplizierten Gemenge, welches u. a. Kautschuk, Fette, Harze, Gummi, Zuckerarten, Eiweißstoffe, Mineralsalze, einige organische Säuren usw. neben zahlreichen Alkaloiden enthält. Von den zwanzig im Opium nachgewiesenen Alkaloiden tritt das Morphin in der größten Menge auf; Opium enthält im Mittel 10% dieses Alkaloids. Das Codeïn ist ein Monomethyläther, das Thebaïn ein Dimethyläther des Morphins.

Morphin ist kristallinisch, schmilzt bei 230° unter Zersetzung, ist in Wasser wenig löslich, geruchlos und von schmerzstillender und narkotischer Wirkung. Aus den Reaktionen des Morphins läßt sich ableiten, daß von den drei darin anwesenden Sauerstoffatomen einer als Phenolhydroxyl (Löslichkeit in Alkalien), ein zweiter als

alkoholisches Hydroxyl und das dritte ätherartig gebunden vorkommen muß. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht Phenanthren $C_{14}H_{10}$, so daß die Formel des Morphins dadurch wie folgt aufgelöst werden kann:

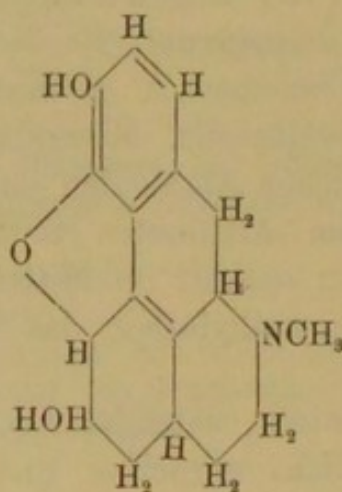


Bei der Behandlung mit Jodmethyl in alkalischer Lösung tritt sowohl Methylierung am Phenolhydroxyl, wie Addition von CH_3J am Stickstoff ein. Morphin ist also eine tertiäre Base. Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem Jodmethylat des Codeïns. Erwärmt man es mit wäßriger Natronlauge, so tritt HJ aus, während eine neue tertiäre Base mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome sich bildet, Methylmorphimethin genannt:



Letztere Verbindung zerfällt nun beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in einen stickstofffreien und einen stickstoffhaltigen Teil. Der erste ist der Monomethyläther eines Dioxyphenanthrens, welcher durch weitere Methylierung in das synthetisch erhaltene Dimethylmorphol (395) übergeführt werden kann, womit also seine Struktur feststeht. Der stickstoffhaltige Teil wurde als Oxäthyldimethylamin $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ erkannt.

Durch Kombination dieser und vieler anderer Tatsachen gelangt man zu folgender Strukturformel des Morphins:



welche vorläufig als die richtige zu betrachten ist, und wonach Morphin ein partiell hydriertes Dioxyphenanthren mit ätherartig

welche unter andrem Rechenschaft gibt von folgenden Eigenschaften des Chinins: Durch Schmelzen mit Kali bilden sich Chinolin, p-Methylchinolin (Lepidin), p-Methoxychinolin, welche vom Bruchstück I der Formel herkommen, und β -Äthylpyridin, welches durch den Teil II des Moleküls geliefert wird. Durch Oxydation wird α - β - γ -Pyridintricarbonsäure erhalten, auch von I herstammend. Weiter ist Chinin eine bitertiäre Base, enthält eine Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe und, gemäß seinem Additionsvermögen, eine doppelte Kohlenstoffbindung.

420. Strychnin $C_{21}N_{22}O_2N_2$. In der Brechnuß, dem Samen von *Strychnos nux vomica*, und in andren Strychnosarten finden sich drei Alkaloide vor: Strychnin, Brucin und Kurarin, welche starke Gifte sind.

Über die Struktur des Kurarins ist noch wenig bekannt, doch sind seine physiologischen Eigenschaften gut studiert; es verursacht schon in kleinen Dosen Lähmung der Bewegungsnerven.

Strychnin und Brucin rufen schon in geringer Menge krampfartige Starre der Muskeln hervor; Kurarin wird als Gegengift gebraucht. Strychnin ist als nervenreizendes Mittel offizinell.

Strychnin schmilzt bei 265° , bildet weiße prismatische Kristalle und ist in Wasser nahezu unlöslich. Es ist eine einwertige tertiäre Base; nur das eine von seinen beiden Stickstoffatomen zeigt basische Eigenschaften. Bei der Kalischmelze liefert das Strychnin Chinolin und Indol; beim Destillieren mit Kalk β -Picolin (**398**). Beim Erhitzen mit Zinkstaub ist u. a. Carbazol (**389**) erhalten worden.

Register.

Die Zahlen bezeichnen Seiten.

- Acetaldehyd 126.
 Acetaldehydammoniak 121.
 Acetale 121. 161.
 Acetamid 112.
 Acetanilid 340.
 Acetate 98.
 Acetessigester 274.
 Acetochlorgalaktose 256.
 Acetochlorglukose 256.
 Aceton 116. 128.
 Acetonitril 90.
 Acetonylacetone 237. 276.
 Acetophenon 357.
 Acetyl 96.
 Acetylacetone 236.
 Acetylchlorid 104.
 Acetylcumarsäure 398.
 Acetylen 139. 141.
 Acetylen-carbonsäure 186.
 Acetylendicarbonsäure 187.
 Acetylessigsäure 274.
 Acetylphenetidin 393.
 aci- (vorgesetzt) 337.
 Acidalbumin 223.
 Acidum racemicum 209.
 Aconitsäure 188.
 Acrylsäure 146. 149. 216.
 Adipinsäure 172. 444.
 Adrenalin 401.
 Affinitätskonstante 187.
 Akrolein 146. 153. 166. 468.
 Akroleinammoniak 153.
 Akrose 244.
 Aktivierung des Sauerstoffs 356.
 Aktivität, optische 59.
 Alanin 218. 229.
 Albuminate 223. 224.
 Albumine 224.
 Albuminoide 222. 224. 226.
 Albumose 225.
 Aldehydalkohole 237.
 Aldehydammoniak 120.
 Aldehyde 113. 115. 120.
 Aldehydharz 122.
 Aldehydsäuren 272.
 Aldime 356.
 Aldohexose 239.
 Aldol 123.
 Aldosen 239.
 Aldoxime 119.
 Aliphatische Verbindungen 33. 34.
 Alizarin 448. 449.
 Alkaloide 474.
 Alkoholate 63. 332.
 Alkohol 47.
 Alkohol, absoluter 54.
 Alkohole, aromatische 329. 331.
 Alkohole, höhere 52. 62.
 Alkohole, mehrwertige 161.
 Alkoholische Getränke 53.
 Alkoholsäuren 191.
 Alkyl 37. 75.
 Alkylene 129.
 Alkylmagnesiumhalogenverbindungen 89.
 Alkylnitrite 82.
 Alkylnitrolsäure 84.
 Alkylphosphin 86.
 Alkylschwefelsäuren 67.
 Alkylsulphhydrate 72.
 Allantoin 306.
 Alloxan 305.
 Alloxantin 305.
 Alloximsäure 371.
 Allylalkohol 146. 165.
 Allylbromid 145.
 Allylchlorid 145.
 Allylen 139.
 Allylhalogen 145.
 Allylhalogenid 145.
 Allyljodid 145. 165.
 Allylpyridin 456.
 Allylsulfid 147.
 Allylverbindungen 146.
 Aluminiumacetat 99.
 Ameisensäure 89. 96. 166.
 Amidchloride 112.
 Amidol 393.

- Amidine 113.
 Aminoacetaldehyd 277.
 Aminoazobenzol 368.
 Aminoazokörper 368.
 Aminobarbitursäure 306.
 Aminobenzoessäure 402.
 Aminobenzolsulfosäure 388.
 Aminobernsteinsäure 219.
 Aminoessigsäure 217.
 Aminoglutarssäure 219.
 Aminoguanidin 304.
 Aminoisobutyllessigsäure 218.
 Aminomandelsäure 471.
 Aminophenol 348. 376. 393.
 Aminopropionsäure 218.
 Aminosäuren 215.
 Aminothiophen 465.
 Aminovaleriansäure 229.
 Aminoxime 113.
 Aminozimtsäure-o 469.
 Amine 75. 79.
 Aminsäure 175.
 Ammoniumbasen 76. 80.
 Amygdalin 288.
 Amylalkohole 50. 51. 58.
 Amylchlorid 66.
 Amylen 130. 132.
 Amyloid 269.
 Amylschwefelsäure 68.
 Analyse organischer Verbindungen 4.
 Anästhesieren 70.
 Angelikasäure 148.
 Anhydridbildung 179.
 Anilide 340.
 Anilin 340.
 Anilinblau 434.
 Anilingelb 381.
 Anisol 334. 335.
 ANSCHÜTZ, Apparat von 24.
 Anthracen 444.
 Anthracenöl 325.
 Anthrachinon 446.
 Anthranilsäure 402. 473.
 Anthranol 448.
 Antidiazokörper 362.
 Antifebrin 340.
 Antimonalkyl 85.
 Antimonylkaliumtartrat 207.
 Antipyrin 467.
 Antiweinsäure 209. 210.
 Äpfelsäure 182. 201.
 Arabinose 245.
 Arabit 168.
 Arabonsäure 245.
 Arginin 229. 304.
 Aromatische Kohlenwasserstoffe 326.
 Aromatische Verbindungen 33. 313.
 Arsenalkyl 85.
 Arsenobenzol 351.
 Arsine 86.
 Arsinobenzol 350.
 Arsoniumbasen 86.
 Asparagin 219.
 Asparaginsäure 219. 229.
 Aspirin 395.
 Asymmetrisches Kohlenstoffatom 60.
 Äthan 36. 40.
 Äthantricarbonsäure 178.
 Äther 63. 68. 334.
 Äther, gechlorte 169.
 Äther, gemischte 64.
 Äther, zusammengesetzte 64.
 Ätherische Öle 413.
 Äthyl 37.
 Äthylacetylen 139.
 Äthylalkohol 52.
 Äthylamin 79. 89.
 Äthyläther 69.
 Äthylbenzol 327.
 Äthylbromid 65.
 Äthylcarbylamin 89.
 Äthylecyanid 89.
 Äthylen 130. 132.
 Äthylenbromid 144. 160.
 Äthylenchlorid 134. 161.
 Äthylenmilchsäure 199.
 Äthylenoxyd 163.
 Äthylhalogenid 65.
 Äthylidenchlorid 134.
 Äthylidenimin 121.
 Äthylisobutyl 47.
 Äthylmercaptan 72. 128.
 Äthylschwefelsäure 67.
 Äthylsulfat 68.
 Äthylsulfonsäure 74.
 Atomzahlen, paare 45.
 Atropin 477.
 Aussalzen 101. 222.
 Ausschütteln 28.
 Azelainsäure 172.
 Azide 113.
 Azobenzol 346. 379.
 Azofarbstoffe 379.
 Azoxybenzol 345. 348.
 Azulminsäure 287.

BAEYERS Reagens 130.
 Barbitursäure 306.
 Bariumcyanid 294.
 Basen 64.
 BAUMANN-SCHOTTEN 354.
 BECKMANN, Apparate von 19. 20.
 BECKMANNsche Umlagerung 120.
 Beeinflussung v. Gruppen 410.
 Behenolsäure 191.
 Beizen 380.
 Benzalchlorid 355. 371. 373.
 Benzaldehyd 355.
 Benzaldoxim 359.
 Benzalphenylhydroxylamin 348.

- Benzamid 354.
Benzantialdoxim 359.
Benzhydrol 358.
Benzidin 346.
Benzil 436.
Benzilsäure 436.
Benz-imidoäther 354.
Benzochinon 376.
Benzoeharz 353.
Benzoessäure 330. 352. 365.
Benzoessäureanhydrid 354.
Benzoin 436.
Benzol 317. 327. 407.
Benzolderivate 320.
Benzoldiazoniumchlorid 362.
Benzoldiazoniumsulfosäure 388.
Benzoldisulfosäure 372.
Benzolformel, zentrische 320.
Benzolhexabromid 373.
Benzolhexachlorid 373.
Benzolring 320.
Benzolsulfosäure 328.
Benzonitril 352. 355.
Benzophenon 358. 429.
Benzophenonoxim 359.
Benzopurpurine 441.
Benzotrichlorid 373.
Benzoylbenzoessäure 446.
Benzoylchlorid 353. 354.
Benzpinakon 358.
Benzsynaldoxim 359.
Benzylalkohol 334. 355.
Benzylamin 344.
Benzylchlorid 331. 373.
Benzyljodid 331.
Berliner Blau 5.
Bernsteindialdehyd 234.
Bernsteinsäure 52. 177.
Bernsteinsäureanhydrid 179.
BERTHELOT, Gesetz von 29.
Betain 218.
 β -Jodpropionsäure 191.
Bienenwachs 62.
Bindung, zentrische 320.
Bindung, doppelte 133.
Bindung, dreifache 139.
Biosen 237. 255.
Bismarckbraun 381.
Bisulfitverbindungen 117.
Bittermandelöl 356.
Biuret 300.
Biuretreaktion 224.
Blausäure 118. 287.
Bleiacetat 99.
Bleiessig 99.
Bleizucker 99.
Blutfarbstoff 461.
Blutlaugensalz 290.
Borneokampfer 426.
Borneol 426.
Bornyljodid 428.
Branntwein 53.
Brassidinsäure 151. 192.
Brassidinsäuredibromid 192.
Brassylsäure 172.
Braunkohlenteer 39.
Brechnuß 482.
Brechweinstein 207.
Brenzkatechin 374.
Brenzschleimsäure 460. 461.
Brenztraubensäure 273.
Bromacetyliden 145.
Bromäthyl 65.
Bromäthylamin 386.
Brombenzol 331.
Brombenzolsulfosäure 388.
Bromerukasäure 192.
Bromfumarsäure 185.
Bromlauge 91.
Brommaleinsäure 185.
Bromnaphtalin 440.
Bromoform 158.
Brompropionsäureisobutylester 199.
Brucin 482.
Butan 36. 40.
Butter 99.
Buttersäure 99. 103.
Buttersaures Äthyl 106.
Butyl 37.
Butylalkohole 50. 51. 57.
Butylamin 79.
Butylen 130.
Butyraldehyd 114.
Butyrolakton 195.
Butyryl 96.
Cadaverin 170. 219.
Calciumcarbid 142. 293.
Camphan 425. 428.
Caprinsäure 95. 151.
Capronsäure 95.
Caprylsäure 95.
Caran 425.
Carbaminsäure 301.
Carbazol 445. 482.
Carbinol 50.
Carbolöl 325.
Carbolsäure 333.
Carbonylgruppe 115.
Carbostyryl 469.
Carboxylgruppe 93.
Carbylamine 90.
CARIUS, Methode von 10.
Caron 425.
Carvakrol 423.
Carvon 423.
Carvoxim 423.
Casein 224. 230.
Cellose 270.
Cellulose 167. 269. 270.

- Cetylalkohol 62.
 Chelidonsäure 282.
 Chinaret 481.
 Chinasäure 481.
 Chinin 397. 481.
 Chinit 415.
 Chinolin 467.
 Chinolinsäure 458. 468.
 Chinon 376.
 Chinondioxim 377.
 Chinonmonoxim 377.
 Chinonoxim 390.
 Chinovasäure 481.
 Chinovin 481.
 Chinoxalin 379.
 Chitin 272.
 Chitonsäure 272.
 Chitose 272.
 Chloracetol 134.
 Chloral 237.
 Chloralalkoholat 237.
 Chloralhydrat 237.
 Chlorameisensäureester 297.
 Chloramylamin 453.
 Chlorbenzoesäure 390.
 Chlorbenzol 331.
 Chlorealciumapparat 7.
 Chloreyan 291.
 Chlorhexamethylen 415.
 Chlorkaffeïn 310.
 Chlorkohlensäureester 296.
 Chlormethylen 157.
 Chloroform 70. 156.
 Chlorophyll 461.
 Chlorphenol 389.
 Chlorpikrin 158.
 Chlorpropylen 144.
 Cholin 170.
 Chromophore 379.
 Chrysoidin 381.
 Cinchonin 481.
 Cineol 420.
 Citral 154.
 Clupeïn 230.
 Codeïn 479.
 Collidine 455.
 Collodium 167. 271.
 Colloide 222.
 Coniin 456. 476.
 Cotarnin 481.
 Cremor tartari 206.
 Crotonaldehyd 124. 154.
 Crotonsäure 148. 149.
 Cumarin 398.
 Cumarinsäure 398.
 Cumarsäure 398.
 Cumol 328.
 Curarin 482.
 Cyamelid 290.
 Cyan 287.
 Cyanamid 293.
 Cyanbenzoesäure 387.
 Cyanhydrinreaktion 193.
 Cyanide 90. 288.
 Cyankalium 289.
 Cyansäure 290.
 Cyanverbindungen 287.
 Cyanursäure 290. 295. 338.
 Cyanwasserstoff 287.
 Cykloparaffine 138.
 Cyklopentadien 315.
 Cyklopentan 315.
 Cyklopentanon 315.
 Cymol 317. 328.
 Cystein 229.
 Cystin 230.
 Dampfdestillation 26.
 Dampfdichte 13.
 Decylen 130.
 Dekamethylendicarbonsäure 172.
 Dekan 40.
 Denaturieren 55.
 Deplacierapparat 476.
 Desoxykaffeïn 310.
 Destillation 22.
 Destillation, fraktionierte 23.
 Destillation mit Wasserdampf 26.
 Dextrine 267.
 Diacetonamin 128.
 Diacetyl 235.
 Diacetylbernsteinsäureester 276.
 Diacetyldicarbonsäure 187.
 Dialdehyde 233.
 Diamant 20.
 Diaminocapronsäure 219.
 Diaminostilben 435.
 Diamine, aliphatische 170.
 Diamine, aromatische 378.
 Diamylen 133.
 Diastase 53.
 Diäthyläther 70.
 Diäthylcarbinol 50.
 Diäthylester 175.
 Diäthylsulfondimethylmethan 128.
 Diazoaminobenzol 368.
 Diazoaminoverbindungen 368.
 Diazoessigester 220.
 Diazoniumverbindungen 332. 362.
 Diazoverbindungen 361.
 Dibenzalketohexamethylen 417.
 Dibenzyl 435.
 Dibiphenylenäthen 430.
 Dibrombernsteinsäure 184.
 Dibrompropan 160.
 Dicarbonylbindung 258.
 Dichloracetal 237.
 Dichloraceton 238.
 Dichloressigsäure 189. 190.

- Dichlorhydrin 169.
Dichlorisochinolin 470.
Dichte 12.
Dicksaft 260.
Diffusionsprozeß 259.
Dihydrocollidindicarbonsäureester 456.
Dihydronaphtalin 443.
Di-isopropyl 45. 47.
Diketoexamethylen 414. 415.
Diketone 234.
Dimethoxyphenanthren 451.
Dimethylallen 143.
Dimethylamin 80.
Dimethylanilin 342.
Dimethyläther 71.
Dimethyläthylcarbinol 50.
Dimethyldiäthylmercaptol 128.
Dimethylester 175.
Dimethylpyridine 455.
Dimethylpyron 284.
Dimethylsulfat 68.
Dinaphtol 441.
Dinitroäthan 338.
Dinitrobenzol 378.
Dinitrodiphenyldiacetylen 472.
Dinitronaphtol 441.
Dinitronaphtolsulfosäure 441.
Dinitrophenol 378.
Dioxindol 471.
Dipenten 423.
Diphensäure 430.
Diphenyl 365. 428.
Diphenylamin 341.
Diphenyläthan 429. 435.
Diphenyläthylen 436.
Diphenylenketon 430.
Diphenylharnstoff 344.
Diphenylmethan 429.
Diphenylthioharnstoff 345.
DIPPELS Öl 452. 461.
Dissoziation, elektrolytische 102.
Dissoziationskonstante 103.
Disulfide 73.
Dodekahydronaphtalin 443.
Dodekamethylendicarbonsäure 172.
Dodekan 37. 40.
Dodekyl 37.
Doppelte Bindung 133.
Drehungsvermögen, spezifisches 33.
Dreifache Bindung 139.
Dreiwertiger Kohlenstoff 435.
Druck, osmotischer 17.
Dulcit 168. 252.
DUMAS, Methode von 8.
Dynamit 167.
Eikosan 40.
Einteilung der organischen Chemie 33.
Eisenoxalate 174.
Eisessig 98.
Eiweiß, koagulierendes 225. 226.
Eiweißmolekül, Bau 227.
Eiweißstoffe 221.
Ekgonin 478.
Elaidinreaktion 151.
Elaidinsäure 151.
Elastin 226.
Elektrolytische Dissoziation 102.
Elektroreduktion 310. 347.
Elektrosynthese der Säuren 178.
Elementaranalyse 6.
Empirische Formel 12.
Emulsin 289.
Enol 280.
Enolisieren 281.
Entflammungspunkt 38.
Enzyme 52. 213. 261.
Eosin 385.
Epichlorhydrin 169.
Erdwachs 39.
Erhitzen 21.
ERLENMEYERsche Regel 146.
Erucasäure 148. 151.
Erucasäuredibromid 192.
Erythrit 167.
Essig 97.
Essigsäure 97. 103. 189.
Essigsäureanhydrid 105.
Essigsaurer Isoamylester 106.
Ester 63. 105.
Esterifizierung 106. 111.
Eugenol 400.
Eukalyptusöl 328. 420.
Farbbase 432.
Farbstoff 432.
FEHLINGsche Lösung 207.
Ferriacetat 99.
Fette 100.
Fettkörper 33. 35.
Fettsäuren 94.
Fettsäuren, höhere 100.
Fibrinogen 224.
Fibroin 227.
Filtrieren 30.
FITTIGsche Synthese 326.
Fleischmilchsäure 196.
Fluoralkyle 67.
Fluoran 385.
Fluoren 429.
Fluorenon 430.
Fluorescein 385.
Formaldehyd 124.
Formalin 125.
Formamid 112.
Formiate 96.
Formol 125.
Formose 243.

- Formyl 96.
 Formylphenylessigester 280.
 Fraktionsaufsätze 25.
 Fraktionieren 23.
 Fraktionierkolben 23.
 FRIEDEL und CRAFTS Synthese 326.
 Fruchtesenzen 106.
 Fruktosazon 249.
 Fruktose 246. 248.
 Fuchsin 434.
 Fulven 316.
 Fumarsäure 181. 184. 211.
 Furfuralkohol 460.
 Furfuramid 460.
 Furfuran 459.
 Furfurol 246. 460.
 Furoin 460.
 Fuselöl 53. 219.

Galaktonsäure 252.
 Galaktose 252.
 Galläpfel 397.
 Gallussäure 374. 395.
 Gärung 261.
 Gärungsbuttersäure 99.
 Gaswasser 325.
 GATTERMANN'S Reaktion 399.
 Gefrierpunktserniedrigung 16. 18.
 Gelatine 227.
 Geraniol 154. 419.
 Geraniumsäure 154.
 Gerben 397.
 Gerbsäuren 223. 395. 396.
 Gerbstoffe 396.
 Gerinnen 225.
 Gesättigte Verbindungen 35.
 Geschwindigkeitskonstante 110.
 Gesetz der paaren Atomzahlen 45.
 Getränke, alkoholische 53.
 Gewicht, spezifisches 32.
 Globuline 224.
 Glukonsäure 246.
 Glukoproteide 224.
 Glukosamin 272.
 Glukosaminsäure 272.
 Glukosazon 247.
 Glukose 246. 247.
 Glukoson 250.
 Glutamin 219.
 Glutaminsäure 229.
 Glutarsäure 179.
 Glutin 227.
 Glyceride 166.
 Glycerin 52. 100. 164.
 Glycerinaldehyd 241.
 Glycerinsäure 164.
 Glycerosazon 243.
 Glyceroze 243.
 Glykogen 269.
 Glykokoll 217. 229.
 Glykolaldehyd 243.
 Glykolchlorhydrin 131. 163.
 Glykole 162.
 Glykolid 195.
 Glykolsäure 195.
 Glykoproteide 226.
 Glykoside 258.
 Glyoxal 233.
 Glyoxylsäure 272.
 Graphit 20.
 Grenzkohlenwasserstoffe 37.
 GRIGNARD, Methode von 88.
 Grubengas 35.
 Grüne Seife 101.
 Guajakol 374.
 Guanidin 303.
 Guanin 225. 307.

Halochromie 432.
 Halogene, Bestimmung von 5. 10.
 Halogenalkyle 64. 66.
 Halogenbenzoesäuren 389.
 Halogenhydrine 169.
 Halogensulfosäuren 388.
 Halogenphenole 389.
 Hämatin 225.
 Hämin 226.
 Hämoglobin 225.
 Harnsäure 305.
 Harnsäuregruppe 305.
 Harnstoff 1. 297. 298.
 Hefepreßsaft 262.
 Helianthin 382.
 Heneikosan 40.
 Hentriakontan 40.
 Heptan 40.
 Heptonsäuren 244.
 Heptosen 244. 252.
 Heptylalkohol 51.
 Heptylen 130.
 Heptylsäure 95. 275.
 Heringslake 80.
 Heterocyklische Verbindungen 452.
 Hexachloräthan 160.
 Hexadekan 40.
 Hexahydrobenzoesäure 414.
 Hexahydrophenol 415.
 Hexakontan 40.
 Hexamethylen 415.
 Hexamethylenetetramin 125.
 Hexan 36. 40.
 Hexaoxybenzol 376.
 Hexit 239.
 Hexobiosen 239.
 Hexonsäure 239.
 Hexosen 239. 246.
 Hexylalkohol 51.
 Hexylen 130.
 Hippursäure 217.

- Histidin 229.
HOFMANN, Methode von 15.
HOFMANNsche Reaktion 91.
Holzessig 98.
Holzgeist 52.
Holzzucker 245.
Homocyklische Verbindungen 452.
Homologe Reihen 39.
Homophtalimid 470.
Homophtalsäure 470.
Honig 248.
Honigstein 387.
Humusstoffe 252.
Hydrazide 113.
Hydrazine 342. 361.
Hydrazobenzol 346. 349.
Hydrazone 120.
Hydrobenzamid 357.
Hydrobenzoin 436.
Hydrochinon 374.
Hydroxamsäure 85.
Hypoxanthin 307.
- I**midäther 113.
Imidchlorid 112.
Indigo 340. 472.
Indigblau 472.
Indigotin 473. 474.
Indigweiß 474.
Indikan 472.
Indol 470. 471.
Indopheninreaktion 463.
Indoxyl 472.
Inkrustierende Substanz 269.
Inosit 416.
Inulin 248.
Inversion 257.
Invertase 258. 263.
Invertzucker 246. 258.
Ionen 102.
Iron 156.
Isatin 470.
Isatinchlorid 472.
Iseugenol 400.
Isoamylacetat 106.
Isobuttersäure 99. 427.
Isobutylcarbinol 50.
Isobutylene 135.
Isochinolin 470.
Isocrotonsäure 149.
Isocyklische Verbindungen 452.
Isocyanursäure 291.
Isocyanursäure 295.
Isodibrombernsteinsäure 184. 185.
Isoharnstoff 300.
Isokampfersäure 427.
Isolaktose 256.
Isoleucin 219.
Isomere, Zahl der mögl. 46.
Isomerie 3. 41. 321.
- Isonikotinsäure 457.
Isonitrile 89. 90.
Isonitrosokampfer 427.
Isonitrosoketone 235.
Isophtalsäure 387.
Isopren 142.
Isopropylalkohol 165.
Isopropylbenzol 327.
Isopropylcarbinol 50.
Isopropyljodid 44. 166.
Isopurpursäure 392.
Isothiocyansäureester 292.
Isovaleriansaurer Isoamylester 106.
Isozimtsäure 371.
Isozuckersäure 272.
- J**odbenzol 331.
Jodobenzol 331.
Jodoform 158.
Jodoformreaktion 158.
Jodosobenzol 331.
Jodpropionsäure 189. 191.
Jonon 155.
JULINS Chlorkohlenstoff 373.
- K**affeïn 307.
Kakodylverbindungen 86. 99.
Kaliapparat 7.
Kaliseife 101.
Kaliumalkyl 88.
Kaliumantimonyltartrat 207.
Kaliumcyanid 5.
Kalkstickstoff 293.
Kampfer 426.
Kampfer, künstlicher 427.
Kampferchinon 427.
Kampfersäure 427.
Kampforonsäure 427.
Karamel 257.
Kartoffelmehl 268.
Kartoffelstärke 267.
Käse 195.
Kaseïn 224. 230.
Kautschuk 297.
Keratin 226.
Kernseife 101.
Kerosin 38.
Ketisieren 282.
Ketoaldehyde 235.
Ketoexamethylen 413. 416.
Ketoheptosen 239.
Ketonalkohole 238.
Ketone 56. 113. 127.
Ketonsäuren 272.
Ketenspaltung 274.
Ketopentamethylen 315.
Ketosen 239.
Ketostearinsäure 152.
Ketoxime 119.

- Kirschgummi 245.
 KJELDAHL'S Methode 8.
 Kleesalz 174.
 Kleister 267.
 Knallquecksilber 294.
 Knallsäure 294.
 Knallsilber 294.
 Knoblauchöl 147.
 Koagulieren 223. 226.
 Kohle, amorphe 20.
 Kohlendioxyd 296. 427.
 Kohlenoxydhämoglobin 226.
 Kohlenoxydkalium 376.
 Kohlenoxysulfid 292. 298.
 Kohlensäurederivate 296.
 Kohlensäureester 296.
 Kohlenstoff 20.
 Kohlenstoffatom 45.
 Kohlenstoffatom, asymmetrisches 60.
 Kohlenstoffatom, dreiwertiges 436.
 Kohlenstoffatom, zweiwertiges 90.
 Kohlenstoffketten 45.
 Kohlenstoffoxychlorid 293.
 Kohlenstoffsiebenringe 478.
 Kohlenstofftetraäthyl 87.
 Kohlensuboxyd 177.
 Kohlenwasserstoffe, aliphatische 35.
 Kohlenwasserstoffe, Einwirk. v. Halogenen 65.
 Kohlenwasserstoffe, gesättigte 35. 37.
 Kohlenwasserstoffe, ungesättigte 129.
 Kokain 70. 479.
 Koks 325.
 Kolbesche Synthese 178.
 Kollagen 226.
 Kollodium 71. 167.
 Kolloide 222.
 Kolonnenapparat 53.
 Kondensation 123.
 Konglomerat 213.
 Kongorot 441.
 Koniin 456. 476.
 Konjugiertes System 143.
 Korksäure 172.
 Kornein 227.
 KÖRNER'Sches Prinzip 404.
 Krapplacke 449.
 Kreosotöl 325.
 Kresol 333.
 Krokonsäure 377.
 Krotonaldehyd 124. 154.
 Krotonsäure 149.
 Kristallisation 30.
 Kühler 22.
 Kümmelöl 328.
 Kunstbutter 99.
 Kurarin 482.
Laktalbumin 224.
 Laktam 217.
 Laktid 194.
 Laktobionsäure 257.
 Laktone 190. 199.
 Laktose 257.
 Lävulinsäure 252. 276.
 LASSAIGNE, Probe von 5.
 Lebenskraft 1.
 Leberstärke 269.
 Lecithin 171.
 Ledergerberei 397.
 Leichtöl 325.
 Leim 227.
 Leimsüß 217.
 Leinen 269. 270.
 Leinöl 153.
 Leitvermögen, molekulares 102.
 Leuchtgas 324.
 Leucin 218. 228. 229. 230.
 Leukobasen 432.
 Leukomalachitgrün 431.
 Leukonsäure 377.
 LIEBIG'scher Kühler 22.
 Lignin 269.
 Ligroin 38.
 Limonen 422.
 Limonennitrosochlorid 424.
 Linksweinsäure 208.
 Linolsäure 153.
 Lösungstemperatur, kritische 81.
 Luftkühler 22.
 Lutidin 455.
 Lysin 219. 229.
Magermilch 257.
 Magnesiumalkylhalogenid 88.
 Maischen 53.
 Malachitgrün 431.
 Maleinsäure 181. 184. 210.
 Malonsäure 175.
 Malonestersynthese 177.
 Malonylharnstoff 306.
 Maltase 263.
 Maltobionsäure 256.
 Maltose 52. 256.
 Malz 52.
 Malzzucker 256.
 Mandelsäure 398.
 Mandelsäurenitrilglykosid 289.
 Manneotetrose 266.
 Mannit 168. 220.
 Mannoheptonsäure 265.
 Mannoheptose 252.
 Mannononose 252.
 Mannonsäure 250.
 Manno-oktose 252.
 Mannose 250. 251.
 Manno-zuckersäure 250.
 Margarinsäure 95. 150.
 Martiusgelb 441.

- Melasse 218. 259.
Melebiose 266.
Mellithsäure 387.
Menthan 418.
Menthanol 418.
Menthene 421.
Menthol 418.
Menthon 418.
Merkaptan 72.
Merkaptide 72.
Mesidin 405. 406.
Mesitylen 324. 327. 405. 406.
Mesitylensäure 406.
Mesoweinsäure 210.
Mesoxalsäure 277.
Mesoxalylharnstoff 305.
Metaldehyd 127.
Metaphenylendiamin 378.
Metastellung 322.
Metastyrol 370.
Methacrylsäure 150.
Methan 35. 36. 41.
Methantricarbonsäure 188.
Methyl 37.
Methylacetanilid 342.
Methylalkohol 52.
Methylamin 80.
Methylanilin 341.
Methyläthylamin 76.
Methyläthylcarbinol 50.
Methyläthylelessigsäure 176.
Methyläthylmalonsäure 176.
Methyläthylmalonsäureester 176.
Methylbutylelessigsäure 249.
Methyläthylmethan 47.
Methylen 131.
Methylenchlorid 158.
Methylenjodid 159.
Methylheptenon 155.
Methylisopropylbenzol 327.
Methylketone 275.
Methylmalonsäureester 176.
Methylmorphimethin 480.
Methylnaphtalin 440.
Methylnonylketon 275.
Methylorange 382.
Methylpropylcarbinol 50.
Methylpyridine 455.
Methylsuccinimid 478.
Methylthiophene 463.
Methylviolett 434.
MEYERS Luftverdrängungsmethode 14.
MICHLERS Keton 343.
Milch 251.
Milchalbumin 224.
Milchsäure 195.
Milchsäuregärung 195.
Milchzucker 257.
MILLONS Reagens 223.
Mineralsäuren, Ester von, 67.
Mischkristalle 214.
Molekulargewicht, Best. 13.
Molken 257.
Monoaminoverbindungen 339.
Monobrombutylen 136.
Monobromerucasäure 191.
Monobromessigsäure 189.
Monocarbonylbindung 256.
Monochloressigsäure 190.
Monoformin 165.
Monojodessigsäure 189.
Mononitroverbindungen 335.
Monotropie 358.
Monosen 239. 252.
Monosulfosäure 328.
Morphin 479.
Morphium 479.
Moschus, künstlicher 378.
Mucine 224. 226.
Multirotation 247.
Murexid 306.
Muskarin 271.
Myosin 224.
Myricylalkohol 62.
Naphta 38.
Naphtalin 404. 437. 443.
Naphtalingelb 442.
Naphtene 413.
Naphtionsäure 442.
Naphtochinon 442.
Naphtoesäure 440.
Naphtol 438. 441.
Naphtylamin 441.
Naphtylaminsulfosäuren 441.
Narkose 70.
Narkotin 481.
Natriumalkoholat 63.
Natriumalkyl 88.
Natriumammoniumrazemat 212.
Natriumcyanid 5.
Natriumsulfit, saures 117.
Natronseife 102.
Neurin 146.
Nikotin 476.
Nikotinsäure 477.
Nitramid 302.
Nitrilanilin 378. 401.
Nitrieren 167.
Nitrile 89. 91.
Nitroäthan 83.
Nitrobenzoesäuren 401.
Nitrobenzol 336.
Nitrobenzoylameisensäure 471.
Nitrodimethylanilin 343.
Nitroglycerin 167.
Nitroguanidin 304.
Nitrokörper 345.
Nitromesidin 405.
Nitromethan 83.

Nitronaphtalin 404. 440.
 Nitroparaffine 83.
 Nitrophenole 378. 390. 432.
 Nitrophtalsäure 404.
 Nitrosamine 78.
 Nitrosobenzol 348.
 Nitrosodimethylanilin 343.
 Nitrosomethylanilin 342.
 Nitrosophenol 343. 390.
 Nitrostyrol 370.
 Nitrothiophen 465.
 Nitrotoluol 336.
 Nitrourethan 302.
 Nitrovanillinmethylläther 451.
 Nonan 40.
 Nonosen 244. 252.
 Nonylalkohol 51.
 Nonylen 130.
 Nonylsäure 95.
 Normale Ketten 45.
 Nornarkotin 481.
 Nucleïne 222.
 Nucleïnsäure 225.
 Nucleo-albumine 224. 225.
 Nucleoproteide 224. 225.
 Nux vomica 482.

Octan 37. 40.
 Octylalkohol 51.
 Octylamin 79.
 Octylen 130.
 Oktosen 252.
 Öl der holländischen Chemiker 161.
 Olefine, Tabelle der 130.
 Ölsäure 94. 102. 148. 150.
 Ölsäurereihe 147.
 Operationen, chemische 21.
 Opium 479.
 Optische Aktivität 32.
 Ornithin 220. 229. 304. 386.
 Orthoameisensäurer Äthylester 157.
 Orthoessigsäure 98.
 Orthoester 93. 161.
 Orthostellung 322.
 Ortsbestimmung arom. Verb. 402.
 Osazon 240.
 Osone 250.
 Oxalsäure 173.
 Oxalursäure 305.
 Oxalylharnstoff 305.
 Oxamid 175.
 Oxaminsäure 175.
 Oxime 119.
 Oxime, aromatische 359.
 Oxindol 471.
 Oxoniumsalze 284.
 Oxyanthrachinon 447.
 Oxyanthranol 447.
 Oxyäthylamin 386.

Oxyazobenzol 369.
 Oxyazoverbindungen 369.
 Oxybenzoesäure 395.
 Oxybuttersäure 123. 199.
 Oxyhämoglobin 225.
 Oxymethylbenzoesäure 384. 397.
 Oxymethylen 125.
 Oxynitrile 118.
 Oxyphenylpropionsäure 398.
 Oxypropionsäure 199.
 Oxyssäure 118. 191.
 Oxyzimtsäure (o-) 398.
 Ozokerit 39.
 Ozonide 234.

Palmitinsäure 95. 100.
 Papier 269.
 Para-aminophenol 376.
 Parabansäure 305.
 Paracyan 287.
 Paraffine 37. 39.
 Paraldehyd 122. 126.
 Paraleukanilin 433.
 Paramandelsäure 399.
 Paraphenolsulfosäure 376.
 Pararosanilin 433.
 Parastellung 322.
 Pech 325.
 Pelargonsäure 152.
 Pentan 36. 40.
 Pentachloräthan 160.
 Pentachlorbenzalchlorid 373.
 Pentamethylen 138. 315.
 Pentamethyldiamin 170. 219.
 Pentatriakontan 40.
 Pentit 239.
 Pentonsäuren 239.
 Pentosane 245.
 Pentosen 244.
 Peptone 225.
 Perchloräthan 161.
 Pergamentpapier 270.
 Peristellung 439.
 Perinaphtalindicarbonsäure 439.
 PERKINSche Reaktion 399.
 Petroleum 37. 38.
 Petroleumäther 38.
 Petroleumbenzin 38.
 Pferdeharn 217. 353.
 Pharaoschlangen 292.
 Phenacetin 393.
 Phenanthren 450.
 Phenanthrencarbonsäure 451.
 Phenanthrenchinon 451.
 Phenetol 335.
 Phenole 331. 333.
 Phenolphtaleïn 385.
 Phenolsulfosäure 388.
 Phenylacetylen 370.

- Phenylalanin 229.
Phenylarsinsäure 350.
Phenyläther 334.
Phenyldimethylpyrazolon 466.
Phenylendiamin 379.
Phenylendisulfosäure 374.
Phenylessigsäure 355.
Phenylglycinecarbonsäure 473.
Phenylhydrazin 170. 369.
Phenylhydrazinsulfosäure 369.
Phenylhydrazone 120. 356.
Phenylhydroxylamin 348.
Phenylisocrotonsäure 438.
Phenylisocyanat 344.
Phenylisonitromethan 337.
Phenylmethylhydrazin 370.
Phenylmethylpyrazolon 466.
Phenylnitromethan 336.
Phenylnitrozimtsäure 451.
Phenylphosphin 350.
Phenylphosphinige Säure 351.
Phenylphosphinsäure 350.
Phenylpropionsäure 370.
Phenylquecksilber 351.
Phenylquecksilberacetat 351.
Phenylquecksilberhydroxyd 351.
Phenylsenföhl 345.
Phenylurethan 344.
Phloroglucin 375.
Phloroglucindicarbonsäureester 375.
Phosgen 296.
Phosphenylchlorid 350.
Phosphenylige Säure 350.
Phosphine 85.
Phosphinobenzol 350.
Phosphobenzol 350.
Phosphoniumbasen 85.
Phtalaminsäure 402.
Phtaleine 384. 434.
Phtalid 384.
Phtalimid 385. 402.
Phtalimidkalium 386.
Phtalisoimid 387.
Phtalophenon 384.
Phtalsäureanhydrid 383.
Phtalsäuren 383.
Phtalylechlorid 384.
Picolin 455.
Picolinsäure 457.
Pikramid 392.
Pikrate 392.
Pikrinsäure 378. 391. 408.
Pikrylchlorid 392.
Pimelinsäure 172.
Pinakolin 162.
Pinakon 162.
Pinan 425.
Pinen 426.
Pinonsäure 426.
Pinsäure 426.
Piperidin 170. 453. 457.
Piperin 457.
Piperinsäure 399. 457.
Piperonal 399.
Piperonylacrolein 399.
Polarimeter 32.
Polarisationsebene, Drehung der 32.
Poleiöl 493.
Polymerisation 122.
Polymethylenverbindungen 138.
Polyosen 239. 266.
Polypeptide 231.
Preßfutter 196.
Preßsaft 262.
Projektionsformeln 205.
Prolin 229.
Propan 36. 40.
Propantricarbonsäure- $\omega\alpha\omega$ 188.
Propargylaldehyd 154.
Propargylalkohol 147.
Propargylverbindungen 145.
Propionsäure 152.
Propionaldehyd 115.
Propionsäure 56. 103. 189.
Propionyl 96.
Propyl 37.
Propylacetylen 141.
Propylalkohole 50. 55.
Propylamin 79.
Propylcarbinol 50.
Propylen 130.
Propylenchlorid 134.
Propylidenchlorid 134.
Propyljodid 44.
Propylpiperidin 457.
Proteide 222. 225.
Proteinstoffe 222.
Protokatechualdehyd 400.
Protokatechusäure 395.
Pucheranische Synthese 451.
Pseudobasen 432.
Pseudoharnsäure 306.
Pseudorazemische Mischkristalle 214.
Pseudojonon 155.
Pseudonitrole 84.
Pseudorazemie 213. 214.
Pseudosäuren 336.
Ptomaine 170.
Pulegon 421.
Pulver, rauchloses 271.
Purin 307. 309.
Puron 310.
Purpursäure 306.
Putrescin 170.
Pyknometer 32.
Pyrazol 465.
Pyrazolin 466.
Pyrazolon 466.
Pyridin 452.
Pyridinbasen 325.

- Pyridincarbonensäuren 457.
 Pyrogallol 374.
 Pyrogene Reaktionen 116.
 Pyromellithsäure 387.
 Pyromellithsäureanhydrid 387.
 Pyranderivate 282.
 Pyrrol 459. 461.
 Pyrrolin 463.
 Pyrrolkalium 461.
 Pyrrolrot 461.

Radikal 37.
 Raffinose 266.
 Ranzigwerden 166.
 Raumformeln 61.
 Razemie 209. 211. 213. 214.
 Reaktionsgeschwindigkeit 109.
 Rechtsweinsäure 206.
 Reihen, homologe 39.
 REIMERSche Synthese 400.
 Resorcin 374.
 Resorcingelb 382.
 Resorcinphtalein 385.
 Rhodanallyl 293.
 Rhodanwasserstoffsäure 292.
 Rodinal 393.
 Rohrzucker 257. 259.
 Rosanilin 430. 433.
 Rosolsäure 434.
 Ruberythrinsäure 448.
 Rückflußkühler 22.

Saccharate 242. 259.
 Saccharin 388.
 Saccharose 257.
 Salicin 393.
 Salicylaldehyd 400.
 Salicylsäure 393.
 Salicylsäurephenylester 395.
 Saligenin 393.
 Salipyrin 467.
 Salmin 230.
 Salol 395.
 SANDMEYER, Methode von 365.
 Sandzucker 257.
 Sauerstoffaktivierung 356.
 Säureamide 111.
 Säureanhydride 105.
 Säureazide 113.
 Säurechloride 104.
 Säurehydrazide 113.
 Säureureide 305.
 Scheidetrichter 28.
 Schießbaumwolle 271.
 Schießofen 10.
 Schießpulver 271.
 Schleimsäure 252.
 Schleimstoffe 224. 226.
 Schlempe 53.
 Schmelzpunkt 31.
 Schmierseife 101.
 Schnelllessigfabrikation 97.
 Schwefelkohlenstoff 297.
 Schwefelsäureester 67.
 SCHWEITZERS Reagens 270.
 Schweröl 325.
 Sebacinsäure 172.
 Seide 227.
 Seide, künstliche 271.
 Seidenleim 227.
 Seife 101.
 Seifenfabrikation 101.
 Seitenkette 323.
 Sekundärbutylcarbinol 50.
 Semidinumlagerung 346.
 Senföle 293.
 Serin 229.
 Serizin 227.
 Serumalbumin 222.
 Siedepunktsbestimmung 19. 31.
 Siedepunktserhöhung 16. 18.
 Silbercyanamid 293.
 Siliciumtetraäthyl 87.
 Silicoheptan 87.
 Skatol 472.
 SKRAUPSCHE Synthese 467. 469.
 Sorbinsäure 153.
 Sorbit 247.
 Spannungstheorie 138.
 Spezifisches Gewicht 31.
 Spiegelbildisomerie 212.
 Spiritus 52.
 Spongin 227.
 Sprenggelatine 167.
 Sprit 54.
 Stärke 243. 267.
 Stärke der Säure 103.
 Stearinkerzen 101.
 Stearinsäure 95. 100. 150.
 Stearolsäure 151.
 Steinkohlenteer 324.
 Stereoisomerie 62.
 Stibine 86.
 Stiboniumbasen 86.
 Stickstoffprobe nach LASSAIGNE 5.
 Stickstoff, Best. nach DUMAS 8.
 Stickstoff, Best. nach KJELDAHL 9.
 Stickstoff, asymmetrischer 344.
 Stilben 436.
 Storax 370.
 Stoßen 23.
 Struktur 41. 44.
 Strychnin 397. 482.
 Strychnos nux vomica 482.
 Styphninsäure 392.
 Styrol 370.
 Substanz, inkrustierende 269.
 Substitution 36.
 Substantive Farbstoffe 380.
 Succinimid 179.

Succinylobernsteinsäureester 414.
Sulfamide 329.
Sulfanilsäure 376. 388.
Sulfäther 72.
Sulfinsäuren 74.
Sulfobenzoessäuren 388.
Sulfochloride 74. 329.
Sulfochloride, arom. 328.
Sulfocyanverbindung s. Rhodanverb.
Sulfonal 128.
Sulfone 74.
Sulfoniumhydroxyde 73.
Sulfoniumjodide 73.
Sulfosäuren 74.
Sulfosäuren, arom. 328.
Sulfoxyde 74.
Sumpfgas 35.
Suprarenalin 401.
Syndiazokörper 362.
Syntonin 223.
System, konjugiertes 143.

Tannin 396.
Tartrate 206.
Tartronsäure 164. 201.
Tautomerie 277.
Tee 397.
Teer 39. 324.
Teilungskoeffizient 29.
Terebinsäure 419. 420.
Terephtalsäure 387.
Terpene 413. 417.
Terpin 418.
Terpineol 421.
Terpinhydrat 419.
Terpinolen 422.
Tetrachlorbenzotrichlorid 373.
Tetrachlorkohlenstoff 158.
Tetrachlormethan 158.
Tetradekan 40.
Tetrahydrobenzol 415.
Tetrahydronaphtylamin 444.
Tetramethylammoniumhydroxyd 80.
Tetramethylbernsteinsäure 189.
Tetramethyldiaminotriphenylmethan 431.
Tetramethylen 315.
Tetramethylendiamin 170.
Tetramethylharnsäure 310.
Tetraoxalate 174.
Tetrolsäure 152.
Tetrosen 244.
Thebaïn 479.
Thein 308.
Theobromin 307.
THIELES konjugiertes System 143.
Thioaldehyde 129.
Thioalkohole 72.
Thioäther 72. 73.
Thiocyansäure 292.

Thiocyanverbindung s. Rhodanverb.
Thioharnstoff 301.
Thioketone 129.
Thiophen 459. 463.
Thiophendiquecksilberoxyacetat 463.
Thiophenin 465.
Thiophenol 329. 334.
Thiophensäuren 465.
Thiosäuren 111.
Thiotolen 463.
Thioxen 463.
Thymianöl 328.
Thymol 334. 418.
Tieröl, stinkendes 452.
Tiglinsäure 148.
Tintenbereitung 396.
Tolan 436.
Toluidin 341.
Toluol 327.
Toluylsäuren 355.
Traubensäure 208.
Traubenzucker 246.
Triacetamin 128.
Trialkylphosphinoxid 86.
Trialkylphosphin 85.
Triamidotriphenylcarbinol 433.
Triamylen 133.
Triäthylamin 80.
Triäthylphosphinoxid 85.
Tribromanilin 339.
Tribromhydrin 147. 188.
Tribromphenol 333.
Tribromresorcin 374.
Tricarballylsäure 188.
Trichloracetal 237.
Trichloracetaldehyd 237.
Trichloressigsäure 189. 190.
Trichlorpurin 309.
Tricyanhydrin 188.
Trieikosan 40.
Triglyceride 165.
Triketohexamethylen 365.
Trimethylamin 80.
Trimethyläthylmethan 47.
Trimethylbenzol 405.
Trimethylcarbinol 50.
Trimethylen 314.
Trimethylenbromid 161. 162.
Trimethylenecyanid 170.
Trimethylen glykol 162.
Trimethylenverbindungen 314. 315.
Trimethylelessigsäure 163. 189.
Trimethylpyridin 455.
Trinitrobenzol 378. 409.
Trinitrobutylxylol 378.
Triosen 239.
Trioxylglutarsäure 245.
Triphenylcarbinolcarbonsäure 384.
Triphenylcarbinol 431.
Triphenylmethan 431.

Triphenylmethancarbinol 430.
 Triphenylmethyl 435.
 Tristearin 166.
 Trithioacetaldehyd 129.
 Trithioacetone 129.
 Trithiocarbonate 297.
 Trithiokohlensäure 297.
 Trithiomethylen 293.
 Tropasäure 477.
 Tropidin 478.
 Tropin 477.
 Tryptophan 229.
 Türkischrot 449.
 Tyrosin 229. 232. 398.

Umkehrbare Reaktion 107.
 Umkristallisieren 30.
 Undecylen 130.
 Undecylensäure 148.
 Undekan 40.
 Urea 298.
 Ureide 305.
 Ureidosäuren 305.
 Urethane 302.
 Urochloralsäure 238.

Vakuumpfannen 260.
 Valenz 21.
 Valeraldehyd 115.
 Valeriansäure 95. 176.
 Valeryl 96.
 Vanillin 400.
 Vaseline 38.
 Verdünnungsgesetz 103.
 Verharzen 65.
 Verseifung 110. 181.
 Verzuckerung 53.
 Verzweigte Kette 45.
 Vierwertiger Sauerstoff 284.
 Vinylalkohol 146.
 Vinylbromid 144. 145.
 Vinylchlorid 145.
 Vinyllessigsäure 149.
 Violursäure 306.
 Vitellin 224.

Volumgewicht 30.
 Vulkanisieren 297.

Wachs 62.
 Walrat 62.
 Wasserdampfdestillation 26.
 Wasserstoffbestimmung 6.
 Weingeist 52.
 Weinsäuren 202.
 Weinstein 206.
 Wertigkeit 21.
 WILFARTHS Methode 9.
 Wintergrünöl 394.
 Wismutalkyl 87.
 Wismutine 87.
 Wurmsamenöl 420.
 WURTzsche Reaktion 36.

Xanthin 225. 307.
 Xanthochelidonsäure 282.
 Xanthogensäure 297.
 Xanthoproteinreaktion 223.
 Xylidine 341.
 Xylit 168.
 Xylol 327. 328.
 Xylonsäure 245.
 Xylosen 245.
 Xylylenchlorid 398.

Zellalbumin 222.
 Zellulose 167. 269. 270.
 Zentrische Benzolformel 320.
 Zimtaldehyd 371.
 Zimtalkohol 371.
 Zimtöl 371.
 Zimtsäure 371.
 Zinkalkyl 88.
 Zinkäthyl 88.
 Zinkmethyl 88.
 Zinkpropyl 88.
 Zinnalkyl 88.
 Zitronensäure 214.
 Zuckerarten 259.
 Zuckersäure 247.
 Zweibasische Säuren, Tabelle der 172.
 Zymase 151. 262.



Die Schießbaumwolle

(Nitrocellulosen).

Von

Dr. Richard Escales.

Mit zahlreichen Figuren. gr. 8. 1905. geh. 10 *M.*

Diese Darstellung der Fabrikation der Schießbaumwolle bildet das zweite Heft des unter dem Titel „Die Explosivstoffe mit besonderer Berücksichtigung der neueren Patente“ erscheinenden Werkes. Vom ersten Heft: „Das Schwarzpulver und ähnliche Mischungen“ wird eine neue Auflage vorbereitet. Anfang 1908 erscheint das dritte Heft: „Nitroglycerin und Dynamite.“ Preis ca. 10 *M.* Die folgenden Hefte werden enthalten: Rauchloses Pulver, Sicherheitssprengstoffe für Kohlenbergwerke usw. Jedes Heft ist einzeln käuflich.

Tabelle zur Berechnung der volumetrischen Stickstoff-Bestimmungen.

Von

Dr. Ludwig Gattermann,

o. Professor der Chemie an der Universität Freiburg i. B.

12. 1906. geb. in Ganzleinen 1 *M* 20 *Sh.*

Geschichte der in Deutschland bei der Färberei angewandten Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung des mittelalterlichen Waidbaues.

Von

Dr. Fritz Lauterbach.

gr. 8. 1905. geh. 3 *M* 20 *Sh.*

Eine auf Quellenforschung beruhende Geschichte der Färberei.

Lehrbuch der Mathematik

für Studierende der Naturwissenschaften und der Technik.

Einführung in die Differential- und Integralrechnung und in die analytische Geometrie.

Von

Dr. Georg Scheffers,

o. Professor an der Technischen Hochschule Charlottenburg.

Mit 344 Figuren. Lex. 8. 1905. geh. 16 *M*, geb. in Ganzleinen 17 *M* 50 *Sh.*

Das Buch ist für diejenigen bestimmt, die sich durch Selbststudium mit den Begriffen und Methoden der höheren Mathematik vertraut machen wollen. Es setzt nur das geringste Maß von Vorkenntnissen voraus, fördert aber den, der es aufmerksam studiert, trotzdem so weit, daß er die in seinem Forschungsgebiet auftretenden Anwendungen der Mathematik zu verstehen imstande ist. Gut gewählte Beispiele und zahlreiche instruktive Figuren tragen wesentlich zur Erleichterung des Verständnisses bei.

Probleme der katalytischen Forschung.

Von

Dr. Gertrud Woker,

Privatdozentin für Geschichte der Chemie und Physik an der Universität Bern.

gr. 8. 1907. geh. 1 *M* 20 *Sh.*

Verlag von Veit & Comp. in Leipzig

Die Praxis des organischen Chemikers.

Von

Dr. Ludwig Gattermann,

o. Professor der Chemie an der Universität Freiburg i. B.

Achte, verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit 91 Abbildungen im Text und zwei Tabellen.

gr. 8. 1907. geb. in Ganzleinen 7 *M* 80 *g*.

Über die Lösungen.

Einführung in die Theorie der Lösungen, die Dissoziationstheorie und das Massenwirkungsgesetz.

Nach Vorträgen, gehalten im Physiologischen Vereine und im Vereine zur Beförderung des naturwissenschaftlichen Unterrichts zu Breslau.

Von

Dr. Walter Herz,

Privatdozenten für Chemie an der Universität Breslau.

gr. 8. 1903. geh. 1 *M* 40 *g*.

Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie.

Für Studium und Praxis

von

Dr. Theodor Posner,

Professor an der Universität Greifswald.

gr. 8. 1903. geb. in Ganzleinen 10 *M*.

Die Methoden sind übersichtlich angeordnet zusammengestellt. Das Hauptgewicht bei den einzelnen Synthesen wird auf die theoretische Bedeutung und den theoretischen Verlauf der Reaktion gelegt. Durch ausgiebige Literaturnachweise wird es ermöglicht, sich auch über die Arbeitsvorschriften genauer zu orientieren. So ist das Buch nicht nur ein Lehrbuch, sondern eignet sich auch zum Nachschlagen.

Die heterocyklischen Verbindungen der organischen Chemie.

Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Studium und Praxis.

Von

Dr. Edgar Wedekind,

Professor an der Universität Tübingen.

gr. 8. 1901. geb. in Ganzleinen 12 *M*.

Das Buch zeichnet sich durch übersichtliche Einteilung, klare Entwicklung der Ableitung der einzelnen Typen von ihren Grundformen und eingehende Schilderung der wichtigeren Synthesen aus. Den Schluß bildet ein alphabetisches Register der bekanntesten heterocyklischen Verbindungen.

Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes.

Von

Dr. Edgar Wedekind,

Professor an der Universität Tübingen.

Zweite, gänzlich umgearbeitete und fortgeführte Auflage unter Mitwirkung von

Dr. Emil Fröhlich,

Assistenten am synthetischen Laboratorium des Polytechnischen Institutes zu Riga.

Mit 15 Figuren. gr. 8. 1907. geh. 4 *M* 20 *g*.

Die Energetik

nach ihrer geschichtlichen Entwicklung.

Von

Dr. Georg Helm,

o. Professor an der k. Technischen Hochschule Dresden.

Mit Figuren im Text. gr. 8. 1898. geh. 8 *M* 60 *S*, geb. in Ganzleinen 9 *M* 60 *S*.

Die Theorien der Elektrodynamik

nach ihrer geschichtlichen Entwicklung.

Von

Dr. Georg Helm,

o. Professor an der k. Technischen Hochschule Dresden.

Mit Figuren im Text. gr. 8. 1904. geh. 5 *M* 60 *S*, geb. in Ganzleinen 6 *M* 60 *S*.

In ähnlicher Weise, wie dies von Ernst Mach für Mechanik und Wärme und von dem Verfasser für die Energetik geschehen ist, stellen die „Theorien“ eine Einführung in das geschichtliche Werden der Elektrodynamik dar. Das Buch will dem Elektriker die Gedankenreihen klarlegen, von welchen die Entwicklung der Elektrodynamik bestimmt worden ist, und ihn deren inneres Zusammenwirken erkennen lehren.

Abhandlungen und Vorträge

allgemeinen Inhaltes (1887—1903).

Von

Wilhelm Ostwald.

gr. 8. 1904. geh. 8 *M*, geb. in Ganzleinen 9 *M*.

Der vornehm ausgestattete Band enthält im Ganzen 27 Stücke. Aus dem Inhalt seien hervorgehoben:

Allgemeine und physikalische Chemie. 1. Die Aufgaben der physikalischen Chemie. (1887.) 2. Altes und neues in der Chemie. (1890.) 3. Fortschritte der physikalischen Chemie in den letzten Jahren. (1891.) 4. Die physikalische Chemie auf den deutschen Universitäten. (1895.) 5. Chemische Betrachtungen. (1895.) 6. Über Katalyse. (1901.) Elektrochemie. 3. Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft. (1894.) 4. Fortschritte der wissenschaftlichen Elektrochemie. (1894.) Energetik und Philosophie. 2. Über chemische Energie. (1893.) 3. Die Überwindung des wissenschaftlichen Materialismus. (1895.) 6. Biologie und Chemie. (1903.) Technik und Volkswirtschaft. Biographie. 1. Johann Wilhelm Ritter. (1894.) 2. Eilhard Mitscherlich. (1894.) 3. Friedrich Stohmann. (1897.) 4. Gustav Wiedemann. (1899.) 5. Jacobus Henricus van't Hoff. (1899.) 6. Robert Bunsen. (1901.) 7. Johannes Wislicenus. (1903.)

Elementare Mechanik

als Einleitung in das Studium der theoretischen Physik.

Von

Dr. Woldemar Voigt,

o. ö. Professor der Physik an der Universität Göttingen.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Mit 56 Figuren im Text. Lex. 8. 1901. geh. 14 *M*, geb. in Halbfranz 16 *M*.

Dem Chemiker, welcher die analytische Mechanik nicht nach ihren mathematischen, sondern nach ihren physikalischen Beziehungen kennen lernen möchte, wird ein Buch willkommen sein, welches in knapper Form alles für das Verständnis und die Anwendung Wesentliche bietet, dabei aber nur geringe mathematische Vorkenntnisse erfordert.

