universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Kurzes Lehrbuch der Chemie

Roscoe, Henry E.

Braunschweig, 1875

Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie

urn:nbn:at:at-ubi:2-6151

CHEMIE

DER

KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

ODER

ORGANISCHE CHEMIE.

Der Kohlenstoff ist der wichtigste und charakteristischste Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers. Wenn irgend ein organisirtes Gebilde bei Luftabschluss zum Glühen erhitzt wird, so bleibt Kohlenstoff in Form von amorpher, poröser Kohle zurück. Die Thier- und Pflanzenstoffe sind vorzugsweise das Material, um andere Kohlenstoffverbindungen darzustellen. Die Anzahl derselben ist ausserordentlich gross, grösser als die Verbindungen aller anderen Elemente zusammengenommen und dieselbe vermehrt sich noch täglich durch neuentdeckte. Die Substanzen, welche den Thier- und Pflanzenkörper zusammensetzen, sowohl als die meisten Verbindungen, welche man durch chemische Veränderungen daraus darstellen kann, besitzen gewisse Eigenthümlichkeiten; sie unterscheiden sich in verschiedener Beziehung von den Mineralkörpern. Man glaubte früher, dass dies davon herrühre, dass sie durch den Lebensprocess gebildet werden und nahm an, dass ein wesentlicher Unterschied bestehe zwischen organischen und unorganischen Körpern und theilte demnach die Chemie in organische und unorganische Chemie. So fand man, dass, während

unorganische Verbindungen sich eben so leicht in ihre Elemente zerlegen, als auch wieder daraus aufbauen lassen, die Synthese organischer Substanzen mit Schwierigkeiten verknüpft, welche zu einer Zeit so unüberwindlich schienen, dass man zur Annahme geführt wurde, dass die Elemente in der lebenden Natur ganz anderen Gesetzen folgten, als in der leblosen, und dass man zwar die im lebenden Körper erzeugten Verbindungen in andere organische Verbindungen umwandeln, solche aber nicht aus den Elementen darstellen könne.

Die weitere Entwickelung der Chemie zeigte aber bald, dass eine solche Ansicht falsch war; man erlangte eine nähere Einsicht in die Constitution der organischen Substanzen und fand Wege, auch im Organismus erzeugte Verbindungen synthetisch darzustellen.

Gewisse organische Körper unterscheiden sich allerdings wesentlich durch ihre Struktur von allen anderen Substanzen; man nennt dieselben *organisirt*. Die einfache Zelle, der Keim des lebenden Organismus, zeigt diese organisirte Struktur, welche ein Product des Lebensprocesses ist und nicht künstlich erzeugt werden kann; krystallisirte und flüssige organische Verbindungen sind dagegen schon in so grosser Menge durch einfache Synthesen erhalten worden, dass es keinem Zweifel mehr unterliegt, dass alle dieselben sich künstlich darstellen lassen.

Das besondere Verhalten, welches die im lebenden Organismus erzeugten Verbindungen auszeichnet, beruht nur darauf, dass sie Kohlenstoffverbindungen sind und die Ursache muss demnach in der chemischen Natur des Kohlenstoffs zu suchen sein. Die meisten, namentlich die natürlich vorkommenden enthalten nur wenige Elemente; die grösste Anzahl besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; in vielen kommt auch Stickstoff vor; manche enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und ferner giebt es solche, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sind. Dabei ist die Zahl der Atome, welche ein Molecül bilden, häufig eine sehr grosse; so enthält Zucker 45 und Stearin 173 Atome.

Der Grund hiervon liegt darin, dass die Kohlenstoffatome die Eigenschaft, *sich mit sich selbst mit einem Theil ihrer Verbindungseinheiten zu verbinden, in einem viel höheren Grade besitzen, als die Atome irgend eines anderen Elementes*; eine sehr grosse Anzahl von Kohlenstoffatomen können sich zu einer Gruppe ver-

einigen, welche in vielen Reactionen sich wie ein chemisches Ganze verhält.

Der Kohlenstoff besitzt aber noch eine andere Eigenschaft, durch welche er sich von allen anderen Elementen unterscheidet: Alle freien Verbindungseinheiten einer solchen Atomgruppe können durch Wasserstoff gesättigt werden. Hieraus folgt, dass es eine sehr grosse Menge von Kohlenwasserstoffen giebt, während die anderen Elemente nur eine sehr beschränkte Anzahl von Wasserstoffverbindungen bilden. Die Kohlenwasserstoffe sind nicht nur die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffes, sondern auch für die Theorie die wichtigsten, da alle anderen Verbindungen dieses Elementes sich aus ihnen dadurch ableiten, dass Wasserstoff durch andere einfache oder zusammengesetzte Radicale vertreten ist. In der Mehrzahl der in der Natur vorkommenden ist ein Theil des Wasserstoffs durch Sauerstoff oder Hydroxyl OH ersetzt; in anderen ist Wasserstoff durch Stickstoff oder die einwerthige Gruppe NH_2 vertreten; aber nur bei den einfacheren Kohlenwasserstoffen kann aller Wasserstoff so ersetzt werden, und deshalb bildet Wasserstoff ebenfalls einen wesentlichen Bestandtheil der meisten Kohlenstoffverbindungen. Dieselben enthalten einen Rest des Kohlenwasserstoffs, von dem sie sich ableiten. Man kann daher den Theil der Chemie, den man bisher organische Chemie genannt hat, bezeichnen als: Die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.

Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

Kohlenstoff ist ein vierwerthiges Element; die einfachste Verbindung desselben ist das Sumpfgas, CH_4. Die vier darin enthaltenen Wasserstoffatome können durch andere Elemente ersetzt werden; durch Substitution des einwerthigen Chlors für Wasserstoff erhält man die folgenden Substitutionsproducte:

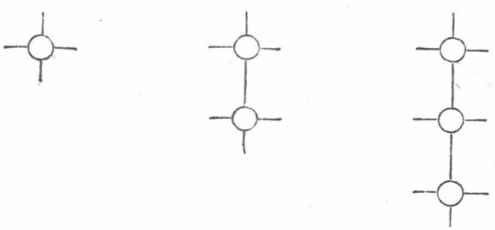
$$CH_4,\ CH_3Cl,\ CH_2Cl_2,\ CHCl_3,\ CCl_4.$$

Die vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffatoms können aber auch durch zweiwerthige Elemente gesättigt werden, wie im Kohlendioxid, CO_2, oder Schwefelkohlenstoff, CS_2, oder durch ein dreiwerthiges und ein einwerthiges, wie in der Blausäure, CNH, u. s. w.

Verbinden sich zwei vierwerthige Kohlenstoffatome mit einander, so ist der einfachste Fall der, dass eine Verbindungseinheit des einen Atoms eine des zweiten sättigt und eine aus 2 Atomen bestehende Gruppe bildet, in welcher noch sechs Verbindungseinheiten frei sind, welche mit Wasserstoff gesättigt den Kohlenwasserstoff, C_2H_6 bilden, von dem sich wie vom Sumpfgas eine Reihe von Verbindungen ableitet, welche alle die sechswerthige Gruppe C_2 enthalten. Vereinigen sich auf dieselbe Weise drei Kohlenstoffatome, so sättigen sich von den darin enthaltenen Verbindungseinheiten vier gegenseitig, und die acht übrigen geben mit Wasserstoff gesättigt die Verbindung C_3H_8.

Die folgende graphische Darstellung dieser Atomgruppen wird die Weise ihrer Bildung noch deutlicher machen:

C vierwerthig C_2 sechswerthig C_3 achtwerthig



Treten vier Kohlenstoffatome in Verbindung, so bleiben 10 Verbindungseinheiten frei, welche mit Wasserstoff gesättigt den Kohlenwasserstoff C_4H_{10}, geben u. s. w. Wie man sieht, unterscheidet sich ein jeder dieser Kohlenwasserstoffe vom vorhergehenden durch einen Mehrgehalt von CH_2, und in der That kann man, vom untersten Glied anfangend, durch Hinzufügung von CH_2 diese homologe Reihe synthetisch aufbauen, und da sich das unterste Glied aus seinen Elementen zusammensetzen lässt, kann man kohlenstoffreiche organische Körper künstlich im Laboratorium darstellen.

Mit dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen, die die allgemeine Formel C_nH_{2n+2} haben, laufen andere Reihen parallel, welche weniger Wasserstoff enthalten; durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entsteht die Reihe C_nH_{2n} und durch weiteren Austritt von zwei Atomen die Reihe C_nH_{2n-2}:

C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}
CH_4 Methan	—	—
C_2H_6 Aethan	C_2H_4 Aethylen	C_2H_2 Acetylen
C_3H_8 Propan	C_3H_6 Propylen	C_3H_4 Allylen
C_4H_{10} Butan	C_4H_8 Butylen	C_4H_6 Crotonylen
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

In den zwei letzteren Gruppen müssen die Kohlenstoffatome, von welchen Wasserstoff weggenommen wurde, sich den so frei gewordenen Verbindungseinheiten vereinigt haben:

Aethylen	Propylen	Acetylen
CH_2	CH_3	CH
$\|\|$	$\|$	$\|\|\|$
CH_2	CH	CH
	$\|\|$	
	CH_2	

In einem jeden Kohlenwasserstoff lassen sich ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder zusammengesetzte Radicale vertreten, und ein jeder derselben bildet den Ausgangspunkt für eine Reihe von Verbindungen, welche alle dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten. Als einfachsten Fall haben wir hier, dass ein Atom Wasserstoff ersetzt wird; alle so erhaltenen Verbindungen enthalten eine gemeinschaftliche Atomgruppe oder ein Radical, welches ein Atom Wasserstoff weniger enthält als der ursprüngliche Kohlenwasserstoff, welchen man daher als die Wasserstoffverbindung des zusammengesetzten Radicals betrachten kann, oder als ein Molecül Wasserstoff, in welchem 1 Atom durch eine einwerthige Gruppe ersetzt ist, z. B.:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ Wasserstoff $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$ Methan oder Methylwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Aethan oder Aethylwasserstoff

$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}$ Propan oder Propylwasserstoff

Tritt Chlor an die Stelle des Wasserstoffs, so erhält man:

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoff $\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}$ Methylchlorid $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Aethylchlorid

$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$ Propylchlorid.

Statt Chlor kann man auch die Gruppe HO, das Hydroxyl, einführen und erhält so eine Reihe wichtiger Verbindungen, welche Alkohole genannt werden, und welche man als Wasser auffassen kann, in welchem Wasserstoff durch kohlenstoffhaltige Radicale ersetzt ist:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ Wasser $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$ Methylalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Aethylalkohol

$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ Propylalkohol.

Dadurch, dass andere Elemente oder einwerthige Radicale Wasserstoff vertreten, erhält man eine grosse Reihe von Verbindungen, welche gewisse allgemeine Eigenschaften besitzen, die dadurch bedingt sind, dass sie dasselbe gemeinschaftliche Radical enthalten.

Aehnliche Verbindungen, wie diese, leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der zwei anderen Reihen ab, wie:

C_3H_6 Propylen C_3H_5Cl Allylchlorid $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Allylalkohol

Alle Körper, in welchen ein Theil der Kohlenstoffatome mit einander durch mehr als eine Verbindungseinheit vereinigt sind, haben die Eigenschaft mit einander gemein, dass sie leicht in Verbindungen übergehen, in welchen die Kohlenstoffatome nur einfach gebunden sind. So vereinigt sich Acetylen mit Wasserstoff zu Aethylen, welches durch weitere Aufnahme von Wasserstoff in Aethan übergeht. Allylalkohol geht durch Addition von Wasserstoff in Propylalkohol über:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O + H_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Noch leichter als mit Wasserstoff vereinigen sich diese Körper mit den Elementen der Chlorgruppe:

Aethylen		Aethylenchlorid
$C_2H_4 + Cl_2$	=	$C_2H_4Cl_2$
Propylen		Propylenbromid
$C_3H_6 + Br_2$	=	$C_3H_6Br_2$

In diesen so erhaltenen Verbindungen lässt sich Chlor, Brom u. s. w. durch andere Elemente oder Radicale ersetzen; die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe zeigen hiernach das Verhalten von zweiwerthigen Radicalen:

$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Aethylenalkohol $C_3H_6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Propylenalkohol

In anderen organischen Verbindungen hat man drei- und mehrwerthige Radicale aufzunehmen; das Propenyl, C_3H_5, enthält 3 Atome Wasserstoff weniger als der Propylwasserstoff und ist daher ein dreiwerthiges Radical, welches in den folgenden Verbindungen enthalten ist:

$C_3H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$ Propenylchlorid $\quad C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ Propenylalkohol oder Glycerin.

Die kohlenstoffhaltigen Radicale sind ebensowenig wie die unorganischen Radicale enger geschlossene, unveränderliche Atomgruppen, sondern dieselben können mannigfache Veränderungen erleiden. Bei vielen derselben bleibt die Kohlenstoffgruppe unangegriffen, aber aus einem einwerthigen Radicale wird ein zwei- oder mehrwerthiges; so geht Aethylalkohol, eine Verbindung des einwerthigen Aethyls, durch Wasserentziehung in das zweiwerthige Aethylen über:

$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4.$$

In anderen Fällen geht aber die Zersetzung weiter, die Kohlenstoffgruppe selbst spaltet sich in zwei oder mehrere Bruchstücke. So zerfällt z. B. die Bernsteinsäure durch Elektrolyse in Kohlendioxid, Aethylen und Wasserstoff:

$$C_4H_6O_4 = 2\,CO_2 + C_2H_4 + H_2.$$

Wird ein essigsaures Salz mit einem Alkali erhitzt, so bildet sich Kohlendioxid und Methylwasserstoff:

$$C_2H_4O_2 = CO_2 + CH_4.$$

Während bei diesen Veränderungen kohlenstoffhaltige Radicale in mehrere gespalten werden, kann man umgekehrt durch Zusammenlagerung zweier kohlenstoffhaltiger Radicale Körper erhalten, welche sich wie Verbindungen eines einzigen Radicals verhalten. Man kann z. B. im Sumpfgas ein Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe Methyl ersetzen und erhält auf diese Weise Aethylwasserstoff; ersetzt man in diesem wiederum Wasserstoff durch Aethyl, so erhält man Butylwasserstoff, C_4H_{10}, u. s. w.

Das Chlor des Methylchlorids kann durch Cyan, CN, vertreten werden; aber diese Verbindung, $CH_3.CN$, verhält sich nicht mehr wie eine Methylverbindung, sondern die 2 Kohlenstoffatome sind darin gerade so aneinandergelagert wie in den Aethylverbindungen, und es lässt sich dieser Körper auch leicht in andere Aethylverbindungen überführen.

Durch solche Metamorphosen ist es möglich, aus Verbindungen, welche nur ein Atom Kohlenstoff im Molecül enthalten, kohlenstoffreichere Körper künstlich aufzubauen.

Alle Körper, welche die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung enthalten, bilden eine grosse Gruppe, welcher man den

Namen die Fettkörper gegeben hat, weil die sogenannten fetten Säuren, die in den meisten Thier- und Pflanzenfetten vorkommen, die am längsten bekannte homologe Reihe dieser Gruppe bilden. Charakteristisch für die hierhergehörigen Verbindungen ist, dass bei ihnen chemische Umsetzungen durch Substitution stattfinden, d. h. dass einzelne Atome oder Radicale austreten und andere ihre Stelle einnehmen.

Eine zweite Gruppe umfasst die sich davon ableitenden wasserstoffärmeren Verbindungen, die, wie schon erwähnt, die Eigenthümlichkeit haben, sich direct mit Wasserstoff, Chlor etc. zu verbinden und also durch Addition in Verbindungen, die zur ersten Gruppe gehören, übergehen. Wegen dieser Eigenschaft werden diese Körper auch ungesättigte Verbindungen genannt.

Es giebt aber ausserdem noch eine sehr grosse Zahl von Kohlenstoffverbindungen, welche verhältnissmässig viel reicher an Kohlenstoff sind, als die Fettkörper, sich aber den letzteren dadurch ähnlich verhalten, dass sie ebenfalls vorzugsweise Additionsproducte bilden. Man nennt dieselben kohlenstoffreichere Substanzen. In denselben sind, wie wir später sehen werden, die Kohlenstoffatome ringförmig vereinigt. Hierher gehört z. B. das Benzol, C_6H_6, in welchem von den 24 Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs 18 mit einander und die übrigen 6 mit Wasserstoff verbunden sind.

Alle Kohlenwasserstoffe enthalten eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen; es ist dies eine Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs. Hieraus folgt weiter, dass die Summe der Atome von ein- und dreiwerthigen Elementen, welche in dem Molecül einer Kohlenstoffverbindung enthalten sind, ebenfalls eine gerade Zahl sein muss.

Empirische und rationelle Formeln.

Die Formel, durch welche man eine Verbindung darstellt, drückt die Moleculargrösse derselben aus. Auf einfachste Weise geschieht dies, dass man die Atomzeichen und deren Zahl neben einander schreibt, z. B.:

C_2H_6	Aethylwasserstoff
C_2H_6O	Aethylalkohol
C_2H_7N	Aethylamin
$C_2H_4O_2$	Essigsäure.

Man nennt solche Formeln empirische Formeln. Bei der ausserordentlichen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen aber, bei welchen ausserdem noch so viele Fälle von Isomerie vorkommen, d. h. Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben, ist es nothwendig, sich neben den empirischen Formeln noch anderer zu bedienen, welche man rationelle Formeln nennt, und welche dazu dienen sollen, uns eine Vorstellung von der chemischen Natur des Körpers zu geben, und welche uns zeigen, in welcher Beziehung die Verbindung zu anderen Körpern steht. Man kann z. B. die oben angeführten Verbindungen durch folgende rationelle Formeln wiedergeben:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Aethylwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Aethylalkohol

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure.

Dieselben zeigen, dass in den drei ersten Verbindungen die gemeinschaftliche Gruppe C_2H_5 enthalten ist; dass dieselbe einwerthig ist, dass der Alkohol sich von Wasser auf die Weise ableitet, dass Wasserstoff darin durch Aethyl ersetzt ist, dass das Aethylamin eine dem Ammoniak ähnliche Constitution besitzt u. s. w. Die Formel für Essigsäure zeigt, dass dieselbe sich von Alkohol dadurch unterscheidet, dass zwei Wasserstoffatome des Aethyls durch ein Atom Sauerstoff ersetzt sind, dass dieselbe eine einbasische Säure ist u. s. w.

Diese Formeln drücken aber nicht alle Beziehungen der Körper aus, welche sie darstellen, und daher ist man öfters genöthigt, diese rationellen Formeln noch weiter aufzulösen, um zu zeigen, wie die verschiedenen Elemente und Atomgruppen an jedes Kohlenstoffatom gelagert sind. Die Formel für Essigsäure wird in diesem Falle:

$\left.\begin{matrix}CH_3\cdot CO\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure

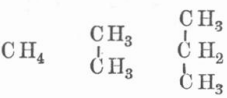
und dieselbe drückt aus, dass die Essigsäure zwei mit einander verbundene Atome Kohlenstoff enthält, dass das eine Atom mit drei Atomen Wasserstoff und das andere mit einem Atom des zweiwerthigen Sauerstoffs und dem einwerthigen Radical HO verbunden ist. Im Folgenden werden wir uns je nach Umständen empirischer Formeln sowohl als verschiedener rationeller bedie-

nen; dieselben sollen nicht ausdrücken, wie die Atome zu einem Molecül wirklich zusammengelagert sind, sondern sie sollen nur ein klares Bild von dem chemischen Verhalten des betreffenden Körpers geben.

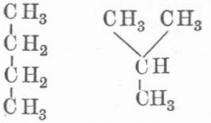
Isomerie.

Kohlenstoffverbindungen, welche bei gleicher procentiger Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, nennt man isomer. Die Isomerie solcher Körper kann durch verschiedene Ursachen bedingt sein.

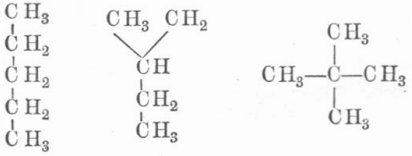
1. Isomerie im engeren Sinne. Die hierhergehörigen Verbindungen enthalten im Molecül die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen mit einander verbunden. Bei den Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2} können Fälle von Isomerie nur dadurch bedingt sein, dass die Kohlenstoffatome auf verschiedene Weise aneinandergelagert sind; die drei ersten Glieder haben keine Isomeren:



Das vierte Glied, C_4H_{10}, leitet sich vom dritten dadurch ab, dass in dem letzteren ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe CH_3 ersetzt wird; diese Ersetzung kann nun entweder an einem Kohlenstoffatome, welches am Ende der Kette liegt, stattfinden oder an dem mittleren Kohlenstoffatome und man erhält so die Isomeren:



Vom nächsten Gliede sind drei Isomere möglich:



Bei den höheren Gliedern der Reihe steigt die Zahl der möglichen Isomerien sehr rasch.

Von diesen Kohlenwasserstoffen leiten sich die Verbindungen aus der Fettkörpergruppe dadurch ab, dass ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt sind; je nachdem nun diese Ersetzung an verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfindet, ergeben sich eine grosse Anzahl von Isomerien, von welchen einige einfache Fälle durch nachstehende Formeln erläutert sind:

Propyljodid

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2J \end{array}$$

Isopropyljodid

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Butylalkohol.

(1) Normal

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$$

(2) Secundär

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

(3) Aus Fuselöl

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$$

(4) Tertiär

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

$C_2H_4Cl_2$

Aethylenchlorid

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

Aethylidenchlorid

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{array}$$

Bei ungesättigten Verbindungen wird die Anzahl der möglichen Isomerien noch dadurch grösser, dass Wasserstoffatome an verschiedenen Stellen fehlen können.

Die Isomerien der aromatischen Substanzen beruhen auf denselben Ursachen wie die der Fettkörper.

2. Polymerie. Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Moleculargewichte besitzen, nennt man polymer; so kennt man eine Reihe homologer Kohlenwasserstoffe, welche auf je 1 Atom Kohlenstoff 2 Atome Wasserstoff enthalten:

Aethylen . . . C_2H_4
Propylen . . . C_3H_6
Butylen . . . C_4H_8
Pentylen . . . C_5H_{10}
u. s. w.

Ebenfalls polymer sind:

Aldehyd	C_2H_4O
Metaldehyd . . .	$C_4H_8O_2$
Paraldehyd . . .	$C_6H_{12}O_3$.

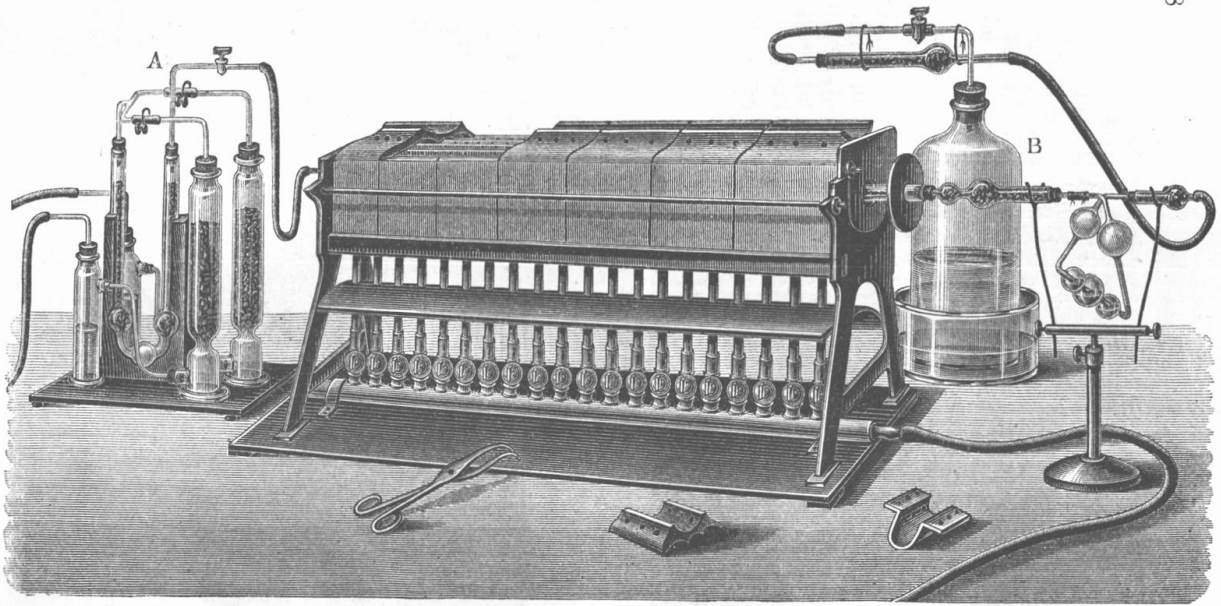
3. Metamerie. Körper von gleicher procentiger Zusammensetzung und demselben Moleculargewicht können auch dadurch entstehen, dass verschiedene kohlenstoffhaltige Radicale durch dasselbe mehrwerthige Element zusammengehalten werden; die hierher gehörigen Fälle sind ausserordentlich zahlreich. Als Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen:

Propylamin	Aethylmethylamin	Trimethylamin
$N\begin{cases}C_3H_7\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$
Dipropyläther	**Methyl-Pentyläther**	**Aethyl-Butyläther**
$O\begin{cases}C_3H_7\\C_3H_7\end{cases}$	$O\begin{cases}CH_3\\C_5H_{11}\end{cases}$	$O\begin{cases}C_2H_5\\C_4H_9\end{cases}$
Buttersäure	**Methylpropionat**	**Aethylacetat**	**Propylformat**
$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_5O\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CHO\end{matrix}\right\}O$

Organische Elementaranalyse.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff und sind brennbar; ist hinreichend Sauerstoff vorhanden, so verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlendioxid und der Wasserstoff zu Wasser; dies ist immer der Fall, wenn ein kohlenstoffhaltiger Körper mit einem Ueberschuss von glühendem Kupferoxid zusammenkommt, und hierauf ist die Methode begründet, deren man sich bedient, um die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer organischen Verbindung zu ermitteln. Man benutzt zu einer solchen Verbrennungsanalyse eine an beiden Enden offne und gegen 60 cm. lange Röhre von schwer schmelzbarem Kaliglas, deren hinteres Ende mit einem Trockenapparate (*A*) in Verbindung steht, durch welchen man nach Belieben Luft oder reinen Sauerstoff leiten kann. Den vorderen Theil der Röhre füllt man über die Hälfte mit gekörntem Kupferoxid an und bringt in den hinteren Theil die in einem

Fig. 63.



Porcellan- oder Platinschiffchen abgewogene Substanz. Der vordere Theil der Röhre wird durch einen Kautschukstopfen mit einer Kugelröhre verbunden, welche mit Stückchen von scharf getrocknetem porösen Calciumchlorid angefüllt ist. Alles Wasser und aller Wasserdampf wird in der Röhre vollständig zurückgehalten, während das Kohlendioxid unabsorbirt durchgeht; dasselbe fängt man in dem Kugelapparate auf, welcher concentrirte Kalilauge enthält, und welcher durch eine gut schliessende Kautschukröhre mit dem Calciumchloridrohr verbunden ist. Beide Apparate werden vorher genau gewogen.

Die Verbrennungsröhre *A* wird dann in einen langen Ofen gebracht, welcher mit Gas geheizt wird. Man erhitzt zuerst den vorderen Theil der Röhre, und sobald das Kupferoxid glüht, erwärmt man allmälig den Theil der Röhre, wo sich die Substanz befindet, und lässt dabei einen langsamen Sauerstoffstrom eintreten, um die Verbrennungsproducte in die Absorptionsgefässe zu treiben. Um den Druck aufzuheben, der im Verbrennungsrohr durch die Flüssigkeit im Kaliapparate verursacht wird, steht der letztere mit dem Aspirator *B* in Verbindung. Wenn die ganze Röhre glüht, lässt man den Sauerstoff schneller eintreten, um alle etwa ausgeschiedene Kohle zu verbrennen und das reducirte Kupfer wieder zu oxidiren. Schliesslich leitet man Luft durch, um den Sauerstoff aus dem Kaliapparat zu entfernen; dies ist nothwendig, weil Sauerstoff schwerer als Luft ist. Der Versuch ist nun beendet; man hat nur den Kaliapparat und die Calciumchloridröhre wieder zu wägen, um die Gewichte des gebildeten Kohlendioxids und Wassers zu finden, aus welchen man leicht berechnen kann, wieviel Kohlenstoff und Wasserstoff die Substanz enthielt.

Flüssigkeiten wiegt man in mit einer feinen Spitze versehenen Glaskügelchen ab, und leitet die Verbrennung wie vorher. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so bringt man in den vorderen Theil der Röhre Kupferdrehspäne, um die Oxide des Stickstoffs, welche bei der Verbrennung entstehen, zu zersetzen. Ohne diese Vorsichtsmaassregel würden dieselben von der Kalilauge absorbirt werden, und die Bestimmung des Kohlenstoffs würde zu hoch ausfallen.

Bestimmung des Stickstoffs. — Organische Körper, welche Stickstoff enthalten, geben, wenn sie mit Aetzkali oder Aetznatron erhitzt werden, allen Stickstoff in Form von Ammoniak ab. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man etwas Eiweiss oder Käse mit Aetzkali zusammen erhitzt. Um die

Menge des Stickstoffs zu bestimmen, glüht man eine gewogene Menge des Körpers in einer Glasröhre mit Natronkalk (einem innigen Gemische von Aetznatron und Aetzkalk), fängt das Ammoniak in verdünnter Salzsäure auf und verwandelt das so gebildete Ammoniumchlorid in das unlösliche Platindoppelsalz, welches man trocknet und wägt. 100 Gewichtstheile dieser Verbindung enthalten 6,27 Theile Stickstoff. Viele künstlich dargestellte organische Verbindungen enthalten den Stickstoff als Oxid, und in diesem Falle ist diese Methode unbrauchbar, weil die Oxide des Stickstoffs, mit Alkalien geglüht, nicht vollständig in Ammoniak verwandelt werden. Um den Stickstoff in solchen Verbindungen zu bestimmen, erhitzt man dieselben in einer Röhre mit Kupferoxid und etwas Quecksilberoxid, leitet die Gase über glühende Kupferspäne und fängt dieselben, welche aus einem Gemische von Kohlendioxid und reinem Stickstoffgas bestehen, in einer graduirten weiten Glasröhre auf; das Kohlendioxid lässt man durch Aetzkali absorbiren, bestimmt das Volum des Stickstoffs und berechnet daraus unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck dessen Gewicht.

Verbindungen, welche Chlor (Brom und Jod) enthalten, werden in einer Glasröhre mit reinem Aetzkalk geglüht, wobei Calciumchlorid entsteht. Den Inhalt der Röhre löst man in verdünnter Salpetersäure auf, fällt daraus mit Silbernitrat das Chlor als Silberchlorid, welches nach dem Trocknen gewogen wird. Um Schwefel und Phosphor zu bestimmen, wird der betreffende Körper mit einem Gemische von Salpeter und Soda erhitzt und die gebildete Schwefelsäure oder Phosphorsäure durch bekannte Methoden bestimmt.

Der Sauerstoff kann nicht direct bestimmt werden; man findet die Menge desselben dadurch, dass man alle sonstigen Bestandtheile der Verbindung genau ermittelt und das Gewicht derselben vom Gewicht der analysirten Substanz abzieht; der Unterschied giebt das Gewicht des Sauerstoffs.

Ermittelung der Molecularformel.

Um die Ergebnisse verschiedener Analysen besser vergleichen zu können, berechnet man die gefundene Zahl auf 100 Gewichtstheile Substanz. So gab eine Verbrennung der Essigsäure für 0,395 Gramm Substanz 0,580 Gr. Kohlendioxid und 0,235 Gr. Wasser; die Essigsäure enthält also in 100 Theilen:

Kohlenstoff . . . 40,0
Wasserstoff . . . 6,6
Sauerstoff . . . 53,4 (durch Differenz)
100,0

Theilt man diese Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, so findet man, in welchem Verhältnisse die Anzahl der Atome der Elemente in der Essigsäure enthalten sind:

$$\frac{40}{12} = 3{,}3 \quad \frac{6{,}6}{1} = 6{,}6 \quad \frac{53{,}4}{16} = 3{,}3$$

Die Essigsäure enthält demnach eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen und doppelt so viel Atome Wasserstoff, und die einfachste Formel für diese Verbindung ist daher CH_2O.

Ob aber dieselbe oder ein Vielfaches die Molecularformel der Essigsäure ist, darüber kann uns die Analyse keinen Aufschluss geben. Um dieses zu entscheiden, muss man andere Hülfsmittel zu Rathe ziehen, namentlich das chemische Verhalten des Körpers. Hat man es, wie in diesem Falle, mit einer Säure zu thun, so ist vor allem zu finden, ob dieselbe ein- oder mehrbasisch ist. Die Essigsäure ist einbasisch; dieselbe bildet nur eine Reihe von Salzen, und es ist deshalb nur erforderlich, die Menge vom Metall, welche in einem wasserfreien Salze der Essigsäure enthalten ist, zu bestimmen, um das Moleculargewicht zu finden. Die Silbersalze eignen sich am besten hierzu, da dieselben leicht rein zu erhalten sind und gewöhnlich ohne Wassergehalt krystallisiren.

100 Thle. Silberacetat hinterlassen beim Glühen 64,67 Thle. reines Silber; das Moleculargewicht dieses Salzes ist daher:

$$\frac{100 \times 108}{64{,}67} = 167,$$

und da dasselbe Essigsäure ist, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Silber ersetzt ist, so ist das Moleculargewicht der Säure:

$$(167 - 108) + 1 = 60,$$

und hieraus ergiebt sich die Molecularformel $C_2H_4O_2$:

$$\begin{aligned} C_2 &= 24 \\ H_4 &= 4 \\ O_2 &= 32 \\ \hline & 60 \end{aligned}$$

Viele organische Verbindungen sind Basen, welche analog dem Ammoniak sich direct mit Säuren verbinden und ebenso Platindoppelsalze bilden. Dadurch, dass man in diesen Salzen die Menge der Chlorwasserstoffsäure oder des Platins ermittelt, lässt sich ebenfalls leicht das Moleculargewicht der Verbindung feststellen.

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen sind weder Säuren noch Basen, und in vielen Fällen ist es nicht leicht, die Grösse des Molecular gewichtes zu ermitteln, besonders wenn der betreffende Körper weder flüchtig ist, noch bestimmte Verbindungen eingeht, und nur ein genaues Studium der chemischen Metamorphosen kann hier zum Ziele führen. Die Molecular grösse von Körpern, welche ohne Zersetzung flüchtig sind, kann dagegen auf sehr einfache Weise gefunden werden; man hat nur die Dampfdichte der Verbindung zu bestimmen, d. h. wieviel mal schwerer als Wasserstoff der Dampf des Körpers ist, da bei allen organischen Verbindungen der Satz gilt, dass das Molecular gewicht derselben im Gaszustande denselben Raum einnimmt, wie 2 Gewichtstheile Wasserstoff.

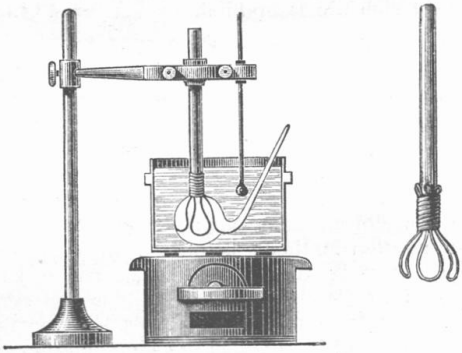
Die Dampfdichte der Essigsäure wurde durch den Versuch bestimmt und gleich 30,07 gefunden, das Molecül der Essigsäure wiegt daher $30{,}07 \times 2 = 60{,}14$, eine Zahl, welche mit der, welche wir aus chemischen Betrachtungen abgeleitet haben, vollkommen übereinstimmt. Die Verbrennungsanalyse gab als einfachste Formel für Acetal C_3H_7O; dieselbe enthält eine ungerade Zahl von Wasserstoffatomen; die richtige Formel muss daher ein Vielfaches derselben mit einer geraden Zahl sein; nun wurde die Dampfdichte des Acetal zu 59,8 gefunden und folglich das Molecular gewicht $= 2 \times 59{,}8 = 119{,}6$. Die Formel $C_6\ H_{14}\ O_2$ giebt das Molecular gewicht 118, eine Zahl, welche hinlänglich genau mit der Versuchszahl übereinstimmt, da bei solchen Bestimmungen kleine Fehler nicht zu vermeiden sind, welche indessen innerhalb gewisser Grenzen liegen und den Werth dieser Methode nicht beeinträchtigen.

Bestimmung der Dampfdichte.

Um die Dampfdichte eines Körpers zu bestimmen, kann man nach zwei verschiedenen Methoden verfahren. Man ermittelt entweder das Gewicht eines bestimmten Volums des Dampfes, oder man findet das Volum, welches ein gegebenes Gewicht des Dampfes einnimmt.

Für die erste Methode gebraucht man leichte Glasballons, deren Rauminhalt 200 bis 300 CC. beträgt und deren Hals zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Der mit trockner Luft gefüllte Ballon wird gewogen und die Temperatur während des Wägens beobachtet; dann füllt man in denselben eine kleine Menge (5 bis 10 Gramme) der Substanz, deren Dampfdichte ermittelt werden soll, taucht ihn in ein Oel- oder Paraffinbad, Fig. 64, und erhitzt dasselbe, bis die Temperatur auf wenig-

Fig. 64.



stens 30° über den Siedepunkt der Substanz gestiegen ist. Der Dampf der kochenden Flüssigkeit treibt die Luft vollständig aus, und sobald kein Dampf mehr ausströmt, schmilzt man die Spitze mit der Löthrohrflamme zu, nimmt den Ballon heraus, reinigt ihn und wägt ihn nach dem Erkalten. Die Temperatur des Bades beim Zuschmelzen muss ebenfalls genau abgelesen werden. Um den Rauminhalt des Ballons zu finden bringt man die Spitze desselben unter Quecksilber und bricht sie ab; das

Quecksilber steigt in das luftleere Gefäss und füllt es vollständig an. Darauf leert man es in ein graduirtes Gefäss und bestimmt sein Volum. Aus den Versuchszahlen wird die Dampfdichte auf folgende Weise berechnet. Die angewandte Substanz sei z. B. der Kohlenwasserstoff C_6H_{14}.

Gewicht des Ballons mit Luft bei $15{,}5^0$ = 23,449 Gramme
„ „ „ „ Dampf „ 110^0 = 23,720 „
Rauminhalt des Ballons = 178 cb.cm.

1 cb.cm. Luft von 0^0 wiegt 0,001293 Grm.; 178 cb.cm. von $15{,}5^0$ wiegen daher $\frac{0{,}001293 \times 178 \times 273}{288{,}5} = 0{,}218$ Gramme.

Folglich ist das Gewicht des luftleeren Ballons:

$$23{,}449 - 0{,}218 = 23{,}231$$

und das des Dampfes

$$23{,}720 - 23{,}231 = 0{,}489 \text{ Gramme.}$$

1 cb. cm. Wasserstoff von 0^0 wiegt 0,00008936 Grm. u. 178 cb. cm. von 110^0 wiegen $\frac{178 \times 0{,}00008936 \times 273 \times 110}{383} = 0{,}01134$ Grm.

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte $\frac{0{,}489}{0{,}01134} = 43{,}12$, und das Moleculargewicht der Substanz ist daher $43{,}12 \times 2 = 86{,}24$, während es sich aus der Formel C_6H_{14} zu 86 berechnet.

Bei genaueren Bestimmungen ist es nöthig, den Barometerstand zu beobachten; da derselbe während der Dauer des Versuchs sich gewöhnlich nicht oder nur unbedeutend verändert, so hat man bei gewöhnlichen Dampfdichtebestimmungen hierauf keine Rücksicht zu nehmen, da die Resultate genau genug werden, um das Moleculargewicht zu finden.

Bei der zweiten Methode benutzt man eine etwa einen Meter lange calibrirte Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, füllt dieselbe mit Quecksilber und stülpt sie in einer Quecksilberwanne um. Man erhält so eine Barometerleere, in welche man die in einem mit eingeschliffenen Stopfen versehenen Glasröhrchen enthaltene Substanz aufsteigen lässt. Um sie in Dampf zu verwandeln ist der obere Theil der Röhre mit einer weiteren Röhre umgeben, durch welche man den Dampf einer constant siedenden Flüssigkeit streichen lässt. Für Körper, die unter 150^0 sieden, benutzt man Wasserdampf, da dieselben unter dem geringen Druck in der Barometerleere vollständig bei 100^0 verdampfen; für höher siedende Körper wendet man Amylalkohol an, der bei 132^0 siedet, oder das bei 182^0 siedende Anilin. Sowie das Volum des Dampfes constant

bleibt, liesst man dasselbe, sowie die Höhe der Quecksilbersäule und den Barometerstand ab und vergleicht dann das Gewicht des Dampfes mit dem eines gleichen Volumen Wasserstoff, unter denselben Umständen gemessen.

Siedepunkt und fractionirte Destillation.

Eine jede chemische Verbindung, welche ohne Zersetzung flüchtig ist, siedet unter demselben Druck immer genau bei derselben Temperatur; die Siedepunkte organischer Flüssigkeiten stehen in vielen Fällen im gewissen Zusammenhange mit der Zusammensetzung, namentlich bei Verbindungen von analoger Constitution. So steigt in homologen Reihen der Siedepunkt mehr oder weniger rasch für je einen Mehrgehalt von CH_2, wie folgende Beispiele zeigen:

Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlentheer.

		Siedepunkt
Benzol	C_6H_6	81°
Toluol	C_7H_8	111°
Xylol	C_8H_{10}	139°
Pseudocumol	C_9H_{12}	166°

Kohlenwasserstoffe aus Steinöl.

		Siedepunkt
Butan	C_4H_{10}	1°
Pentan	C_5H_{12}	38°
Hexan	C_6H_{14}	70°
Heptan	C_7H_{16}	99°
Octan	C_8H_{18}	124°

Hat man ein Gemisch solcher Verbindungen, ein Fall, welcher sehr häufig vorkommt, so kann man die einzelnen Verbindungen daraus durch fractionirte Destillation abscheiden. Man destillirt das Gemenge aus einer Kochflasche, die mit einer Kugelröhre versehen ist, in welcher sich das Thermometer befindet; eine seitliche Ausflussröhre gestattet dem Dampf zu entweichen; derselbe wird durch Abkühlen verdichtet, Fig. 65 (a. f. S.). Während der Destillation steigt der Siedepunkt fort-

während; man fängt das, was innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, z. B. von 5 zu 5° übergeht, für sich gesondert auf, unterwirft die Destillate einer neuen fractionirten Destillation

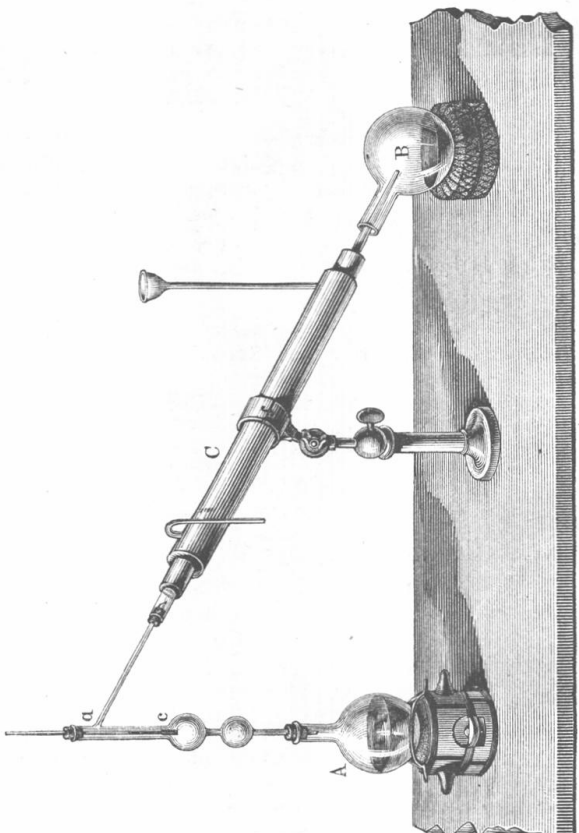


Fig. 65.

und sammelt das, was innerhalb einer bestimmten Temperatur destillirt, wieder für sich auf und fährt damit so lange fort, bis man reine Substanzen mit constantem Siedepunkte erhalten hat.

Cyanverbindungen.

Das Cyan, CN, ist eines der einfachsten kohlenstoffhaltigen Radicale; es ist einwerthig, da die 3 Verbindungseinheiten des Stickstoffs mit 3 des vierwerthigen Kohlenstoffs gesättigt sind. Die Bildung der Cyanverbindungen wurde schon im unorganischen Theile erwähnt, wo auch mehrere der einfachen Verbindungen beschrieben wurden.

Cyangas oder Dicyan, $\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$, erhält man, wenn die Cyanide des Quecksilbers, Silbers oder Goldes erhitzt werden, und es findet sich in kleiner Menge unter den Gasen des Eisenhohofens; es bildet sich ausserdem beim Erhitzen von Ammoniumoxalat und Oxamid und umgekehrt verwandelt sich das Cyangas in wässeriger Lösung wieder unter Aufnahme von Wasser in Ammoniumoxalat.

Das Cyangas ist farblos, riecht der Blausäure ähnlich und ist giftig; es verbrennt mit purpurfarbener Flamme zu Kohlendioxid und Stickstoff. Kalium verbrennt in Cyangas zu Kaliumcyanid; von Kalilauge wird das Gas absorbirt, und es bilden sich Kaliumcyanid und Kaliumcyanat.

Cyanwasserstoff oder Blausäure, HCN. Die Darstellung und Eigenschaften dieser Säure sind schon früher beschrieben worden. Die concentrirte reine Blausäure ist ein sehr unbeständiger Körper und zersetzt sich leicht. In wässeriger Lösung, namentlich in Gegenwart eines Alkalis, verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Ameisensäure und Ammoniak. Von Chlor und Brom wird die Blausäure in Cyanchlorid oder Cyanbromid verwandelt. Die geringste Menge von Blausäure lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man dieselbe in Berlinerblau verwandelt. Man setzt zu der zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen einer Lösung, welche ein Ferro- und ein Ferrisalz enthält (an der Luft oxidirte Eisenvitriollösung), dann etwas Natronlauge und zuletzt einen Ueberschuss von Salzsäure. Ist Blausäure in der Flüssigkeit vorhanden, so nimmt dieselbe eine blaue Farbe an, und es setzt sich nach einiger Zeit ein tiefblauer Niederschlag daraus ab. Verdampft man verdünnte Blausäure, zu der man einige Tropfen gelbes Ammoniumsulfid gesetzt hat, vorsichtig zur Trockne und fügt sodann einen Tropfen Ferrichloridlösung hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe Färbung an.

Die einfachen Metallcyanide erhält man durch Einwirkung wässeriger Blausäure auf Oxide oder Hydroxide; ausserdem kennt man noch eine grosse Anzahl von Doppelcyaniden, d. h. Cyanide, welche zwei Metalle enthalten.

Kaliumcyanid, KCN, entsteht, wenn Kalium in Cyangas oder Blausäuredampf erhitzt wird, oder wenn man Blausäure zu Kalilauge setzt. Im Grossen stellt man dieses Salz dar durch Schmelzen von Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) mit Pottasche, wobei das Eisen durch Kalium ersetzt wird. Das Kaliumcyanid ist ein weisses, in Wasser sehr lösliches Salz und ist isomorph mit Kaliumchlorid; beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung; bei Luftzutritt nimmt die geschmolzene Masse Sauerstoff auf und verwandelt sich in Kaliumcyanat. Durch die schwächsten Säuren wird es unter Entweichen von Blausäure zersetzt; dies geschieht schon durch das in der Luft vorhandene Kohlendioxid, weshalb das Salz immer nach Blausäure riecht und ebenso giftig wie diese ist. Das Kaliumcyanid wird in der Photographie häufig angewendet, um vom Licht nicht getroffenes und daher unverändertes Silberchlorid aufzulösen. In Silbersalzen erzeugt eine Kaliumcyanidlösung zuerst einen käsigen Niederschlag von Silbercyanid, welcher sich leicht in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst, indem lösliches Kaliumsilbercyanid, KCN + AgCN, entsteht. Man benutzt diese Lösung zur galvanischen Versilberung, und das lösliche Kaliumgoldcyanid, KCN + AuCN, dient zur Vergoldung. Natrium- und Ammoniumcyanid sind ebenfalls sehr lösliche und giftige Salze.

Quecksilbercyanid, $Hg\begin{cases}CN\\CN\end{cases}$, ist ein in weissen Nadeln krystallisirendes Salz, das man durch Auflösen von rothem Quecksilberoxid in wässeriger Blausäure erhält. Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber und Cyangas; dabei bleibt eine braune Substanz zurück, welche Kohlenstoff und Stickstoff in dem nämlichen Verhältnisse enthält wie Cyan; man nennt diese Substanz Paracyan.

Alle anderen einfachen Cyanide der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich; dieselben lösen sich aber in Lösungen der Cyanide der Alkalimetalle, und aus diesen Lösungen scheiden sich beim Verdampfen krystallisirte Doppelcyanide aus. Unter diesen Doppelcyaniden sind die des Kaliums und Eisens die wichtigsten; das Eisen ist darin auf eine andere

Weise enthalten, als in den gewöhnlichen Eisensalzen; es wird nämlich daraus nicht durch solche Fällungsmittel, wie Ammoniak, Schwefelammonium u. s. w. niedergeschlagen. Aehnliche Verbindungen geben Kobalt und einige andere Metalle. Man nimmt in demselben metallhaltige Radicale an.

Kaliumferrocyanid, $K_4(CN)_6Fe$. Dieses Salz, welches gewöhnlich gelbes Blutlaugensalz genannt wird, stellt man fabrikmässig dar durch Erhitzen stickstoffhaltiger Thiersubstanzen, wie Haare, Klauen, Hufe, getrocknetes Blut u. s. w. mit Aetzkali. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt und zu der Lösung, die Kaliumcyanid enthält, frisch gefälltes Ferrocarbonat gesetzt:

$$6\,KCN + FeCO_3 = K_4(CN)_6Fe + K_2CO_3.$$

Das Salz bildet grosse, gelbe, quadratische Krystalle, welche 3 Molecüle Wasser enthalten; es ist nicht giftig und wirkt in grösserer Menge genommen schwach abführend. Zum Glühen erhitzt zersetzt es sich in Stickstoff, Kaliumcyanid und Kohleneisen. Erhitzt man es mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht Blausäure; heisse concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus reines Kohlenoxid:

$$K_4(CN)_6Fe + 6\,H_2O + 6\,H_2SO_4 = FeSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 3\,(NH_4)_2SO_4 + 6\,CO.$$

Eine Blutlaugensalzlösung erzeugt in der Lösung eines Ferrosalzes einen weissen, an der Luft rasch blau werdenden Niederschlag; Ferrisalze werden tiefblau gefällt, indem Eisenkaliumferrocyanid $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Fe_2}\\ K_2\end{matrix}\right\}[(CN)_6Fe]_2$ entsteht, welches in Salzlösungen unlöslich ist, sich aber in reinem Wasser mit tiefblauer Farbe löst; setzt man zu dieser Lösung ein Ferrosalz, so bildet sich das in Wasser unlösliche Berlinerblau $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Fe_2}\\ \overset{II}{Fe}\end{matrix}\right\}[(CN)_6Fe]_2$, welches fabrikmässig gewonnen wird, indem man Blutlaugensalz mit an der Luft oxidirtem Eisenvitriol fällt und den Niederschlag mit Chlorwasser wäscht. In Kupfersalzen erzeugt Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag von Kupferferrocyanid, $Cu_2(CN)_6Fe$.

Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4(CN)_6Fe$. Setzt man Salzsäure zu einer concentrirten Lösung von Blutlaugensalz, so scheidet sich diese Verbindung als weisser Niederschlag aus, welcher sich an der Luft rasch bläut. Aus weingeistiger

Lösung kann diese Säure in grossen Krystallen erhalten werden. Sie ist vierbasisch und eine starke Säure, welche kohlensaure und essigsaure Salze zersetzt.

Kaliumferricyanid, $K_3(CN)_6Fe$. Leitet man Chlor durch eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes, bis die Flüssigkeit Ferrisalze nicht mehr blau fällt, so erhält man eine Lösung der obigen Verbindung, welche man von dem zugleich entstandenen Kaliumchlorid durch Krystallisiren trennt. Das Kaliumferricyanid bildet grosse säulenförmige Krystalle, welche eine dunkelrothe Farbe besitzen, weshalb das Salz auch rothes Blutlaugensalz genannt wird. Bringt man Kaliumamalgam in die wässerige Lösung, so bildet sich wieder Kaliumferrocyanid. Das rothe Blutlaugensalz erzeugt in Lösungen der Ferrisalze keinen Niederschlag, sondern eine dunkelbraune Färbung. Mit Ferrosalzen giebt es Berlinerblau; bei dieser Reaction wird das Ferricyanid zu einer Ferrocyanverbindung reducirt, die sich dann mit dem Gemisch der zwei Eisensalze zu Berlinerblau umsetzt:

$$2\,K_3(CN)_6Fe + 3\,FeCl_2 + H_2O = 2\,HK_3(CN)_6Fe + Fe_2Cl_6 + FeO$$
$$= \overset{VI}{\underset{Fe}{Fe_2}}\}[(CN)_6Fe]_2 + H_2O + 6\,KCl.$$

Die Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3(CN)_6Fe$, bildet bräunliche, zerfliessliche Krystalle.

Durch Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure auf Ferro- oder Ferricyanide entsteht eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen, welche man Nitroprussidverbindungen nennt.

Das Natriumnitroprussid, $Na_2(CN)_5(NO)Fe$, bildet rubinrothe rhombische Krystalle. Dasselbe giebt, wie alle löslichen Nitroprusside, mit löslichen Metallsulfiden eine intensive, prachtvolle purpurfarbene Flüssigkeit, welche aber bald die Farbe wieder verliert, und es lässt sich die kleinste Menge eines löslichen Sulfides auf diese Weise auffinden.

Cyanchloride. Leitet man Chlor in eine Lösung von Quecksilbercyanid oder in wässerige Blausäure, so erhält man das flüssige Cyanchlorid, ClCN, eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche im reinen Zustande sich nicht beim Aufbewahren verändert, im unreinen aber sehr bald sich in

festes Cyanurchlorid, $Cl(CN)_3$, verwandelt; die letztere Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cyanursäure.

Cyansäure, CN.OH. Die Cyanate oder Salze der Cyansäure entstehen sehr leicht durch directe Oxidation der Cyanide. Aus diesen Salzen lässt sich die Cyansäure nicht durch stärkere Säuren abscheiden, indem sie im Augenblicke des Freiwerdens entweder durch Aufnahme von Wasser in Kohlendioxid und Ammoniak zerfällt oder in polymere Modificationen übergeht.

Eine dieser Polymeren, die Cyanursäure, $(CN)_3(OH)_3$, welche man durch Einwirkung von Wasser auf Cyanurchlorid erhält, zerfällt beim Erhitzen in drei Molecüle Cyansäure, deren Dampf man in einer Kältemischung verdichtet. Die Cyansäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche sich, sobald sie aus der Kältemischung herausgenommen wird, in eine polymere Modification, das Cyanmelid, verwandelt, welches eine weisse porzellanartige Masse bildet. Die Cyansäure löst sich in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit, welche sich bald in Kohlendioxid und Carbamid zersetzt:

$$2\,CN{\cdot}OH + H_2O = CO_2 + CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}.$$

Unter den Cyanaten ist das Ammoniumcyanat, $CN.ONH_4$, das wichtigste; dasselbe entsteht, wenn die Dämpfe der Cyansäure mit trocknem Ammoniak zusammenkommen; es ist eine feste, weisse Substanz, welche sich beim Erhitzen in Carbamid oder Harnstoff, $CO(NH_2)_2$, verwandelt; das in Wasser gelöste Salz erleidet diese Umwandlung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, augenblicklich beim Kochen.

Sulfocyansäure, CN·SH. Das Kaliumsalz dieser Säure, welche zur Cyansäure in der nämlichen Beziehung steht wie Schwefelwasserstoff zum Wasser, erhält man durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kaliumferrocyanid und Pottasche und Ausziehen der erkalteten Masse mit Weingeist. Das Kaliumsulfocyanat, CN.SK, krystallisirt in wasserhellen Nadeln. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es Carbonylsulfid COS

$$CN{\cdot}SH + H_2O = COS + NH_3.$$

Bringt man ein lösliches Sulfocyanat mit der Lösung eines Ferrisalzes zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelblut-

roth, indem Ferrisulfocyanat entsteht. Das Mercurisalz, $(CN)_2S_2Hg$, ist ein weisses unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter starkem Aufblähen verbrennt und dabei einen äusserst voluminösen Rückstand hinterlässt. Dieses Salz dient zur Darstellung der sogenannten Pharaoschlangen.

Die reine Sulfocyansäure erhält man am besten, wenn man dieses Salz mit Schwefelwasserstoff zersetzt; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend wie Essigsäure riecht.

Cyanamid, $CN{\cdot}NH_2$, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Cyanchlorid; es ist ein fester krystallinischer Körper, welcher beim Erhitzen sich in das polymere Cyanuramid, $(CN)_3(NH_2)_3$, verwandelt. In wässeriger Lösung verwandelt es sich leicht in Harnstoff:

$$CN{\cdot}NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2.$$

Carbonyl- und Sulforcarbonylverbindungen.

Das Radical Carbonyl, CO, ist zweiwerthig und als Kohlenoxid im freien Zustande bekannt; von demselben leiten sich folgende Verbindungen ab:

Carbonylchlorid $CO.Cl_2$ Carbonyloxid oder Kohlendioxid $CO.O$

Kaliumcarbonat $CO\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$ Carbonylsulfid $CO.S$

Carbamid $CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$

In den Sulfocarbonylverbindungen nehmen wir das im freien Zustande nicht bekannte zweiwerthige Sulfocarbonyl, CS, an.

Verschiedene der hierher gehörigen Verbindungen sind schon unter Kohlenstoff abgehandelt worden.

Carbonyl, CO. Das Kohlenoxid vereinigt sich direct mit Chlor zu Carbonylchlorid, $COCl_2$, mit Schwefeldampf zu Carbonylsulfid, COS, und mit Aetzkali zu Kaliumformiat $\overset{COH}{K}\}O$.

Carbonylchlorid oder Phosgen, $COCl_2$, entsteht beim Zusammentreffen von trocknem Chlor und trocknem Kohlenoxid im Sonnenlichte. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das sich beim Abkühlen zu einer bei $+8^0$ siedenden Flüssigkeit verdichtet; es riecht unangenehm erstickend. Mit Wasser zerfällt es rasch in Kohlendioxid und Salzsäure

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Carbonylsulfid, COS, bildet sich, wenn man Schwefeldampf mit Kohlenoxid gemischt durch eine schwach glühende Porcellanröhre streichen lässt. Am besten aber erhält man es durch Einwirkung von kalter mässig verdünnter Schwefelsäure auf Kaliumsulfocyanat; die freiwerdende Sulfocyansäure zerfällt dabei unter Aufnahme von Wasser:

$$CN.SH + H_2O = COS + NH_3.$$

Es ist ein farbloses Gas, das harzartig und zugleich an Schwefelwasserstoff erinnernd riecht. Von Kalilauge wird es langsam gelöst unter Bildung von Kaliumsulfid und Kaliumcarbonat.

Carbaminsäure, $CO\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Ammoniumsalz bildet sich, wenn trocknes Kohlendioxid mit trocknem Ammoniakgas zusammenkommt; dasselbe verwandelt sich mit Wasser zusammengebracht in Ammoniumcarbonat:

$$CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases}.$$

Carbamid oder Harnstoff, $CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$. Das Carbamid entsteht durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Carbonychlorid:

$$COCl_2 + 4NH_3 = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2NH_4Cl.$$

Ferner, wenn man Ammoniumcarbamat oder das gewöhnliche käufliche kohlensaure Ammoniak in verschlossenen Gefässen auf 140° erhitzt, wobei sich Wasser abspaltet.

Diese Verbindung ist schon lange unter dem Namen Harnstoff bekannt, da sie sich im Harn der Säugethiere, Vögel und Reptilien findet. Um den Harnstoff aus Harn abzuscheiden, verdampft man denselben zur dünnen Syrupsconsistenz und setzt nach dem Erkalten reine starke Salpetersäure hinzu, wodurch sich salpetersaurer Harnstoff ausscheidet. Zweckmässiger aber ist die künstliche Darstellung aus Ammoniumcyanat, welches Salz, wie schon erwähnt, sich in wässeriger Lösung namentlich beim Eindampfen leicht in Harnstoff umsetzt:

$$\begin{matrix}CN\\NH_4\end{matrix}\Big\}O = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}.$$

Man schmilzt getrocknetes Blutlaugensalz mit Pottasche zu-

sammen und setzt zu der Schmelze nach und nach Mennige, wobei sich Kaliumcyanat bildet, das man in Wasser löst, dann Ammoniumsulfat zusetzt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand besteht aus Kaliumsulfat und Harnstoff, welchen letzteren man durch Weingeist auszieht.

Der Harnstoff bildet lange, nadelförmige, gestreifte Krystalle, ist leicht in Wasser löslich und schmeckt kühlend wie Salpeter. Seine Lösung reagirt neutral, aber trotzdem hat er einen scharf ausgeprägten basischen Charakter und verbindet sich wie das Ammoniak mit Säuren zu gut krystallisirten Salzen, unter denen das Nitrat, $CO(NH_2)_2NO_3H$, sehr charakteristisch ist. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, ist aber fast unlöslich in Salpetersäure. Das Oxalat, $2[CO(NH_2)_2]C_2O_4H_2$, ist in kaltem Wasser nur wenig löslich.

Der Harnstoff geht auch mit Metalloxiden und Metallsalzen Verbindungen ein; so fällt Mercuridnitrat aus einer Harnstofflösung die unlösliche Verbindung $Hg(NO_3)_2 + 2\,CO(NH_2)_2(HgO)_3$. Man benutzt diese Verbindung, um die Menge des Harnstoffs im Urin zu bestimmen.

Erhitzt man Harnstoff mit Wasser auf 100°, so geht er unter Aufnahme von Wasser in Ammoniumcarbonat über. Für sich erhitzt, verwandelt er sich in Ammoniak und Cyanursäure, durch salpetrige Säure wird er nach folgender Gleichung zersetzt:

$$CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2\,HNO_2 = CO_2 + 3\,H_2O + 2\,N_2.$$

Der Harnstoff entsteht im Organismus durch Oxidation der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Körpers und die im Urin ausgeschiedene Menge ist ein Maass für den in den stickstoffhaltigen Geweben vor sich gehenden Stoffwechsel.

Sulfocarbonsäure, $CS\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$. Gerade so, wie sich Kohlendioxid mit Oxiden zu Carbonaten verbindet, so vereinigt sich Kohlendisulfid mit Metallsulfiden zu Sulfocarbonaten. So entsteht Natriumsulfocarbonat, wenn man Schwefelkohlenstoff in einer Lösung von Natriumsulfid auflöst. Setzt man dann Salzsäure hinzu, so scheidet sich die freie Sulfocarbonsäure als schweres, braunes, sehr widerlich riechendes Oel aus.

Sulfocarbamid oder Schwefelharnstoff, $CS\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$, bildet sich aus Ammoniumsulfocyanat, wenn man es auf 170° erhitzt. Es krystallisirt in langen, farblosen Nadeln und verbindet sich wie der Harnstoff mit Säuren.

Fettkörper und verwandte wasserstoffärmere Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}.

Diese Kohlenwasserstoffe, deren erstes Glied das Sumpfgas ist, sind dadurch ausgezeichnet, dass sie in der Kälte von energisch oxidirenden Körpern, wie Salpetersäure und Chlorsäure nicht angegriffen werden und man bezeichnet sie deshalb als Paraffine (von *parum affinis*). Chlor erzeugt mit ihnen Substitutionsproducte; bei gemässigter Einwirkung wird erst ein Atom Wasserstoff erhitzt und man erhält Chloride einatomiger Alkoholradicale. Sumpfgas liefert so Methylchlorid CH_3Cl:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + ClH$$

Bei weiterer Einwirkung entstehen höher gechlorte Producte.

Paraffine können auf verschiedene Weisen erhalten werden:

1. Man bringt das Jodid eines Alkoholradicals mit Zink und Salzsäure zusammen:

$$C_6H_{13}J + H_2 = C_6H_{14} + HJ$$

2. Man erhitzt diese Jodide in verschlossenen Gefässen mit Zink, wobei Zinkjodid entsteht und die zwei freiwerdenden Alkoholradicale sich mit einander verbinden:

$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2$$

Ferner bilden sie sich bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und sind daher in Steinkohlen- und Holztheer enthalten, und manche Arten von Steinöl, wie das von Pensylvanien, bestehen fast ausschliesslich aus Paraffinen, von welchem man die von C_2H_6 — $C_{16}H_{34}$ abgeschieden hat. Die genauer untersuchten derselben sind die folgenden:

	Siedepunkt		Siedepunkt
Methan CH_4	Gas	Hexan C_6H_{14}	70°
Aethan C_2H_6	—	Heptan C_7H_{16}	99°
Propan C_3H_8	—	Octan C_8H_{18}	124°
Butan C_4H_{10}	1°	Dodecan $C_{12}H_{26}$	202°
Pentan C_5H_{12}	38°	Hekdecan $C_{16}H_{24}$	278°

In diesen Kohlenwasserstoffen, welche man **normale Paraffine** nennt, sind die Kohlenstoffatome in einer einfachen Kette zusammengereiht, so ist z. B. die Constitution des Pentans die folgende:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

Im Capitel über Isomerie wurde schon erwähnt, dass bei diesen Kohlenwasserstoffen auch isomere Verbindungen vorkommen, so kennt man zwei Butane und drei Pentane; im folgenden werden verschiedene dieser Fälle näher erläutert werden.

Die Paraffine finden zahlreiche technische Verwendung; so benutzt man die leichter flüchtigen Antheile des Steinöls oder Petroleums als Lösungsmittel für Fette, Harze u. s. w.; die höher flüchtigen theils als Brennöle und theils als Schmiermittel, die kohlenstoffreichsten Paraffine sind starre, krystallinische Körper; dieselben gewinnt man aus gewissen Arten von Steinkohlentheer und aus dem Steinöl von Canada und benützt sie zur Anfertigung von Kerzen.

Verbindungen einwerthiger Radicale.

1. **Primäre Alkohole.** Dieselben leiten sich von den Paraffinen dadurch ab, dass ein Atom Wasserstoff in einer der Gruppen CH_3 durch Hydroxyl ersetzt ist und sie lassen sich daher mit den Verbindungen einwerthiger Elemente, wie Wasserstoff oder Kalium, vergleichen. So betrachtet man den Weingeist oder Aethylalkohol, C_2H_6O, als Wasser, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Aethyl, C_2H_5, ersetzt ist, gerade wie Kaliumhydroxid oder Aetzkali aufgefasst wird als Wasser, in welchem ein Atom Kalium Wasserstoff vertritt:

KOH Kaliumhydroxid $\quad C_2H_5 \cdot OH$ Aethylhydroxid oder Aethylalkohol

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Aetzkali entstehen Kaliumchlorid und Wasser, und auf dieselbe Weise werden, durch Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol, **Aethylchlorid**, C_2H_5Cl, und Wasser gebildet:

$$KOH + ClH = KCl + H_2O;$$
$$C_2H_5 \cdot OH + ClH = C_2H_5Cl + H_2O.$$

Diese Uebereinstimmung zeigt sich weiter darin, dass wir im Alkohol den Wasserstoff des Hydroxyls ebenso durch Aethyl ersetzen können und den Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, erhalten, wie aus dem Kaliumhydroxid durch Wasserstoffersetzung Kaliumoxid, $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$, gebildet wird. Ebenso haben wir Aethylverbindungen, welche den Kaliumsalzen entsprechen:

KNO_3 Kaliumnitrat	$C_2H_5NO_3$ Aethylnitrat
$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4$ Kaliumhydrosulfat	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$ Aethylhydrosulfat
$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$ Kaliumsulfat	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4$ Aethylsulfat.

Genau dasselbe Verhalten zeigen alle einwerthigen Alkoholradicale, wenn dieselben ein oder mehrere Atome Wasserstoff im Ammoniak ersetzen, so erhält man zusammengesetzte Ammoniake oder Amine:

$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ Ammoniak	$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$ Aethylamin
$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ Diäthylamin	$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Triäthylamin.

Wie in Ammoniak, so können auch in den analogen Verbindungen Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff solche Vertretungen stattfinden, z. B.:

$P\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Triäthylphosphin	$As\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ Trimethylarsin.

Auch mit Metallen gehen die Alkoholradicale Verbindungen ein; dieselben entsprechen den Metallchloriden, in welchen das Chlor durch das kohlenstoffhaltige Radical vertreten ist:

$Zn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Zinkchlorid	$Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Zinkäthyl
$Sn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Zinnchlorid	$Sn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_6\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Zinnäthyl.

2. Fette Säuren. In nächster Beziehung zu den Alkoholen steht eine Reihe von einbasischen Säuren, welche man,

da viele Glieder derselben in Thier- und Pflanzenfetten fertig gebildet enthalten sind, mit dem Namen fette Säuren bezeichnet. Unter dem Einflusse oxidirender Körper verliert jeder primäre Alkohol zunächst 2 Atome Wasserstoff und geht in eine Verbindung über, welche man Aldehyd nennt, z. B.:

$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O.$$

Aus Aethylalkohol entsteht Acetaldehyd. Die Aldehyde sind ungesättigte Verbindungen; durch Wiederaufnahme von 2 Atomen Wasserstoff werden sie in den ursprünglichen Alkohol zurückverwandelt; noch leichter als mit Wasserstoff verbinden sie sich mit einem Atom Sauerstoff, wodurch die dem Alkohol entsprechende fette Säure entsteht, z. B.:

Aethylalkohol . . $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure . . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$

Butylalkohol . . $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$ Buttersäure . . $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O.$

Die fetten Säuren leiten sich also von den Alkoholen dadurch ab, dass in den letzteren 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt sind, und jedes bildet den Ausgangspunkt für eine grosse Gruppe von Verbindungen, die dasselbe sauerstoffhaltige Radical enthalten, welches sich von dem Alkoholradical mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen dadurch unterscheidet, dass es 1 Atom Sauerstoff an der Stelle von 2 Atomen Wasserstoff enthält; so sind Essigsäure und ihre Abkömmlinge Verbindungen des Radicals Acetyl, C_2H_3O. Wird das Hydroxyl einer Säure durch Chlor ersetzt, so entsteht ein Säurechlorid, z. B. Acetylchlorid, C_2H_3OCl. Der Wasserstoff des Hydroxyls kann nicht bloss durch Metalle vertreten werden, sondern auch durch Alkoholradicale, wodurch man die Aether der fetten Säuren erhält, wie Essigsäure-Aethyläther oder Aethylacetat $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$; ferner durch die Säureradicale selbst, wie im Acetyloxid oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O.$

Jede fette Säure lässt sich wieder zu Aldehyd reduciren; dies findet statt, wenn man ein Salz derselben mit einem ameisensauren Salze erhitzt:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O = Na_2CO_3 + C_2H_4O$$

Auch der Sauerstoff des Hydroxyls kann durch Schwefel ersetzt werden; aus Essigsäure entsteht auf diese Weise die Thiacetsäure, von der sich ebenfalls wieder eine grosse Anzahl von schwefelhaltigen Verbindungen ableiten:

Thiacetsäure . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$ Kaliumthiacetat . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}S$

Acethylthiacetat $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ Thiacetsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S.$

Die einwerthigen Säureradicale bilden ferner, indem sie an der Stelle von Wasserstoff Ammoniak einnehmen, eine Reihe zusammengesetzter Ammoniake, welche man Amide nennt:

Acetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Diacetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethyldiacetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.$

Bei mehreren Reactionen zerfallen die Säuren dieser Reihe auf die Art, dass 1 Atom Kohlenstoff austritt; leitet man z. B. durch eine concentrirte Lösung des Kaliumsalzes der Essigsäure einen galvanischen Strom, so zerfällt dieselbe in Wasserstoff, Kohlendioxid und Methyl, welches letztere sich im Augenblicke des Freiwerdens mit einem zweiten Methyl zu Aethylwasserstoff verbindet:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = 2CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}.$$

Erhitzt man ein essigsaures Salz mit einem Alkali, so entstehen ein Carbonat und Methylwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}CO_3.$$

Umgekehrt kann jede fette Säure aus einer Verbindung eines Alkoholradicals gebildet werden, welches 1 Atom Kohlenstoff weniger enthält.

Natriummethyl und Kohlendioxid verbinden sich direct zu Natriumacetat:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\} + CO_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O.$$

Ersetzt man im Methyljodid Jod durch Cyan, so erhält man Acetonitril, welches mit Kalilauge erhitzt Ammoniak und Kaliumacetat giebt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + NH_3.$$

Will man diese Zersetzungen und Bildungsweisen der Essigsäure durch eine Formel wiedergeben, so muss dieselbe ausdrücken, dass diese Säure das Radical Methyl enthält. Die oben für die Essigsäure gebrauchte Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ drückt nur aus, dass in vielen Reactionen das Radical Acetyl die Rolle eines einwerthigen Radicals spielt und dass man die Essigsäure als Wasser betrachten kann, in welchem Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist; um aber weiteren Reactionen dieser Säure Rechnung zu tragen, muss obige Formel weiter zerlegt werden in $\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\H\end{matrix}\right\}O$, und die allgemeine Formel für die fetten Säuren wird dann $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, d. h. man kann dieselben betrachten als Verbindungen der Alkoholradicale mit der einwerthigen Gruppe $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, in welcher von den vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs zwei mit Sauerstoff und eine mit Hydroxyl gesättigt sind, eine also noch frei ist. Man hat dieser Gruppe den Namen Carboxyl gegeben; dieselbe ist in allen organischen Säuren enthalten. Das Carboxyl entsteht durch Oxidation von Methyl, CH_3, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

CH_3	CH_3	CH_3
Aethan |	Aethylalkohol |	Essigsäure |
CH_3	$CH_2.OH$	$CO.OH$

es bildet sich ferner aus der Gruppe CN, dem Cyan, wie wir oben gesehen haben. Umgekehrt lässt sich das Carboxyl wieder leicht in Cyan überführen, indem man dem Ammoniumsalz einer fetten Säure 2 Molecüle Wasser entzieht; wenn man z. B. Ammoniumacetat mit Phosphorpentoxid erhitzt, so erhält man Acetonitril (Methylcyanid):

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.ONH_4\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CN\end{matrix} + 2\ H_2O.$$

Der Wasserstoff der in den Säuren enthaltenen Alkoholradicale kann durch einwerthige Elemente oder Radicale vertreten werden; so bilden sich, wenn Chlor auf Essigsäure einwirkt, drei chlorhaltige Säuren:

Monochloressigsäure $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CO.OH\end{matrix}$ Dichloressigsäure $\begin{matrix}CHCl_2\\|\\CO.OH\end{matrix}$

Trichloressigsäure $\begin{matrix}CCl_3\\|\\CO.OH\end{matrix}$.

Behandelt man den Aether einer fetten Säure mit Natrium, so entweicht Wasserstoff, und Natrium tritt an dessen Stelle; aus Aethylacetat erhält man so die Verbindung $\begin{matrix}CH_2Na\\|\\CO.OC_2H_5\end{matrix}$. Wirkt man darauf mit dem Jodid eines Alkoholradicals ein, so entsteht Natriumjodid und das Radical ersetzt das Metall. Aethyljodid z. B. giebt mit obiger Verbindung den Aethyläther der Aethylessigsäure, $\begin{matrix}CH_2.C_2H_5\\|\\CO.OC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_3H_7\\|\\CO.OC_2H_5\end{matrix}$.

Die Aethylessigsäure ist aber identisch mit der Buttersäure, welche in der Butter enthalten ist.

Wie man sieht, lassen sich durch diese Reaction aus der Essigsäure alle höheren Glieder der Reihe synthetisch darstellen; man braucht nur ein Atom Wasserstoff des Methyls durch die verschiedenen Alkoholradicale zu ersetzen.

Bei weiterer Einwirkung von Natrium auf Aethylacetat erhält man die Verbindungen $\begin{matrix}CHNa_2\\|\\CO.OC_2H_5\end{matrix}$ und $\begin{matrix}CNa_3\\|\\CO.OC_2H_5\end{matrix}$, in welcher sich ebenfalls das Natrium durch Alkoholradicale ersetzen lässt; so entstehen durch Einwirkung von Jodmethyl die Säureäther der Dimethylessigsäure oder Isobuttersäure und der Trimethylessigsäure oder tertiären Valeriansäure.

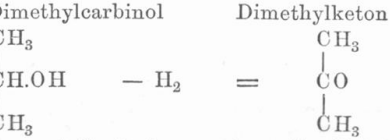
Die genauer bekannten primären Alkohole und fetten Säuren sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die als normale bezeichneten enthalten die Kohlenstoffatome auf dieselbe Weise verbunden wie die normalen Paraffine. Die Constitution der übrigen wird, so weit sie bekannt ist, im Folgenden näher erläutert werden.

Normale Alkohole.		Siedepunkt	Normale fette Säuren.		Siedepunkt
Methylalkohol	CH_4O	66°	Ameisensäure	CH_2O_2	100°
Aethylalkohol	C_2H_6O	78.4°	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	118°
Propylalkohol	C_3H_8O	97°	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	140°
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	116°	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	162°
Pentylalkohol	$C_5H_{12}O$	137°	Pentylsäure	$C_5H_{10}O_2$	184°
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	157°	Hexylsäure	$C_6H_{12}O_2$	205°
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	176°	Heptylsäure	$C_7H_{14}O_2$	223°
Octylalkohol	$C_8H_{18}O$	195°	Octylsäure	$C_8H_{16}O_2$	233°
			Nonylsäure	$C_9H_{18}O_2$	254°
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	109°	Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	153°
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	132°	Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	175°
Isohexylalkohol	$C_6H_{14}O$	150°	Isohexylsäure	$C_6H_{12}O_2$	199°
Isoheptylalkohol	$C_7H_{16}O$	165°	Isoheptylsäure	$C_7H_{14}O_2$	212°

		Schmelzpunkt			Schmelzpunkt
—			Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	30°
—			Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	43.6°
—			Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	53.8°
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	50°	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	62°
—			Magarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	—
—			Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	49.2°
—			Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	75°
—			Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	76°
Cerylalkohol	$C_{27}H_{56}O$	79°	Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$	78°
Myricylalkohol	$C_{30}H_{62}O$	85°	Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$	80°

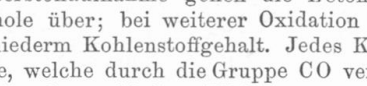
3. Secundäre Alkohole. In den secundären Alkoholen ist die Gruppe HO mit einem Kohlenstoffatome verbunden, welches mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht; es folgt hieraus, dass das Anfangsglied dieser Reihe 3 Atome Kohlenstoff enthalten muss; es ist dies der secundäre Propylalkohol oder das Dimethylcarbinol:

Wie bei den primären Alkoholen, so lässt sich auch bei den secundären die Hydroxylgruppe leicht durch die Elemente der Chlorgruppe ersetzen und man erhält auf diese Weise secundäre Chloride, Jodide u. s. w.; ebenso lässt sich der Wasserstoff dieser Gruppe durch andere Radicale vertreten; dieselben bilden ebenfalls zusammengesetzte Ammoniake u. s. w. So grosse Aehnlichkeit auch diese 2 Reihen der Alkohole zeigen, so scharf unterscheiden sie sich wieder durch ihr Verhalten gegen Oxidationsmittel. Wie die primären, so geben auch die secundären beim Oxidiren zuerst 2 Atome Wasserstoff ab; hierbei entsteht aber kein Aldehyd, sondern eine Verbindung, welche man Aceton oder Keton nennt:



Durch Wasserstoffaufnahme gehen die Ketone wieder in secundäre Alkohole über; bei weiterer Oxidation zerfallen sie in Säuren von niederm Kohlenstoffgehalt. Jedes Keton enthält 2 Alkoholradicale, welche durch die Gruppe CO vereinigt sind; Ketone entstehen auf verschiedene Weise.

Wirkt man mit Zinkmethyl auf Acetylchlorid, so erhält man das Dimethylketon; Zinkäthyl und Acetylchlorid geben Methyläthylketon:



Ketone entstehen ferner, wenn man Salze der fetten Säuren der trocknen Destillation unterwirft oder die Dämpfe der Säure durch rothglühende Röhren leitet:

Ausser durch Wasserstoffaddition zu den Ketonen bilden sich die secundären Alkohole durch Reduction mehrwerthiger Alkohole, sowie durch Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, wobei secundäre Chloride u. s. w. gebildet werden. Die bis jetzt näher untersuchten secundären Alkohole sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

		Siedepunkt
Dimethylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}$ CH.OH	84°
Methyläthylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ CH.OH	97°
Methylisopropylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\right\}$ CH.OH	108°
Methylpropylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}$ CH.OH	120°
Methylbutylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\}$ CH.OH	136°
Methylpentylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}$ CH.OH	160°
Methylhexylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}$ CH.OH	181°
Methylnonylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_9H_{19}\end{matrix}\right\}$ CH.OH	229°

Tertiäre Alkohole. In diesen Verbindungen ist die Hydroxylgruppe mit einem Kohlenstoffatome verbunden, welcher mit 3 anderen vereinigt ist; dieselben bilden ebenfalls Chloride u. s. w. Man erhält diese Alkohole, wenn man auf das Chlorid einer fetten Säure einen Ueberschuss der Zinkverbindung eines Alkoholradicals einwirken lässt und die erhaltene krystallinische Masse mit Wasser behandelt.

Das Anfangsglied der Reihe ist der tertiäre Butylalkohol oder das Trimethylcarbinol, den man durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid erhält:

$$CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_3COH + Zn\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$$

Folgende tertiäre Alkohole sind bis jetzt dargestellt worden:

		Siedepunkt
Trimethylcarbinol	$(CH_3)_3COH$	82°
Dimethyläthylcarbinol	$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ COH	100°
Dimethylpropylcarbinol	$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\right\}$ COH	112°
Dimethylpropylcarbinol	$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_3H_7\end{matrix}\right\}$ COH	115°
Methyldiäthylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}$ COH	120°
Triäthylcarbinol	$(C_2H_5)_3COH$	140°
Diäthylpropylcarbinol	$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C_3H_7\end{matrix}\right\}$ COH	—

Bei weiterer Oxidation liefern die Ketone Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt und ähnlich verhalten sich die tertiären Alkohole; dabei bleibt bei den Ketonen das beständigste Alkoholradicale in Verbindung mit der Gruppe CO und bei den tertiären Alkoholen mit dem Kohlenstoffatom, welches die ganze Gruppe zusammenhält, während die anderen Radicale ebenso oxidirt werden, wie die ihnen entsprechenden Alkohole. Dimethylketon, $CH_3 . CO . CH_3$, liefert daher bei der Oxidation Essigsäure und Ameisensäure (welche letztere durch weitere Oxidation in Kohlensäure übergeht) und aus Diäthylketon, $C_2H_5 . CO . C_2H_5$, entstehen Propionsäure und Essigsäure und dieselben Säuren bilden sich bei der Oxidation von Triäthylcarbinol $(C_2H_5)_3 C . OH$.

Methylverbindungen.

Methylalkohol, $CH_3 . OH$, bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes und wird deshalb auch Holzgeist genannt; in Verbindung mit Salicylsäure ist er im ätherischen Oele von *Gaultheria procumbens*, dem sogenannten Wintergrünöl, enthalten. Künstlich kann man den Methylalkohol aus dem Sumpfgas darstellen, und da dieser Kohlenwasserstoff sich aus seinen Elementen aufbauen lässt, ist es möglich, den Holzgeist synthetisch darzustellen. Um reinen Methylalkohol zu erhalten, verwendet man die wässerigen Destillationsproducte des Holzes, welche ungefähr 1 Proc. enthalten. Man destillirt dieselben mehrmals über Kalk, um Essigsäure und andere Beimischungen zu entfernen, und stellt aus dem noch verschiedene andere Körper enthaltenden rohen Holzgeist das reine krystallisirte Methyloxalat, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} C_2O_4$, dar, welches mit Wasser destillirt in Oxalsäure und Methylalkohol zerfällt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} C_2O_4 + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} C_2O_4 + 2\,CH_3 . OH.$$

Aus dem Destillate entfernt man das Wasser durch Rectification über gebrannten Kalk und erhält den reinen Methylalkohol als eine farblose Flüssigkeit, welche bei 66^0 siedet, bei 0^0 das specifische Gewicht 0,8142 hat und mit nichtleuchtender Flamme brennt. Der Methylalkohol riecht dem Weingeist ähnlich; wie dieser mischt er sich in allen Verhältnissen mit Wasser, löst Harze und flüchtige Oele auf und kann statt dessen als Heizmaterial und Lösungsmittel verwendet werden.

Die Alkalimetalle lösen sich darin unter Entwickelung von Wasserstoff auf, wobei ein Methylat entsteht, wie z. B. Natriummethylat, $CH_3.ONa$; durch oxidirende Körper wird er in Ameisensäure verwandelt. Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Methylalkohol. Beide Flüssigkeiten vermischen sich unter starkem Erwärmen und als erstes Product entstehen Methylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4$, und Wasser; erwärmt man die erstere Verbindung mit einem zweiten Molecüle Methylalkohol, so findet ein weiterer Austausch von Wasserstoff und Methyl statt; dieser Austausch kann in zwei verschiedenen Richtungen vor sich gehen; ist ein Ueberschuss von Schwefelsäure in dem Gemische vorhanden, so entsteht Dimethylsulfat oder Schwefelsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4$:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

im anderen Falle bildet sich Methyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Die Methylschwefelsäure bildet weisse, sehr zerfliessliche Krystalle; sie ist eine einbasische Säure und bildet eine Reihe krystallisirter Salze. Dimethyläther ist ein farbloses Gas, welches angenehm ätherisch riecht und sich bei — 21° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

Methan oder Sumpfgas, CH_4, bildet sich, wie schon früher erwähnt, wenn organische Substanzen sich bei Luftabschluss langsam zersetzen, und findet sich daher in Steinkohlengruben (Grubengas) und in dem Gase, das sich aus dem Boden stehender Gewässer entwickelt. Man stellt dasselbe dar durch Erhitzen von Natriumacetat mit Aetznatron, wobei sich Methylwasserstoff und Natriumcarbonat bilden:

$$CH_3.CO_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2.$$

Methan tritt fast immer bei der trocknen Destillation organischer Körper auf und bildet einen Hauptbestandtheil des Leuchtgases; aus seinen Elementen erhält man es, wenn

man ein Gemisch von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer leitet. Es ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches mit schwach leuchtender Flamme brennt und mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge bildet; Chlor wirkt im zerstreuten Tageslicht darauf ein, und es entstehen Substitutionsproducte, von welchen Methylchlorid, CH_3Cl, Chloroform, $CHCl_3$, und Tetrachlormethan, CCl_4, die wichtigsten sind; im Sonnenlichte findet die Einwirkung des Chlors unter Explosion und Abscheidung von Kohle statt.

Methylchlorid, CH_3Cl, ist das Hauptproduct der Einwirkung gleicher Raumtheile von Sumpfgas und Chlor. Gewöhnlich stellt man diese Verbindung dar durch Erhitzen eines Gemisches von Holzgeist, Schwefelsäure und Kochsalz. Methylchlorid ist ein farbloses, angenehm riechendes Gas, welches sich bei — 20° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Angezündet brennt es mit schön grüner Flamme. Erhitzt man es in verschlossenen Gefässen mit Kalilauge längere Zeit auf 100°, so entsteht Methylalkohol:

$$CH_3Cl + KOH = CH_3.OH + KCl.$$

Methylbromid und Methyljodid sind farblose Flüssigkeiten, die man durch Einwirkung von Brom oder Jod und Phosphor auf Holzgeist erhält. Wird Jodmethyl mit Wasser und Zink in verschlossenen Gefässen stark erhitzt, so entsteht Methan:

$$2CH_3J + Zn + 2H_2O = 2CH_4 + ZnJ_2 + Zn(OH)_2.$$

Chloroform oder Trichlormethan, $CHCl_3$, ist eines der Producte der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas; zu seiner Darstellung im Grossen destillirt man Aethylalkohol mit einer Lösung von Chlorkalk. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 0° das specifische Gewicht 1,525 hat und bei 62° siedet. Sein Dampf eingeathmet erzeugt eine vorübergehende Gefühllosigkeit gegen äussere Schmerzen, und es wird deshalb häufig bei chirurgischen Operationen gebraucht.

Kohlentetrachlorid oder Tetrachlormethan, CCl_4, erhält man, wenn man Chlor im Sonnenlichte auf Chloroform einwirken lässt; es ist eine schwere farblose Flüssigkeit, die bei 77° siedet. Mit Wasser und Natriumamalgam in Berührung

gebracht wird dieser Verbindung das Chlor durch den frei werdenden Wasserstoff entzogen und zwar ein Atom nach dem anderen und als Endproduct dieser umgekehrten Substitution wird Sumpfgas erhalten.

Methylcyanide. Erhitzt man Methyljodid mit Silbercyanid, so erhält man 2 isomere Verbindungen, welche beide farblose Flüssigkeiten sind. Die Eine, Methylcarbylamin genannt, siedet bei 55° und ist ausgezeichnet durch ihren äusserst durchdringenden und widerlichen Geruch, der ein Gefühl von Bitterkeit im Mund und bis tief hinab in den Schlund erzeugt. Säuren zersetzen diese Verbindung, unter Bildung von Ameisensäure und Methylamin:

$$N\begin{Bmatrix}CH_3\\C\end{Bmatrix} + 2H_2O = N\begin{Bmatrix}CH_3\\H_2\end{Bmatrix} + CH_2O_2$$

Aus dieser Zersetzungsweise geht hervor, dass in dieser Verbindung das Cyan durch das Stickstoffatom mit dem Methyl verbunden ist.

Die zweite Verbindung, das Acetonitril entsteht in vorwiegender Menge durch Destillation eines Gemisches von Kaliumcyanid und Kaliummethylsulfat:

$$\begin{Bmatrix}K\\CN\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}CH_3\\K\end{Bmatrix} SO_4 = \begin{Bmatrix}CH_3\\CN\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}K\\K\end{Bmatrix} SO_4$$

Es besitzt einen stark ätherischen Geruch, siedet bei 77°, und wird durch Säuren nicht angegriffen. Mit Kalilauge erhitzt verwandelt es sich unter Ammoniakentwickelung in Essigsäure:

$$\begin{Bmatrix}CH_3\\CN\end{Bmatrix} + 2H_2O = \begin{Bmatrix}CH_3\\CO_2H\end{Bmatrix} + NH_3$$

Es vereinigt sich ferner mit Wasserstoff im *statu nascendi* zu Aethylamin:

$$NC_2H_3 + 2H_2 = N(C_2H_5)H_2.$$

In dieser Verbindung sind demnach die Kohlenstoffatome mit einander verbunden und dieselbe gehört der Aethylreihe an.

Formylverbindungen.

Formaldehyd, CH_2O, ist ein farbloses Gas, welches einen stechenden, die Augen und Nase stark reizenden Geruch

besitzt. Diese Verbindung bildet sich, wenn die Dämpfe von Methylalkohol mit Luft gemischt über eine glühende Platinspirale geleitet werden. Durch Sauerstoffaufnahme geht dieser Aldehyd leicht in Ameisensäure über.

Wie die meisten Aldehyde hat auch diese Verbindung grosse Neigung in einen polymeren Körper überzugehen, und sie verwandelt sich sehr rasch von selbst in Paraformaldehyd $C_3H_6O_2$, das ein weisser fester Körper ist.

Die Ameisensäure, CH_2O_2, findet sich fertig gebildet in den Ameisen und in den Brennesseln; sie bildet sich bei der Oxidation von Methylalkohol sowohl, als auch vieler anderer Substanzen, wie Zucker, Stärkmehl u. s. w. Synthetisch erhält man sie, wenn Kohlenoxid und Kalilauge längere Zeit auf 100° erhitzt werden:

$$CO + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O,$$

oder wenn Kohlendioxid und Wasserdampf mit Kalium zusammen kommen, wobei sich Kaliumhydrocarbonat und Kaliumformiat bilden:

$$2CO_2 + H_2O + K_2 = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO_3 + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Um verdünnte Ameisensäure darzustellen, zerlegt man krystallisirte Oxalsäure durch Erhitzen mit Glycerin. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlendioxid und Ameisensäure, welche mit Wasser gemischt überdestillirt:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2.$$

Aus der verdünnten Säure erhält man die reine, concentrirte Säure dadurch, dass man das Bleisalz darstellt, dasselbe gut trocknet und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die reine Ameisensäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche stechend riecht, stark sauer schmeckt und auf der Haut Blasen erzeugt. Sie siedet bei 100° und erstarrt bei + 1° zu einer weissen krystallinischen Masse. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zerfällt sie in Wasser und Kohlenoxid; durch oxidirende Körper wird sie in Kohlendioxid und Wasser verwandelt; wird Silbernitrat oder Quecksilbernitrat mit einer Lösung eines ameisensauren Salzes erhitzt, so wird das Metall reducirt und fällt als graues Pulver nieder, wobei Kohlendioxid unter Aufbrausen entweicht. Die Salze der Ameisensäure werden For-

miate genannt; sie sind alle in Wasser löslich und krystallisirbar. Wird Ammoniumformiat rasch erhitzt, so zerfällt es in Blausäure und Wasser:

$$CO_2H,NH_4 = CNH + 2H_2O.$$

Umgekehrt verwandelt sich die Blausäure unter Aufnahme von Wasser leicht in Ameisensäure. Die Blausäure ist demnach das Nitril der Ameisensäure, d. h. sie steht zu derselben genau in derselben Beziehung wie das Acetonitril zur Essigsäure.

Formamid, $COH.NH_2$, entsteht durch Erhitzen von Aethylformiat mit trocknem Ammoniakgas:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NH_3 = C_2H_5.OH + COH.NH_2.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 194° siedet und dabei zum Theil in Kohlenoxid und Ammoniak und zum Theil in Blausäure und Wasser zerfällt.

Aethylverbindungen.

Aethylalkohol, $C_2H_5.OH$ (Weingeist). Der Aethylalkohol wird im Grossen dargestellt und findet vielfache Verwendung; er bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Aethylverbindungen, welche sehr ausführlich und genau untersucht sind.

Der Aethylalkohol bildet sich bei der geistigen Gährung des Zuckers, welcher in Gegenwart von Hefe grösstentheils in Aethylalkohol und Kohlendioxid zerfällt. Nebenbei bilden sich noch andere Körper in kleiner Menge, welche später, wenn die Gährung näher beschrieben wird, erwähnt werden sollen. Weingeisthaltige Getränke bereitet man im Grossen durch Gährung von zuckerhaltigen Flüssigkeiten, wie Traubenmost, Malzauszug u. s. w. Durch Destillation erhält man daraus wasserhaltigen Weingeist, welchen man wiederholt rectificirt und dabei den Theil, welcher zuerst destillirt, für sich auffängt. Derselbe besteht aus stärkerem Weingeist, welcher bei einer niederern Temperatur siedet, als Wasser. Durch Destillation allein kann der Alkohol nicht vollständig vom Wasser getrennt werden. Der stärkste Weingeist, welcher auf diese Weise erhalten werden kann, enthält noch 10 Proc. Wasser.

Um wasserfreien oder absoluten Alkohol darzustellen, setzt man eine Verbindung zu, welche grosse Neigung hat, sich mit Wasser zu verbinden. Am geeignetsten hierzu ist frisch gebrannter Kalk, den man in kleine Stücke zerschlagen in einem Destillationsgefässe mit starkem Weingeist übergiesst; nach längerem Stehen destillirt man den wasserfreien Alkohol ab.

Der reine Aethylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche fast geruchlos ist, und brennend schmeckt. Sein specifisches Gewicht ist bei $0^0 = 0{,}8095$, bei $15{,}5^0 = 0{,}7937$, er siedet unter dem Normaldruck bei $78{,}4^0$. Durch die stärkste Kälte (-100^0) wird er nicht fest, sondern nur dickflüssig; er brennt mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme, zieht Wasser mit grosser Begierde an und mischt sich damit in allen Verhältnissen, wobei sich Wärme entwickelt und eine Volumverminderung eintritt.

Das Alkohol löst Harze, Fette, flüchtige Oele und viele andere in Wasser unlösliche Körper; ebenso sind viele Salze und Gase darin löslich. Der Werth weingeisthaltiger Flüssigkeiten beruht auf ihrem Gehalte an Alkohol, und es ist daher von grosser Wichtigkeit, die Menge desselben rasch und genau bestimmen zu können. Enthält der verdünnte Weingeist keinen Zucker oder andere Körper aufgelöst, so ermittelt man die Stärke desselben dadurch, dass man sein specifisches Gewicht vermittelst des Aräometers bestimmt und dasselbe mit einer Tabelle vergleicht, welche den dem gefundenen specifischen Gewichte entsprechenden Gehalt an Alkohol angiebt. Da der Weingeist sich durch Wärme beträchtlich ausdehnt, so muss bei einer solchen Bestimmung die Temperatur genau beobachtet und eine Correctur angebracht werden, wenn die Temperatur verschieden von der ist, bei welcher das Instrument getheilt wurde.

Der Alkoholgehalt geistiger Getränke ist sehr verschieden. Die verschiedenen Arten von Branntwein enthalten 40 bis 50 Proc.; Weine 17 Proc. (Madeira und Portwein) bis zu 7 oder 8 Proc. (leichte deutsche und französische Weine); starke englische Biere enthalten 9 bis 8 Proc. und deutsche Biersorten gegen 4 Proc.

Der Aethylalkohol kann synthetisch aus seinen Elementen aufgebaut werden vermittelst einer Reaction, die einer allgemeinen Umwandlung fähig ist und mit deren Hülfe man schon eine Reihe von Alkoholen künstlich dargestellt hat. Man stellt erst Ameisensäure dar durch Erhitzen von Kohlenoxid mit

Aetzkali, und unterwirft das daraus erhaltene Calciumformiat der trockenen Destillation, wobei Calciumcarbonat und Formaldehyd entstehen:

$$\left.\begin{matrix}CHO_2\\CHO_2\end{matrix}\right\}Ca = CH_2O + CO_3Ca.$$

Der Aldehyd verbindet sich mit freiwerdendem Wasserstoffe zu Methylalkohol, aus dem man Acetonitril darstellt und letzteres in Essigsäure verwandelt (s. S. 308). Aus Essigsäure erhält man Acetaldehyd, indem man ein Gemisch von Calciumacetat und Calciumformiat destillirt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}Ca + \left.\begin{matrix}CHO_2\\CHO_2\end{matrix}\right\}Ca = 2\,C_2H_4O + 2\,CO_3Ca.$$

Der Aldehyd wird dann in Aethylalkohol übergeführt, indem man die schwach angesäuerte wässerige Lösung mit Natriumamalgam behandelt.

Die Alkalimetalle lösen sich in Alkohol unter Entweichen von Wasserstoff und Bildung eines Aethylats, wie Kaliumäthylat, $C_2H_5.OK$. Mit vielen Säuren geht Alkohol namentlich beim Erwärmen doppelte Zersetzung ein, indem das Aethyl mit dem Wasserstoff der Säure seinen Platz wechselt.

Diäthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Diese Verbindung, welche gewöhnlich einfach Aether genannt wird, kann auf sehr verschiedene Art erhalten werden. Eine der einfachsten Reactionen ist die, dass man Aethyljodid auf Kaliumäthylat einwirken lässt, wobei das Aethyl des Aethyljodids mit dem Kalium seinen Platz wechselt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Im Grossen gewinnt man den Aether durch Erhitzen eines Gemisches von Alkohol mit Schwefelsäure auf 140°, wobei zwei Reactionen stattfinden. Zuerst bilden sich Aethylschwefelsäure und Wasser:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Die Aethylschwefelsäure wirkt dann bei 140° auf ein zweites Molecül Alkohol ein, wobei wieder Wasserstoff für Aethyl ausgetauscht wird und Aether und Wasser entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Das in den Reactionen gebildete Wasser und der Aether destilliren ab, und Schwefelsäure bleibt zurück; lässt man daher fortwährend soviel Alkohol nachfliessen, als Aether und Wasser sich verflüchtigen, so bleibt die Reaction ohne Unterbrechung im Gange, und es lässt sich mit einer geringen Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Aether verwandeln.

Der Aether ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche eigenthümlich durchdringend riecht und brennend schmeckt. Er siedet bei 34,5°, hat das specif. Gew. 0,736 bei 0° und brennt mit leuchtender Flamme; mit Wasser ist er nicht mischbar, löst sich aber etwas darin auf; dagegen mischt er sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, und ein solches Gemisch ist als Arzneimittel unter dem Namen Hoffmannische Tropfen bekannt. Der Aetherdampf ist 37 mal schwerer als Wasserstoff und kann wie Kohlendioxid aus einem Gefässe in ein anderes gegossen werden; der Dampf ist sehr leicht entzündlich und bildet mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge. Da der Aether wegen seines niederen Siedepunktes sich sehr leicht verflüchtigt, so muss man beim Handhaben grösserer Mengen die Vorsicht beobachten, brennende Körper fern zu halten. Oxidirende Körper greifen den Aether leicht an, und es entstehen dabei dieselben Producte wie aus Alkohol.

Gemischte Aether oder Aether, welche zwei verschiedene Radicale enthalten, entstehen, wenn man die Kalium- oder Natriumverbindung eines Alkohols mit dem Jodid eines anderen Radicals zusammenbringt; so erhält man aus Aethyljodid und Kaliummethylat den Methyläthyläther, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O$:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}K\\J\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O.$$

Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn Methylschwefelsäure mit Aethylalkohol erhitzt wird.

Aethan, Aethylwasserstoff, C_2H_6. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich beim Erhitzen von Methyljodid und Zink auf 150°:

$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2.$$

Aus Aethyljodid erhält man denselben dadurch, dass man es mit Zink und Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° erhitzt:

$$2\,C_2H_5J + 2\,Zn + H_2O = 2\,C_2H_6 + ZnJ_2 + ZnO.$$

Das Aethan ist ein farbloses Gas, welches noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden ist; mit seinem gleichen Volum Chlor gemischt bildet sich im zerstreuten Tageslicht als Hauptproduct Aethylchlorid, C_2H_5Cl; ein Ueberschuss von Chlor giebt weitere Substitutionsproducte, von welchen das letzte Hexachloräthan, C_2Cl_6, ist.

Aethylchlorid, C_5H_5Cl, erhält man, wenn man Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und erhitzt, oder wenn Alkohol in der Kälte auf die Chloride des Phosphors einwirkt, z. B.:

$$5\,C_2H_5.OH + PCl_5 = 5\,C_2H_5Cl + H_3PO_4 + H_2O.$$

Es ist ein farbloses Gas, welches sich in einer Kältemischung zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet, die bei 12,5° siedet und mit schön grün gefärbter Flamme verbrennt.

Aethylbromid, C_2H_5Br, und Aethyljodid, C_2H_5J, stellt man dar, indem man Alkohol mit Phosphor und Brom oder Jod zusammenbringt. Das Aethyljodid ist eine farblose schwere Flüssigkeit, welche bei 72° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 1,946 hat. Dem Licht ausgesetzt färbt es sich durch Freiwerden von Jod braun. Es geht mit anderen Substanzen leicht doppelte Zersetzung ein und findet deshalb häufig Anwendung, um andere Aethylverbindungen darzustellen.

Aethylcarbylamin, $C_2H_5.NC$, wird neben dem isomeren Propionitril aus Aethyljodid auf analoge Art erhalten wie Methylcarbylamin aus Methyljodid; es bildet sich ferner, wenn eine Lösung von Aethylamin in Alkohol mit Aetzkali und Chloroform zusammengebracht wird:

$$C_2H_5.NH_2 + CHCl_3 = C_2H_5.NC + 3\,HCl.$$

Das Aethylcarbylamin siedet bei 79° und riecht durchdringend, äusserst widerlich; durch Säuren wird es in Aethylamin und Ameisensäure zerlegt.

Das isomere Propionitril stellt man durch Destillation eines Gemisches von Kaliumäthylsulfat und Kaliumcyanid dar; es siedet bei 98°, liefert mit Kalilauge gekocht, Ammoniak und Propionsäure und verbindet sich mit Wasserstoff zu Propylamin. Aus Ammoniumpropionat erhält man diese Verbindung, indem man

demselben durch Erhitzen mit Phosphorpentoxid die Elemente des Wassers entzieht:

$$C_2H_5.CO_2NH_4 - 2H_2O = C_2H_5.CN.$$

Aethylnitrit, $C_2H_5NO_2$, (Salpeteräther) ist eine bewegliche, bei 18° siedende Flüssigkeit, die nach Borsdorfer Aepfel riecht und welche man durch Destillation eines Gemisches von Alkohol und Schwefelsäure mit Kaliumnitrit erhält:

$$C_2H_5.SO_4H + NO_2K = C_2H_5NO_2 + SO_4HK.$$

Lässt man Aethyljodid auf Silbernitrit einwirken, so bildet sich ebenfalls Aethylnitrit in geringer Menge; das Hauptproduct besteht aber aus einer isomeren Verbindung, dem Nitroäthan, einer Flüssigkeit, die erst bei 112° kocht und einen eigenthümlichen, aber von dem des Aethylnitrits ganz verschiedenen Geruch besitzt. Dasselbe hat saure Eigenschaften und löst sich in Alkalien auf; bringt man es in eine alkoholische Lösung von Aetznatron, so scheidet sich die Verbindung $C_2H_4NaNO_2$ als weisse krystallinische Masse aus. Von freiwerdendem Wasserstoff wird es in Aethylamin verwandelt. In diesen Reactionen unterscheidet es sich scharf vom Aethylnitrit, welches von Aetznatron in Alkohol und Natriumnitrit und durch Wasserstoff in Alkohol, Ammoniak und Wasser zerlegt wird. Hieraus ergiebt sich, dass im Nitromethan der Stickstoff und im Aethylnitrit der Sauerstoff mit Aethyl verbunden ist:

Aethylnitrit $C_2H_5-O-N=O$ Nitroäthan $C_2H_5-N<^{O}_{O}$

Freiwerdender Wasserstoff wirkt daher auf diese Verbindungen folgendermaassen:

1. $C_2H_5-O-N=O + 3H_2 = C_2H_5-OH + NH_3 + H_2O$
2. $C_2H_5-N<^{O}_{O} + 3H_2 = C_2H_5-N<^{H}_{H} + 2H_2O$

Aethylnitrat, $C_2H_5NO_3$. Um diesen Körper aus Alkohol und Salpetersäure darzustellen, muss man beide Verbindungen im ganz reinen Zustande und unter starker Abkühlung mischen. Enthält die Salpetersäure salpetrige Säure, so entsteht nur Aethylnitrit; setzt man aber einen Körper zu, der die salpetrige Säure zerstört, wie Harnstoff, so erhält man Aethylnitrat. Das-

selbe ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 86° siedet.

Aethylhydrosulfid oder Mercaptan, $C_2H_5.SH$, erhält man durch Erhitzen von Aethylchlorid mit Kaliumhydrosulfid als farblose Flüssigkeit, welche bei 36° siedet und wie alle flüchtigen organischen Sulfide einen höchst unangenehmen zwiebelartigen Geruch besitzt. Das Mercaptan tauscht seinen Wasserstoff sehr leicht gegen Metalle aus und bildet salzartige Verbindungen, welche Mercaptide genannt werden; die Quecksilberverbindung bildet weisse glänzende Krystalle, welche im Wasser unlöslich sind.

Aethylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$. Diese Verbindung, welche zu Mercaptan in derselben Beziehung steht wie Aether zu Alkohol, bildet sich, wenn man Aethylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid zusammenbringt. Es ist eine farblose, sehr widerlich riechende Flüssigkeit, welche bei 91° siedet. Das Aethylsulfid verbindet sich mit Aethyljodid zu einer krystallinischen Verbindung, dem Aethylsulfinjodid, $S(C_2H_5)_3J$, in welcher man das Jod durch Chlor, Brom und Säureradicale ersetzen kann und so eine Reihe von Salzen erhält. Bringt man Aethylsulfinjodid mit Wasser und Silberoxid zusammen, so bildet sich Jodsilber und eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche Aethylsulfinhydroxid, $S(C_2H_5)_3OH$, enthält, welches grosse Aehnlichkeit mit Aetzkali hat und die Base der Aethylsulfinsalze ist.

Aethylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$. Wie schon früher erwähnt, erhält man diese Verbindung, wenn Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure gemischt wird. Von überschüssiger Schwefelsäure lässt sich die Aethylschwefelsäure leicht trennen, indem man die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt; unlösliches Baryumsulfat scheidet sich ab, und die Lösung enthält Baryumäthylsulfat, aus dem man die freie Säure dadurch erhält, dass man das Baryum durch Zusatz der genau erforderlichen Menge von Schwefelsäure ausfällt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet. Die Aethylschwefelsäure ist eine syrupsdicke Flüssigkeit und verhält sich als einbasische Säure; ihre Salze kry-

stallisiren leicht und sind alle in Wasser löslich; da sie leicht doppelte Zersetzungen eingehen, so benutzt man sie häufig, um andere Aethylverbindungen daraus herzustellen.

Diäthylsulfat oder Schwefelsäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4$, erhält man, wenn man den Dampf von Schwefeltrioxid in abgekühlten Aether leitet; die Bildung dieser Verbindung entspricht daher genau der Bildung der Schwefelsäure aus Schwefeltrioxid und Wasser. Diäthylsulfat ist eine nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit, die nicht destillirt werden kann, und welche sich mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Alkohol umsetzt.

Aethylphosphate. In der dreibasischen Phosphorsäure können die drei Atome Wasserstoff nach einander wie durch einwerthige Metalle auch durch Aethyl ersetzt werden, und man erhält so die folgenden Verbindungen:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}PO_4$ Aethyldihydrophosphat,

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}PO_4$ Diäthylhydrophosphat,

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}PO_4$ Triäthylphosphat.

Die erste Verbindung ist eine zweibasische, die zweite eine einbasische Säure; das Triäthylphosphat erhält man durch Zusammenbringen von Aethyljodid mit Silberphosphat als farblose Flüssigkeit, welche bei 215° siedet.

Aethylcarbonate. Die zweibasische Kohlensäure bildet zwei Aethylverbindungen. Leitet man Kohlendioxid in eine weingeistige Lösung von Kaliumäthylat, so fällt ein weisses Salz nieder, das Kaliumäthylcarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}CO_3$, welches mit Wasser zusammengebracht in Kaliumhydrocarbonat und Alkohol zerfällt. Das Diäthylcarbonat, $(C_2H_5)_2CO_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Silbercarbonat auf Aethyljodid und ist eine bei 126° siedende, ätherisch riechende Flüssigkeit.

Aethylborat, $(C_2H_5)_3BO_3$, ist eine farblose Flüssigkeit, die mit schön grüner Flamme brennt; man erhält dieselbe, wenn man Borchlorid mit wasserfreiem Alkohol zusammenbringt.

Aethylsilicate. Die Kieselsäure bildet verschiedene Aethylverbindungen, welche durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Alkohol entstehen. Die der normalen Kieselsäure, $Si(OH)_4$, entsprechende Verbindung $Si(OC_2H_5)_4$ ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche angezündet unter Verbreitung eines dichten weissen Rauches von Kieselerde verbrennt.

Aethylformiat oder Ameisensäureäther, $\left.\begin{matrix}COH\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, entsteht, wenn Natriumformiat mit Weingeist und Schwefelsäure destillirt. Am besten stellt man den Aether dar durch Erhitzen von Alkohol, Oxalsäure und Glycerin; dabei bildet sich, wie schon erwähnt, Ameisensäure, die im Augenblicke des Freiwerdens sich mit dem Alkohol zu Aethylformiat und Wasser umsetzt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 55° siedet, angenehm nach Pfirsichen riecht und zur Darstellung von künstlichem Rum und Arrak benutzt wird.

Acetylverbindungen.

Acetaldehyd: C_2H_4O. Um Aethylalkohol durch Oxydation in Aldehyd zu verwandeln, erhitzt man denselben mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Aldehyd bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von Calciumacetat und Calciumformiat erhitzt (siehe Seite 312).

Der Acetaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, welche erstickend riecht, bei 21° siedet, und sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischt. Aus der Lösung eines Silbersalzes reducirt Aldehyd metallisches Silber, welches sich als glänzender Spiegel an der Gefässwand ausscheidet. Mit verdünnter Salzsäure und Natriumamalgam in Berührung geht er unter Aufnahme von Wasserstoff wieder in Alkohol über; in Berührung mit der Luft absorbirt er Sauerstoff und verwandelt sich in Essigsäure; schnell geschieht dies unter Einfluss oxidirender Körper.

Der Aldehyd hat die Eigenschaft, sich leicht durch Zusammentreten mehrerer Molecüle in polymere Modificationen zu verwandeln. Sehr viele Substanzen, wie Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Carbonylchlorid u. s. w., selbst wenn nur in kleiner Menge vorhanden, führen den Aldehyd unter Erwärmung in Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$, über. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 124° siedet und beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt. Destillirt man ihn mit den obigen Substanzen, so zerfällt er wieder in drei Molecüle Aldehyd. Der Metaldehyd, dessen Molecularformel nicht bekannt ist, entsteht durch Einwirkung derselben Körper bei einer Temperatur unter 0°. Er krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen; beim Erhitzen sublimirt es; erhitzt man ihn in verschlossenen Gefässen auf 115°, so entsteht wieder gewöhnlicher Aldehyd.

Erhitzt man Aldehyd mit einer Lösung von Zinkchlorid, so verwandelt er sich unter Wasserabgabe in Crotonaldehyd:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + \begin{matrix} COH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH{=}CH \\ | \quad | \\ COH \quad CH_3 \end{matrix}$$

Mit Ammoniak verbindet sich der Aldehyd zu einer weissen krystallinischen Verbindung, $CH_3.CH\begin{cases} OH \\ NH_2 \end{cases}$, welche Aldehydammoniak genannt wird; er geht ferner krystallisirbare Verbindungen mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle ein, wie z. B. $CH_3.CH\begin{cases} OH \\ SO_3Na \end{cases}$; ganz dasselbe Verhalten zeigen alle anderen Aldehyde.

Chloral, C_2Cl_3OH, ist der Aldehyd der Trichloressigsäure und entsteht durch Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 99° siedet und stark reizend riecht. Wie der Aldehyd reducirt es ammoniakalische Silberlösungen und bildet mit den sauren Alkalisulfiten krystallisirte Verbindungen. Salpetersäure oxydirt es zu Trichloressigsäure. Wässerige Alkalien setzen sich damit zu einem Formiat und Chloroform um:

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\Big\}O = CCl_3H + \begin{matrix} COH \\ K \end{matrix}\Big\}O$$

Beim Aufbewahren geht es in festes Metachloral über.

Mit Wasser verbindet es sich zu Chloralhydrat, $CH_3.CH(OH)_2$, das farblose Krystalle bildet und sich beim Aufbewahren nicht ändert; durch Schwefelsäure wird es wieder in Chloral und Wasser zerlegt.

Das Chloralhydrat ist ein wichtiges Arzneimittel; es wirkt schmerzstillend und erzeugt ruhigen Schlaf. Seine Wirkung beruht darauf, dass es wie das Chloral selbst, durch das alkalisch reagirende Blut allmälig in Chloroform verwandelt wird.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

Verdünnte Essigsäure oder Essig ist schon seit sehr langer Zeit bekannt; die verschiedenen Bildungsweisen der Essigsäure sind schon oben ausführlich besprochen worden. Im Grossen stellt man die Essigsäure dar, entweder durch Oxidation von Alkohol oder durch trockne Destillation von Holz (Holzessig). Reiner Alkohol wird für sich an der Luft, auch wenn er mit Wasser verdünnt ist, nicht oxidirt; aber in Berührung mit Platinschwarz verwandelt er sich zuerst in Aldehyd und dann in Essigsäure; derselbe Process findet statt, wenn gewisse stickstoffhaltige Substanzen gegenwärtig sind; Wein und Bier, welche solche Körper enthalten, werden daher, der Luft ausgesetzt, bald sauer.

Um Essig im Grossen darzustellen, benutzt man Wein, Bierwürze oder verdünnten Weingeist, welche man mit etwas Essig und Hefe versetzt in Fässern, die nur lose verschlossen sind, längere Zeit einer Temperatur von 24 bis 27° aussetzt. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die weingeisthaltige Flüssigkeit langsam über mit Essig getränkte Holzspäne, mit welchen aufrechtstehende Fässer gefüllt sind, fliessen lässt. Die Flüssigkeit bietet hier der Luft eine grosse Oberfläche dar, und die Oxidation geht sehr rasch von statten (Schnellessigfabrikation). Reine Essigsäure erhält man durch Destillation von wasserfreiem Natriumacetat mit concentrirter Schwefelsäure. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet und bei + 17° zu weissen Krystallblättern erstarrt, weshalb man die concentrirte Essigsäure auch Eisessig nennt; sie riecht stechend sauer, ist sehr ätzend und zerstört die Haut; mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar.

Unterwirft man verdünnte Essigsäure der Destillation, so destillirt schwächere Säure über, und der Rückstand wird mehr und mehr concentrirt, bis zuletzt reiner Eisessig zurückbleibt. Die essigsauren Salze oder Acetate sind fast alle in Wasser löslich und krystallisirbar.

Das Ammoniumacetat, $C_2H_3(NH_4)O_2$, zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Acetamid; die wässerige Lösung desselben führt als Arzneimittel den Namen *Spiritus Mindereri*.

Das Kaliumacetat, $C_2H_3KO_2$, ist ein sehr zerfliessliches Salz, welches auf 300° erhitzt zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu blätterig krystallinischer Masse erstarrt. Natriumacetat krystallisirt in grossen wasserhaltigen Krystallen, $C_2H_3NaO_2 + 3H_2O$, Aluminiumacetat und Eisenacetat finden als Beizmittel in der Färberei und Kattundruckerei Verwendung.

Bleiacetat oder Bleizucker, $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$, ist eines der wichtigsten Bleisalze. Basische Bleisalze entstehen durch Auflösen von Bleioxid in einer wässerigen Bleizuckerlösung; die so erhaltene Flüssigkeit führt den Namen Bleiessig. Der Grünspan ist ein Gemenge verschiedener basischen Kupfersalze der Essigsäure. Das normale Salz wird durch Auflösen von Grünspan in Essigsäure in dunkelgrünen Krystallen erhalten, $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$; dasselbe bildet mit Kupferarsenit ein prachtvoll grünes, in Wasser unlösliches Doppelsalz, welches als Malerfarbe unter dem Namen Schweinfurter Grün angewandt wird.

Die Salze der Essigsäure lassen sich leicht daran erkennen, dass sie mit Schwefelsäure erhitzt den eigenthümlichen Geruch der Essigsäure entwickeln; setzt man zu diesem Gemische Alkohol, so entsteht Essigäther, der ebenfalls am Geruch kennbar ist. Die trocknen Acetate der Alkalimetalle geben mit Arsentrioxid erhitzt das widerlich riechende Kakodyl.

Aethylacetat, Essigäther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Man stellt diese Verbindung dar durch Destillation eines Acetates mit einem Gemische von Schwefelsäure und Weingeist. Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 74° siedet und einen sehr angenehmen, erfrischenden Geruch besitzt.

Acetylchlorid, C_2H_3OCl, entsteht, wenn die Chloride des Phosphors auf Essigsäure einwirken:

$$PCl_3 + 3\,CH_3.CO.OH = H_3PO_3 + 3\,CH_3.COCl.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 55° siedet, stechend riecht und an der Luft stark raucht. Mit Wasser zerfällt es in Essigsäure und Salzsäure. Aehnlich verhalten sich das Acetyljodid und Bromid.

Acetyloxid oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, wird erhalten, wenn Acetylchlorid auf ein wasserfreies Salz der Essigsäure einwirkt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Das Anhydrid der Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend riecht und bei 138° siedet; es mischt sich nicht mit Wasser, sondern sinkt darin unter, zersetzt sich aber damit, besonders schnell beim Kochen, in Essigsäure. Bringt man es unter guter Abkühlung mit Bariumdioxid zusammen, so bildet sich das Acetylperoxid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2$, eine dicke ölige Flüssigkeit, welche dem Wasserstoffdioxid ähnlich stark oxidirend wirkt und sich beim Erhitzen unter heftiger Explosion zersetzt.

Lässt man Chlor auf kochende Essigsäure einwirken, so wird der Wasserstoff des Methyls durch Chlor ersetzt, und man erhält je nach der Dauer der Einwirkung Monochloressigsäure, $\left.\begin{matrix}CO.CH_2Cl\\H\end{matrix}\right\}O$, ein fester krystallinischer Körper, welcher bei 62° schmilzt und bei 186° siedet, Dichloressigsäure, $\left.\begin{matrix}CO.CHCl_2\\H\end{matrix}\right\}O$, und Trichloressigsäure, $\left.\begin{matrix}CO.CCl_3\\H\end{matrix}\right\}O$, welche ebenfalls krystallisiren; diese drei Verbindungen bilden wie Essigsäure Salze, Aether, Amide u. s. w. Mit einer Flüssigkeit, in der sich Wasserstoff entwickelt, zusammengebracht, gehen sie wieder in Essigsäure über. Die Trichloressigsäure zerfällt, mit Kalilauge erwärmt, in Chloroform und Kaliumcarbonat:

$$CCl_3.CO_2K + HOK = CCl_3H + CO_3K_2.$$

Brom und Jodessigsäure sind ebenfalls bekannt.

Thiacetsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$. Diese Verbindung steht in der nämlichen Beziehung zu Essigsäure wie Mercaptan zu Al-

kohol; man stellt sie dar durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäure:

$$P_2S_5 + 5\,C_2H_4O_2 = P_2O_5 + 5\,C_2H_4OS.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft gelb färbt; sie riecht widerlich nach Schwefelwasserstoff und Essigsäure und siedet bei 93°.

Acetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, erhält man, wenn Aethylacetat mit Ammoniak erhitzt wird:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O,$$

oder wenn man Ammoniumacetat der Destillation unterwirft, welches dabei in Wasser und Acetamid zerfällt.

Das Acetamid ist eine weisse, krystallinische Substanz, welche bei 78° schmilzt und bei 222° siedet; es riecht eigenthümlich nach Mäusen. Mit Säuren verbindet es sich dem Ammoniak ähnlich zu salzartigen Verbindungen; es lässt sich aber auch in ihm 1 Atom durch Metalle ersetzen, und es verhält sich daher auch wie eine schwache Säure. Mit Phosphorpentoxid erhitzt verliert es ein Molecül Wasser und verwandelt sich in Acetonitril oder Methylcyanid. Erhitzt man Essigäther anstatt mit Ammoniak mit Aethylamin, so entsteht Aethylacetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$.

Diacetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$, erhält man durch Erhitzen von Essigsäure mit Acetonitril:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_3N = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Erhitzt man Acetonitril mit Essigsäureanhydrid, so entsteht Triacetamid:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + C_2H_3N = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}N.$$

Beide Amide sind farblose, krystallisirte Körper.

Knallsaure Salze. Diese Verbindungen sind Salze der noch unbekannten Knallsäure oder des Nitroacetonitrils, $CN.C(NO_2)H_2$. Das Knallsilber, $CN.C(NO_2)Ag_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Weingeist auf eine Lösung von Silber in Salpetersäure:

$$C_2H_6O + 2AgNO_3 + N_2O_3 = C_2(NO_2)NAg_2 + 2HNO_3 + 2H_2O.$$

Es krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, die schon im feuchten Zustande beim Erhitzen oder durch Stoss mit der furchtbarsten Heftigkeit explodiren. Knallquecksilber, $CN.C(NO_2)Hg$, wird im Grossen dargestellt, indem man Quecksilber in Salpetersäure auflöst und allmählich Weingeist hinzufügt, wobei eine heftige Reaction eintritt, die man durch weiteren Zusatz von Weingeist mässigt; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in weissen Krystallen aus. Es explodirt nicht so heftig wie die Silberverbindung und wird zum Füllen der Zündhütchen benutzt. Brom verwandelt es in Dibromnitroacetonitril, $CN.C(NO_2)Br_2$, grosse farblose Krystalle, die einen äusserst heftigen Geruch besitzen.

Propylgruppe.

Der primäre Propylalkohol, C_3H_8O, ist in kleiner Menge im Fuselöl der Weintrebern, der Melasse und des Fruchtbranntweins enthalten; er siedet bei 96°; die primären Propylverbindungen zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethylverbindungen. Bei der Oxidation liefert der Propylalkohol Propionsäure, $C_2H_5.CO.OH$. Gewöhnlich stellt man diese Säure aus Propionitril dar (s. S. 296); sie entsteht ferner durch Einwirkung von Kohlendioxid auf Natriumäthyl:

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5.CO_2Na.$$

Die Propionsäure ist der Essigsäure sehr ähnlich; sie löst sich in Wasser in jedem Verhältnisse und wird durch Calciumchlorid aus dieser Lösung abgeschieden.

Der secundäre Propylalkohol oder das Dimethylcarbinol, $(CH_3)_2CH.OH$, siedet bei 84°; erhitzt man denselben mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man das Isopropyljodid, eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 90° siedet. Am besten stellt man diese Verbindung aus Glycerin

dar. Glycerin, $C_3H_8O_3$, ist ein dreiwerthiger Alkohol; erhitzt man dasselbe mit einem Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure, so tritt folgende Reaction ein:

$$C_3H_8O_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 2J_2.$$

Aceton, $CO\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$. Das Aceton bildet sich durch Oxidation des secundären Propylalkohols und ferner, wenn essigsaure Salze der trocknen Destillation unterworfen werden, oder wenn die Dämpfe von der Essigsäure durch eine rothglühende Röhre geleitet werden:

$$2\begin{matrix}CH_3.CO\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}CO + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + CO_2.$$

Es ist im rohen Holzgeiste enthalten und kann synthetisch dargestellt werden durch Einwirkung von Zinkmethyl und Acetylchlorid:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}Zn + 2\begin{cases}CO.CH_3\\Cl\end{cases} = \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\Big\}Zn + 2\begin{cases}CO.CH_3\\CH_3\end{cases}$$

und durch Zusammenbringen von Natriummethyl und Kohlenoxid:

$$2NaCH_3 + CO = CO\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + Na_2.$$

Das Aceton ist eine farblose Flüssigkeit, welche ätherisch riecht und bei 56° siedet. Mit den saueren Sulfiten der Alkalimetalle vereinigt es sich ähnlich wie Aldehyd zu krystallisirten Verbindungen. In wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht nimmt es 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich wieder in secundären Propylalkohol.

Butylgruppe.

Normaler Butylalkohol, $C_4H_{10}O$, wird leicht erhalten durch Reduction von Buttersäure, die zuerst in den Aldehyd und letzterer dann durch freiwerdenden Wasserstoff in den Alkohol verwandelt wird. Es ist eine bewegliche, geistig riechende Flüssigkeit, die bei 116° siedet.

Buttersäure, $C_4H_8O_2$, findet sich neben anderen fetten Säuren in der Butter, im Schweiss, in der Fleischflüssigkeit und im Safte der Laufkäfer. Am besten stellt man sie durch Gährung dar, indem man eine Auflösung von Zucker mit faulem Käse und Kreide gemischt längere Zeit einer Tempe-

ratur von 30° aussetzt. Es ist eine farblose, sauer riechende Flüssigkeit, welche bei 162° siedet.

Aethylbutyrat, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, oder Buttersäureäther hat einen angenehmen Obstgeruch und findet in der Conditorei und in der Darstellung von künstlichem Rum Verwendung.

Aethylmethylcarbinol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CH.OH$. Der secundäre Butylalkohol wird durch Reduction von Erythrit, einem vierwerthigen Alkohol, erhalten. (S. daselbst.)

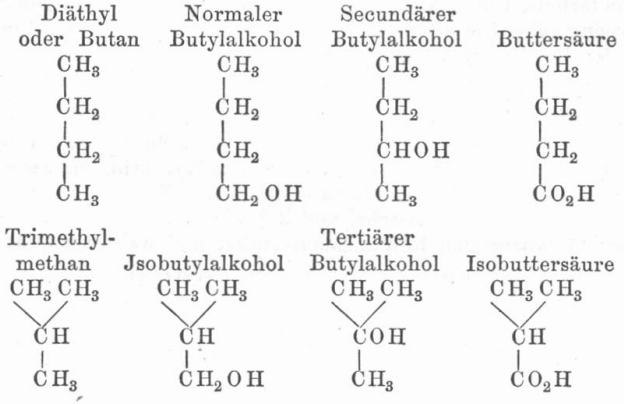
Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$, kommt im Fuselöl aus Melasse und Fruchtbranntwein vor. Er riecht nach Fuselöl und siedet bei 109°. In seinem chemischen Verhalten zeigt er grosse Aehnlichkeit mit Aethylalkohol.

Isobuttersäure, $(CH_3)_2CH.CO.OH$, siedet bei 153° und hat einen saueren Geruch; sie findet sich im Johannisbrot und bildet sich nicht nur bei der Oxidation des Isobutylalkohols, sondern auch wenn man in der Essigsäure 2 Atome Wasserstoff durch Methyl ersetzt (s. S. 301). Ferner erhält man sie, wenn man Isopropyljodid mit Kaliumcyanid erhitzt, wobei Isobutyrylnitril entsteht, das, mit Kalilauge gekocht, Kaliumisobutyrat liefert:

1. $(CH_3)_2CHJ + KCN = (CH_3)_2CH.CN + KJ.$
2. $(CH_3)_2CH.CN + KOH + H_2O = (CH_3)_2CH.CO.OK + NH_3.$

Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3COH$. Die Bildung dieses tertiären Alkohols wurde schon früher erwähnt (Seite 304); er bildet im wasserfreien Zustande farblose Krystalle und riecht geistig und zugleich nach Campher. Erhitzt man das Jodid desselben mit Zink und Wasser, so erhält man Trimethylmethan, $(CH_3)_3CH$, ein Gas, das sich bei — 15° zu einer Flüssigkeit verdichtet, während das isomere normale Butan, C_4H_{10}, das man durch Erhitzen von Zink mit Aethyljodid erhält, schon bei + 1° flüssig wird.

Die Constitution der Verbindungen mit 4 Atomen Kohlenstoff wird durch nachstehende aufgelöste Formeln noch deutlicher:



Pentylgruppe.

Pentylalkohol, $C_5H_{12}O$, wird aus Pentylsäure auf dieselbe Weise erhalten, wie Butylalkohol aus Buttersäure; er riecht nach Fuselöl und siedet bei 137°.

Pentylsäure, $C_5H_{10}O_2$, kommt nicht in der Natur vor und wird erhalten, wenn man das durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Butyljodid gewonnene Pentonitril, C_4H_9CN, mit Kalilauge kocht; sie siedet bei 185° und riecht der Buttersäure ähnlich.

Pentan, C_5H_{12}, ist eine bei 38° siedende Flüssigkeit, die im Steinöl vorkommt; lässt man Chlor auf den Dampf dieses Kohlenwasserstoffs wirken, so entsteht ein Gemenge von primärem und secundärem Pentylchlorid. Erhitzt man dieselben mit Kaliumacetat auf 200°, so erhält man die zwei Pentylacetate, welche mit Kali erhitzt die Alkohole liefern.

Amylalkohol, $(CH_3)_2C_3H_5.OH$, ist ein Hauptbestandtheil des Fuselöls des Kartoffel- und Fruchtbranntweins. Es riecht eigenthümlich, hustenreizend, siedet bei 132° und erstarrt bei —20° zu einer krystallinischen Masse.

Amylacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$, erhält man durch Destillation von Amylalkohol mit Schwefelsäure und Natriumacetat; es ist

eine farblose Flüssigkeit, die bei 140° siedet und nach Bergamottbirnen riecht. Die alkoholische Lösung, Birnöl genannt, findet in der Conditorei Verwendung.

Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$, findet sich im Baldrian, in der Angelica und anderen Pflanzen und im Thran von Delphinus globiceps. Am besten stellt man sie durch Oxidation des Amylalkohols dar. Synthetisch ist diese Säure erhalten worden 1. durch Einwirkung von Isopropyljodid auf Natriumessigäther, wobei Aethylvalerat entsteht, und 2. Valeronitril bildet sich durch Erhitzen von Kaliumisobutylsulfat und Kaliumcyanid:

$$1.\quad (CH_3)_2CHJ + NaCH_2.CO.OC_2H_5 = (CH_3)_2CH.CH_2.CO.OC_2H_5 + NaJ.$$

$$2.\quad \left.\begin{matrix}(CH_3)_2C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\} SO_4 + CNK = (CH_3)_2C_2H_3.CN + K_2SO_4.$$

Die Valeriansäure ist eine dünne ölige Flüssigkeit, die sauer und nach faulem Käse riecht. Die weingeistige Lösung des Amylvalerats, $C_5H_9O_2.C_5H_{11}$, kommt im Handel unter dem Namen Aepfelöl vor.

Dimethyläthylmethan, $(CH_3)_2C_3H_6$, oder Amylwasserstoff wird durch Erhitzen von Amyljodid mit Zink und Wasser erhalten und siedet bei 30°.

Tetramethylmethan, $C(CH_3)_4$, entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf tertiäres Butyljodid; es ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und verdichtet sich in der Kälte zu einer bei 9·5° siedenden Flüssigkeit.

Verbindungen mit mehr als 10 Atomen Kohlenstoff.

Normaler Hexylalkohol, $C_6H_{14}O$, kommt als Buttersäureäther im flüchtigen Oele des Riesenbärenklaues vor und siedet bei 157°. Das demselben entsprechende Paraffin, das Hexan, C_6H_{14}, ist in reichlicher Menge im amerikanischen Steinöl enthalten, neben Pentan, Heptan und Octan u. s. w.

Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, findet sich im stinkenden Bocksbarte (*Satyrium hircinum*) und im Fruchtfleische von *Gingko biloba* und kommt mit anderen fetten Säuren in der Butter und im Cocosnussöl vor. Es ist eine ölige, sauer und

schweissartig riechende Flüssigkeit, die bei 205° siedet. Derselben sehr ähnlich ist die Isocapronsäure, $(CH_3)_2C_3H_5.CO_2H$, die man künstlich aus Amylalkohol dargestellt hat; dieselbe siedet bei 199°.

Heptylalkohol, $C_7H_{16}O$, ist aus Heptan dargestellt worden; bei der Oxidation bildet er Oenanthol oder Oenanthaldehyd, $C_7H_{14}O$, eine bei 152° siedende, stechend riechende Flüssigkeit, die sich auch bei der trocknen Destillation von Ricinusöl bildet. Mit Chromsäurelösung oxydirt erhält man daraus die Heptylsäure oder Oenanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$.

Octylalkohol, $C_8H_{18}O$, kommt als Essigäther im Oele des gemeinen Bärenklaus vor; dieser Aether ist eine nach Apfelsinen riechende und bei 207° siedende Flüssigkeit; der mit Aetzkali daraus abgeschiedene Alkohol riecht durchdringend aromatisch.

Methylhexylcarbinol oder Caprylalkohol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}CH.OH$, entsteht beim Erhitzen von Ricinusöl mit Aetzkali.

Von anderen Verbindungen, die hierher gehören, sind zu erwähnen Octyl- oder Caprylsäure und Caprinsäure, welche neben Buttersäure und Capronsäure in der Butter vorkommen, und die Nonyl- oder Pelargonsäure, die im flüchtigen Oele von *Pelargonium roseum* enthalten ist. Der sogenannte Oenanthäther, der den allen Weinen gemeinschaftlichen eigenthümlichen Geruch verursacht, besteht der Hauptsache nach aus dem Aethyläther der Octylsäure und Caprinsäure. Methylnonylketon, $CH_3.CO.C_9H_{19}$, ist der Hauptbestandtheil des Rautenöls; es riecht angenehm aromatisch und siedet bei 225°. Künstlich erhält man es durch Destillation eines Gemenges von Calciumacetat und Calciumcaprinat:

$$CH_3.CO.OH + C_9H_{19}.CO.OH = CH_3.CO.C_9H_{19} + CO_2 + H_2O$$

Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, kommt als Cetylpalmitat im Wallrath vor; Cerylalkohol, $C_{27}H_{56}O$, findet sich im chinesischen Wachs, das vorzugsweise aus Cerylcerotat besteht, während das Bienenwachs Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, mit Palmitinsäure verbunden enthält. Aus diesen Aetherarten werden die Alkohole durch Kochen mit Kalilauge erhalten. Alle drei sind

feste krystallinische Körper, welche sich in ihren Reactionen dem gewöhnlichen Alkohol ähnlich verhalten.

Die fetten Säuren mit mehr als 10 Atomen Kohlenstoff sind bei gewöhnlicher Temperatur starre Körper, welche sich bei der Destillation zum Theil zersetzen. Die Laurinsäure kommt im fetten Lorbeeröl und die Myristinsäure in der Muskatbutter vor. Palmitinsäure und Stearinsäure sind in der Natur sehr verbreitet und Hauptbestandtheile der meisten festen Fette. Die gewöhnlichen Stearinkerzen bestehen aus einem Gemisch dieser zwei Säuren.

Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Stickstoffgruppe N, P, As, Sb, Bi.

Stickstoffbasen.

Wird der Wasserstoff des Ammoniaks durch Alkoholradicale ersetzt, so erhält man, wie schon erwähnt, die Stickstoffbasen oder Amine. Man theilt dieselben ein in:

1. Primäre Amine, in welchen ein Atom Wasserstoff des Ammoniaks durch ein Radical ersetzt ist, wie Aethylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.

2. Secundäre Amine, wie Diäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, in welchen 2 Alkoholradicale enthalten sind.

3. Tertiäre Amine oder Ammoniak, welche an der Stelle von Wasserstoff 3 Alkoholradicale enthalten, z. B. Triäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$.

Diese Verbindungen sind alle ohne Zersetzung flüchtig, riechen dem Ammoniak ähnlich, verbinden sich direct wie

dieses mit Säuren zu Salzen und besitzen alkalische Reaction. Die Bildung derselben kann auf verschiedene Weise stattfinden.

1. Durch Destillation eines Gemisches von Kaliumcyanat mit Kaliumäthylsulfat erhält man Aethylcarbimid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}N$, eine Verbindung, die in ähnlicher Beziehung zu Aethylcyanat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}O$, steht, wie Aethylcarbylamin zu Propionitril; erhitzt man ein Carbimid mit Aetzkali, so erhält man ein primäres Amin:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}N + 2HOK = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$$

2. Die Nitrile der fetten Säuren verbinden sich mit Wasserstoff im Augenblick des Freiwerdens:

$$C_3H_5N + 2H_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Aus Propionitril entsteht Propylamin.

3. Die Jodide der Alkoholradicale geben mit Ammoniak erhitzt Jodwasserstoff und ein Amin, welche beide letzteren sich zu einem Salz verbinden:

$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = HJ + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Wird das so erhaltene Aethylamin wieder mit Aethyljodid erhitzt, so wird ein zweites Atom Wasserstoff durch Aethyl ersetzt, und man erhält Diäthylamin:

$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = HJ + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Das Diäthylamin derselben Reaction unterworfen giebt Triäthylamin. Wie Ammoniak sich direct mit Jodwasserstoff vereinigt zu Ammoniumjodid, so verbindet sich Triäthylamin mit Aethyljodid zu Tetraäthylammoniumjodid, $(C_2H_5)_4NJ$.

Diese Reactionen verlaufen indess nicht so einfach, wie hier angenommen ist, sondern, wenn man ein Alkoholjodid mit Ammoniak erhitzt, bilden sich neben dem primären Amin auch die anderen Verbindungen. Die jodwasserstoffsauren Salze der Amine werden durch Aetzkali zersetzt, und die Basen

werden frei; auf Tetraäthylammoniumjodid sowie analoge Verbindungen aber hat Kalilauge keine Einwirkung; feuchtes Silberoxid zersetzt diese Jodide und erzeugt ein Hydroxid:

$$(C_2H_5)_4NJ + AgOH = (C_2H_5)_4N.OH + AgJ.$$

Diese Hydroxide sind nicht ohne Zersetzung flüchtig und lösen sich leicht in Wasser zu stark alkalischen und ätzenden Flüssigkeiten, welche mit Metallsalzen ähnliche Reactionen wie Aetzkali geben, und wie dieses schön krystallisirte Salze bilden.

Gemischte Amine erhält man, wenn man mit den Jodiden verschiedener Radicale auf ein primäres Amin einwirkt. Alle Stickstoffbasen geben mit Platinchlorid krystallisirte Doppelsalze, und ihre schwefelsauren Salze verbinden sich mit Aluminiumsulfat zu Alaunen, welche isomorph mit dem gewöhnlichen Alaun sind.

Methylamin, $CH_3.NH_2$, findet sich in der Häringslake, im stinkenden Thieröl und im rohen Holzgeist und bildet sich auch durch Einwirkung von freiwerdendem Wasserstoff auf Blausäure oder Formonitril. Es ist ein farbloses Gas, das bei starker Kälte sich zu einer Flüssigkeit verdichtet; sein Geruch ist stark ammoniakalisch; Wasser von gewöhnlicher Temperatur nimmt gegen 1000 Raumtheile auf; es ist also noch löslicher als Ammoniak, mit dem es die grösste Aehnlichkeit hat, sich aber leicht davon unterscheidet, dass es entzündlich ist und mit gelblicher Flamme brennt. Die wässerige Lösung fällt Metallsalze; Kupfersalze lösen sich im Ueberschuss mit schön blauer Farbe; Silberoxid löst sich ebenfalls darin auf, aber die Hydroxyde des Cadmiums, Kobalts und Nickels sind darin unlöslich. Das Platinumsalz, $PtCl_4 + 2(NH_3.CH_3Cl)$, ist leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt in goldgelben Blättchen.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$, ist ein farbloses, brennbares Gas, das nach Ammoniak riecht und sich bei $+ 8^0$ zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$, siedet bei $9{\cdot}3^0$ und riecht durchdringend ammoniakalisch und fischartig. Es kommt fertig gebildet in vielen Pflanzen vor, wie im stinkenden Gänsefuss, in den Blüthen des Weissdorns und Birnbaums u. s. w., sowie auch in verschiedenen thierischen Säften; die Häringslake ist so reich daran, dass man es vortheilhaft daraus durch Destillation mit Natronlauge gewinnen kann. Mit Methyljodid

verbindet es sich unter Erhitzung zu Tetramethylammoniumjodid, $(CH_3)NJ$; setzt man frischgefälltes Silberoxid zu dessen wässeriger Lösung, so bildet sich eine stark alkalische und ätzende Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid, $(CH_3)_4N.OH$, die im luftleeren Raum zu einer krystallinischen Masse eintrocknet.

Das Trimethylamin ist metamer mit Methyläthylamin und Propylamin und wurde früher mit der letzteren Base verwechselt. Solche metamere Amine lassen sich aber leicht unterscheiden dadurch, dass man sie so lange mit Aethyljodid behandelt, bis eine Ammoniumverbindung entstanden ist und dann durch Analyse findet, wie viele Atome Wasserstoff durch Aethyl ersetzt worden sind.

Die Amine des Aethyls haben grosse Aehnlichkeit mit den Methylverbindungen. Aethylamin, $C_2H_5.NH_2$, siedet bei 18·7°, Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$, bei 57° und Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$, bei 89°.

Phosphorbasen.

Aethylphosphin, $C_2H_5.PH_2$. Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base bildet sich, wenn man Aethyljodid mit Phosphoniumjodid und Zinkoxid auf 140 bis 150° erhitzt:

$$2\,C_2H_5J + 2\,PH_4J + ZnO = 2\,[(C_2H_5)H_2P.JH] + ZnJ_2 + H_2O.$$

Das so erhaltene Jodid zerfällt, analog dem Phosphoniumjodid, mit Wasser in Jodwasserstoff und Aethylphosphin, eine farblose, bei 25° siedende Flüssigkeit mit wahrhaft bewältigendem Geruch, der lebhaft an den der Carbylamine erinnert. Es entzündet sich in Berührung mit rauchender Salpetersäure oder Chlor, und seine Dämpfe bleichen Kork wie Chlor.

Diäthylphosphin, $(C_2H_5)_2PH$, entsteht ebenfalls durch obige Reaction und bleibt auf Zusatz von Wasser als Zinkdoppelsalz zurück:

$$2\,C_2H_5J + PH_4J + ZnO = (C_2H_5)_2HP.JH + ZnJ_2 + H_2O.$$

Durch Einwirkung von Alkalien erhält man die freie Base als bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 85° siedet und an der Luft Sauerstoff mit so grosser Begierde absorbirt, dass Entzündung eintreten kann. Ihr Geruch ist

durchdringend und haftend, aber ganz verschieden von dem des Aethylphosphins.

Triäthylphosphin, $(C_2H_5)_3P$, wird gebildet, wenn man absoluten Alkohol mit Phosphoniumjodid auf 160° erhitzt:

$$3\,C_2H_5.OH + JH_4J = (C_2H_5)_3,P.JH + 3\,H_2O$$

und entsteht auch durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Zinkäthyl; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 127·5° siedet und einen durchdringenden Geruch hat, der in verdünntem Zustande angenehm hyacinthenartig ist. Es verbindet sich direct mit Sauerstoff, häufig unter Entzündung, und mit Schwefel und Chlor, wodurch es sich von den Stickstoffbasen unterscheidet. Mit Säuren verbindet es sich wie Ammoniak direct zu Salzen, welche nur schwer krystallisiren. Mit Aethyljodid vereinigt es sich zu Tetraäthylphosphoniumjodid, $(C_2H_5)_4PJ$, einem weissen, krystallinischen Salze, aus welchem durch feuchtes Silberoxid das stark ätzende und alkalische Teträthylphosphoniumhydroxid entsteht.

Arsenbasen.

Die Verbindungen des Arsens mit den Alkoholradicalen verhalten sich etwas verschieden von den vorhergehenden; man kann dieselben vom Arsenchlorid ableiten, in welchem das Chlor zum Theil oder ganz durch Alkoholradicale ersetzt ist. So kennt man folgende Methylverbindungen:

Arsentrichlorid . . . . . $AsCl_3$,
Arsenmonomethyldichlorid . . . . . $As(CH_3)Cl_2$,
Arsendimethylchlorid . . . . . $As(CH_3)_2Cl$,
Trimethylarsin . . . . . $As(CH_3)_3$.

Wie im Arsenchlorid das Chlor durch andere Elemente ersetzt werden kann, so kann dies auch in den zwei anderen Chloriden statthaben, und dieselben verhalten sich in ihren Reactionen wie die Chloride arsenhaltiger Radicale; das Arsendimethyl ist einwerthig und Arsenmonomethyl zweiwerthig. Die oben angeführten Verbindungen verbinden sich direct mit einem Molecül Chlor, ähnlich wie Phosphortrichlorid sich damit zu Phosphorpentachlorid vereinigt und ähnlich wie dieses zerfallen sie beim Erhitzen, wobei aber Methylchlorid austritt:

$$As(CH_3)_3Cl_2 = As(CH_3)_2Cl + CH_3Cl$$
$$As(CH_3)_2Cl,Cl_2 = AsCH_3Cl_2 + CH_3Cl.$$

Man kann so vom Trimethylarsin leicht zu Arsendimethyl und Arsenmonomethyl übergehen.

Trimethylarsin ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 120° siedet; man erhält es durch Erhitzen von Methyljodid mit einer Legirung von Arsen und Natrium. Es verbindet sich direct mit Methyljodid zu Tetramethylarsoniumjodid, aus der man das stark alkalische Hydroxid leicht erhalten kann. Dem Triäthylphosphin ähnlich verbindet sich das Trimethylarsin direct mit Chlor und Sauerstoff.

Arsendimethyl oder Kakodyl, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\right\}$, entsteht durch Erhitzen von Arsendimethylchlorid mit Zinn; es ist eine bei 170° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft von selbst entzündet. Destillirt man Kaliumacetat mit arseniger Säure, so erhält man eine Flüssigkeit, Alkarsin genannt, welche hauptsächlich aus Kakodyloxid, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O$, besteht und etwas freies Kakodyl enthält, weshalb sie auch selbstentzündlich ist.

Dieselbe besitzt wie alle hierher gehörigen flüchtigen Verbindungen einen durchdringenden, furchtbar widerlichen Geruch und ist äusserst giftig. Bei langsamer Oxidation verwandelt sich das Alkarsin in Kakodylsäure, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2O\\H\end{matrix}\right\}O$, welche grosse Krystalle bildet, geruchlos und nicht giftig ist. Die Kakodylsäure ist in Wasser löslich und bildet krystallisirbare Salze.

Antimonbasen.

Dieselben haben grosse Aehnlichkeit mit den Arsenbasen. Destillirt man Aethyljodid mit einer Legirung von Antimon und Kalium, so erhält man das Triäthylstibin, $(C_2H_5)_3Sb$,

eine farblose Flüssigkeit, welche bei 158·5° siedet und sich an der Luft von selbst entzündet. Es verbindet sich direct mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor.

Wismuthbasen.

Triäthylbismuthin, $(C_2H_5)_3Bi$, entsteht, wenn Jodäthyl auf Wismuthkalium einwirkt. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt und an der Luft entzündet.

Verbindungen der Alkoholradicale mit Bor und Silicium.

Boräthyl, $(C_2H_5)_3B$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 95° siedet, einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch besitzt, sich an der Luft entzündet und mit schön grüner Flamme brennt. Zur Darstellung dieses Körpers mischt man Aethylborat mit Zinkäthyl, wobei Boräthyl und Zinkäthylat entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}BO_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}B + 3\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\Zn\end{matrix}\right\}O_2.$$

Siliciumäthyl, $(C_2H_5)_4Si$, wird erhalten durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumchlorid. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche von Salpetersäure nicht angegriffen wird und bei 150° siedet.

Von Chlor wird es unter Salzsäureentwickelung angegriffen und als erstes Chlorsubstitutionsproduct erhält man das einfachgechlorte Siliciumäthyl, $SiC_8H_{19}Cl$, eine bei 185° siedende Flüssigkeit, welche sich wie das Chlorid eines einatomigen Radicals verhält, indem es mit Kaliumacetat erhitzt einen Aether der Essigsäure giebt, welcher, mit weingeistiger Aetzkalilösung ge-

kocht, sich in einen alkoholartigen Körper verwandelt. Hiernach muss man das Siliciumäthyl als Nonylwasserstoff oder Nonan betrachten, in welchem 1 Atom Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

				Siedepunkt
Nonan . . .	C_9H_{20}	Siliciumäthyl . .	SiC_8H_{20} . .	150°
Nonylchlorid	$C_9H_{19}Cl$	Silicononylchlorid	$SiC_8H_{19}Cl$	185°
Nonylacetat .	$\left.\begin{matrix}C_9H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	Silicononylacetat .	$\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	211°
Nonylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_9H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$	Silicononylalkohol	$\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$	190°

Der Silicononylalkohol ist eine farblose, nach Campher riechende Flüssigkeit.

Metallverbindungen der Alkoholradicale.

Zinkäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn$. Dieser wichtige Körper bildet sich, wenn Zink mit Jodäthyl erhitzt wird, wobei zuerst eine nicht flüchtige, krystallisirte Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}Zn$, entsteht, welche bei stärkerem Erhitzen in Zinkjodid und Zinkäthyl zerfällt:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}Zn = \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}Zn + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn.$$

Das Zinkäthyl ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet, sich an der Luft entzündet und mit hellleuchtender Flamme, unter Abscheidung weisser Wolken von Zinkoxid, verbrennt. Tritt Sauerstoff nur allmälig hinzu, so verwandelt es sich in weisses festes Zinkäthylat, $Zn(OC_2H_5)_2$. Wasser zersetzt es rasch, wobei sich Zinkhydroxid ausscheidet und Aethan entweicht. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit wird das Zinkäthyl vielfach zur Darstellung anderer Aethylverbindungen benutzt; Beispiele hiervon sind im Vorhergehenden schon öfter erwähnt worden.

Natriumäthyl, C_2H_5Na. Natrium wirkt leicht auf Zinkäthyl ein; es scheidet sich Zink ab, und man erhält eine krystallisirte Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl; es ist bis jetzt nicht gelungen, das reine Natriumäthyl hieraus abzuscheiden. Mit Kohlendioxid verbindet sich dasselbe direct zu Natriumpropionat:

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_3H_5NaO_2.$$

Kaliumäthyl entsteht auf ganz ähnliche Weise und ist ebenfalls nur in Verbindung mit Zinkäthyl bekannt; ganz dasselbe Verhalten zeigen die Methylverbindungen der Alkalimetalle.

Quecksilbermethyl, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Hg$, und Quecksilberäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Hg$, sind farblose, schwere, flüchtige Flüssigkeiten, welche ausserordentlich giftig sind und sich an der Luft nicht von selbst entzünden.

Zinnteträthyl, $(C_2H_5)_4Sn$, entsteht durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Zinkäthyl. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die schwach ätherisch riecht und bei 181° siedet; der Luft ausgesetzt nimmt es keinen Sauerstoff auf; aber es ist leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender Flamme.

Zinndiäthyl, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2Sn\\(C_2H_5)_2Sn\end{matrix}\right\}$ und Zinntriäthyl, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn\\(C_2H_5)_3Sn\end{matrix}\right\}$, bilden sich, wenn man eine Legirung von Natrium und Zinn mit Aethyljodid erwärmt. Die erstere Verbindung ist ein dickes Oel, das beim Erhitzen in Zinn und Zinnteträthyl zerfällt. Mit Sauerstoff verbindet es sich zu dem Oxid $(C_2H_5)_2SnO$, ein weisses Pulver, das mit Säuren krystallisirte Salze bildet. Zinntriäthyl ist eine dünne Flüssigkeit, die mit Sauerstoff ein flüchtiges Oxid $[(C_2H_5)_3Sn]_2O$, das durchdringend riecht, und durch Salzsäure in Zinntriäthylchlorid, $(C_2H_5)_3SnCl$, verwandelt wird, eine stechend riechende und bei 210° siedende Flüssigkeit, die auch neben Aethan entsteht, wenn man Zinnteträthyl mit rauchender Salzsäure erhitzt.

Bleiteträthyl, $(C_2H_5)_4Pb$, entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Bleichlorid und bildet eine schwere Flüssigkeit, die bei 200° siedet, nicht an der Luft raucht, aber leicht entzündlich ist. Salzsäure zersetzt es, wobei Aethan entweicht und Bleitriäthylchlorid, $(C_2H_5)_3PbCl$, zurückbleibt, das in langen Nadeln krystallisirt und heftig, senfartig riecht.

Bleitriäthyl, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Pb\\(C_2H_5)_3Pb\end{matrix}\right\}$, ist eine dünne Flüssigkeit, die sich durch Einwirkung von Aethyljodid auf eine Legirung von Blei und Natrium bildet. An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein weisses, basisches Oxid.

Verbindungen zweiwerthiger Radicale.

Zweiwerthige Alkoholradicale.

Den Paraffinen parallel läuft eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten und Olefine genannt werden. In denselben sind zwei Atome Kohlenstoff mit je zwei Verbindungseinheiten aneinander gekettet. Man erhält dieselben aus den Alkoholen der einwerthigen Radicale, indem man diesen durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder Zinkchlorid die Elemente des Wassers entzieht:

$$C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O.$$

Ferner bilden sich Olefine, wenn man die Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Chlorgruppe mit weingeistiger Kalilauge behandelt:

$$C_6H_{13}Cl = C_6H_{12} + HCl.$$

Olefine entstehen auch neben Paraffinen bei der trocknen Destillation vieler organischen Substanzen und sind daher im Holz- und Steinkohlengas und Theer enthalten.

Die Namen der Olefine werden entweder aus denen der einwerthigen Alkoholradicale durch Anhängung der Silbe „en“ gebildet, wie Aethyl, C_2H_5, Aethylen, C_2H_4, oder indem man die Endsilbe „an“ der Paraffine in „en“ verwandelt, wie Aethan, C_2H_6, Aethen, C_2H_4.

Die Olefine unterscheiden sich von den Paraffinen dadurch, dass sie durch directe Addition wieder in Verbindungen übergehen, welche die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung enthalten; Aethylen verbindet sich mit Jodwasserstoff zu Aethyljodid:

$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J.$$

Die, welche mehr als zwei Atome Kohlenstoff enthalten, liefern bei dieser Reaction entweder secundäre oder tertiäre Verbindungen:

$$CH_3—CH{=}CH_2 + HCl = CH_3—CHCl—CH_3$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2 + HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CJ—CH_3.$$

Noch leichter verbinden sie sich mit den Elementen der Chlorgruppe, wodurch Verbindungen zweiwerthiger Radicale entstehen; die Olefine sind daher zweiwerthige Radicale im freien Zustande. Auch mit unterchloriger Säure gehen sie Verbindungen ein, wodurch Verbindungen entstehen, welche halb Chlorid und halb Alkohol sind, und Chlorhydrine genannt werden:

$$C_2H_4 + ClOH = C_2H_4\begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}$$

Ersetzt man in den Haloidverbindungen das Chlor oder Brom durch Hydroxyl, so erhält man die Alkohole der zweiwerthigen Radicale oder Glycole, wie Aethylenglycol, $C_2H_4\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$, welche, wie alle mehrwerthigen Alkohole, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Jodide der einwerthigen Alkoholradicale übergeführt werden; Propylenglycol liefert secundäres Propyljodid:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + 3HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O + J_2.$$

Die besser untersuchten Olefine und Glycole sind in folgender Tabelle enthalten:

		Siedepunkt			Siedepunkt
Aethylen	C_2H_4	—	Aethylenglycol	$C_2H_6O_2$	197·5°
Propylen	C_3H_6	—	Propylenglycol	$C_3H_8O_2$	188°
Butylen	C_4H_8	+ 3°	—	—	—
Isobutylen	C_4H_8	— 7°	Isobutylenglycol	$C_4H_{10}O_2$	183°
Pentylen	C_5H_{10}	39°	—	—	—
Amylen	C_5H_{10}	30°	Amylenglycol	$C_5H_{12}O_2$	177°
Hexylen	C_6H_{12}	70°	Hexylenglycol	$C_6H_{14}O_2$	207°
Heptylen	C_7H_{14}	100°	—	—	—
Isoheptylen	C_7H_{14}	91°	—	—	—
Octylen	C_8H_{16}	125°	Octylenglycol	$C_8H_{18}O_2$	237°
Diamylen	$C_{10}H_{20}$	160°			
Ceten	$C_{16}H_{32}$	275°			
Ceroten	$C_{27}H_{54}$	—			
Melen	$C_{30}H_{60}$	—			

Das Anfangsglied der Reihe, das Methylen, CH_2, ist unbekannt, aber einige seiner Verbindungen, wie Methylenchlorid, CH_2Cl_2, hat man durch Substitution aus Sumpfgas erhalten.

Wenn man die Siedepunkte der vier ersten Glycole vergleicht, so fällt auf, dass sie mit steigendem Kohlenstoffgehalte abnehmen, während in homologen Reihen der Siedepunkt sonst mit der Zunahme an Kohlenstoff steigt; diese scheinbare Ausnahme kommt daher, dass diese Glycole nicht die gleiche Constitution haben, denn während das erste ein primärer Alkohol ist, sind die anderen halb primäre und halb secundäre oder tertiäre:

Aethylenglycol

Propylenglycol

Isobutylenglycol

Aethylen, C_2H_4, bildet sich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, des Holzes u. s. w. und ist daher im Leuchtgas neben Propylen und Butylen enthalten. Reines Aethylen erhält man durch gelindes Erhitzen eines Gemisches von 1 Raumtheil Alkohol mit 3 bis 4 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, das sich bei — 110° zu einer Flüssigkeit verdichtet und

mit hellleuchtender Flamme brennt. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt es unter Bildung von Aethylschwefelsäure.

Aethylendichlorid, $C_2H_4Cl_2$, entsteht beim Vermischen gleicher Raumtheile von Aethylen und Chlor; es ist eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 85° siedet. Erwärmt man es mit einer weingeistigen Aetzkalilösung, so tritt Salzsäure aus und es bildet sich Chloräthylen oder Vinylchlorid, C_2H_3Cl. Wirkt ein Ueberschuss von Chlor auf Aethylendichlorid, so entstehen Substitutionsproducte, deren letztes Glied Hexachloräthan, C_2Cl_6, ist (s. S. 314).

Aethylendibromid, $C_2H_4Br_2$, ist eine dem Chlorid ähnliche Flüssigkeit, welche bei 129° siedet.

Aethylendijodid, $C_2H_4J_2$. Aethylen und Jod verbinden sich nur im Sonnenlichte oder beim Erwärmen zu Aethylendijodid, welches in weissen Nadeln krystallisirt.

Aethylenalkohol oder Aethylenglycol, $C_2H_4(OH)_2$. Silberacetat wirkt auf mit Eisessig gemischtes Aethylendijodid heftig ein und es entsteht Aethylendiacetat, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.$. Mit Aetzkali oder Aetzbaryt erhitzt zerfällt dieser Aether in Glycol und ein Acetat des Metalls. Aethylenglycol ist eine dicke, farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die süss schmeckt und bei 197·5° siedet. Natrium wirkt darauf unter Entwickelung von Wasserstoff ein, wobei Natriumäthylenat, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix}\right.$, und Dinatriumäthylenat, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.$, entstehen. Erhitzt man diese Verbindungen mit Aethyljodid, so bilden sich die entsprechenden Aethyläther $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$ und $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$.

Aethylenchlorhydrin, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$, entsteht nicht durch directe Vereinigung von Aethylen mit unterchloriger Säure, sondern auch, wenn man Glycol mit Salzsäure erhitzt:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + HCl = C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 128° siedet und in wässeriger Lösung von Natriumamalgam zu Aethylalkohol reducirt wird. Erhitzt man Glycol oder sein Chlorhydrin mit Phosphorpentachlorid, so bildet sich Aethylendichlorid:

$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + PCl_5 = C_2H_4\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + POCl_3 + HCl.$$

Wie man sieht, verhält sich das Glycol dem Aethylalkohol völlig analog, unterscheidet sich aber dadurch von demselben, dass es als Verbindung eines zweiwerthigen Radicals, zwei Chloride, zwei Aether derselben Säure u. s. w. bildet.

So kennen wir zwei Acetate:

Glycolmonacetat $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OH\end{cases}$ Glycoldiacetat $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$

und zwei Aethyläther:

Monäthylglycol $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$ Diäthylglycol $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$

Aethylenoxid, C_2H_4O. Aetzkali wirkt heftig auf Aethylenchlorhydrin ein, es entzieht demselben die Elemente der Salzsäure und bildet Aethylenoxid:

$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + KOH = KCl + H_2O + C_2H_4O.$$

Dasselbe ist eine farblose, bei 13,5° siedende Flüssigkeit, welche sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt. Diese Verbindung ist stark basisch und verbindet sich direct mit Säuren zu einem Glycoläther, z. B.:

$$C_2H_4O + HCl = C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$$

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OH\end{cases}$$

Aus den Lösungen vieler Metallsalze fällt es Hydroxide, z. B.

$$2\,C_2H_4O + CuCl_2 + H_2O = 2\,C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + Cu(OH)_2.$$

Ferner verbindet es sich leicht mit Wasser zu Aethylenglycol und mit Glycol selbst zu Polyäthylenglycolen:

$$C_2H_4O + H_2O = C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$ Aethylenglycol

$$C_2H_4O + C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OH\\O\\C_2H_4\end{cases}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$ Diäthylenglycol

$$C_2H_4O + \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OH\\O\\C_2H_4\end{cases}\begin{cases}O\\C_2H_4\end{cases}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$ Triäthylenglycol

Mit freiwerdendem Wasserstoff vereinigt es sich zu Aethylalkohol und mit Ammoniak und Aminen bildet es eine Reihe von Verbindungen, die kräftige Basen sind.

Cholin, $C_2H_4\begin{cases}OH\\N(CH_3)_3OH\end{cases}$. Diese Base, welche in der Galle, im Gehirn und Eidotter und auch im Pflanzenreiche vorkommt, ist ein Zersetzungsproduct sehr complicirter Verbindungen. Künstlich erhält man Cholin, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von Trimethylamin mit Aethylenoxid erhitzt. Es bildet zerfliessliche Krystalle, ist stark alkalisch und bildet gut krystallisirende Salze. Durch Oxidation geht es in Oxycholin, $C_2H_2O\begin{cases}OH\\N(CH_3)_3OH\end{cases}$, über, eine Base, welche man auch durch Einwirkung von Trimethylamin auf Chloressigsäure erhält und die sich fertig gebildet in den Runkelrüben vorfindet.

Die Verbindungen des Aethylens mit den Elementen der Stickstoffgruppe sind sehr zahlreich; indem es zwei Atome Wasserstoff in zwei Molecülen Ammoniak oder eines Amins ersetzt, erhält man den Aethylverbindungen entsprechende primäre, secundäre, tertiäre Amine und Ammoniumbasen. Auch Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens sind bekannt.

Aethylidenverbindungen. Acetaldehyd ist isomer mit Aethylenoxid und kann betrachtet werden als das Oxid des Radicals Aethyliden, welches im freien Zustande nicht bekannt ist.

Aethylidendichlorid, $C_2H_4Cl_2$, oder Dichloräthan entsteht sowohl durch Einwirkung von Chlor auf Aethan, als auch durch Destillation von Aldehyd mit Phosphorpentachlorid. Es siedet bei 58°.

Acetal, $C_2H_4(OC_2H_5)_2$, entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Aldehyds aus Weingeist, sowie durch Erhitzen von Aethylidenbromid mit Natriumäthylat. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 104° siedet, während der isomere Aethylendiäthyläther bei 123·5° kocht.

Die Isomerie der Aethylen- und Aethylidenverbindungen erklärt sich aus den folgenden Formeln:

Aethylenoxid $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$ — Aldehyd oder Aethylidenoxid $\begin{matrix}CH_3\\|\\CHO\end{matrix}$

Aethylendichlorid $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$ — Aethylidendichlorid $\begin{matrix}CH_3\\|\\CHCl_2\end{matrix}$

Aethylendiäthyläther $\begin{matrix}CH_2.OC_2H_5\\|\\CH_2.OC_2H_5\end{matrix}$ — Acetal oder Aethyliden-diäthyläther $\begin{matrix}CH_3\\|\\CH\{OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$

Milchsäurereihe.

Glycolsäure	$C_2H_4O_3$
Milchsäure	$C_3H_6O_3$
Butyllactinsäure . . .	$C_4H_8O_3$
Valerolactinsäure . . .	$C_5H_{10}O_3$
Leucinsäure	$C_6H_{12}O_3$

Durch gemässigte Oxidation werden in den Glycolen zwei Atome Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt und man erhält eine Reihe einbasischer Säuren:

$$\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix} + O_2 = \overset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CH.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix} + O_2 = \overset{\text{Milchsäure}}{\begin{matrix}CH_3\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + H_2O$$

Aus der Constitution dieser Säuren geht hervor, dass sie sich einerseits wie Alkohole und andererseits wie fette Säuren verhalten. Sie stehen in naher Beziehung zu den letzteren und die entsprechenden Glieder der beiden Reihen lassen sich leicht in einander überführen.

Kocht man Kaliummonacetat mit Kalilauge, so entsteht Kaliumglycolat:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CO.OK\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OK\end{matrix} + KCl.$$

Erhitzt man Glycolsäure mit Bromwasserstoff, so entsteht wieder Monobromessigsäure, gerade wie Aethylalkohol durch Bromwasserstoff in Aethylbromid verwandelt wird.

Wenn Phosphorchlorid auf Milchsäure einwirkt, so werden die beiden Hydroxyle durch Chlor ersetzt, und das so erhaltene Lactylchlorid zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Chlorpropionsäure; das Lactylchlorid verhält sich also halb wie das Chlorid eines Alkohols, halb wie ein Säurechlorid:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COCl \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.OH \end{array} + HCl.$$

Da diese Säuren sowohl einbasische Säuren und einwerthige Alkohole sind, so bilden sie verschiedene Arten von Aethern u. s. w. Erhitzt man Milchsäure mit Alkohol, so erhält man das neutrale Aethyllactat, indem Aethyl den Wasserstoff im Carboxyl ersetzt; Natrium wirkt darauf genau wie auf Alkohol und ersetzt den Wasserstoff des Alkoholhydroxyls. Behandelt man diese Natriumverbindung mit Aethyljodid, so entsteht Diäthyllactat, eine neutrale Flüssigkeit, die mit Kalilauge behandelt das Kaliumsalz der Aethylmilchsäure liefert. Säuren scheiden aus diesem Salz die Aethylmilchsäure ab, welche sich von dem isomeren und neutralen Aethyllactat dadurch unterscheidet, dass sie eine kräftige Säure ist:

Aethyllactat $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$ Aethylmilchsäure $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OH \end{array}$

Diäthyllactat $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$

Glycolsäure oder Oxyessigsäure, $C_2H_4O_3$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle und wird nicht nur durch die schon erwähnten Reactionen erhalten, sondern auch, wenn man Alkohol mit Salpetersäure oxidirt. Fertig gebildet kommt sie in den unreifen Weintrauben und in den Blättern des wilden Weins vor.

Glycocoll oder Amidoessigsäure, $C_2H_5NO_2$ (Leimzucker). Wird thierischer Leim mit verdünnter Schwefelsäure

gekocht, so erhält man daraus eine süssschmeckende Substanz, den sogenannten Leimzucker; dieselbe Verbindung entsteht, wenn Monochloressigsäure mit Ammoniak erhitzt wird:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CO.OH\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}CH_2.NH_2\\|\\CO.OH\end{matrix} + HCl.$$

Das Glycocoll ist eine schwache Säure, verbindet sich aber auch als Aminbase mit Säuren, und findet sich in der Galle und im Harn der Pflanzenfresser.

Milchsäure oder Oxypropionsäure, $C_3H_6O_3$, kommt im Magensaft und Opium vor und bildet sich leicht durch eine eigenthümliche Art von Gährung aus Zucker und ist daher in der sauren Milch, im Sauerkraut, in der Gerberlohe und in gegohrenem Runkelrübensafte enthalten. Künstlich ist sie dargestellt worden durch Oxidation von Propylenglycol, sowie Einwirkung von Alkalien auf Chlorpropionsäure. Synthetisch hat man sie erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd und Blausäure:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\COH\end{matrix} + HCN + HCl + 2H_2O = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Die Milchsäure ist eine farblose dicke Flüssigkeit, die stark, aber angenehm sauer schmeckt und nicht ohne Zersetzung flüchtig ist.

Zinklactat, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, ist ein sehr charakteristisches Salz der Milchsäure; es ist in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich und bildet vierseitige, glänzende Prismen. Ferrolactat, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, wird als Arzneimittel benutzt und durch Einwirkung von sauren Molken auf Eisenfeile erhalten. Es ist wenig in Wasser löslich und bildet krystallinische Krusten.

Paramilchsäure kommt in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, namentlich aber in der des Fleisches vor; sie hat die grösste Aehnlichkeit mit der gewöhnlichen Milchsäure, von der sie sich hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass sie optisch activ ist. Neben dieser Säure enthält die Fleischflüssigkeit noch in kleinerer Menge eine andere isomere Säure, welche Aethylenmilchsäure genannt wird, weil man sie syn-

thetisch erhalten hat durch Erhitzen von Aethylenchlorhydrin mit Kaliumcyanid, wobei das Nitril der Säure entsteht, das mit Kalilauge gekocht die Säure liefert. Die Aethylenmilchsäure ist daher einbasische Säure und primärer Alkohol, während die gewöhnliche Milchsäure, die man synthetisch aus Aldehyd oder Aethylidenoxid erhält, als Aethylidenmilchsäure zugleich ein secundärer Alkohol ist:

Milchsäure	Aethylenmilchsäure
CH_3	$CH_2.OH$
$CH.OH$	CH_2
$CO.OH$	$CO.OH$

Leucin, $\begin{matrix} C_5H_{10}.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, oder Amidocapronsäure findet sich im Hirn, der Lunge, Leber u. s. w. und tritt bei gewissen Krankheiten in grösserer Menge im Organismus auf; es bildet sich auch bei dem Faulen von Eiweissstoffen und ist daher in altem Käse enthalten (Käseoxid). Es krystallisirt in kleinen fettigen Schuppen und ist in Wasser löslich. Salpetrige Säure führt es in Leucinsäure über:

$$C_5H_{10}\begin{cases} NH_2 \\ CO.OH \end{cases} + HNO_2 = C_5H_{10}\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases} + N_2 + H_2O.$$

Fälle von Isomerie kommen bei den Säuren dieser Gruppe häufig vor; so kennt man z. B. drei Butyllactin- oder Oxybuttersäuren; α-Oxybuttersäure bildet sich, wenn man Brombuttersäure mit Wasser und Silberoxid kocht, und β-Oxybuttersäure erhält man, wenn man Natriumessigäther mit Acetylchlorid behandelt, wodurch der Aethyläther der Acetyloessigsäure, $CH_3—CO—CH_2—CO_2H$, erhalten wird, welche Säure sich dem Aceton analog mit Wasserstoff verbindet, und Oxyisobuttersäure bildet sich durch Oxidation des Isobutylglycols. Diese Säuren haben folglich die folgende Constitution:

α-Oxybuttersäure	β-Oxybuttersäure
$C_2H_5—CH(OH)—CO_2H$	$CH_3—CH(OH)—CH_2—CO.OH$

Oxyisobuttersäure

$(CH_3)_2—COH—CO_2H$

Oxyisobuttersäure entsteht auch durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aceton, eine Reaction, die der

Bildung der Milchsäure aus Aldehyd entspricht. Säuren dieser Reihe werden auch synthetisch erhalten, indem man einen Aether der Oxalsäure, $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$, mit Zink und einem Alkoholjodid behandelt, wodurch ein Sauerstoffatom der einen Carboxylgruppe durch zwei Alkoholradicale ersetzt wird; Methyljodid giebt bei dieser Reaction Oxyisobuttersäure, und Aethyljodid die der Leucinsäure isomere Diäthyloxalsäure:

$$(C_2H_5)_2—CH(OH)—CO_2H.$$

Oxalsäurereihe.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$
Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$
Suberinsäure	$C_8H_{14}O_4$
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$
Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$
Rocellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$

Diese Säuren enthalten die Carboxylgruppe zweimal und sind daher zweibasisch; sie entstehen bei der Oxidation der fetten Säuren. Kocht man z. B. Buttersäure mit Salpetersäure, so erhält man Bernsteinsäure:

$$C_4H_8O_2 + O_3 = C_4H_6O_4 + H_2O.$$

Synthetisch erhält man diese Säuren, wenn man das Monobrom- oder Jodsubstitutionsproduct einer fetten Säure mit pulverförmigem Silber erhitzt:

$$2\,C_2H_4J.CO_2H + Ag_2 = C_4H_8\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} + 2\,AgJ.$$

Mit Ausnahme der Oxalsäure lassen sich alle anderen Glieder der Reihe auffassen als Verbindungen der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit 2 Carboxylen, und hiermit stehen die Bildungsweisen und Zersetzungen dieser Körper in vollständigem Einklang. Erhitzt man Aethylendibromid mit Kaliumcyanid, so erhält man das Nitril der Bernsteinsäure, das mit Kalilauge erhitzt letztere Säure liefert:

$$C_2H_4\begin{cases}CN\\CN\end{cases} + 4\,H_2O = C_2H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,NH_3.$$

Zersetzt man das Kaliumsalz der Bernsteinsäure durch den galvanischen Strom, so zerfällt die Säure in Aethylen, Kohlendioxid und Wasserstoff:

$$C_2H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = C_2H_4 + 2\,CO_2 + H_2.$$

Mit Aetzbaryt erhitzt zerfallen diese Säuren in Kohlendioxid und einen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n+2}. So giebt Suberinsäure unter diesen Umständen Hexan:

$$C_6H_{12}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = C_6H_{14} + 2\,CO_2.$$

Da in diesen Säuren die Gruppe Carboxyl zweimal vorkommt, so kann keine derselben weniger als 2 Atome Kohlenstoff enthalten und das unterste Glied, die Oxalsäure, ist Dicarboxyl,

$$\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}.$$

Oxalsäure, $C_2H_2O_4$. Die Oxalsäure findet sich im Pflanzenreiche sehr verbreitet und kommt gewöhnlich als Kalium oder Calciumsalz darin vor. Synthetisch erhält man sie bei Einwirkung von Kohlendioxid auf Natrium, das zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt ist:

$$2\,CO_2 + 2\,Na = C_2O_4Na_2,$$

sowie auch beim Erhitzen von Natriumformiat:

$$\begin{matrix}HCO.ONa\\HCO.ONa\end{matrix} = H_2 + \begin{matrix}CO.ONa\\|\\CO.ONa\end{matrix}$$

Sie bildet sich ferner bei der Oxidation vieler Körper; reine Oxalsäure erhält man am besten durch Erhitzen von Rohrzucker mit Salpetersäure, und früher wurde sie auf diese Weise im Grossen dargestellt; gegenwärtig aber erhält man sie fabrikmässig durch Erhitzen von Sägespänen mit einem Gemische von Aetzkali und Aetznatron. Das rohe Natriumoxalat wird sodann in das unlösliche Calciumoxalat verwandelt und dasselbe mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch man Gyps und eine wässerige Oxalsäurelösung erhält, aus welcher man durch Eindampfen die Säure in wasserhaltigen Krystallen, $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$, die dem monoklinischen Systeme angehören, erhält. Bei 100° oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, entweicht das Krystallwasser, und die Säure zerfällt in ein weisses Pulver. Erhitzt man Oxalsäure auf 160°, so sublimirt ein kleiner Theil; die grössere Menge aber zerfällt in

Kohlenoxid, Kohlendioxid, Wasser und Ameisensäure. Mit Schwefelsäure erhitzt zersetzt sie sich in Wasser und gleiche Raumtheile Kohlenoxid und Kohlendioxid. Die sauren und normalen Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und krystallisiren gut; die Oxalate der anderen Metalle sind meist in Wasser unlöslich. Die Kaliumsalze sind:

$C_2K_2O_4 + H_2O$ Normales Kaliumoxalat
$C_2KHO_4 + H_2O$ Kaliumhydroxalat
$C_2KHO_4 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$ Kaliumquadroxalat (vierfachsaures oxalsaures Kali).

Das Calciumoxalat zeichnet sich durch seine grosse Unlöslichkeit aus, und man benutzt daher diese Verbindung für die quantitative Bestimmung dieses Metalles.

Methyloxalat, $(CH_3)_2C_2O_4$, erhält man, wenn man rohen Holzgeist mit Schwefelsäure und Kaliumoxalat destillirt. Dieser Aether bildet grosse tafelförmige Krystalle, welche bei 51° schmelzen und bei 162° sieden. Mit Wasser erhitzt zerfällt diese Verbindung in Oxalsäure und Methylalkohol. Man benutzt sie, um reinen Methylalkohol aus rohem Holzgeist darzustellen.

Auf dieselbe Weise erhält man aus Weingeist das Aethyloxalat, eine bei 186° siedende Flüssigkeit; zugleich entsteht dabei Aethyloxalsäure, $C_2O_2\begin{cases}OH\\OC_2H_5\end{cases}$, eine ziemlich unbeständige, einbasische Säure, welche eine Reihe von ebenfalls unbeständigen Salzen bildet.

Amide der Oxalsäure. Erhitzt man das normale Ammoniumoxalat, so verliert es zwei Molecüle Wasser und verwandelt sich in Oxamid, $C_2O_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$, ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver; mit Phosphorpentoxid erhitzt verliert es wieder 2 Molecüle Wasser, und es entsteht Cyangas, welches durch Aufnahme von 2 Molecülen Wasser wieder leicht in Oxalsäure übergeht, indem die Cyangruppe nach der schon erwähnten allgemeinen Reaction in die Carboxylgruppe sich verwandelt:

$$C_2O_2\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases} = C_2O_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2H_2O$$

$$C_2O_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} = C_2N_2 + 2H_2O$$

$$C_2N_2 + 4H_2O = C_2O_2\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases}$$

Ammoniumhydroxalat, $C_2O_2\begin{cases}OH\\ONH_4\end{cases}$, giebt beim Erhitzen ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in die einbasische Oxaminsäure:

$$C_2O_2\begin{cases}OH\\ONH_4\end{cases} = C_2O_2\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases} + H_2O.$$

Malonsäure, $C_3H_4O_4$. Erhitzt man den Aethyläther der Monochloressigsäure mit Kaliumcyanid, so erhält man den Cyanessigsäureäther, und das Kaliumsalz der Cyanessigsäure giebt mit Kalilauge gekocht Kaliummalonat und Ammoniak:

Kaliumcyanacetat — Kaliummalonat

$$CH_2\begin{cases}CN\\CO.OK\end{cases} + KOH + H_2O = CH_2\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases} + NH_3.$$

Malonsäure bildet sich ferner, wenn Aepfelsäure mit Salpetersäure oxidirt wird.

Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$. Die Bernsteinsäure findet sich im Bernstein, in einigen Harzen, im Wermuth und in kleiner Menge im thierischen Organismus; sie bildet sich ferner bei der geistigen Gährung des Zuckers und der Oxidation verschiedener Fette mit Salpetersäure.

Ihre Bildung aus Aethylencyanid wurde schon oben erwähnt. Die Bernsteinsäure krystallisirt in wasserhellen Säulen; sie schmilzt bei 180° und kommt bei 235° ins Kochen, wobei der Dampf in Bernsteinsäureanhydrid, $C_4H_4O_3$, und Wasser zerfällt. Mit Phosphorpentachlorid erhitzt giebt sie Succinylchlorid, $C_4H_4O_2Cl_2$, eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser zu Bernsteinsäure und Salzsäure umsetzt. Die neutralen Aether der Bernsteinsäure sind denen der Oxalsäure ähnlich. Mit Brom erhitzt giebt die Bernsteinsäure Monobrombernsteinsäure, $C_4H_5BrO_4$, und Dibrombernsteinsäure, $C_4H_4Br_2O_4$.

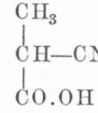
Succinamid, $C_2H_4\begin{cases}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{cases}$, entsteht, wenn Ammoniak auf Bernsteinsäure-Aethyläther einwirkt; es ist eine feste, in weissen Nadeln krystallisirende Substanz, welche beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid, $C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH$, zerfällt; der Wasserstoff in dieser Verbindung kann durch Silber ersetzt

werden; kocht man diese Silberverbindung mit verdünntem Ammoniak, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in das Silbersalz der einbasischen Succinaminsäure, $C_2H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.NH_2\end{cases}$.

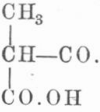
Isobernsteinsäure. Behandelt man die gewöhnliche Milchsäure mit Phosphorpentachlorid, so entsteht Lactylchlorid, $C_3H_4OCl_2$, das mit Wasser in Salzsäure und Chlorpropionsäure zerfällt, welche letztere mit Alkalien gekocht eine der Bernsteinsäure isomere Verbindung giebt. Die Isobernsteinsäure schmilzt schon bei 130° und unterscheidet sich in ihren Reactionen scharf von der Bernsteinsäure.

Sie leitet sich vom Aethyliden auf dieselbe Weise ab, wie die Bernsteinsäure vom Aethylen:

Cyanpropionsäure



Isobernsteinsäure



Die kohlenstoffreicheren Säuren dieser Reihe sind alle feste schön krystallisirende Körper, welche bei der Oxidation verschiedener Fette mit Salpetersäure entstehen. Die Suberin- oder Korksäure bildet sich ausserdem, wenn Kork oder Papier mit Salpetersäure gekocht werden, und die Sebacinsäure wird neben dem secundären Octylalkohol erhalten, wenn man Ricinusöl mit Aetzkali erhitzt. Die Rocellsäure ist in der *Rocella tinctoria* enthalten, einer Flechte, welche zur Bereitung des Lackmus dient. In ihren chemischen Beziehungen verhalten sich diese Säuren der Bernsteinsäure sehr ähnlich.

Zu der Bernsteinsäure in inniger Beziehung stehen zwei in dem Pflanzenreich sehr verbreitete Säuren, die Aepfelsäure und die Weinsäure.

Aepfelsäure: $C_4H_6O_5$.

Diese Säure findet sich im Safte der meisten sauren Früchte, und man erhält sie leicht aus unreifen Aepfeln oder Vogelbeeren, wenn man den Saft derselben mit Bleizucker fällt

und das Bleisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Aepfelsäure bildet weisse nadelförmige Krystalle; sie ist sehr löslich in Wasser und besitzt einen angenehm sauren Geschmack.

Kocht man eine wässerige Lösung der Monobrombernsteinsäure mit Silberoxid, so entsteht Aepfelsäure, indem das Brom durch Hydroxyl ersetzt wird:

Monobrombernsteinsäure Aepfelsäure

$$C_2H_3Br\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + AgOH = C_2H_3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + AgBr.$$

Erhitzt man Aepfelsäure mit Jodwasserstoff, so verwandelt sie sich wieder in Bernsteinsäure:

$$C_4H_5(OH)O_4 + 2HJ = C_4H_6O_4 + H_2O + J_2.$$

Die Aepfelsäure steht also in einer ähnlichen Beziehung zur Bernsteinsäure wie die Milchsäure zur Propionsäure.

Die Aepfelsäure giebt beim Erhitzen auf 180° ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in zwei isomere Säuren von der Formel $C_4H_4O_4$, die Fumarsäure und die Maleïnsäure. Die Fumarsäure findet sich auch im Safte verschiedener Pflanzen. Beide isomere Säuren verbinden sich, wenn sie in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht werden, mit Wasserstoff und gehen in Bernsteinsäure über.

Die Isomerie dieser zwei Säuren erklärt sich dadurch, dass in dem Aethylen der Bernsteinsäure zwei Wasserstoffatome an verschiedenen Stellen fehlen. Beide Säuren geben daher durch Aufnahme von Wasserstoff wieder Bernsteinsäure.

Auch mit Brom gehen sie directe Verbindung ein; aus der Fumarsäure entsteht dabei Bibrombernsteinsäure; während die Maleïnsäure die isomere Isobibrombernsteinsäure giebt.

Asparagin, $C_2H_3(NH_2)\begin{cases}CO.NH_2\\CO.OH\end{cases} + H_2O$. Diese Amidoverbindung findet sich in den Spargeln, der Eibischwurzel, dem Süssholz und in den Keimen vieler Pflanzen; sie bildet wasserhelle Krystalle und hat einen kühlenden Geschmack.

Leitet man Stickstofftrioxid in eine wässerige Asparaginlösung, so entsteht Aepfelsäure, und Stickstoff entweicht:

$$C_2H_3(NH_2)\begin{cases}CO.NH_2\\CO.OH\end{cases} + N_2O_3 = C_2H_3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2N_2 + H_2O.$$

Weinsäure, $C_4H_6O_6$.

Die Weinsäure ist in der Natur sehr verbreitet und findet sich im freien Zustande und als saures Kaliumsalz (Weinstein) in den Trauben, Tamarinden und den meisten anderen sauren Früchten. Man erhält sie aus dem Weinstein, $C_4H_5KO_6$, welchen man in heissem Wasser löst und Kreide zusetzt, wodurch die Hälfte der Weinsäure als Calciumtatrat gefällt wird; das in Lösung befindliche neutrale Kaliumtatrat wird dann durch Zusatz von Chlorcalciumlösung ebenfalls in Calciumtatrat verwandelt und dieses unlösliche Salz mit Schwefelsäure zersetzt. Die Weinsäure bildet grosse monoklinische Krystalle und ist leicht in Wasser löslich; sie schmilzt bei 180°; stärker erhitzt verliert sie Wasser und zersetzt sich, wobei sie den Geruch von verbranntem Zucker verbreitet. Unter den Zersetzungsproducten finden sich neben anderen Körpern Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$, und Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$:

$$C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2$$
$$2\,C_3H_4O_3 = C_5H_8O_4 + CO_2.$$

Die Brenzweinsäure gehört der Oxalsäurereihe an; die Brenztraubensäure ist eine ungesättigte Verbindung, die sich direct mit Wasserstoff vereinigt und Milchsäure bildet. Erhitzt man Weinsäure für mehrere Stunden mit Jodwasserstoffsäure, so verwandelt sie sich zuerst in Aepfelsäure und dann in Bernsteinsäure; umgekehrt erhält man Weinsäure, wenn man eine Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxid kocht, wobei das Brom durch Hydroxyl ersetzt wird:

Dibrom-bernsteinsäure — Weinsäure

$$C_2H_2Br_2\begin{Bmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{Bmatrix} + Ag_2O + H_2O = C_2H_2(OH)_2\begin{Bmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{Bmatrix} + 2\,AgBr.$$

Die wichtigsten Salze der Weinsäure sind das normale Kaliumtartrat, $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} C_4H_4O_6$; das in Wasser schwer lösliche saure Kaliumtartrat oder der Weinstein, $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} C_4H_4O_6$; das Kaliumnatriumtartrat oder Seignettesalz, $\left.\begin{matrix}Na\\K\end{matrix}\right\} C_4O_4O_6 + 4\,H_2O$, welches man durch Auflösen von Weinstein in Sodalösung darstellt, und das in grossen rhombischen Prismen krystallisirt. Kocht man eine Weinsteinlösung mit Antimontrioxid, so wird ein Atom Wasser-

stoff durch die einwerthige Gruppe SbO ersetzt, und man erhält das unter dem Namen Brechweinstein bekannte Salz $2\left(\begin{matrix}SbO\\K\end{matrix}\right\}C_4H_4O_6\Big) + H_2O$, welches in rhombischen Octaëdern krystallisirt.

Die Weinsäure tritt in mehreren isomeren Modificationen auf, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich in ihrem optischen Verhalten, unterscheiden. Die gewöhnliche Weinsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes rechts ab und wird deshalb Rechtsweinsäure genannt; neben dieser Säure findet sich in gewissen Sorten von Weinstein eine andere Säure, welche nicht auf den polarisirten Lichtstrahl einwirkt, und welche Traubensäure genannt wird; sättigt man dieselbe zur Hälfte mit Ammoniak und zur Hälfte mit Natronlauge, mischt diese zwei Lösungen und lässt krystallisiren, so erhält man zweierlei Krystalle, welche dieselbe Formel $\begin{matrix}Na\\NaH_4\end{matrix}\}C_4H_4O_6$ haben und welche isomorph mit Seignettesalz sind; dieselben unterscheiden sich von einander dadurch, dass bei den einen gewisse kleine Flächen nur auf der rechten, bei den anderen nur auf der linken Seite auftreten, so dass die einen Krystalle sich genau wie das Spiegelbild der anderen verhalten. Trennt man dieselben von einander und stellt die Säuren daraus dar, so erhält man aus den einen Rechtsweinsäure, während die anderen eine ganz ähnliche Säure geben, welche aber das polarisirte Licht links dreht und deshalb Linksweinsäure genannt wird. Aus der gemischten Lösung von Rechts- und Linksweinsäure krystallisirt wieder die optisch unwirksame Traubensäure, welche demnach eine Verbindung der beiden ist. Die aus Bibrombernsteinsäure erhaltene Weinsäure ist ebenfalls optisch unwirksam, lässt sich aber nicht wie die Traubensäure in zwei optisch wirksame Modificationen spalten.

Citronensäure: $C_6H_8O_7$.

Diese dreibasische Säure kommt im Citronensafte und vielen anderen sauren Früchten vor; sie krystallisirt in grossen wasserhellen rhombischen Prismen. Beim Erhitzen schmilzt sie und verwandelt sich unter Abgabe von Wasser in die dreibasische

Aconitsäure, $C_6H_6O_6$, welche auch in verschiedenen Pflanzen, namentlich Aconitum- und Equisetumarten, vorkommt. Die Aconitsäure geht durch Verlust von Kohlendioxid leicht in die zweibasische Säure $C_5H_6O_4$ über, von der man drei isomere Modificationen kennt, die Itaconsäure, Citraconsäure und die Mesaconsäure; diese drei Säuren sind ungesättigte Verbindungen, welche sich leicht mit Wasserstoff im Entstehungszustande verbinden und dabei in eine und dieselbe Säure, nämlich Brenzweinsäure, übergehen. Der Grund der Verschiedenheit der drei Säuren ist leicht einzusehen; die Brenzweinsäure enthält den Kohlenwasserstoff, C_3H_6, das Propylen verbunden mit zweimal der Gruppe Carboxyl, $C_3H_6\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Je nachdem nun 2 Atome Wasserstoff im Propylen an verschiedenen Stellen fehlen, entstehen die obigen drei isomeren Säuren, welche sich durch ihren Schmelzpunkt, verschiedene Löslichkeit in Wasser u. s. w. von einander unterscheiden.

Auch mit Brom vereinigen sich diese drei Säuren direct und geben drei isomere gebromte Säuren; sie verhalten sich also der Fumarsäure und Maleïnsäure ganz ähnlich.

Die Citronensäure bildet drei Reihen von Salzen und von Aethern. Ersetzt ein Alkoholradical ein Atom Wasserstoff, so entsteht eine zweibasische und, wenn zwei Atome ersetzt werden, eine einbasische Säure.

Die Citrate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; Calciumcitrat ist in kaltem Wasser etwas löslich, in kochendem fast unlöslich; übersättigt man daher eine Lösung von Citronensäure mit Kalkwasser, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Kochen aber trübt sie sich und der entstandene Niederschlag löst sich beim Erkalten wieder zum grössten Theil auf.

Harnsäure und verwandte Körper.

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$. Diese Säure findet sich in kleiner Menge im Harn der Säugethiere; in grösserer Menge ist sie in manchen Harnsteinen und den Excrementen der Vögel und

Schlangen enthalten. Das beste Material zur Darstellung ist der Guano, den man mit Natronlauge auskocht; aus dieser Lösung fällt man die Harnsäure durch Salzsäure aus. Die Harnsäure ist ein weisses krystallinisches Pulver, das nur wenig in Wasser löslich ist. Die Harnsäure ist zweibasisch, die Salze sind alle sehr schwer löslich; am löslichsten ist die Lithiumverbindung. Mit oxidirenden Substanzen behandelt giebt die Harnsäure eine grosse Reihe interessanter Zersetzungsproducte, welche zum grössten Theil aus zusammengesetzten Harnstoffen bestehen. Mit kalter Salpetersäure zusammengebracht, zerfällt die Harnsäure in Harnstoff und Alloxan oder Mesoxalylharnstoff:

$$C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + CO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C_3O_3.$$

Bei weiterer Oxidation zerfällt das Alloxan in Kohlendioxid und Oxalylharnstoff oder Parabansäure:

$$CO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C_3O_3 + O = CO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C_2O_2 + CO_2.$$

Verdampft man Harnsäure mit Salpetersäure vorsichtig zur Trockne, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der mit Ammoniak befeuchtet schön purpurroth wird. Diese Verbindung ist das Ammoniaksalz der Purpursäure und wurde früher als Farbe unter dem Namen Murexid im Grossen dargestellt. Das Murexid bildet metallglänzende, grüne Krystalle, welche die Zusammensetzung $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$ haben und mit Wasser eine prachtvoll purpurfarbene Lösung geben, welche auf Zusatz von Kalilauge schön blau wird.

Kreatin, $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$, ist im Muskelfleisch und Harn in kleiner Menge enthalten und entsteht wie Harnstoff und Harnsäure durch Oxidation der stickstoffhaltigen Gewebe. Es ist ziemlich löslich in Wasser und bildet wasserhelle Krystalle. Mit Säuren geht es Verbindungen ein. Mit Barytwasser gekocht zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:

$$C_4H_9N_3O_2 + H_2O = CH_4N_2O + C_3H_7NO_2.$$

Das Sarkosin kann synthetisch dargestellt werden durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure; es ist daher Glycocoll, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CO.OH\end{matrix} + N(CH_3)H_2 = \begin{matrix}CH_2.N(CH_3)H\\|\\CO.OH\end{matrix} + HCl.$$

Erhitzt man Sarkosin mit einer weingeistigen Lösung von Cyanamid, so bildet sich wieder Kreatin:

$$C_2H_2O_2N\begin{cases}CH_3\\H\end{cases} + NC.NH_2 = C_2H_2O_2N\begin{cases}CH_3\\C(NH)NH_2\end{cases}.$$

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$. Diese starke Base entsteht durch Austritt von Wasser aus Kreatin und ist im Harn enthalten. Das Kreatinin krystallisirt in farblosen Säulen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Säuren verbindet es sich zu wohlkrystallisirten Salzen.

Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$. Diese schwache Base ist in den Cacaobohnen enthalten und ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das bitterlich schmeckt. Löst man es in Ammoniak und setzt Silbernitrat hinzu, so entsteht ein Niederschlag von Theobrominsilber, $C_7H_7AgN_4O_2$, das, mit Methyljodid erhitzt, sich in Methyltheobromin oder Caffeïn verwandelt.

Caffeïn oder Theïn, $C_7H_7(CH_3)N_4O_2$, findet sich in den Samen und Blättern des Kaffeestrauches, im Thee, im Paraguaythee, in der Guarana (einer cacaoähnlichen Masse, die aus den Früchten von *Paulinia sorbilis* bereitet wird) und den Kolanüssen. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, ist in Wasser schwer löslich und bildet krystallisirte Salze, die von Wasser unter Abspaltung der Säure theilweise zersetzt werden. Kocht man es längere Zeit mit Barytwasser, so zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in Kohlendioxid, Ameisensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + NH_3 + 2CH_5N + C_3H_7NO_2.$$

Behandelt man seine wässerige Lösung mit Chlor, so bildet sich Cholestrophan oder Dimethylparabansäure, $CO\begin{cases}NCH_3\\NCH_3\end{cases}C_2O_2$, eine Verbindung, die auch durch Einwirkung von Methyljodid auf Silberparabanat entsteht. Die Zersetzungsproducte des Caffeïns zeigen, dass es in naher Beziehung zu Harnsäure und Kreatin steht.

Verbindungen der dreiwerthigen Radicale C_nH_{2n-1}.

Von den hierher gehörigen Alkoholen ist bis jetzt nur das Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, oder Propenylalkohol näher unter-

sucht; schon die Formel dieser Verbindung zeigt, dass die Zahl der Verbindungen, welche sich aus einem dreiwerthigen Alkohol ableiten, viel grösser ist, als die, welche von den Alkoholen der vorhergehenden Classen abstammen.

Die Beziehungen zwischen ein-, zwei- und dreiwerthigen Alkoholen ist eine sehr einfache, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Propan	Propylalkohol	Propylenalkohol	Propenylalkohol
C_3H_8	$C_3H_7.OH$	$C_3H_6(OH)_2$	$C_3H_5(OH)_3$

Glycerin oder Propenylalkohol, $C_3H_5(OH)_3$. Die meisten Fette und Oele sind Gemische verschiedener Aether dieses Alkohols; so ist das Stearin, das den Hauptbestandtheil des Hammeltalges bildet, Glyceryltristearat oder Tristearin, d. h. Glycerin, in welchem die 3 Atome Wasserstoff des Hydroxyls durch das Radical der Stearinsäure ersetzt sind. In kleiner Menge bildet sich das Glycerin bei der geistigen Gährung und findet sich daher im Wein. Das Glycerin wird als Nebenproduct bei der Verseifung der Fette erhalten. Die Fette werden mit Kalilauge oder Natronlauge gekocht, und wie das Aethylacetat bei Einwirkung von Alkalien Alkohol und ein Acetat giebt, so entstehen aus den Fetten Glycerin und fettsaure Salze der Alkalimetalle oder Seifen. Man trennt die gebildete Seife von der wässerigen Glycerinlösung durch Zusatz von Kochsalz, da Seife in Salzlösung unlöslich ist. Reiner erhält man das Glycerin durch Kochen von Olivenöl und anderen Fetten mit Bleioxid und Wasser; es bildet sich unlösliche Bleiseife (Bleipflaster) und eine Lösung von Glycerin, durch welche man Schwefelwasserstoff leitet, um alles Blei niederzuschlagen. Die wässerige Glycerinlösung wird durch Eindampfen concentrirt. Eine andere Methode, um fette Säuren und Glycerin zu trennen, besteht darin, dass man die Fette mit überhitztem Wasserdampf behandelt; dieses Verfahren, welches zur Darstellung der Stearinsäure angewendet wird, liefert ein sehr reines Glycerin. Der Vorgang bei dieser Zersetzung ist, dass das Fett durch Wasseraufnahme in den Alkohol und die Säure zerfällt:

Tristearin

$$C_3H_5O_3(C_{18}H_{35}O)_3 + 3H_2O = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{18}H_{36}O_2.$$

Das reine Glycerin ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1·28 hat; es schmeckt angenehm

süss (Oelzucker) und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, und auch im luftverdünnten Raume kann es ohne Zersetzung destillirt werden, aber unter gewöhnlichem Luftdrucke erhitzt zersetzt es sich und verbreitet dabei einen stechenden Geruch. Mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure erhitzt verwandelt sich das Glycerin in Isopropyljodid.

Propenylnitrat oder Nitroglycerin, $C_3H_5(NO_3)_3$. Diesen Aether erhält man durch Einwirkung kalter concentrirter Salpetersäure auf Glycerin. Das Trinitrin ist ein blassgelbes Oel, welches sich beim Erhitzen oder durch den Schlag unter heftiger Explosion zersetzt und im Grossen dargestellt und unter dem Namen Nobel's Sprengöl zum Sprengen angewendet wird.

Chlorhydrine. Das Glycerin bildet drei Chloride; man erhält dieselben durch Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid:

Glycerin $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ Chlorhydrin $C_3H_5\begin{cases}Cl\\OH\\OH\end{cases}$ Dichlorhydrin $C_3H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\OH\end{cases}$

Trichlorhydrin oder Propenylchlorid $C_3H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$

Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\OPO(OH)_2\end{cases}$. Diese zweibasische Aethersäure entsteht durch Vermischen von Glycerin mit Phosphorpentoxid; die freie Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt; die Salze sind beständig und krystallisiren gut.

Glycerinäther der fetten Säuren. Durch Einwirkung von concentrirter Essigsäure auf Glycerin erhält man drei Aether:

Monacetin $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.C_2H_3O\end{cases}$ Diacetin $C_3H_5\begin{cases}OH\\(O.C_2H_3O)_2\end{cases}$

Triacetin $C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$

Diese Acetine sind dicke ölige Flüssigkeiten, welche bei hoher Temperatur sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Das Oel aus den Samen des Spindelbaums (*Evonymus europaeus*) enthält Triacetin.

Die Thier- und Pflanzenfette bestehen zum grössten

Theil aus Glycerinäthern der Palmitin-, Stearin- und Oelsäure; in denselben sind drei Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzt. Durch Erhitzen dieser Säuren mit Glycerin erhält man die den Acetinen entsprechenden Aether, z. B.:

Monostearin $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.C_{18}H_{35}O\end{cases}$, Distearin $C_3H_5\begin{cases}OH\\(O.C_{18}H_{35}O)_2\end{cases}$,

Tristearin $C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$.

Das Tristearin bildet den Hauptbestandtheil des Ochsen- und Hammeltalges; man erhält es daraus, indem man ihn mehrmals mit Aether behandelt und die rückständige Masse stark auspresst, wodurch die leichter schmelzbaren Fette wie Tripalmitin entfernt werden. Das Stearin krystallisirt in weissen glänzenden Plättchen, ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Aether löslich.

Glycerinäther der Alkoholradicale. Die Aethyläther erhält man durch Einwirkung von Kaliumäthylat auf die drei Chlorhydrine als farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeiten:

Aethylin $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.C_2H_5\end{cases}$, Diäthylin $C_3H_5\begin{cases}OH\\(O.C_2H_5)_2\end{cases}$,

Triäthylin $C_3H_5(O.C_2H_5)_3$.

Lecithin, $C_{42}H_{84}NPO_9$, findet sich im Gehirn, den Nerven, den Blutkörperchen und im Eigelb. Es ist ein undeutlich krystallinischer, wachsähnlicher Körper und eine sehr unbeständige Verbindung, die sich zugleich wie eine Säure und Base verhält. Kocht man es mit einer Säure, so zerfällt es in Cholin (s. S. 344), Glycerinphosphorsäure und fette Säuren (Palmitinsäure und Oelsäure). Das Lecithin ist daher ein Abkömmling der Glycerinphosphorsäure und hat folgende Constitution:

$$C_3H_5\begin{cases}O.PO\begin{cases}OH\\OC_2H_4(CH_3)_3N.OH\end{cases}\\O.C_{16}H_{31}O\\O.C_{18}H_{33}O\end{cases}$$

Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$. Diese einbasische Säure wird aus Glycerin erhalten, wenn man dasselbe durch verdünnte Salpetersäure oxidirt; sie bildet einen dicken stark sauren Syrup; sie entsteht aus dem Glycerin, indem in demselben 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt werden. Beim Er-

hitzen verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in Brenztraubensäure, $C_3H_4O_4$ (s. S. 355).

Aehnlich wie das Glycerin durch Jodwasserstoff in Isopropyljodid verwandelt wird, bildet sich durch dieselbe Behandlung aus der Glycerinsäure Jodpropionsäure:

$$C_2H_3(OH)_2CO.OH + 3HJ = C_2H_4J.CO.OH + 2H_2O + J_2.$$

Verbindungen der einwerthigen Radicale C_nH_{2n-1}.

Die dreiwerthigen Radicale können auch als einwerthige in Verbindungen auftreten und bilden dann ungesättigte Verbindungen, welche sich direct mit Wasserstoff oder Brom vereinigen. Die am besten untersuchten sind die, welche dasselbe Radical, C_3H_5, wie die Glycerinverbindungen enthalten; man bezeichnet das einwerthige Radical C_3H_5 mit dem Namen Allyl. Die Allylverbindungen haben sehr grosse Aehnlichkeit mit den Aethylverbindungen.

Allylverbindungen.

Erhitzt man Glycerin mit Jodphosphor, P_2J_4, so tritt eine stürmische Reaction ein, und es destillirt Allyljodid, C_3H_5J, über:

$$2C_3H_8O_3 + P_2J_4 = 2C_3H_5J + 2H_3PO_3 + J_2.$$

Das Allyljodid ist eine farblose, schwere, senfartig riechende Flüssigkeit, aus der man durch Einwirkung von Silbersalzen die verschiedenen Säureäther leicht erhalten kann, aus welchen sich dann der Allylalkohol abscheiden lässt.

Allylalkohol, $C_3H_5.OH$, erhält man durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Allyloxalat, wobei Oxamid entsteht.

Allylalkohol entsteht auch in reichlicher Menge, wenn man Glycerin mit Oxalsäure auf 190° erhitzt; bei dieser Reaction bildet die Ameisensäure mit dem Glycerin zuerst Monoformin, welches dann bei erhöhter Temperatur zerfällt in Allylalkohol, Wasser und Kohlendioxid:

$$C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.COH\end{cases} = C_3H_5.OH + H_2O + CO_2.$$

Dieser Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit, die einen scharfen Geruch besitzt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung zu Natriumallylat, $C_3H_5.ONa$, welches mit Aethyljodid den Allyläthyläther giebt, $\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O$.

Allylsulfid, $\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\Big\}S$, bildet den Hauptbestandtheil des Knoblauchöls, welches durch Destillation aus Knoblauch erhalten wird; man kann diese Verbindung leicht künstlich darstellen, indem man Allyljodid auf eine Lösung von Kaliumsulfid in Weingeist einwirken lässt. Das Allylsulfid siedet bei 140°.

Allylsulfocarbylamin, $\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\Big\}N$, bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Senföls und wird künstlich dargestellt, indem man Allyljodid mit Silbersulfocyanat zusammenbringt. Es siedet bei 148°, riecht scharf, die Augen zu Thränen reizend und zieht auf der Haut Blasen.

Acroleïn, C_3H_4O, ist das Aldehyd des Allylalkohols und entsteht daraus, wenn demselben durch oxidirende Körper 2 Atome Wasserstoff entzogen werden; dieselbe Verbindung entsteht durch Austritt von Wasser aus Glycerin:

$$C_3H_8O_3 - 2H_2O = C_3H_4O$$

und ist die Ursache des heftigen zu Thränen reizenden Geruchs, der beim Erhitzen von Fetten und Glycerin immer auftritt.

Das Acroleïn ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 52·4° siedet, und deren Dampf die Schleimhäute der Nase und der Augen furchtbar heftig angreift. Bringt man es in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammen, so nimmt es Wasserstoff auf und verwandelt sich in Allylalkohol.

Acrylsäure, $C_3H_4O_2$, entsteht, wenn man Silberoxid zu einer wässerigen Acroleïnlösung setzt:

$$C_3H_4O + Ag_2O = C_3H_4O_2 + Ag_2.$$

Sie ist der Propionsäure ähnlich und wird durch Wasserstoff im Entstehungszustande in diese Säure übergeführt.

Crotonitril, $\begin{matrix}C_3H_5\\CN\end{matrix}\Big\} = C_4H_5N$, ist in kleiner Menge im Senföl enthalten und entsteht, wenn Allyljodid auf Silbercyanid einwirkt. Mit Kalilauge erhitzt giebt es Crotonsäure:

$$C_4H_5N + 2H_2O = C_4H_6O_2 + NH_3.$$

Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, bildet sich auch bei der Destillation von β-Oxybuttersäure (s. S. 348); sie krystallisirt in grossen farblosen Tafeln, welche bei 72° schmelzen. Freiwerdender Wasserstoff führt sie in Buttersäure über und mit Aetzkali erhitzt zerfällt sie in zwei Molecüle Essigsäure. Ihr Aldehyd, C_4H_6O, wird synthetisch erhalten, wenn man Acetaldehyd mit Wasser und Zinkchlorid erhitzt (s. S. 319); es ist eine stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 104° siedet.

Die Acrylsäure bildet das Anfangsglied einer Reihe einbasischer Säuren, deren entsprechenden Alkohole mit Ausnahme des Allylalkohols noch nicht dargestellt sind; die bis jetzt genauer bekannten Säuren dieser Reihe sind:

Acrylsäure	$C_3H_4O_2$
Crotonsäure	$C_4H_6O_2$
Angelicasäure	$C_5H_8O_2$
Pyroterebinsäure	$C_6H_{10}O_2$
Hypogäasäure	$C_{16}H_{30}O_2$
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$.

Diese Säuren unterscheiden sich von den fetten Säuren dadurch, dass sie 2 Atome Wasserstoff weniger enthalten.

Die Angelicasäure kommt zusammen mit Valeriansäure in der Angelicawurzel vor. Das Römisch-Kamillenöl enthält den Angelica-Aldehyd, C_5H_6O. Die Oelsäure findet sich, wie schon oben angeführt, in vielen flüssigen Fetten, namentlich Mandelöl, Olivenöl und Schweineschmalz; von salpetriger Säure wird die Oelsäure in eine feste Säure, welche mit der Oelsäure isomer ist und welche Elaïdinsäure genannt wird, umgewandelt. Die Erucasäure ist im Rüböl enthalten.

Diesen Säuren ähnlich sind die Leinölsäure, $C_{16}H_{28}O_2$, welche in den trocknenden Oelen (Leinöl, Nussöl, Hanföl, Mohnöl u. s. w.) vorkommt, und die im Ricinusöl enthaltene Ricinölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$; dieselbe zerfällt mit Aetznatron erhitzt, in Sebacinsäure und secundären Octylalkohol:

$$C_{18}H_{34}O_3 + 2H_2O = C_{10}H_{18}O_4 + C_8H_{18}O + H_2.$$

Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.

		Siedepunkt
Acetylen	C_2H_2	—
Allylen	C_3H_4	—
Crotonylen	C_4H_6	18°
Valerylen	C_5H_8	45°
Hexoylen	C_6H_{10}	80°
Oenanthyliden	C_7H_{12}	107°
Capryliden	C_8H_{14}	133°
Rutylen	$C_{10}H_{18}$	150°
Benylen	$C_{15}H_{28}$	225°

Diese Kohlenwasserstoffe stehen in derselben Beziehung zu den im Vorhergehenden betrachteten, ungesättigten einwerthigen Verbindungen, wie die der Aethylenreihe zu den gewöhnlichen Alkoholen. In denselben sind vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs nicht mit Wasserstoff gesättigt; sie verbinden sich daher direct mit den Elementen der Chlorgruppe, und zwar nehmen sie zuerst 2 Atome auf und erzeugen zweiwerthige Chloride oder Bromide, welche sich nochmals mit 2 Atomen verbinden können und so in eine gesättigte Verbindung übergehen, z. B.:

Valerylen — Valerylendibromid

$$C_5H_8 + Br_2 = C_5H_8Br_2$$

Valerylendibromid — Valerylentetrabromid

$$C_5H_8Br_2 + Br_2 = C_5H_8Br_4$$

Diese Kohlenwasserstoffe leiten sich auf eine einfache Weise von denen der Aethylenreihe ab. Behandelt man nämlich die Bromide oder Jodide der letzteren mit einer kochenden, concentrirten Lösung von Aetzkali in Weingeist, so tritt Bromwasserstoff aus, und man erhält einen Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe, z. B.:

Aethylendibromid — Acetylen

$$C_2H_4Br_2 + 2KHO = C_2H_2 + 2KBr + 2H_2O$$

Acetylen, C_2H_2. Dieser Körper ist die einzige Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche durch directe

Vereinigung der beiden Elemente sich bildet (s. S. 77). Acetylen tritt immer auf, wenn kohlen- und wasserstoffhaltige Körper unvollständig verbrennen; man erhält es ausserdem, wenn man Alkohol oder Aetherdampf durch eine glühende Röhre leitet; im Leuchtgas ist es in kleiner Menge enthalten; seine Bildung aus Aethylen wurde oben erwähnt.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas, welches eigenthümlich durchdringend riecht und mit stark leuchtender und russender Flamme verbrennt. Unter den Verbindungen des Acetylens sind die mit Metallen sehr merkwürdig. Leitet man Acetylen durch eine Lösung von Cuprochlorid in Ammoniak, so bildet sich ein rother Niederschlag von Cuproacetyloxid, $\left.\begin{matrix}C_2Cu_2H\\C_2Cu_2H\end{matrix}\right\}O$; in einer Lösung von Cuprochlorid in Chlorkaliumlösung entsteht ein ähnlicher Niederschlag, welcher aus Cuproacetylchlorid besteht, C_2Cu_2HCl. Beim Erhitzen oder Daraufschlagen mit dem Hammer explodiren diese Körper. Aehnliche Verbindungen erhält man durch Einwirkung von Acetylen auf ammoniakalische Lösungen von Silbersalzen.

Das Argentacetyloxid, $\left.\begin{matrix}C_2Ag_2H\\C_2Ag_2H\end{matrix}\right\}O$, ist ein weisser Körper, welcher ebenfalls beim Stoss oder Erhitzen heftig verpufft.

Erwärmt man diese Verbindungen mit wässeriger Salzsäure, so entwickelt sich Acetylen:

$$C_2Cu_2HCl + HCl = C_2H_2 + Cu_2Cl_2.$$

Bringt man die Kupferverbindung mit Zink und wässerigem Ammoniak zusammen, so verbindet sich der durch die Einwirkung von Zink auf Ammoniak freiwerdende Wasserstoff mit dem Acetylen, und es entweicht Aethylen.

Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so entweicht Wasserstoff, an dessen Stelle das Metall tritt, und es entstehen die Verbindungen C_2HK und C_2K_2. Beide Körper sind schwarze Pulver, welche sich mit Wasser heftig zu Acetylen und Aetzkali umsetzen:

$$C_2HK + H_2O = C_2H_2 + KHO.$$

Eine ähnliche Calciumverbindung, C_2Ca, erhält man, wenn man eine Legirung von Zink und Calcium mit Kohle heftig erhitzt; dieselbe zersetzt sich ebenfalls mit Wasser unter Bildung von Calciumhydroxid und Acetylen.

Allylen, C_3H_4. Dieses Gas erhält man durch Erhitzen von Propylendibromid mit weingeistiger Kalilösung; dasselbe giebt ebenfalls mit ammoniakalischen Kupfer- und Silberlösungen verpuffende Niederschläge. Das Allylensilber, C_3H_3Ag, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Einleiten von Allylen in eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Silbernitrat bildet:

$$C_3H_4 + AgNO_3 + NH_3 = C_3H_3Ag + NH_4NO_3.$$

Erwärmt man Propylendibromid mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali in Weingeist, so tritt nur die Hälfte des Broms als Bromwasserstoff aus, und man erhält Brompropylen, C_3H_5Br, welches sich direct mit 2 Atomen Brom verbindet. Erhitzt man dieses Brompropylendibromid mit weingeistiger Kalilösung, so entsteht Bromallylen:

$$C_3H_5Br.Br_2 + 2KHO = C_3H_3Br + 2KBr + 2H_2O.$$

Mit Kaliumäthylat giebt das Bromallylen den Propargyläther, $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, welcher wie das Allylen die Eigenschaft hat, Silber an die Stelle von Wasserstoff aufzunehmen.

Der silberhaltige Aether, $\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, ist ein weisses, dem Allylensilber ähnliches Pulver, welches beim Erhitzen verpufft.

Die anderen zu dieser Reihe gehörigen Kohlenwasserstoffe sind durchdringend riechende Flüssigkeiten, welchen die Fähigkeit, Metallverbindungen zu bilden, abzugehen scheint.

An diese Kohlenwasserstoffe schliesst sich das Diallyl, C_6H_{10}, an; dasselbe entsteht, wenn man Allyljodid mit Natrium erhitzt. Es ist isomer mit Hexoylen, von dem es sich dadurch unterscheidet, dass es bei 59° siedet. In seinem chemischen Verhalten zeigt es grosse Aehnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe.

Verbindungen vierwerthiger Radicale.

Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$. Der einzige bis jetzt bekannte Alkohol eines vierwerthigen Radicals ist der Erythrit; derselbe findet sich in einigen Flechten und Algen, krystallisirt in grossen quadratischen Prismen, ist leicht in Wasser löslich und hat einen süssen Geschmack. Löst man denselben in kalter, concentrirter

Salpetersäure, so erhält man den Salpetersäureäther dieses Alkohols, $C_4H_6(NO_3)_4$, der grosse, weisse Krystalle bildet, die beim Daraufschlagen mit dem Hammer heftig explodiren. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird der Erythrit in das Jodid des secundären Butylalkohols verwandelt (s. S. 326):

$$C_4H_6(OH)_4 + 7\,JH = C_4H_9J + 4\,H_2O + 3\,J_2.$$

Verbindungen sechswerthiger Radicale.

Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, findet sich in verschiedenen Pflanzen, namentlich verschiedenen Fraxinusarten, deren ausgeschwitzter Saft unter dem Namen Manna im Handel vorkommt; man erhält daraus die reine Verbindung durch Ausziehen mit Weingeist und Umkrystallisiren als weisse, seidenglänzende Nadeln, die schwach süss schmecken und sich in Wasser und Weingeist lösen. Künstlich erhält man Mannit, wenn man Traubenzucker in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammenbringt:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Durch gemässigte Oxidation kann man umgekehrt dem Mannit wieder 2 Atome Wasserstoff entziehen und ihn in gährungsfähigen Zucker verwandeln; dieselbe Veränderung erleidet er unter dem Einfluss gewisser Fermente. Durch Platinschwarz wird Mannit in wässeriger Lösung zu Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$, oxidirt.

Mannylnitrat (Nitromannit), $C_6H_8(NO_3)_6$, entsteht, wenn man Mannit mit einem Gemische von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure zusammenbringt. Derselbe bildet kleine glänzende Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Weingeist und Aether; beim Erhitzen zersetzt er sich unter schwacher Verpuffung, beim Daraufschlagen mit dem Hammer explodirt er heftig.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Mannit in derselben Weise ein, wie auf Glycerin und Erythrit, und es entsteht secundäres Hexyljodid:

$$C_6H_{14}O_6 + 11\,HJ = C_6H_{13}J + 9\,H_3O + 5\,J_2.$$

Mit Wasser und Silberoxid behandelt entsteht daraus der secundäre Hexylalkohol oder Methylbutylcarbinol,

$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\}$ CH.OH, eine bei 137° siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxidation zuerst Methylbutylketon, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\}$ CO, liefert, welches bei weiterer Oxidation in Buttersäure und Essigsäure zerfällt.

Kohlenhydrate.

Unter diesem Namen fasst man eine Gruppe von Verbindungen zusammen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und in welchen die beiden letzteren Elemente in demselben Verhältniss enthalten sind, als im Wasser. Die Körper, welche in diese Gruppe gehören, sind sehr allgemein im Pflanzenreiche verbreitet und bilden sehr wichtige Bestandtheile der Nahrungsmittel für Menschen und Thiere.

Ihre chemischen Beziehungen sind noch wenig erforscht; doch zeigen die meisten derselben das Verhalten mehrwerthiger Alkohole. Man theilt dieselben in drei Gruppen:

Erste Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$	Zweite Gruppe $C_6H_{12}O_6$	Dritte Gruppe $C_6H_{10}O_5$
+ Rohrzucker oder Saccharose	+ Traubenzucker oder Dextrose	+ Stärkemehl
+ Milchzucker oder Lactose	— Fruchtzucker oder Levulose	+ Glycogen
+ Melitose, Melezitose, Mycose	+ Galactose	+ Dextrin
	— Sorbin	— Inulin
	Inosit	Gummiarten
		Cellulose
		Tunicin

Die löslichen dieser Verbindungen zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen das polarisirte Licht, welche Eigenschaft als wichtiges Unterscheidungszeichen der einzelnen Körper dient. Wie Weinsäure und einige andere Substanzen besitzen sie die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls entweder rechts oder links zu drehen; so ist der Traubenzucker rechtsdrehend, der Fruchtzucker linksdrehend. Man bezeichnet die rechtsdrehenden Körper mit dem Zeichen + und die linksdrehenden mit —.

Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, namentlich im Zuckerrohr, in der Runkelrübe und im Zuckerahorn, in kleineren Mengen im Honig und vielen Früchten.

Man stellt ihn fast ausschliesslich aus Zuckerrohr und Runkelrüben dar. Der ausgepresste Saft wird mit etwas Kalkmilch versetzt, um freie Säuren zu sättigen, zum Kochen erhitzt und dann rasch, am besten in luftverdünntem Raume, verdunstet. Aus dem so erhaltenen Syrup scheidet sich beim Erkalten der Rohzucker in bräunlichen Krystallen ab. Aus der Mutterlauge erhält man durch Concentriren eine weitere Krystallisation und zuletzt bleibt die Melasse als dicker, brauner, nicht krystallisirbarer Syrup zurück. Um den Rohzucker zu raffiniren, löst man ihn in Wasser, setzt etwas Kalk zu und entfärbt die Lösung, indem man sie durch eine hohe Schichte von Knochenkohle laufen lässt. Das Filtrat wird in Vacuumpfannen so weit eingedampft, bis sich Krystalle ausscheiden, und dann in Thonformen erkalten lassen, wodurch man den Hutzucker erhält. Um Kandiszucker darzustellen, lässt man eine nicht zu concentrirte Lösung langsam verdunsten.

Der Rohrzucker krystallisirt in monoklinischen Prismen, welche beim Zerschlagen im Dunkeln leuchten. Er löst sich in $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes kalten und in jedem Verhältnisse in siedendem Wasser; in verdünntem Weingeist ist er schwer löslich und in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. Bei 160° schmilzt der Zucker zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasartigen, amorphen Masse (Gerstenzucker) erstarrt, welche nach einiger Zeit krystallinisch und undurchsichtig wird. Beim stärkeren Erhitzen entweicht Wasser und eine braungefärbte Masse, Caramel genannt, bleibt zurück. Von Salpetersäure wird der Zucker leicht oxidirt, und es bilden sich je nach der Dauer der Einwirkung und Concentration der Säure entweder Zuckersäure oder Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Zucker rasch unter Entweichen von Schwefeldioxid. Behandelt man Zucker mit einem Gemische der beiden Säuren in der Kälte, so erhält man Nitrosaccharose, $C_{12}H_{18}O_7(NO_3)_4$, welche wie Nitromannit durch Stoss explodirt.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig, bringt man aber Hefe in die Lösung desselben, so zersetzt er sich unter Aufnahme von Wasser in gleiche Theile Trauben- und Fruchtzucker, welche beide gährungsfähig sind:

$$\underset{}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Levulose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Dieselbe Veränderung erleidet der Zucker, wenn man ihn mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Eine wässerige Lösung von Rohrzucker löst Kalk, Bleioxid und andere Oxide reichlich auf; diese Lösungen haben einen bitteren Geschmack und stark alkalische Reaction.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Der Milchzucker kommt nur in der Milch der Säugethiere vor; man erhält ihn durch Eindampfen von Molken in harten rhombischen Krystallen, welche das Krystallisationswasser bei 140° verlieren. Er löst sich in 6 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Wassers, schmeckt nur wenig süss und fühlt sich im Munde sandig an. Durch Hefe wird er nicht direct in Gährung versetzt; bringt man eine Milchzuckerlösung mit einer grösseren Menge von Hefe zusammen, so tritt erst nach längerer Zeit Gährung ein. Mit faulem Käse geht er in Milchsäuregährung über; neben Milchsäure bilden sich dabei stets etwas Alkohol und Mannit.

Erhitzt man Milchzucker mit verdünnten Süuren, so verwandelt er sich unter Aufnahme von Wasser in Galactose, ein dem Traubenzucker ähnlicher Körper, welcher direct gährungsfähig ist. Eine alkalische Lösung eines Kupfersalzes wird von Milchzucker schon in der Kälte unter Abscheidung von Cuproxid reducirt. Mit Salpetersäure oxidirt, liefert der Milckzucker die isomeren Säuren Zuckersäure und Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, welche durch weitere Oxidation in Weinsäure und Oxalsäure übergehen.

Die Melitose findet sich in einer Art von Manna, welche in Van Diemensland aus Eucalyptusarten ausschwitzt. Die Melezitose oder Lärchenzucker kommt in einer mannaartigen Substanz vor, welche von *Pinus Larix* abstammt, und die Mycose ist im Mutterkorn enthalten.

Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, Traubenzucker oder Stärkezucker. Diese Zuckerart ist in den meisten süssen Früchten und im Honig enthalten, begleitet von Levulose und etwas Rohrzucker; er findet sich ferner in geringer Menge als normaler Bestand-

theil fast aller thierischen Flüssigkeiten, wie Blut, Eiweiss, Eigelb und Urin. In grösserer Menge, bis 10 Proc., findet er sich im Urin bei der Harnruhr. Der Traubenzucker bildet eine körnig krystallinische Masse oder kleine nadelförmige Krystalle, welche die Formel $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ haben; beim Erhitzen entweicht das eine Molecül Wasser; er löst sich in seinem gleichen Gewichte Wasser und schmeckt weniger süss als Rohrzucker. Aus alkalischen Kupferlösungen fällt er beim Erhitzen augenblicklich rothes Cuproxid; man benutzt diese Eigenschaft, um die Menge von Dextrose in einer Flüssigkeit nachzuweisen, indem man eine Kupferlösung von bestimmtem Gehalte so lange zusetzt, als noch rothes Oxid ausfällt. Aus Silbersalzen fällt die Dextrose metallisches Silber; ist die Lösung durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht, so setzt sich das Silber an den Gefässwänden als spiegelnde Fläche ab. Die Dextrose kann künstlich aus anderen Kohlenhydraten erhalten werden; Rohrzucker wird durch verdünnte Säuren in ein Gemisch gleicher Theile von Dextrose und Levulose verwandelt; kocht man Stärkemehl mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht nur Dextrose; dieselbe Umwandlung erleidet das Stärkemehl durch Behandeln mit einem Malzaufguss.

Kommt die Dextrose zusammen mit Levulose vor, wie im Honig, so kann man sie daraus erhalten, indem man die körnige Masse auspresst und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Mit freiwerdendem Wasserstoff verbindet sich die Dextrose zu Mannit und Salpetersäure oxydirt sie zu Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, welche ebenfalls durch Oxidation des Mannits erhalten werden kann. Dextrose ist folglich das Aldehyd des Mannits und die zweibasische Zuckersäure steht zu diesem Alkohol in derselben Beziehung, wie Oxalsäure zu Aethylalkohol:

Aethylalkohol	Aldehyd	Essigsäure	Oxalsäure
C_2H_6O	C_2H_4O	$C_2H_4O_2$	$C_2H_2O_4$
Mannit	Dextrose	Mannitsäure	Zuckersäure
$C_6H_{14}O_6$	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_7$	$C_6H_{10}O_8$

Levulose. Der linksdrehende Fruchtzucker ist nicht krystallisirbar und bildet einen farblosen Syrup, der sich leichter in Wasser und Alhohol löst als der Traubenzucker; er reducirt alkalische Kupferlösungen wie der letztere. Man stellt die Levulose am besten aus mit Säuren behandeltem Rohrzucker dar, dessen Lösung man mit gelöschtem Kalk zusammenreibt

und den Brei stark auspresst, um die flüssige Kalkverbindung der Dextrose zu entfernen; den festen trocknen Rückstand, der aus der Kalkverbindung der Levulose besteht, zersetzt man mit Oxalsäure, filtrirt dann Calciumoxalat ab und concentrirt die Lösung durch Verdampfen.

Dextrin, $C_6H_{10}O_5$ (Stärkegummi). Wenn Stärkemehl auf 150° erhitzt wird, verwandelt es sich in Dextrin. Feuchtet man die Stärke mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure an, so findet diese Umwandlung schon bei 110° statt. Setzt man zu warmem Stärkekleister einen wässerigen Malzaufguss und erwärmt längere Zeit auf 60 bis 70°, so wird die Masse dünnflüssig, indem die Stärke sich in ein Gemisch von Dextrin und Dextrose verwandelt. Das Dextrin bildet eine farblose oder gelbliche gummiartige Masse, welche sich leicht in Wasser löst, aber in Weingeist unlöslich ist. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, nimmt es Wasser auf und verwandelt sich in Dextrose. Es wird im Grossen dargestellt und statt des arabischen Gummis verwendet.

Gummi, $C_6H_5O_{10}$. Unter dem Namen Gummi fasst man eine Anzahl Körper zusammen, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet sind; dieselben sind amorph, in Wasser mehr oder weniger löslich, unlöslich in Weingeist und werden durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in gährungsfähigen Zucker verwandelt.

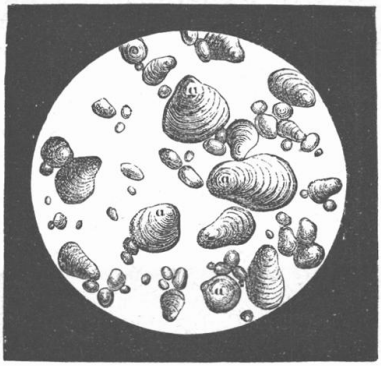
Das arabische Gummi kommt von verschiedenen Arten von Acacia und besteht aus Calcium- und Kaliumverbindungen des Arabins. Man erhält dasselbe als weisse amorphe Masse, wenn man zu einer Lösung des arabischen Gummis Salzsäure setzt und dann mit Alkohol fällt. Das Kirschgummi hat ähnliche Eigenschaften, ist aber nur zum Theil in Wasser löslich. Gummi-Traganth ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser quillt es zu einem Schleim auf.

Inulin ist in den Wurzeln vieler Pflanzen enthalten; es bildet den Uebergang von Gummi zu Stärke, in kaltem Wasser ist es wenig löslich und quillt nur auf; in kochendem Wasser löst es sich leicht; mit verdünnten Säuren gekocht wird es in Levulose verwandelt.

Glycogen oder thierisches Stärkemehl ist ein weisses amorphes Pulver, welches in der Leber enthalten ist; es ist in kaltem Wasser löslich und wird von verdünnten Säuren in Dextrose übergeführt.

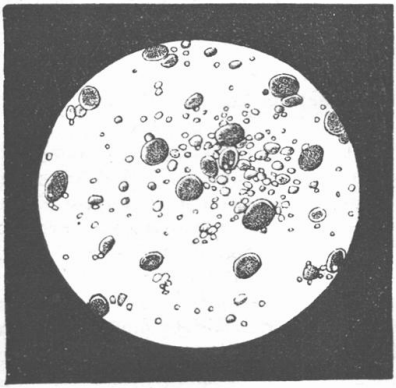
Stärkemehl, $C_6H_{10}O_5$. Diese im Pflanzenreiche ganz allgemein verbreitete Substanz bildet ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroskop aus kleinen, runden oder länglichen Körnchen bestehend erscheint (Fig. 66 u. 67), welche eine organisirte Structur haben. Die Grösse und Gestalt dieser Körner ist bei den verschiedenen Stärkemehlarten sehr verschieden.

Fig. 66.



Kartoffelstärke.

Fig. 67.



Weizenstärke.

Die Stärkekörner sind in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich; erhitzt man aber Stärkemehl mit Wasser auf 70 bis 72°, so schwillt es auf, indem die Körper platzen, und es bildet sich eine dicke schleimige Masse von Stärkekleister. Kocht man den Kleister längere Zeit mit einer grösseren Menge Wasser, so werden die einzelnen Theilchen der Stärke so fein zertheilt, dass sie durch das Filter gehen; durch fortgesetztes Kochen werden sie vollkommen löslich, und die Flüssigkeit wird klar. Aus dieser Lösung fällt

Alkohol ein weisses, amorphes, in Wasser lösliches Pulver (lösliches Stärkemehl). Wird Stärke auf 160° erhitzt, so wird sie in Dextrin verwandelt. Das unlösliche wie das lösliche Stärkemehl bilden mit Jod eine tief blau gefärbte Verbindung; kocht man diese Jodstärke mit Wasser, so verschwindet die blaue Farbe, erscheint aber beim Erkalten wieder. Diese Reaction ist charakteristisch für Stärkemehl; Dextrin und die anderen mit Stärke isomeren Körper werden durch Jod nicht gebläut. Erwärmt man Stärkekleister auf 70° und setzt einen Malzaufguss hinzu, so wird derselbe dünnflüssig; das Malz enthält eine eigenthümliche stickstoffhaltige Substanz, Diastase genannt, unter deren Einfluss das Stärkemehl sich unter Aufnahme von Wasser in Dextrin verwandelt; durch längere Einwirkung der Diastase geht das Dextrin nach und nach in Dextrose über.

Verdünnte Schwefelsäure hat eine ganz ähnliche Wirkung wie die Diastase. Concentrirte kalte Schwefelsäure löst Stärkemehl in der Kälte auf und bildet Stärkemehlschwefelsäure. Von höchst concentrirter Salpetersäure wird es ebenfalls ohne Gasentwickelung gelöst; setzt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt ein weisses Pulver, Xyloïdin, $C_{12}H_9O_9(NO_3)$, genannt, heraus; dasselbe verpufft beim Erhitzen und explodirt beim Daraufschlagen mit dem Hammer.

Cellulose, $C_6H_{10}O_5$. Die Cellulose bildet das feste Gerüste des Pflanzenkörpers; man erhält dieselbe am besten rein aus Baumwolle oder Leinenfaser, aus welchen man die Beimischungen durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Kalilauge, verdünnten Säuren, Aether u. s. w., entfernt. Die Cellulose ist ein weisser Körper, welcher unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und immer die Structur des Pflanzengewebes zeigt, aus dem sie dargestellt wurde. Das einzige Lösungsmittel für Cellulose ist eine Auflösung von Kupferoxid in Ammoniak; Säuren fällen sie daraus wieder als weisse, amorphe Masse. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt die Cellulose zuerst in eine in Wasser unlösliche Substanz, welche von Jod blau gefärbt wird; bei längerer Einwirkung entsteht ein dem Dextrin sehr ähnlicher Körper. Kocht man die saure Lösung mit Wasser längere Zeit, so entsteht ein gährungsfähiger Zucker. Taucht man Papier (das hauptsächlich aus Cellulose besteht) in Schwefelsäure, welche mit dem halben Raumtheil Wasser verdünnt ist, und wäscht dann gut aus, so erhält man das Pergamentpapier, welches grosse Aehnlichkeit mit Pergament und thie-

rischen Blasen hat und zur Dialyse (s. Seite 119) verwendet wird.

Schiessbaumwolle. Taucht man Baumwolle oder Papier in concentrirte Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, so bleiben dieselben anscheinend unverändert; nach dem Auswaschen und Trocknen zeigt es sich jedoch, dass sich eine leicht entzündliche, explodirende Verbindung gebildet hat, indem die einwerthige Atomgruppe NO_3 verschiedene Hydroxyle der Cellulose ersetzt. Je nach der Darstellung sind die Eigenschaften des erhaltenen Productes verschieden. Die lösliche Schiesswolle oder Collodiumwolle ist nicht sehr explosiv und löst sich in einem Gemische von Alkohol und Aether zu einer klaren Flüssigkeit, Collodium genannt. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt das Pyroxylin als durchsichtige Haut zurück. Das Collodium wird in der Photographie gebraucht, um Glasplatten mit einer durchsichtigen Schicht, welche Silbersalze enthält, zu überziehen. Die in Aether unlösliche Schiesswolle explodirt sehr heftig und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$. Mit Eisenchlorürlösung behandelt wird sie, sowie das lösliche Pyroxylin, wieder in gewöhnliche Cellulose verwandelt:

$$C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6 + 6\,H_2O = C_{12}H_{20}O_{10} + 6\,HNO_3.$$

Die freiwerdende Salpetersäure verwandelt das Ferrosalz in eine Ferriverbindung und Stickoxid entweicht.

Tunicin ist eine der Cellulose sehr ähnliche Substanz, welche in den Säcken der Seescheiden (Ascidien) enthalten ist.

Gährung.

Verschiedene Zuckerarten und andere Körper erleiden unter gewissen Bedingungen eine eigenthümliche Zersetzung, die man Gährung nennt. Die Gährung wird hervorgerufen durch die Gegenwart eines anderen in Zersetzung begriffenen Körpers, den man Ferment nennt und welcher den Anstoss zur Zersetzung des gährungsfähigen Körpers giebt, ohne selbst sich an dessen Umsetzung zu betheiligen. Die Producte der Gährung sind verschieden je nach der Natur des gährenden Körpers sowohl als auch des Ferments, und jede Art von Gährung verlangt eine bestimmte Temperatur; fast immer treten

dabei organische Wesen, auf sehr niedriger Stufe stehende Pflänzchen oder Thierchen auf. Ob diese die eigentlichen Gährungserzeuger sind, ist zweifelhaft, da es Arten von Gährung giebt, wo solche Organismen nicht wahrgenommen werden.

In vielen Fällen tritt Gährung ein ohne Zusatz eines Fermentes; so kommt Weinmost von selbst in Gährung, weil darin gewisse stickstoffhaltige Körper enthalten sind, die sehr leicht in Zersetzung oder Fäulniss übergehen und so zu Fermenten werden.

Alkoholgährung. Eine verdünnte Lösung der Dextrose (und anderer Zuckerarten) geht in geistige Gährung über, wenn man Hefe oder in Zersetzung begriffene Eiweisskörper zusetzt. Bedingungen für die Alkoholgährung sind eine nicht unter 0° und nicht über 35° liegende Temperatur (am raschesten bei 25° bis 30°). Die Dextrose zerfällt dabei in Aethylalkohol und Kohlendioxid:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Die Hefe, welche sich im Traubensafte und Malzauszug aus Eiweisskörpern bildet, ist ein Pflänzchen, das aus kleinen Bläschen besteht, die sich durch Knospung fortpflanzen und sobald sie ihre Ausbildung erlangt haben, rasch in Zersetzung übergehen.

Nicht alle Dextrose wird bei der Gährung in Alkohol verwandelt; gegen 2,5 Proc. gehen in Glycerin und 0,6 bis 0,7 Proc in Bernsteinsäure über.

Milchsäuregährung tritt ein, wenn eine verdünnte Lösung der verschiedenen Zuckerarten oder Gummi mit faulem Käse versetzt einer Temperatur von 25° bis 35° ausgesetzt wird:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3.$$

Da freie Säure diese Gährung verhindert, so setzt man Kreide oder Zinkoxid zu, um die Flüssigkeit neutral zu halten.

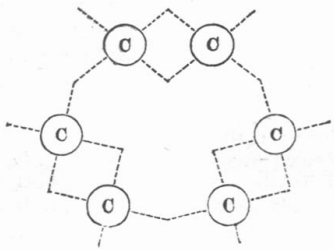
Buttersäuregährung. Setzt man das durch Milchsäuregährung erhaltene Calciumlactat in der Flüssigkeit einer Temperatur von über 36° aus, so entwickelt sich Wasserstoff und es bildet sich Calciumbutyrat. Dabei tritt ein mikroskopisches, mit freiwilliger Bewegung begabtes organisches Wesen auf.

Schleimige Gährung. Traubenzucker geht unter gewissen Bedingungen, die noch nicht genau bekannt sind, in

schleimige Gährung über, wobei Milchsäure, Mannit und eine Art Gummi entstehen; das Ferment besteht aus äusserst kleinen Bläschen, die kettenförmig zusammengereiht sind.

Gruppe der aromatischen Verbindungen.

Unter dem Namen aromatische Verbindungen fasst man eine Gruppe von Körpern zusammen, welche sich von den bisher betrachteten dadurch unterscheiden, dass sie verhältnissmässig reicher an Kohlenstoff sind, und zum mindesten 6 Atome dieses Elementes enthalten. Die Kohlenstoffatome müssen also in den aromatischen Körpern dichter an einander gelagert sein, oder sich gegenseitig mit mehr als einer Verbindungseinheit gebunden haben. Die einfachste Verbindung in dieser Gruppe ist das Benzol, C_6H_6, ein gesättigter Kohlenwasserstoff, in welchem von den 24 Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs sich 18 gegenseitig gesättigt haben und die sechs übrigen mit Wasserstoff verbunden sind. Vom Benzol leiten sich nun alle Verbindungen der aromatischen Gruppe auf einfache Weise dadurch ab, dass der Wasserstoff theilweise oder ganz durch einwerthige Elemente oder Radicale ersetzt wird; dieselben enthalten folglich alle einen gemeinschaftlichen Kohlenstoffkern, der aus 6 Atomen besteht, deren jedes noch eine nicht mit dem Kohlenstoffe des Kernes gesättigte Verbindungseinheit besitzt; die Constitution dieser Gruppe von Kohlenstoffatomen lässt sich durch folgende graphische Formel wiedergeben:



Die Kohlenstoffatome sind also abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verbindungseinheiten vereinigt; werden die übrigen sechs durch Wasserstoff gesättigt, so hat man Benzol. Wird für 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor substituirt, so erhält man Chlorbenzol, eine Verbindung, welche sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet, und in welcher das Chlor nicht gegen einwerthige Radicale ausgetauscht werden kann, als wie bei den Chloriden der Alkoholradicale.

Ein ganz gleiches Verhalten zeigen die Brom- und Jodsubstitutionsproducte. Tritt an die Stelle von Wasserstoff Hydroxyl, so erhält man eine alkoholartige Verbindung, Phenol genannt, welche sich von den eigentlichen Alkoholen gerade so unterscheidet, wie das Monochlorbenzol von den Chloriden, d. h. die Gruppe OH ist im Phenol fester gebunden, als in den Alkoholen. Der Wasserstoff des Benzols wird sehr leicht durch NO_2, das Radical der Salpetersäure, ersetzt; hierdurch entstehen Nitroverbindungen des Benzols, und dieselben lassen sich leicht durch Reduction in Stickstoffbasen oder Amidoderivate überführen, welche die einwerthige Gruppe NH_2 enthalten. Die wichtigsten einfachen Verbindungen, welche sich vom Benzol ableiten, sind also die folgenden:

Benzol	C_6H_6
Monochlorbenzol	C_6H_5Cl
Phenol	C_6H_5OH
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$
Amidobenzol oder Anilin	$C_6H_5NH_2$.

Mehrere dieser Radicale können aber auch gleichzeitig mehrere Wasserstoffatome im Benzol ersetzen, und hierdurch wird die Anzahl der aromatischen Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff sehr bedeutend. Treten an die Stelle des Wasserstoffs im Benzol oder dessen Derivaten kohlenstoffhaltige Radicale, so erhält man die kohlenstoffreicheren Körper dieser Gruppe. Wir kennen z. B. Kohlenwasserstoffe, welche mit Benzol eine homologe Reihe bilden, oder von denen ein jeder 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, als der vorhergehende; dieselben sind Benzol, in welchem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Methyl, CH_3, ersetzt sind:

Benzol	C_6H_6
Methylbenzol	$C_6H_5.CH_3$
Dimethylbenzol	$C_6H_4(CH_3)_2$
Trimethylbenzol	$C_6H_3(CH_3)_3$
Tetramethylbenzol	$C_6H_2(CH_3)_4$.

In diesen Verbindungen kann der Wasserstoff des Benzolrestes gerade wie im Benzol selbst durch Elemente oder Radicale ersetzt werden, und es entstehen hierdurch Substitutionsderivate, welche sich denen des Benzols ganz analog verhalten; aber auch im Methyl kann eine solche Substitution stattfinden und hierdurch werden Verbindungen erzeugt, welche genau das Verhalten der Verbindungen des Methyls und der anderen Alkoholradicale zeigen. Vom Methylbenzol oder Toluol leiten sich z. B. folgende zwei isomere Reihen ab:

Monochlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$	Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$
Cressol . . . . . $C_6H_4(OH)CH_3$	Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$
Nitrotoluol . . . $C_6H_4(NO_2)CH_3$	— — — —
Amidotoluol . . $C_6H_4(NH_2)CH_3$	Benzylamin . $C_6H_5.CH_2.NH_2$

Durch Oxidation erhält man aus dem Benzylalkohol den Benzoylaldehyd: $C_6H_5.COH$, und die Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$.

Di- und Trimethylbenzol geben ähnliche isomere Doppelreihen. Statt Methyl können aber auch alle anderen bekannten einwerthigen Alkoholradicale für Wasserstoff substituirt werden, und da in denselben ebenfalls solche Substitutionen möglich sind, so sieht man leicht ein, dass die Anzahl der aromatischen Verbindungen nicht nur eine ausserordentlich grosse ist, sondern dass auch in denselben eine fast unbegrenzte Menge isomerer Körper vorkommt.

So sind z. B. isomer:

Dimethylbenzol	Aethylbenzol
$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_5.C_2H_5$

Ebenso haben die folgenden Kohlenwasserstoffe die gemeinsame Formel C_9H_{12}:

Trimethylbenzol	Methyläthylbenzol
$C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$
Propylbenzol	Isopropylbenzol
$C_6H_5.C_3H_7$	$C_6H_5.CH(CH_3)_2$

Da alle diese Kohlenwasserstoffe sich sehr ähnlich verhalten, so ist es von grosser Wichtigkeit, dieselben sicher unterscheiden zu können, und dieses ist sehr leicht, da, wenn man dieselben mit oxidirenden Mitteln, wie verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure, behandelt, jedes der angelagerten Alkoholradicale in Carboxyl übergeführt wird. So geben Toluol oder Methylbenzol, $C_6H_5.CH_3$, Aethylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$, Amylbenzol, $C_6H_5.C_5H_{11}$, bei der Oxidation eine und dieselbe Säure, nämlich Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$. Das mit dem Aethylbenzol

isomere Dimethylbenzol giebt als erstes Product die einbasische Toluylsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CH_3\end{cases}$, welche durch weitere Oxidation in die zweibasische Terephtalsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H,\end{cases}$ übergeführt wird, und dieselbe Säure entsteht aus Methyltoluol, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\end{cases}$, und Diäthylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5.\end{cases}$

Derivate des Benzols.

Benzol, C_6H_6. Der Benzol kann synthetisch aus den Elementen aufgebaut werden. Erhitzt man nämlich Acetylen, welches bekanntlich durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht, auf eine etwas unter Rothglühhitze liegende Temperatur, so verwandelt es sich in polymere Modificationen und zwar bildet sich als Hauptproduct Triacetylen oder Benzol:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6.$$

Benzol entsteht ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und findet sich namentlich in grösserer Menge im leichten Steinkohlentheeröl, aus dem man es fast ausschliesslich dargestellt; auch in einigen Steinölen ist etwas Benzol enthalten. Reines Benzol lässt sich leicht durch Destillation von Benzoësäure oder Phtalsäure mit Kalk darstellen:

$$C_6H_5\,CO_2H = C_6H_6 + CO_2$$
$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2\,CO_2.$$

Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich ätherisch riecht; es siedet bei 81° und erstarrt bei 0° zu einer weissen krystallinischen Masse. Chlor und Brom greifen das Benzol leicht an und bilden Substitutionsproducte, indem ein Atom Wasserstoff nach dem andern durch dieselben ersetzt wird.

Das Benzol löst sich leicht unter Wärmeentwickelung in concentrirter Salpetersäure; fügt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, heraus:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Das Nitrobenzol ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach bitteren Mandeln riecht und deshalb in der Parfümerie-Ver-

wendung findet. Erwärmt man Benzol mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, so bildet sich Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, eine weisse, feste, in Nadeln krystallisirende Substanz.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzol bildet sich die Benzolsulfosäure, $C_6H_5SO_3H$:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

Dieselbe bildet kleine weisse Krystalle, ist sehr beständig, und kann mit Wasser, so wie Alkalien ohne Zersetzung gekocht werden.

Phenol oder Carbolsäure, C_6H_5OH, ist ein weisser in langen Nadeln krystallisirender Körper, welcher im schweren Steinkohlenöl vorkommt. Aus Benzol erhält man diese Verbindung, wenn man das Kaliumsalz der Benzolsulfosäure mit Aetzkali schmilzt:

$$C_6H_5SO_3K + KOH = C_6H_5OH + K_2SO_3.$$

Das Phenol schmilzt bei 42° und siedet bei 184°. Es hat einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch und einen brennenden und ätzenden Geschmack; es besitzt keine saure Reaction, geht aber mit Metalloxiden salzartige Verbindungen ein und wird deshalb auch Carbolsäure genannt. Leitet man seinen Dampf über erhitzten Zinkstaub, so entsteht Benzol:

$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 + ZnO.$$

Das Phenol wird für sich oder mit Kalk verbunden als Desinficirmittel gebraucht, da es in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, die Zersetzung und Fäulniss organischer Stoffe zu verhindern; das Phenol kommt im Handel häufig unter dem falschen Namen Kreosot vor. Das echte Kreosot wird weiter unten beschrieben werden.

Trinitrophenol oder Pikrinsäure, $C_6H_3(NO_2)_3OH$. Concentrirte Salpetersäure greift Phenol heftig an und ersetzt je nach der Dauer der Einwirkung eins, zwei oder mehrere Atome Wasserstoff durch NO_2. Die Trinitroverbindung ist unter dem Namen Pikrinsäure bekannt; dieselbe bildet gelbe Krystalle, ist löslich in Wasser und hat einen stark bitteren Geschmack. Ausser Phenol geben noch viele andere der aromatischen Gruppe angehörige oder damit verwandte Körper Pikrinsäure als Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure. Die Pikrinsäure färbt Seide und Wolle gelb und findet daher in der Färberei Verwendung.

Aurin oder Corallin, $C_{20}H_{14}O_3$. Dieser Farbstoff, welcher auch Rosolsäure genannt wird, und Seide und Wolle schön gelbroth färbt, wird dargestellt durch Erhitzen von Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure:

$$3\,C_6H_6O + 2\,CO = C_{20}H_{14}O_3 + 2\,H_2O.$$

Das Handelsproduct ist eine harzartige rothe Masse mit grünem Metallglanz; der daraus dargestellte reine Farbstoff bildet hell- oder dunkelrothe rhombische Krystalle mit grünem oder stahlblauem Flächenschimmer oder lebhaftem Diamantglanz. Das Aurin ist wenig in Wasser löslich, aber leicht in Weingeist und Eisessig; mit dunkelgelbrother Farbe und mit Alkalien bildet es eine tiefrothe Lösung.

Brenzcatechin, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$. Dieser Körper, welcher weisse glänzende Krystalle bildet, steht zu Phenol in einer ähnlichen Beziehung, wie Aethylenalkohol zu Aethylalkohol. Das Brenzcatechin findet sich in den Producten der trocknen Destillation des Catechu (der eingetrocknete Auszug von *Acacia Catechu*), mehrerer Gummiharze und des Holzes. Im Holztheer ist ausserdem noch das echte Kreosot enthalten, eine farblose Flüssigkeit, aus der man zwei Verbindungen abgeschieden hat, das Guajacol, $C_7H_8O_2$, und das Kreosol, $C_8H_{10}O_2$; beide Körper treten auch bei der trocknen Destillation des Guajacharzes auf. Das Guajacol giebt mit Jodwasserstoffsäure erhitzt Methyljodid und Brenzcatechin und ist daher Methyl-Brenzcatechin, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$.

Kreosol liefert unter denselben Umständen Methyljodid und Homobrenzcatechin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$.

Isomer mit Brenzcatechin ist das Resorcin, ein Zersetzungsproduct mehrerer Gummiharze durch schmelzendes Aetzkali, ebenso das Hydrochinon, eine Verbindung, welche bei trockner Destillation von Chinasäure sowie durch Zusammenschmelzen von Jodphenol mit Aetzkali erhalten wird. Die Isomerie dieser drei Verbindungen findet darin ihre Erklärung, dass die beiden Hydroxylgruppen sich an relativ verschiedenen Orten des Benzolkerns befinden, d. h. entweder mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind oder mit zwei die durch Eins oder zwei andere getrennt sind. Durch Oxidation geht Hydrochinon in Chinon über.

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + O = C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases} + H_2O.$$

Das Chinon bildet goldgelbe Nadeln, welche erstickend, dem Jod ähnlich riechen; das Tetrachlorchinon oder Chloranil,

$C_6Cl_4O_2$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Chinon, Phenol und viele andere aromatische Verbindungen; es bildet kleine goldgelbe Schuppen und ist eine sehr beständige Verbindung, welche von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser nicht angegriffen wird.

Amidobenzol oder Anilin, $C_6H_5.NH_2$. Nitrobenzol wird durch Wasserstoff im Entstehungszustande leicht in Anilin verwandelt:

$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2 = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O.$$

Um diese Reduction im Kleinen auszuführen, bringt man das Nitrobenzol mit Zinn und Salzsäure zusammen und erwärmt gelinde; man erhält eine klare Lösung, aus der sich bei Zusatz eines Alkalis das Anilin in öligen Tropfen ausscheidet. Fabrikmässig stellt man Anilin dar, indem man Nitrobenzol mit Eisenfeilspänen und Essigsäure destillirt. Das Anilin findet sich ausserdem in den Destillationsproducten der Steinkohle. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche eigenthümlich riecht, bei 0^0 das specifische Gewicht 1,036 hat und bei 182^0 siedet; in Wasser ist es nur wenig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Das Anilin reagirt nicht alkalisch, verbindet sich aber mit Säuren und bildet eine Reihe von Salzen, welche sich durch ihr grosses Krystallisationsvermögen auszeichnen. Der in der Gruppe NH_2 enthaltene Wasserstoff kann durch Alkoholradicale ersetzt werden; das Anilin vereinigt sich nämlich direct wie das Ammoniak nicht bloss mit Säuren, sondern auch mit Jodiden der Alkoholradicale, z. B. Aethyljodid; diese Verbindung wird durch Aetzkali zersetzt, und es entsteht eine dem Anilin ähnliche Base, das Aethylanilin, $C_6H_5N\begin{cases}H\\C_2H_5\end{cases}$; auf dieselbe Weise kann das zweite Wasserstoffatom durch ein Alkoholradical ersetzt werden, und die so erhaltene Verbindung vereinigt sich wieder mit dem Jodid eines Alkoholradicals und erzeugt ein Ammoniumjodid, welches durch feuchtes Silberoxid zersetzt wird, wodurch dem Teträthylammoniumhydroxid ähnliches, stark ätzendes und nicht flüchtiges Triäthylphenylammoniumhydroxid, $C_6H_5(C_2H_5)_3N.OH$, entsteht.

Das Anilin verhält sich hiernach den Aminbasen sehr ähnlich und wird deshalb auch Phenylamin genannt, d. h. Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Phenyl, C_6H_5, ersetzt ist. Tritt ein Säureradical an die Stelle von Wasserstoff in NH_2, so erhält man

ein Anilid. Gerade wie Ammoniumacetat beim Erhitzen in Wasser und Acetamid zerfällt, so zersetzt sich das Anilinacetat unter diesen Umständen in Wasser und Acetanilid:

$$\underset{C_2H_3O}{\overset{C_6H_5(NH_2)H}{\}}}O = \underset{H}{\overset{H}{\}}}O + \underset{(C_2H_3O}{\overset{C_6H_5N\{H}{}}{}}$$

Acetanilid

Das Anilin wird fabrikmässig in grosser Menge dargestellt und zur Bereitung der Anilinfarben verwendet, welche in der Kattundruckerei und Seiden- und Wollenfärberei eine ausgebreitete Anwendung finden.

Fügt man zu einer wässerigen Anilinlösung eine verdünnte Lösung von Chlorkalk, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle Purpurfarbe an, welche nach einiger Zeit in ein schmutziges Roth übergeht. Vermittelst dieser Reaction kann die kleinste Spur von Anilin nachgewiesen werden. Bringt man Anilin mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat zusammen, so entsteht eine schöne tiefblaue Färbung, welche indess bald wieder verschwindet. Der blauviolette Farbstoff, welcher bei diesen Reactionen sich bildet, wird im Grossen dargestellt und führt im Handel den Namen Anilinpurpur oder Mauve.

Leitet man in eine wässerige Lösung von Anilinnitrat unter guter Abkühlung Stickstofftrioxid ein, so bildet sich Diazobenzolnitrat, $C_6H_5N_2, NO_3$:

$$C_6H_5(NH_2)NO_3H + HNO_2 = C_6H_5N_2, NO_3 + 2H_2O$$

Diese Verbindung, welche in farblosen Nadeln krystallisirt, hat die Eigenschaft, beim Stoss, so wie beim Erhitzen mit ausnehmender Heftigkeit zu explodiren. Mit Schwefelsäure behandelt, entsteht daraus Diazobenzolsulfat, $\overset{C_6H_5N_2}{C_6H_5N_2}\}SO_4$, welches ebenfalls höchst explosiv ist. Vermischt man die Lösung eines Diazobenzolsalzes mit Anilin, so bildet sich Diazoamidobenzol, $C_6H_5N_2.NH(C_6H_5)$, welches in goldgelben Krystallen auftritt und sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt. Diese Verbindung hat die Eigenschaft, sich in Lösung in Gegenwart von Anilinsalzen in das isomere Amidoazobenzol, $C_6H_5N_2.C_6H_4(NH_2)$, umzusetzen, welches nicht explosiv ist und unter dem Namen Anilingelb als Farbstoff Verwendung findet.

In den Diazoverbindungen tritt N_2 als zweiwerthig auf, indem zwei Verbindungseinheiten eines jeden Stickstoffatoms sich gegenseitig gesättigt haben:

$$C_6H_5 - N = N -$$

Die Gruppe Diazobenzol verhält sich als ein einwerthiges Radical, welches den Wasserstoff von Säuren, Hydroxiden und der Gruppe NH_2 u. s. w. ersetzen kann.

Wird die wässerige Lösung eines Diazobenzolsalzes gekocht, so entweicht Stickstoff und es bildet sich Phenol:

$$C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = C_6H_5.OH + HNO_3 + N_2.$$

Sind dabei starke Säuren gegenwärtig, so nehmen dieselben Antheil an der Reaction. So erzeugt Salpetersäure je nach der Concentration, die verschiedenen Nitrophenole; Jodwasserstoffsäure bildet Monojodbenzol:

$$C_6H_5N_2.NO_3 + HJ = C_6H_5J + HNO_3 + N_2.$$

Phenylenbraun. Dieser schön braune Farbstoff, der in der Wollenfärberei vielfach Verwendung findet, wird aus Dinitrobenzol gewonnen, welches man durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erst in Diamidobenzol überführt und letzteres dann mit salpetriger Säure behandelt. Das Phenylenbraun besteht der Hauptsache nach aus dem salzsauren Salze des Triamidoazobenzols, $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$.

Derivate des Toluols.

Toluol oder Methylbenzol, $C_6H_5.CH_3$. Ein Gemisch von Monobrombenzol und Methyljodid wird von Natrium heftig angegriffen und es entsteht Methylbenzol:

$$C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5.CH_3 + NaBr + NaJ.$$

Das Methylbenzol oder Toluol kommt mit Benzol im Steinkohlentheer vor und findet sich ausserdem in den Destillationsproducten von Holz, Harzen und anderen Substanzen; es ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, welche bei 111° siedet und bei — 20° noch nicht erstarrt.

Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte in Nitrotoluol, $C_6H_4(NO_2)CH_3$, übergeführt; dasselbe existirt in zwei isomeren Modificationen, die sich durch fractionirte Destillation trennen lassen; das eine bildet farblose Prismen; das andere eine dem Nitrobenzol ähnliche Flüssigkeit. Das feste Nitrotoluol giebt mit Reductionsmitteln behandelt Amidotoluol oder Toluidin, $C_6H_4(NH_2)CH_3$, eine krystallinische Substanz, deren Salze schön krystallisiren. Das Toluidin schmilzt bei 40,5° und siedet bei 202°. Das flüssige Nitrotoluol giebt Pseudotoluidin, eine bei 198° siedende Flüssigkeit.

Kresol, $C_6H_6(OH)CH_3$. Diese dem Phenol sehr ähnliche Substanz findet sich im schweren Steinkohlentheeröl und im echten Kreosot; es siedet bei 203°.

Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$. Die Salze dieser Base sind der im Handel unter dem Namen Anilinroth oder Fuchsin vorkommende, prachtvoll rothe Farbstoff. Man erhält dasselbe durch Oxidation eines Gemisches von Anilin und Toluidin oder flüssigem Amidotoluol, welches man mit Arsensäure erhitzt; ausser Arsensäure können auch viele andere, leicht reducirbare Metallverbindungen dazu verwendet werden:

$$C_6H_7N + 2\,C_7H_9N + O_3 = C_{20}H_{19}N_3 + 3\,H_2O.$$

Die Salze des Rosanilins erscheinen im auffallenden Lichte grün, metallglänzend, im durchfallenden Lichte roth; sie lösen sich in Weingeist mit prachtvoll rother Farbe. Setzt man zu dieser Auflösung Kalilauge oder Ammoniak, so verschwindet die Farbe; das freie Rosanilin ist ein farbloser Körper, und nur seine Salze sind gefärbt, die Farbe erscheint deshalb wieder auf Zusatz einer Säure. Das Rosanilin nimmt, mit reducirenden Substanzen behandelt, 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$, eine Base, deren Salze farblos sind, und sich leicht durch Oxidation wieder in Rosanilinsalze verwandeln.

Im Rosanilin lassen sich leicht drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzen. Die Salze dieser Basen haben eine prachtvoll blauviolette Farbe und finden in der Färberei Verwendung, namentlich die des Triäthylrosanilins, $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$, das den Namen Hoffmann's Violett führt.

Erhitzt man Rosanilin mit Anilin und Benzoësäure oder Essigsäure, so erhält man das Anilinblau oder Rosanilin, in welchem drei Wasserstoffatome durch Phenyl, C_6H_5, ersetzt sind:

$$C_{20}H_{19}N_3 + 3\,C_6H_5NH_2 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + 3\,NH_3.$$

Das Anilingrün, das sich neben dem Violett beim Erhitzen von Rosanilin mit den Alkoholjodiden bildet, enthält die Ammoniumbase $\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\Big\}N_3\Big\{\begin{matrix}CH_3OH\\CH_3OH\end{matrix}$; im Handel findet sich das schwerlösliche pikrinsaure Salz.

Benzylgruppe.

Wenn Chlor in der Kälte auf Toluol einwirkt, so bildet sich Chlortoluol, indem das Chlor Wasserstoff in dem Benzolreste ersetzt; leitet man aber Chlor in kochendes Toluol, so tritt dasselbe an die Stelle des Wasserstoffs im Methyl, und es entsteht Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, eine bei 176° siedende Flüssigkeit, aus welcher man leicht durch doppelten Austausch andere Benzylverbindungen darstellen kann. Erhitzt man es z. B. mit Ammoniak, so erhält man das Benzylamin, $C_6H_5.CH_2.NH_2$, welches eine starke Aminbase ist; mit Essigsäure und Kaliumacetat erhitzt, bildet sich Benzylacetat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}O$.

Benzylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$, ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche bei 207° siedet; man stellt denselben durch Erhitzen von Benzylacetat mit Aetzkali dar oder durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf Benzaldehyd.

Benzaldehyd, $C_6H_5.COH$, bildet den Hauptbestandtheil des Bittermandelöls und wird künstlich erhalten durch Oxidation des Benzylalkohols, so wie wenn man das durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzylchlorid gewonnene Benzylenchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, mit Quecksilberoxid erhitzt. Ferner bildet es sich, anderen Aldehyden analog, bei der Destillation eines Gemenges von Calciumformiat und Benzoat. Es ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, die bei 180° siedet; das aus bitteren Mandeln gewonnene enthält Blausäure und ist deshalb giftig. Mit Phosphorpentachlorid erwärmt geht es wieder in Benzylenchlorid über.

Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$. Diese Säure findet sich fertig gebildet in verschiedenen Harzen, namentlich im Benzoëharz, und im Harn der Grasfresser. Sie entsteht bei der Oxidation von Benzylalkohol, Bittermandelöl und aller der vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe, welche ein Alkoholradical enthalten.

Synthetisch erhält man die Benzoësäure aus Benzol, wenn man zu Monobrombenzol Natrium fügt und Kohlendioxid einleitet:

$$C_6H_5J + Na_2 + CO_2 = C_6H_5.CO_2Na + NaJ.$$

Aus Anilin erhält man dieselbe, indem man es mit Oxalsäure rasch auf eine hohe Temperatur erhitzt, wobei Formanilid überdestillirt:

$$C_6H_5.NH_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5.NH.CHO + H_2O + CO_2.$$

Wird diese Verbindung mit starker Salzsäure destillirt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in das Benzonitril, $C_6H_5.CN$, welches mit Kalilauge gekocht Benzoësäure giebt.

Aus Benzoëharz erhält man die Säure durch Sublimation. Aus Wasser krystallisirt sie in grossen, glänzenden Blättern; sie schmilzt bei 121° und siedet bei 250°; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich und krystallisiren gut; Eisenchlorid erzeugt in ihren Lösungen einen isabellfarbenen Niederschlag von Ferribenzoat.

Von starker Salpetersäure wird die Benzoësäure in Nitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$, verwandelt, welche durch Reductionsmittel in Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$, übergeführt wird, ein Körper, in welchem, wie in der Benzoësäure, Wasserstoff durch Metalle vertreten werden kann, der aber auch wie Amidotoluol sich mit Säuren verbindet.

Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$. Eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche man durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Benzoësäure erhält.

Mit Wasser zerfällt dieselbe, ähnlich wie alle Säurechloride, in Salzsäure und Benzoësäure.

Benzoyloxid oder Benzoësäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O$.

Diese Verbindung bildet sich, wenn Benzoylchlorid auf Kaliumbenzoat einwirkt.

Es ist ein fester Körper, der bei 24° schmilzt und bei 310° siedet.

Benzoylperoxid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O_2$, ist eine feste, krystallinische Substanz, welche man durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Bariumdioxid erhält; beim Erhitzen verpufft dieselbe heftig wie Acetylperoxid.

Hippursäure, $C_8H_9NO_3$. Die Hippursäure findet sich im Harn der Pflanzenfresser. Dieselbe bildet säulenförmige

Krystalle, die sich in kochendem Wasser und Weingeist lösen, aber in kaltem Wasser schwer löslich sind; erhitzt man die Hippursäure mit Säuren oder Alkalien, so zerfällt sie in Benzoësäure und Glycocoll. Umgekehrt lässt sich die Hippursäure aus Benzoësäure künstlich darstellen, wenn man Benzamid mit Chloressigsäure erhitzt. Die Hippursäure ist demnach Benzoylamidoessigsäure:

Amidoessigsäure oder Glycocoll	Hippursäure
$CH_2.NH_2$ $\vert$ $CO.OH$	$CH_2.N(CO.C_6H_5)H$ $\vert$ $CO.OH$

Benzoësäure wird beim Durchgang durch den menschlichen und thierischen Körper vollständig in Hippursäure verwandelt und als solche im Urin ausgeschieden.

Oxybenzylgruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe schliessen sich enge an die Benzyl- und Benzoylverbindungen an, von denen sie sich dadurch unterscheiden, dass sie an der Stelle von Wasserstoff im Benzolreste die Gruppe OH enthalten, und daher zugleich Phenole sind.

Saligenin, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.OH\end{cases}$. Dieser Oxybenzylalkohol ist ein Spaltungsproduct des in den Weidenrinden enthaltenen Salicins, das durch gewisse Fermente in Traubenzucker und Saligenin gespalten wird. Es bildet glänzende Plättchen und seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt.

Salicylaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$. Das flüchtige Oel der Blüthen von *Spiraea ulmaria* und anderer Spiraeaarten besteht hauptsächlich aus diesem Aldehyd, der sich auch bei der Oxidation des Salicins bildet.

Durch weitere Oxidation geht der Salicylaldehyd in Salicylsäure über und mit Wasserstoff verbindet er sich zu Saligenin.

Salicylsäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$, findet sich neben ihrem Aldehyd in verschiedenen Spiraeaarten und synthetisch erhält man sie, wenn man Natrium in Phenol einträgt und Kohlendioxid einleitet:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2Na\end{cases}.$$

Die Salicylsäure krystallisirt in vierseitigen Säulen; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau violett gefärbt. Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxid und Phenol. Die Salicylsäure ist einbasisch, da sie die Gruppe Carboxyl nur einmal enthält; auf der anderen Seite aber verhält sich diese Säure als Phenol, ähnlich wie die Milchsäure halb Alkohol und halb Säure ist, und der Wasserstoff des Hydroxyls kann, wie im Phenol selbst, durch Metalle ersetzt werden. Das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens* besteht aus dem Methyläther dieser Säure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2.CH_3\end{cases}$.

Oxybenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$. Diese mit der Salicylsäure isomere Verbindung entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzoësäure und wenn man Chlorbenzoësäure mit Aetzkali schmilzt. Sie krystallisirt in Nadeln und hat einen süssen Geschmack. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Gallussäure, $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases}$, kommt in den Galläpfeln vor und bildet sich auch, wenn man Dijodsalicylsäure mit Aetzkali erhitzt:

$$C_6H_2J_2(OH)CO_2H + 2KOH = 2KJ + C_6H_2(OH)_3CO_2H.$$

Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxid und Trihydroxylbenzol oder Pyrogallussäure, $C_6H_3(OH)_3$.

Verbindungen mit acht Atomen Kohlenstoff.

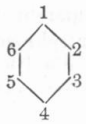
Dimethylbenzole oder Xylole, $C_6H_4(CH_3)_2$. Aus dem Steinkohlentheeröl erhält man durch fractionirte Destillation

eine gegen 140° siedende Flüssigkeit, die Xylol genannt wird und die ein Gemisch isomerer Dimethylbenzole ist. Dieselben lassen sich nicht trennen, aber man kann sie auf andere Weise rein erhalten.

Methyltoluol erhält man durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Methyljodid und krystallisirtem Bromtoluol; es siedet bei 136°.

Isoxylol hat man durch Destillation der Mesitylensäure, $C_6H_3(CO_2H)(CH_3)_2$ (s. S. 395), mit Kalk erhalten; es kocht bei 138°, und Orthoxylol bildet sich durch dieselbe Reaction aus der mit Mesitylensäure isomeren Paraxylylsäure.

Die Isomerie dieser Kohlenwasserstoffe lässt sich durch die Annahme erklären, dass die zwei Methylgruppen eine verschiedene Stellung im Benzolkern einnehmen. Stellt man den Kohlenstoffkern des Benzols durch ein Sechseck dar, in dessen Ecken sich die Kohlenstoffatome befinden:



so sieht man leicht ein, dass drei isomere Methylbenzole existiren können, indem die Methyle die folgenden Stellungen einnehmen:

(*a*) 1.2 (*b*) 1.3 (*c*) 1.4

Weitere Fälle sind nicht möglich, da 1·6 mit der ersten und 1·5 mit der zweiten Stellung zusammenfällt. Wie bei diesen Kohlenwasserstoffen, so können bei allen Derivaten des Benzols, welche zwei Seitenketten enthalten, drei isomere Verbindungen existiren, wie Hydrochinon und seine Isomeren zeigen (s. S. 384), und in sehr vielen Fällen lässt sich sogar die Stellung der Seitenketten mehr oder minder genau bestimmen; so ergiebt sich aus der Constitution des Mesitylens (S. 395), dass in der Mesitylensäure und folglich im Isoxylol, die zwei Methyle die Stellung 1.3 haben. Das Orthoxylol liefert bei der Oxidation Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$, welche auch aus Naphtalin (S. 400) entsteht. Aus der Constitution des letztern folgt aber nun, dass die zwei Seitenketten mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind, oder die Stellung 1.2 haben und demnach sind sie im Methyltoluol in der Stellung 1.4.

Erythrin, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2CO.O\\C_6H_2(OH)_2CO.O\end{matrix}\right\}C_4H_6(OH)_2$, ist ein weisser krystallinischer Körper, der in verschiedenen Flechtenarten, welche zur Fabrikation von Lackmus und Orseille dienen, enthalten ist. Mit Barytwasser gekocht zerfällt das Erythrin in Orsellinsäure, $C_6H_2(OH)_2CO_2H$, und Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$ (s. S. 368). Erhitzt man Orsellinsäure für sich, so spaltet sie sich in Kohlendioxid und Orcin, $C_6H_3(OH)_2CH_3$, welches in den erwähnten Flechten auch im freien Zustande enthalten ist. Es ist in Wasser löslich und bildet farblose Krystalle. Setzt man es mit Ammoniak der Luft aus, so geht es in Orceïn, $C_7H_7NO_3$, über, ein rothes Pulver, das den Farbstoff der Orseille bildet. Der Farbstoff des Lackmus scheint ein Oxidationsproduct des Orceïns zu sein.

Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, ist ein Oxidationsproduct des Methyltoluols, Terpentinöls und anderer Kohlenwasserstoffe; es ist ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver. Die damit isomere Isophtalsäure entsteht bei der Oxidation des Isoxylols und bildet in Wasser sehr schwer lösliche feine Nadeln. Eine dritte isomere Säure, die Phtalsäure, entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin (s. S. 400); sie krystallisirt aus heissem Wasser in dicken Prismen. Erhitzt man ihr Calciumsalz auf 300°, so entsteht Benzoësäure; beim stärkeren Erhitzen aber bildet sich Benzol.

Aethylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$, ist eine bei 134° siedende, dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, die durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Aethylbromid erhalten wird; wirkt man mit reinem Brom darauf ein, so bildet sich Styrolylbromid, $C_6H_5.C_2H_4Br$, aus dem durch doppelte Zersetzung leicht andere Styrolylverbindungen erhalten werden können.

Weingeistige Kalilauge verwandelt das Bromid in Aethenylbenzol oder Styrolen, $C_6H_5.C_2H_3$, welches auch im flüssigen Storax enthalten ist. Es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe sich mit den Elementen der Chlorgruppe verbindet. Erhitzt man Styrolendibromid mit weingeistiger Kalilauge, so bildet sich Acetenylbenzol oder Phenylacetylen, $C_6H_5.C_2H$, eine bei 140° siedende Flüssigkeit, die dem Acetylen analog Metallverbindungen, wie $C_6H_5.C_2Na$, u. s. w. bildet.

Verbindungen mit neun Atomen Kohlenstoff.

Trimethylbenzole, $C_6H_3(CH_3)$. Im Steinkohlentheer sind zwei isomere Kohlenwasserstoffe von dieser Constitution enthalten. Das eine, Mesitylen genannt, wird leicht rein erhalten, wenn man Aceton, $CH_3.CO.CH_3$, mit Schwefelsäure erhitzt; Wasser wird gebildet und die drei zurückbleibenden Reste $CH_3.C.CH$ vereinigen sich zusammen, gerade wie drei Molecüle Acetylen sich zu Benzol condensiren. Hieraus folgt, dass die drei Methylgruppen im Mesitylen die symmetrische Stellung 1.3.5 haben. Das Mesitylen riecht eigenthümlich aromatisch und siedet bei 163°. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht geht es in Mesitylensäure über, $C_6H_3(CO_2H)(CH_3)_2$. Der zweite Kohlenwasserstoff, das Pseudocumol, entsteht auch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brommethyltoluol und Methyljodid; es siedet bei 166°. Bei der Oxidation liefert es zwei isomere Xylylsäuren, $C_6H_3(CO_2H)(CH_3)_2$, von denen eine mit Kalk destillirt Isoxylol und die andere Orthoxylol liefert.

Cumol oder Propylbenzol, $C_6H_5.C_3H_7$, ist eine bei 151° siedende Flüssigkeit, welche im römischen Kümmelöl enthalten ist.

Anethol, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$, bildet den Hauptbestandtheil des Anisöls, Fenchelöls und ähnlicher Oele. Es bildet weisse glänzende Schuppen, schmilzt bei 20° und siedet bei 225°; durch Oxidation geht es in Methylparaoxybenzaldehyd oder Anisaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COH\end{cases}$, und in Anissäure, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO.OH\end{cases}$, über. Erhitzt man letztere mit Aetzkali, so bildet sich Methylalkohol und Paraoxybenzoësäure, die isomer mit Salicylsäure und Oxybenzoësäure ist.

Eugenol, $C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3,\\C_3H_5\end{cases}$ ist neben dem Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}$, im Nelkenöl enthalten; es ist eine bei 253° siedende

Flüssigkeit, die aromatisch riecht, brennend scharf schmeckt und sich wie das Phenol in Alkalien auflöst.

Cinnamylalkohol oder Zimmtalkohol, $C_6H_5.C_3H_4.OH$. Dieser Alkohol findet sich als Zimmtsäureäther im flüssigen Storax und wird daraus durch Erhitzen mit Kalilauge erhalten. Er bildet farblose glänzende Nadeln, schmilzt bei 33° und siedet bei 250° und riecht nach Hyacinthen; durch Oxidation geht er in Zimmtaldehyd über.

Cinnamaldehyd, $C_6H_5.C_2H_2.COH$, bildet den Hauptbestandtheil des Zimmt- und Cassiaöles; es ist ein farbloses, stark nach Zimmt riechendes Oel, welches an der Luft sich zu Zimmtsäure oxidirt.

Zimmtsäure oder Phenylacrylsäure, $C_6H_5.C_2H_2.CO_2H$, findet sich im Storax, im Peru- und Tolubalsam und gewissen Sorten von Benzoë. Synthetisch erhält man diese Säure, wenn man Bittermandelöl mit Acetylchlorid erhitzt:

$$C_6H_5.COH + CH_3.COCl = C_6H_5.CH{=}CH.CO_2H + HCl.$$

Die Zimmtsäure ist der Benzoësäure sehr ähnlich und schmilzt bei 133°; oxidirende Körper führen sie in Bittermandelöl über und freiwerdender Wasserstoff verwandelt sie in Phenylpropionsäure, $C_6H_5.C_2H_4.CO_2H$, welche aus Wasser in langen, feinen Nadeln krystallisirt.

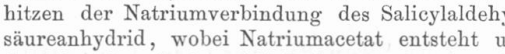
Cinnameïn oder Benzylcinnamat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.C_3H_2O\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\right\}O$, findet sich im Peru- und Tolubalsam und krystallisirt in kleinen Prismen, die sehr angenehm riechen.

Styracin oder Cinnamylcinnamat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.C_3H_2O\\C_6H_5.C_3H_4\end{matrix}\right\}O$, ist ein Bestandtheil des Storax und bildet farblose Nadeln.

Melilotsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\C_2H_4.CO_2H\end{matrix}\right.$, kommt im Steinklee vor und steht in derselben Beziehung zur Phenylpropionsäure, wie Salicylsäure zur Benzoësäure (Phenylameisensäure). Neben dieser Säure enthält der Steinklee die wasserstoffärmere Cumarsäure oder Oxyzimmtsäure, $C_6H_4(OH)C_2H_2.CO_2H$, die durch Natriumamalgam und Wasser in Melilotsäure übergeführt wird.

Cumarin, $C_9H_6O_2$, ist ein Bestandtheil des Waldmeisters, der Tonkabohnen, des Ruchgrases, Steinklees und anderer

Pflanzen. Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, glänzenden Prismen und hat einen sehr angenehmen, aromatischen Geruch. Mit concentrirter Kalilauge erhitzt geht es unter Wasseraufnahme in Cumarsäure über und ist folglich das Anhydrid dieser Säure. Synthetisch ist es erhalten worden durch Erhitzen der Natriumverbindung des Salicylaldehyds mit Essigsäureanhydrid, wobei Natriumacetat entsteht und das zweite Acetyl sich mit dem Aldehydreste unter Austritt von Wasser zu Cumarin verbindet:



Tyrosin, $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_3(NH_2)CO_2H\end{cases}$, ist ein Zersetzungsproduct der Eiweisskörper, Federn, Haare, Horn u. s. w. und auch in altem Käse und der Cochenille enthalten, und krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen Nadeln. Beim vorsichtigen Erhitzen verwandelt es sich unter Austritt von Kohlendioxid in Oxyphenyläthylamin, $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_4.NH_2\end{cases}$, eine starke Base, die zugleich ein Phenol ist.

Verbindungen mit zehn bis zwölf Atomen Kohlenstoff.

Tetramethylbenzol oder Durol, $C_6H_2(CH_3)_4$, ist nicht im Steinkohlentheer enthalten; man erhält es durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brompseudocumol und Methyljodid. Das Durol krystallisirt aus Alkohol in compacten, monoklinischen Krystallen; es schmilzt bei 80° und siedet bei 190°.

Methylpropylbenzol oder Cymol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$, findet sich im Römischen Kümmelöl, im Thymianöl und anderen ähnlichen Oelen zusammen mit dem entsprechenden Phenol (Thymol) und Aldehyd (Cuminol). Das Cymol riecht aromatisch, siedet bei 175° und wird von Chromsäure zu Terephtalsäure

oxidirt. Es ist isomer mit Aethylisoxylol und Diäthylbenzol, welche synthetisch dargestellt worden sind.

Thymol, $C_6H_3(OH)\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$, bildet tafelförmige Krystalle, welche bei 44° schmelzen; es siedet bei 230° und riecht angenehm nach Thymian.

Mellithsäure oder Honigsteinsäure, $C_6(CO.OH)_6$. Das Aluminiumsalz dieser Säure, $C_6(CO.O)_6Al_2 + 18H_2O$, findet sich als Honigstein in grossen, gelben Quadratoctaëdern in einigen Braunkohlenlagern. Die Mellithsäure krystallisirt in weissen Nadeln und schmeckt stark sauer, mit Kalk destillirt zerfällt sie in Benzol und Kohlendioxid:

$$C_6(CO.OH)_6 = C_6H_6 + 6CO_2.$$

Mellithsäure bildet sich auch neben Oxalsäure und anderen Körpern, wenn reine Holzkohle mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat oxidirt wird

Verbindungen, welche den Benzolkern zwei- oder mehremal enthalten.

Diphenyl, $\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich leicht, wenn man Brombenzol mit Natrium behandelt oder Benzoldampf durch eine glühende Röhre leitet:

$$2C_6H_6 = C_{12}H_{10} + H_2.$$

Es krystallisirt in farblosen, eigenthümlich riechenden Blättern, schmilzt bei 79,5° und siedet bei 240°.

Ditolyl, $\begin{cases}C_6H_4.CH_3\\C_6H_5.CH_3\end{cases}$, ist auf dieselbe Weise aus Bromtoluol erhalten worden, es schmilzt bei 121° und ist isomer mit Dibenzyl oder Diphenyläthan, $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\}\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}$, das man aus Benzylchlorid und Natrium dargestellt hat und welches bei 52° schmilzt.

Tolylen oder Diphenyläthylen, $\begin{matrix}C_6H_5.CH\}\\C_6H_5.CH\end{matrix}$, entsteht leicht bei der trocknen Destillation von Benzylsulfid:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\Big\} S = \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \| \\ C_6H_5.CH \end{matrix} + H_2S.$$

Es krystallisirt aus Weingeist in Blättern und schmilzt bei 120°. Dem Aethylen ähnlich verbindet es sich mit Brom zu Tolylendibromid, $C_{14}H_{12}Br_2$, welches beim Erhitzen mit Weingeist und Aetzkali in Tolan oder Diphenylacetylen, $\begin{matrix} C_6H_5.C \\ C_6H_5.C \end{matrix}\Big\}$, übergeht, das lange Prismen bildet, die bei 60° schmelzen.

Indigogruppe.

Indigotin oder Indigoblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, ist der Hauptbestandtheil des Indigos, der aus verschiedenen Pflanzen, namentlich Indigoferaarten gewonnen wird. Dieselben werden mit Wasser übergossen einige Zeit stehen gelassen, wobei Gährung eintritt und eine gelbe Lösung entsteht, aus der sich bei Luftzutritt Indigo niederschlägt. Das Indigotin verflüchtigt sich beim Erhitzen als purpurrother Dampf, der sich in purpurfarbenen Prismen condensirt; auch aus kochendem Anilin kann es in Krystallen erhalten werden. Wird es mit Aetzkali destillirt, so entsteht Anilin:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 8KOH + 2H_2O = 2C_6H_7N + 4K_2CO_3 + 4H_2.$$

Synthetisch hat man Indigoblau erhalten aus Methylphenylketon, $CH_3.CO.C_6H_5$, eine Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation eines Gemenges von Calciumacetat und Benzoat bildet. Erwärmt man dieses Keton mit Salpetersäure, so entsteht die Nitroverbindung $CH_3.CO.C_6H_4NO_2$, welche mit Zinkstaub und Kalk vorsichtig erhitzt Wasser und Sauerstoff verliert und Indigotin liefert:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.C_6H_4NO_2 \\ CH_3.CO.C_6H_4NO_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH.CO.C_6H_4N \\ \| \qquad\quad \| \\ CH.CO.C_6H_4N \end{matrix} + 2H_2O + O_2.$$

Indigo oder Indigoblau lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe auf unter Bildung von Sulfosäuren; man benutzt diese Lösung in der Wollfärberei; der sogenannte Indigocarmin ist das Natriumsalz der Indigodisulfosäure, $C_{16}H_8(SO_3H)_2N_2O_2$.

Indigoweiss, $C_{16}H_{12}NO_2$. In Gegenwart von reducirenden Körpern nimmt Indigoblau Wasserstoff auf und verwandelt sich in Indigoweiss, das in Alkalien sich mit gelblicher Farbe löst. Man benutzt diese Eigenschaft in der Färberei zur Bereitung der Indigoküpe. In einem verschlossenen Gefässe mischt man 1 Theil Indigo, 2 Theile Eisenvitriol, 3 Theile gelöschten Kalk und 200 Theile Wasser und lässt einige Zeit stehen. Das zu färbende Zeug wird dann in diese Lösung eingetaucht und dann an die Luft gehängt, wodurch es sich ächt blau färbt, indem das Indigoweiss zu Indigoblau oxidirt wird, welches sich in den Gewebefasern niederschlägt.

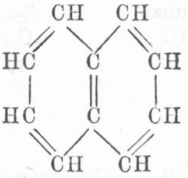
Isatin, $C_{16}H_{10}N_2O_4$, bildet sich beim Erhitzen von Indigo mit Salpetersäure; es krystallisirt aus Wasser in glänzenden gelbrothen Prismen und wird durch salpetrige Säure in Nitrosalicylsäure verwandelt. Reducirende Körper führen es in Oxindol, $C_{16}H_{14}N_2O_2$, über, welches mit Zinkstaub erhitzt in Indol, $C_{16}H_{14}N_2$, übergeht, ein krystallinischer Körper, der eigenthümlich unangenehm riecht und eine schwache Base ist. Indol entsteht auch, wenn man Nitrozimmtsäure mit Aetzkali und Eisenfeile erhitzt:

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4{=}CO.CO_2H \\ NO_2.C_6H_4{=}CO.CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} HN.C_6H_4.CH{=}CH \\ | \qquad\qquad | \\ HN.C_6H_4.CH{=}CH \end{matrix} + 2\,CO_2 + 2\,O_2.$$

Naphtalingruppe.

Naphtalin, $C_{10}H_8$, ist ein Hauptbestandtheil des Steinkohlentheers und bildet sich bei der trocknen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen, namentlich wenn die Destillationsproducte zum Glühen erhitzt werden; selbst Alkohol und Essigsäure liefern etwas Naphtalin, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet. Naphtalin krystallisirt in grossen glänzenden Blättern; es schmilzt bei 80° und siedet bei 217°, sublimirt aber schon bei niedriger Temperatur; es riecht eigenthümlich und hat einen brennenden Geschmack.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Naphtalin die grösste Aehnlichkeit mit Benzol und seine Constitution lässt sich wie folgt graphisch darstellen:



Das Naphtalin besteht hiernach aus zwei Benzolkernen, welche zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich besitzen.

Durch Oxidation geht das Naphtalin in Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, über, wodurch bewiesen ist, dass die Carboxyle in dieser Säure die Stellung 1.2 einnehmen (s. S. 393). Man kann nun diese Säure sich auf zweierlei Art aus Naphtalin entstanden denken; nämlich, indem einmal der eine und dann der andere Benzolkern oxidirt wird. Einen solchen Versuch kann man natürlich mit Naphtalin selbst nicht anstellen, weil man kein Mittel hat, die zwei Benzolkerne von einander zu unterscheiden; man muss zuerst in der einen Gruppe Wasserstoff substituiren und dann durch geeignete Versuche ermitteln, welcher Kern zerstört wird. Auf folgende Weise ist dies nachgewiesen worden. Durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Binitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$, bildet sich Bichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2\overset{II}{O}_2$, welches durch Oxidation ebenfalls Phtalsäure liefert, woraus hervorgeht, dass Chlor und Sauerstoff mit den vier Kohlenstoffatomen verbunden sind, welche oxidirt werden und ihm daher die Formel $C_6H_4.C_4Cl_2\overset{II}{O}_2$ zukommt. Wirkt man darauf mit Phosphorpentachlorid, so wird der Sauerstoff sowohl als ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt und es entsteht Pentachlornaphtalin, $C_6H_3Cl.C_4Cl_4$, welches bei der Oxidation nicht Monochlorphtalsäure, sondern Tetrachlorphtalsäure, $C_6Cl_4(CO_2H)_2$, giebt, und folglich ist diesmal der andere Benzolkern zerstört worden.

Das Naphtalin bildet eine Reihe von Chlor- und Nitrosubstitutionsproducten.

Nitronaphtalin, $C_{10}H_7.NO_2$, bildet sich beim Erwärmen von Naphtalin mit concentrirter Salpetersäure; es krystallisirt aus Weingeist in hellgelben Säulen, die bei 43° schmelzen.

Amidonaphtalin oder Naphtylamin, $C_{10}H_7.NH_2$, bildet sich aus Nitronaphtalin durch dieselben Reactionen wie Anilin aus Nitrobenzol. Es bildet farblose Nadeln, siedet bei 300° und

riecht eigenthümlich unangenehm. Salpetrige Säure führt es in Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6NH_2$, über, welches mit Amidonaphtalin erhitzt, sich unter Abgabe von Ammoniak in die Base $C_{30}H_{21}N_3$ verwandelt, deren Salze als rother Farbstoff unter dem Namen Naphtalinroth oder Magdalaroth im Handel vorkommen.

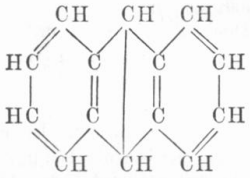
Naphtol, $C_{10}H_7.OH$. Erhitzt man Naphtalin mit Schwefelsäure, so entstehen zwei isomere Naphtalinsulfosäuren, $C_{10}H_7.SO_3H$, die mit Kali geschmolzen die entsprechenden Naphtole liefern, welche beide feste krystallinische Körper sind, die wie das Phenol Metallverbindungen bilden.

Binitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$, wird im Grossen dargestellt, indem man eine verdünnte salzsaure Lösung von Amidonaphtalin mit Kaliumnitrit versetzt, wodurch Diazoamidonaphtalin entsteht, dann Salpetersäure zusetzt und zum Sieden erhitzt. Binitronaphtol krystallisirt aus Weingeist in gelben Nadeln; es ist eine kräftige Säure; das Natrium und Calciumsalz finden sich im Handel unter dem Namen Naphtalingelb.

Naphtoxylsäure, $C_{10}H_7.CO.OH$. Erhitzt man die Kaliumsalze der zwei isomeren Naphtalinsulfosäuren mit Kaliumcyanid, so entstehen die entsprechenden Cyannaphtaline, $C_{10}H_7.CN$, welche mit Kalilauge gekocht die isomeren Naphtoxylsäuren liefern, welche in weissen Nadeln krystallisiren und der Benzoësäure analog mit Aetzbaryt erhitzt in Naphtalin und Kohlendioxid zerfallen. Ein Gemisch der Säuren wird im Grossen dargestellt und statt der Benzoësäure in der Fabrikation des Anilinblaus verwendet.

Anthracengruppe.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs wird durch nachstehende Formel ausgedrückt:



Das Anthracen ist in dem am höchsten siedenden Theile des Steinkohlentheers enthalten. Künstlich erhält man es, neben dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, wenn man Benzylchlorid mit Wasser in verschlossenen Gefässen auf 190° erhitzt:

$$4\,C_7H_7Cl + 2\,H_2O = 4\,HCl + 2\,H_2O + C_{14}H_{14} + C_{14}H_{10}.$$

Das Anthracen krystallisirt in kleinen weissen seideglänzenden Schuppen; es schmilzt bei 213° und siedet über 360°. Gleich vielen anderen Kohlenwasserstoffen verbindet es sich mit Pikrinsäure; diese Verbindung, $C_6H_3(NO_2)_3O + C_{14}H_{10}$, welche in schönen scharlachrothen Krystallen auftritt, bildet sich, wenn man Anthracen und Pikrinsäure in heissem Benzol auflöst und erkalten lässt.

Chlor und Brom geben mit Anthracen verschiedene Substitutionsproducte und beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Sulfosäuren.

Anthrachinon oder Oxyanthracen, $C_{14}H_8\begin{cases}O\\O\end{cases}>$, bildet sich durch Oxidation von Anthracen mit Chromsäure oder Salpetersäure. Es bildet gelbe Nadeln und sublimirt beim Erhitzen. Oxidirt man Tetrachloranthracen mit Chromsäure, so erhält man Bichloranthrachinon, $C_{14}H_6Cl_2O_2$.

Alizarin, $C_{14}H_6(HO)_2\begin{cases}O\\O\end{cases}>$. Das Alizarin findet sich in der Krappwurzel als Glucosid, welches Ruberythrinsäure (s. S. 410) genannt wird, durch Kochen mit Säuren oder Alkalien oder durch Gährung wird dasselbe zersetzt und das Alizarin frei. Künstlich erhält man es, indem man concentrirte Schwefelsäure in Anthrachinondisulfosäure überführt und dieselbe mit Aetzkali zusammenschmilzt:

$$C_{14}H_6O_2(SO_3K)_2 + 2\,KOH = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + 2\,SO_3K_2.$$

Man gewinnt es durch diese Reaction im Grossen, so wie auch durch Einwirkung von Aetzkali auf Bichloranthrachinon.

Alizarin krystallisirt in langen, rothgelben Nadeln; es ist

schwer in Wasser löslich; in Alkohol und Aether löst es sich mit gelber Farbe. Das Alizarin geht mit Metalloxiden Verbindungen ein; die der Alkalien sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich. Mit Alaunerde und Zinnoxid bildet es unlösliche schön rothgefärbte Verbindungen (Krapplacke); die Verbindung mit Eisenoxid ist violett oder schwarz. In der Kattundruckerei werden Lösungen dieser Oxide als Beizmittel gebraucht; man druckt dieselben in Form des verlangten Musters auf das Zeug auf und bringt dasselbe, nachdem es durch einige vorbereitende Processe gegangen ist, in das Farbebad, welches die gemahlenen Krappwurzeln mit Wasser gemischt enthält, und kocht. Das Alizarin geht nach und nach in Lösung nieder und schlägt sich auf den gebeizten Stellen in Verbindung mit dem Oxide nieder. Auf mit Oel und Alaun gebeizter Baumwolle erzeugt Alizarin das Türkisch-Roth. Heisse verdünnte Salpetersäure oxidirt das Alizarin zu Oxalsäure und Phtalsäure.

Neben Alizarin enthält die Krappwurzel noch Purpurin, $C_{14}H_5(HO)_3\begin{cases}O\\O\end{cases}>$, welches ebenfalls ein rother Farbstoff und ein Hydroxidderivat des Anthracens ist, da es, wie das Alizarin, wenn man es mit Zinkstaub erhitzt, zu Anthracen reducirt wird. Isomer mit Alizarin ist die Chrysophansäure, welche in der Rhabarber enthalten ist; auch diese Verbindung ist ein Derivat des Anthracens, indem man ebenfalls durch Einwirkung von Zinkstaub Anthracen daraus erhält.

Additionsproducte der aromatischen Gruppe.

Die Verbindungen der aromatischen Gruppe verhalten sich in ihren meisten Reactionen wie gesättigte Verbindungen; unter gewissen Umständen jedoch kann sie noch, ähnlich wie die wasserstoffärmeren Verbindungen Additionsproducte bilden. Bei der Bildung derselben bleibt die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome erhalten, dieselbe wird nur gelockert, indem die doppelte Bindung zum Theil oder ganz in die einfache übergeht.

So verbindet sich Benzol im Sonnenlichte mit 3 Molecülen Chlor zu Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, das mit weingeistiger Kalilösung behandelt in Salzsäure und Trichlorbenzol zerfällt, gerade wie unter diesen Umständen Aethylendichlorid in Mono-

chloräthylen übergeht. Auch mit Wasserstoff gehen verschiedene aromatische Körper Verbindungen ein. Solche wasserstoffreichere Verbindungen können auf verschiedene Weise erhalten werden; so nehmen die Benzolkohlenwasserstoffe Wasserstoff auf, wenn man sie mit Phosphoniumjodid erhitzt, wobei Jodphosphor entsteht. Benzol wird dabei nicht verändert, aber Toluol giebt Dihydrotoluol, $C_6H_7.CH_3$, Dimethylbenzol verwandelt sich in Tetrahydrodimethylbenzol, $C_6H_8(CH_3)_2$, und Mesitylen in Hexahydromesitylen, $C_6H_9(CH_3)_3$. Auch Naphtalin und Anthracen bilden ähnliche Verbindungen und ebenso verbinden sich verschieden aromatische Säuren mit freiwerdendem Wasserstoff. Verbindungen der Art kommen auch in der Natur vor, z. B.:

Chinasäure, $C_6H_7(OH)_4CO_2H$, welche in den Chinarinden, im Heidelbeerkraut, im Kaffee u. s. w. vorkommt. Sie krystallisirt aus Wasser in rhombischen Prismen; beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert sie Chinon und mit Jodwasserstoff erhitzt wird sie zu Benzoësäure reducirt:

$$C_6H_7(OH)_4CO_2H + 2HJ = C_6H_5.CO_2H + 4H_2O + J_2.$$

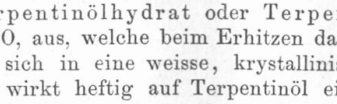
Calciumchinat, $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$, ist in den Chinarinden enthalten und bildet grosse rhombische Krystalle.

Terpene.

Unter diesem Namen fasst man eine sehr grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen zusammen, welche alle die gemeinsame Formel $C_{10}H_{16}$ haben. Dieselben zeigen in ihren chemischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung, unterscheiden sich aber von einander in ihren physikalischen Eigenschaften, wie im Siedepunkt und im specifischen Gewichte, namentlich aber in ihrem optischen Verhalten zeigen sie bemerkenswerthe Unterschiede; fast alle sind optisch wirksam und drehen die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles bald rechts, bald links und zwar ist das Drehungsvermögen der verschiedenen Körper sehr verschieden. Auch im Geruch zeigen diese Kohlenwasserstoffe grosse Unterschiede. Es ist häufig schwierig, verschiedene dieser Körper zu unterscheiden, welche in ihren chemischen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung zeigen und nur in ihren physikalischen Eigenschaften von einander abweichen; man bezeichnet solche Isomerien mit dem Namen physikalische

Isomerie. Viele Terpene finden sich fertig gebildet in der Natur, namentlich in den sogenannten ätherischen Oelen.

Terpentinöl. Alle Pflanzen, welche zur Familie der Nadelhölzer gehören, sind reich an Harzen und flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Ein Gemisch derselben ist der aus diesen Bäumen ausfliessende Harzsaft, welcher Terpentin genannt wird; durch Destillation kann das Harz von dem Kohlenwasserstoff oder dem Terpentinöl getrennt werden. Das Terpentinöl des Handels ist ein Gemisch verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe; das gewöhnliche Terpentinöl stammt hauptsächlich von *Pinus sylvestris*, *P. nigra* und *P. Abies* und das venetianische von *Pinus Larix* ab. Genauer untersucht sind das englische Terpentinöl, welches aus amerikanischem Terpentin (von *Pinus australis*) erhalten wird und das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*). Das letztere enthält Terebenten, welches bei 161° siedet und linksdrehend ist. Der Kohlenwasserstoff des amerikanischen Terpentinöls wird Austraterebenten genannt; derselbe kocht ebenfalls bei 161°, lenkt aber den Lichtstrahl rechts ab. Erhitzt man dieselben mit Schwefelsäure oder anderen Säuren, so verwandeln sie sich in isomere Modificationen, welche theils optisch wirksam, theils optisch unwirksam sind; nebenbei entstehen durch Zusammenlagerung mehrerer Molecüle polymere Kohlenwasserstoffe. Die verschiedenen Terpene vereinigen sich mit 1 oder 2 Molecülen Chlorwasserstoff zu sogenannten Chlorhydraten, welche feste oder flüssige Körper sind und sich in ihrem optischen Verhalten gerade so verschieden zeigen, wie die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe. Auch mit Wasser gehen sie Verbindungen ein, namentlich in Gegenwart von Säuren; bringt man z. B. Terpentinöl mit Weingeist und Salpetersäure zusammen, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von Terpentinölhydrat oder Terpentincampher, $C_{10}H_{20}O + H_2O$, aus, welche beim Erhitzen das Krystallwasser verlieren und sich in eine weisse, krystallinische Masse verwandeln. Jod wirkt heftig auf Terpentinöl ein, so dass bei Zusatz grösserer Mengen Entzündung eintreten kann; setzt man es aber allmählich zu und destillirt dann, so bilden sich Jodwasserstoff und Cymol, $C_{10}H_{14}$ (s. S. 397). Die Constitution des Terpentinöls lässt sich daher wie folgt darstellen:



Der Luft ausgesetzt nimmt das Terpentinöl Sauerstoff auf und verharzt sich; nebenbei entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Kohlendioxid. Von Salpetersäure wird es heftig angegriffen, und wenn die Säure concentrirt ist, tritt Entzündung ein. Kocht man es längere Zeit mit einer mässig concentrirten Säure, so bilden sich zahlreiche Oxidationsproducte, worunter fette Säuren, Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$ u. s. w.

Fast alle ätherischen Oele enthalten mit Terpentinöl isomere Kohlenwasserstoffe, wie Citronenöl, Bergamottöl, Neroliöl, Lavendelöl, Kümmelöl u. s. w. Dieselben sind meistens Gemische und enthalten neben dem Kohlenwasserstoffe noch sauerstoffhaltige Verbindungen, Säuren, Alkohole, Aldehyde oder Campherarten.

Campher: $C_{10}H_{16}O$.

Der gewöhnliche Campher stammt von dem in China und Japan einheimischen Campherlorbeer (*Laurus Camphora*); er bildet eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. In Alkohol ist er leicht löslich, und diese Lösung dreht das polarisirte Licht rechts.

Wird Campher mit Phosphorpentasulfid destillirt, so entsteht Cymol:

$$5\,C_{10}H_{16}O + P_2S_5 = 5\,C_{10}H_{14} + P_2O_5 + 5\,H_2S.$$

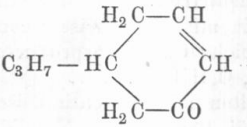
Erwärmt man eine Lösung von Campher in Toluol mit Natrium, so entstehen Natriumcampher, $C_{10}H_{15}NaO$, und Natriumborneol, $C_{10}H_{17}NaO$, die durch Wasser in Aetznatron, Campher und Borneol oder Borneocampher, $C_{10}H_{18}O$, zersetzt werden.

Der Borneocampher findet sich auch im Pflanzenreiche, namentlich in einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume (*Dryobalanops Camphora*). Der Borneocampher riecht pfefferähnlich, er bildet kleine Krystalle und verhält sich in vielen Reactionen wie ein einwerthiger Alkohol; er geht mit Säuren z. B. ätherartige Verbindungen ein.

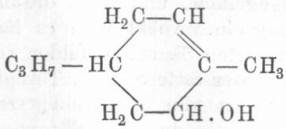
Durch gemässigte Oxidation geht Borneol wieder in Campher über, und erhitzt man letzteren mit Salpetersäure, so entsteht Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, die in farblosen Schuppen krystallisirt und zweibasisch ist. Beim Erhitzen giebt sie Wasser ab und geht in das Anhydrid, $C_{10}H_{14}O_3$, über. Die Bildung

des Cymols aus Campher zeigt, dass er und Borneol aromatische Additionsproducte sind, und die folgende Constitution haben:

Campher



Borneol



Harze und Balsame.

Die meisten flüchtigen Oele verwandeln sich durch Aufnahme von Sauerstoff in mehr oder weniger feste Verbindungen; man nennt dieselben Harze oder, wenn sie noch mit flüchtigem Oele gemischt sind, Balsame. Das Colophonium, welches den festen Theil der verschiedenen Terpentine bildet, enthält hauptsächlich Sylvinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, welche aus Weingeist in farblosen Blättchen krystallisirt und mit den Alkalimetallen lösliche Salze bildet; die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich.

Kautschuk und Guttapercha.

Diese zwei Substanzen sind Kohlenwasserstoffe, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl haben; dieselben sind in chemischer Beziehung noch sehr wenig erforscht. Das Kautschuk ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer tropischer Bäume (*Ficus elastica*, *Jatropha elastica*, *Siphonia cahuca* u. s. w.); im reinen Zustande ist es weiss und durchscheinend. Es ist unlöslich in Wasser; in Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff quillt es erst auf und geht dann in Lösung über. Das Kautschuk findet vielfache Verwendung zur Darstellung wasserdichter Zeuge und elastischer Röhren, Gewebe u. s. w. und ist eine für den Chemiker höchst werthvolle Substanz. Diese werthvollen Eigenschaften werden noch durch das sogenannte Vulcanisiren erhöht; dasselbe besteht darin, dass man es innig mit Schwefel mengt und erhitzt. Das vulcanisirte Kautschuk enthält 2 bis 3 Proc. Schwefel; es ist viel elastischer als das gewöhnliche. Verbindet man es mit mehr Schwefel, so entsteht

eine harte hornartige Masse, welche Ebonit oder Vulcanit genannt wird; dieselbe wird statt Horn zu Kämmen und ähnlichen Gegenständen verarbeitet.

Guttapercha ist ebenfalls der eingetrocknete Milchsaft eines in Ostindien häufigen Baumes (*Isonandra Gutta*). Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieselbe hart und hornartig, wird aber beim Erwärmen weich und knetbar und lässt sich in jede beliebige Form pressen. Die reine Substanz ist weiss; sie löst sich leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Glycoside.

In den meisten Pflanzen kommen Verbindungen vor, die das gemeinsam haben, dass sie beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Fermenten in Zucker und andere Körper zerfallen; sie sind daher als zusammengesetzte Aether von Zuckerarten oder Verbindungen, die leicht in Zucker übergehen, wie Gummi, Stärke u. s. w. zu betrachten. Auch im Thierreich kommen einige Glycoside vor.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$, findet sich im Samen des schwarzen Senfes als Kaliumsalz. Wird der gepulverte Samen mit Wasser übergossen, so zerfällt dieses Salz unter dem Einflusse eines Fermentes in saures Kaliumsulfat, Senföl und Zucker:

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = KHSO_4 + N\begin{cases}CS\\C_3H_5\end{cases} + C_6H_{12}O_6.$$

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, findet sich in den bitteren Mandeln, in den Kernen der Pflaumen u. s. w. und den Blättern des Kirschlorbeers. Aus dem Presskuchen der bitteren Mandeln erhält man es durch Auskochen mit Weingeist und Fällen mit Aether. Es bildet weisse Krystalle und ist in Wasser löslich. Durch verdünnte Säuren oder mit Emulsin, einem in diesen Pflanzen enthaltenen Fermente, in wässeriger Lösung zusammengebracht, zerfällt es in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + CNH + C_7H_6O.$$

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, kommt in den Weiden- und Pappelrinden und im Bibergeil vor; es bildet weisse kleine Prismen, schmeckt stark bitter und zerfällt mit Emulsin in Zucker und Saligenin (s. S. 391):

$$C_6H_{11}O_6.CH_2.C_6H_4.OH + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HO.CH_2.C_6H_4.OH.$$

Populin oder Benzoylsalicin, $C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7 + 2H_2O$, ist in der Zitterpappel enthalten und krystallisirt in kleinen Prismen, die süsslich schmecken. Mit Barytwasser gekocht zerfällt es in Benzoësäure und Salicin und künstlich erhält man es, wenn man Salicin mit Benzoylchlorid erhitzt.

Indican, $C_{26}H_{31}NO_{17}$, ist das Glycosid des Indigos; es ist ein bitterschmeckender Syrup, der mit Säuren gekocht Indigoblau neben anderen Producten liefert.

Rubierythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, findet sich im Krapp und bildet gelbe, seideglänzende Nadeln. Wässerige Alkalien und Säuren zerlegen sie in Alizarin und Zucker:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6.$$

Tannin, $C_{27}H_{22}O_{17}$. Im Pflanzenreiche kommt sehr verbreitet eine Anzahl von Körpern vor, welche Gerbsäuren genannt werden; dieselben reagiren schwach sauer, schmecken adstringirend und geben mit Eisenchlorid schwarzblaue oder grüne Fällungen. Sie fällen eine Auflösung von Leim und verbinden sich mit thierischer Haut zu Leder. Man benutzt daher diese Stoffe oder die Pflanzentheile, in welchen sie vorkommen, in der Gerberei, Färberei und zur Tintenbereitung.

Das Tannin oder die Galläpfelgerbsäure ist ein amorphes gelbliches Pulver, das mit verdünnten Säuren gekocht in Zucker und Gallussäure zerfällt:

$$C_{27}H_{22}O_7 + 4H_2O = C_6H_{12}O_6 + 3C_7H_6O_5.$$

Alkaloïde.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl basischer, stickstoffhaltiger Verbindungen, welche in vielen Pflanzen vorkommen. Einige derselben enthalten neben Stickstoff nur Kohlenstoff und Wasserstoff; dieselben sind flüchtig und gehören zu den Aminbasen. Die sauerstoffhaltigen haben gewöhnlich ein hohes Moleculargewicht, und verbinden sich ebenfalls wie Ammoniak direct mit Säuren und ihre Chlorwasserstoffverbindungen bilden krystallisirte Doppelsalze mit Platinchlorid, gerade wie Ammoniak und Aminbasen. Viele derselben, wie Strychnin und Nicotin, gehören zu den heftigsten Giften, andere, wie Morphin und Chinin, sind werthvolle Arzneimittel.

1. Sauerstofffreie Alkaloïde.

Piperidin, $C_5H_{10}.NH$. Der schwarze Pfeffer enthält ein festes, sauerstoffhaltiges Alkaloïd, das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$; dasselbe zerfällt mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali gekocht in Piperidin und Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4.$$

Das Piperidin ist eine farblose, bei 106° siedende Flüssigkeit, welche nach Pfeffer und Ammoniak riecht; es enthält ein Atom Wasserstoff, welches durch Alkoholradicale ersetzt werden kann, und das so erhaltene Amin verbindet sich mit den Alkoholjodiden zu einer Ammoniumverbindung.

Coniin, $C_8H_{14}.NH$, findet sich im Schierling (*Conium maculatum*), namentlich im Samen. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 212° siedet und durchdringend widerlich riecht. Durch oxidirende Körper wird es in Buttersäure verwandelt. Das Coniin ist ein Ammoniak, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical, C_8H_{14}, ersetzt sind. Dieser Kohlenwasserstoff, das Conylen, ist für sich dargestellt worden; es hat grosse Aehnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe und verbindet sich wie dieselben direct mit Brom. Der Wasserstoff im Coniin kann leicht im Alkoholradical ersetzt werden; der Schierlingssamen enthält gewöhnlich neben Coniin auch Methylconiin, $C_8H_{14}.NCH_3$. Ausser Coniin kommt im Schierling noch ein anderes Alkaloïd, das Conydrin, $C_8H_{16}O.NH$, vor, welches mit Phosphorpentoxid erhitzt in Coniin und Wasser zerfällt. Das Coniin ist ein sehr heftiges Gift.

Nicotin, $(C_5H_7)_2N_2$. Das Nicotin kommt in allen Tabacksorten vor, welche verschiedene Mengen (zwischen 2 bis 8 Proc.) enthalten. Havannataback enthält gewöhnlich weniger als 2 Proc. Es ist ein farbloses Oel, welches durchdringend nach Taback riecht und bei 240° unter theilweiser Zersetzung kocht; in einem Wasserstoffatome lässt es sich ohne Zersetzung destilliren. Nicotin löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; es ist eines der stärksten Gifte; schon in geringer Menge wirkt es heftig auf die Bewegungsnerven und erzeugt Convulsionen und später Lähmung.

Das Nicotin enthält keinen ersetzbaren Wasserstoff und verbindet sich mit Aethyljodid zu Nicotindiäthylammoniumjodid:

$$(C_5H_7)_2N_2 + 2\,C_2H_5J_2 = (C_5H_7)_2(C_2H_5)_2N_2J_2.$$

Durch feuchtes Silberoxid wird dieses Jodid zersetzt, und man erhält Nicotindiäthylammoniumhydroxid, dessen Lösung stark ätzend und alkalisch ist.

2. Sauerstoffhaltige Alkaloïde.

Alkaloïde des Opiums.

Das Opium ist der eingetrocknete Milchsaft der Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*). Dasselbe wird in grosser Menge in Kleinasien, der Türkei, Aegypten und Indien bereitet. Das beste ist das Opium von Smyrna, welches 10 bis 15 Proc. Morphin enthält. Opium enthält verschiedene Alkaloïde, von welchen Morphin und Narcotin in der grössten Menge vorkommen; die wichtigsten sind:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$	Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$.

Ausserdem enthält das Opium eine neutrale Verbindung, das Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, Meconsäure, $C_7H_4O_7$, mit welcher die Alkaloïde verbunden sind, und verschiedene andere Substanzen. Das Opium ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, in kleinen Gaben wirkt es beruhigend und krampfstillend, obgleich es den Puls- und Herzschlag beschleunigt. In grösserer Menge wirkt es als narcotisches Gift und erzeugt Betäubung und vollständige Erschlaffung aller willkürlichen Bewegung, auf welche Bewusstlosigkeit und endlich der Tod erfolgt. Am stärksten unter den Alkaloïden scheint das Thebaïn zu wirken, nach demselben Papaverin, Narcotin, Codeïn und Morphin.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Um Morphin darzustellen, wird das fein zerschnittene Opium wiederholt mit Wasser ausgezogen und die Meconsäure mit Calciumchlorid gefällt; beim Eindampfen scheiden sich aus der filtrirten Flüssigkeit Krystalle

von Morphin Hydrochlorid aus, die man mit Ammoniak zersetzt. Das Morphin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen und schmeckt stark bitter; in Alkohol ist es leicht löslich, nicht in Aether; es löst sich in 1000 Theilen kalten und 400 Theilen kochenden Wassers. Es enthält keinen durch Alkoholradicale ersetzbaren Wasserstoff. Die Morphinsalze sind fast alle in Wasser löslich und krystallisirbar. Kleine Mengen von Morphin lassen sich leicht nachweisen, wenn man zu der Lösung etwas Eisenchlorid bringt, welches eine tiefblaue Färbung erzeugt.

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$, entsteht, wenn man Morphin mit Salzsäure unter Druck erhitzt. Es ist ein weisses Pulver; seine Salze bewirken schon in kleiner Gabe rasches Erbrechen, ohne üble Folgen zu hinterlassen.

Codeïn oder Methylmorphin, $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3 + H_2O$. Dieses Alkaloïd findet sich in den Mutterlaugen des Morphins; es ist löslicher in Wasser als das letztere und bildet grosse wasserhaltige Krystalle; die Lösung reagirt stark alkalisch. Erhitzt man es mit Salzsäure unter Druck, so bilden sich Methylchlorid und Apomorphin.

Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, findet sich im Opium nur in sehr kleiner Menge; es ist ein heftiges Gift, das schon in kleiner Gabe Starrkrampf erzeugt.

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, reagirt nur schwach alkalisch; dasselbe unterscheidet sich von den übrigen Opiumbasen dadurch, dass es mit concentrirter Schwefelsäure eine blaue Färbung erzeugt.

Narcotin, $C_{20}H_{23}NO_7$. Das Narcotin bleibt beim Behandeln des Opiums mit Wasser in den Rückständen zurück, man erhält es daraus durch Ausziehen mit Salzsäure. Es ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Aether. Mit Aetzkali erhitzt giebt es Ammoniak, Methylamin und Trimethylamin. Kocht man es mit Jodwasserstoffsäure, so bilden sich 3 Molecüle Methyljodid und eine neue Base, das Nornarcotin, $C_{19}H_{17}NO_7$. Das Narcotin enthält demnach dreimal die Gruppe CH_3:

$$C_{19}H_{14}(CH_3)_3NO_7 + 3\,HJ = C_{19}H_{17}NO_7 + 3\,CH_3J.$$

Alkaloïde der Strychnosarten.

Die Krähenaugen oder Samen von *Strychnos Nux vomica* und die Ignatiusbohnen, die Samen von *Strychnos Ignatius*, enthalten zwei äusserst giftige Alkaloïde, Strychnin und Brucin.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Dasselbe bildet kleine rhombische Krystalle, schmeckt ausserordentlich bitter und ist wenig in Wasser löslich. Es ist ein furchtbares Gift, welches hauptsächlich auf das Rückenmark wirkt und heftige Zuckungen und Starrkrampf erzeugt; in sehr geringer Menge wird es als Arzneimittel innerlich gegeben. Die Salze sind krystallinisch und in Wasser löslich; sie schmecken ebenfalls ekelhaft bitter.

Die kleinste Spur Strychnin kann sehr leicht entdeckt werden; es giebt nämlich mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat zusammengebracht eine intensiv purpurfarbene Lösung, welche nach einiger Zeit roth und dann gelb wird. Mit den Jodiden der Alkoholradicale verbindet sich das Strychnin zu einem Ammoniumjodid.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Dieses Alkaloïd kommt neben Strychnin in den Krähenaugen vor und ist in der falschen Angusturarinde (der Rinde des Krähenaugenbaumes) allein enthalten. Das Brucin löst sich leichter in Alkohol und Wasser als Strychnin und ist weniger giftig als dasselbe.

Im Curare oder indianischen Pfeilgift, welches aus dem Milchsafte von Strychnosarten bereitet wird, ist ein eigenthümliches Alkaloïd, das Curarin, $C_{10}H_{15}N$, enthalten; dasselbe bildet weisse Krystalle und schmeckt sehr bitter; 1 Milligramm in wässeriger Lösung unter die Haut eines Kaninchens gebracht bewirkte sehr rasch den Tod.

Alkaloïde der Cinchonaarten.

Die Rinde der Chinabäume (*Cinchona*), welche in Südamerika am Abhange der Anden einheimisch sind, aber jetzt auch in Ostindien und Java cultivirt werden, enthält zwei Alkaloïde, das Chinin und das Cinchonin; jedes derselben

giebt zwei isomere Modificationen; diese Umsetzungen scheinen schon in der Rinde beim Trocknen vor sich zu gehen.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Das schwefelsaure Salz des Chinins wird im Grossen dargestellt und findet als höchst werthvolles Arzneimittel, besonders beim Wechselfieber, Verwendung. Aus der Lösung desselben fällen Alkalien das reine Chinin als weissen krystallinischen Niederschlag; dasselbe löst sich in 900 Theilen kalten Wassers und zwei Theilen Alkohols. Die Lösung schmeckt stark bitter und lenkt die Polarisationsebene links ab; setzt man zu derselben Chlorwasser und dann einen Ueberschuss von Ammoniak, so nimmt sie eine grüne Farbe an; fügt man, nach Zusatz von Chlorwasser, gelbes Blutlaugensalz zu und dann Ammoniak, so entsteht eine tiefrothe Färbung. Das Chinin enthält keinen ersetzbaren Wasserstoff und verbindet sich mit den Alkoholjodiden zu Ammoniumverbindungen. Das Chininsulfat ist wenig löslich in Wasser, löst sich aber leicht auf Zusatz einiger Tropfen von verdünnter Schwefelsäure; die Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz in hohem Grade.

Chinidin und Chinicin. Die erstere dieser zwei mit Chinin isomeren Modificationen bleibt in der Mutterlauge bei der Darstellung von Chininsulfat zurück; es hat grosse Aehnlichkeit mit Chinin und wirkt, wie dieses, fiebervertreibend, lenkt aber die Polarisationsebene nach rechts ab. Das Chinicin bildet sich aus dem Chinin durch Erhitzen; es ist eine halbflüssige, harzartige Substanz, welche schwach rechtsdrehend ist.

Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O$. Dieses mit Chinin immer zusammen vorkommende Alkaloïd kann leicht vom letzteren getrennt werden, da es sich nur wenig in Weingeist löst (1 Theil erfordert 30 Theile heissen Alkohols) und in Aether fast unlöslich ist. Es krystallisirt in farblosen Nadeln; seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Das Cinchonin wirkt nur schwach fieberwidrig und wird deshalb wenig als Arzneimittel angewendet. Mit Brom in der Kälte zusammengebracht bildet sich Bromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O$, welches sich mit Aetzkali behandelt in Oxycinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, verwandelt; diese Verbindung ist isomer mit Chinin, weicht aber in ihren Eigenschaften bedeutend davon ab. Das Cinchonin giebt mit Chlorwasser und Ammoniak keine Färbung, wie das Chinin. Die Cinchoninsalze gleichen denen des Chinins, sind aber leichter in Wasser und Alkohol löslich, als die des letzteren.

Cinchonidin und Cinchonicin sind zwei dem Cinchonin isomere Basen. Die erstere ist in dem bei der Darstellung von Chinin und Cinchonin zurückbleibenden harzigen Rückstande (Chinoïdin) zusammen mit Chinidin enthalten; es bewirkt eine Linksdrehung des polarisirten Lichtstrahls, während das Cinchonicin, welches man durch Erhitzen von Cinchoninsulfat auf 120 bis 130° erhält, schwach rechtsdrehend ist.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, kommt in der Tollkirsche und im Stechapfel vor. Es bildet kleine Nadeln, schmeckt ekelhaft bitter und ist ein sehr heftiges Gift, das schon in kleinster Menge eine starke Erweiterung der Pupille bewirkt. Mit Salzsäure erhitzt geht es in ein neues Alkaloïd, Tropin, $C_8H_{15}NO$, über und in Tropasäure, $C_6H_5.CH\begin{cases}CH_2.OH\\CO.OH\end{cases}$, welche mit Chromsäure oxidirt, Benzoësäure liefert.

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, findet sich in den Cocablättern; es krystallisirt in kleinen Prismen und zerfällt, mit Salzsäure erhitzt, unter Aufnahme von Wasser in Methylalkohol, Benzoësäure und eine neue Base, Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$.

Eiweisskörper.

Eiweisskörper oder Proteïnsubstanzen nennt man eine Anzahl eigenthümlicher Verbindungen, welche einen wichtigen und wesentlichen Bestandtheil des Thierkörpers bilden und auch im Pflanzenreiche sehr verbreitet und namentlich in den Samen enthalten sind. Die Constitution dieser Verbindungen, welche jedenfalls ein sehr hohes Moleculargewicht besitzen, liegt noch ganz im Dunkeln, da sie der Untersuchung grosse Schwierigkeiten in den Weg stellen; sie sind weder flüchtig noch krystallisirbar und gehen nur schwierig Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein. Sie enthalten alle Kohlenstoff

(52 bis 54 Proc.), Wasserstoff (gegen 7 Proc.), Stickstoff (13 bis 16 Proc.), Sauerstoff (21 bis 26 Proc.) und Schwefel (1 bis 1,6 Proc.). Beim Erhitzen verbrennen sie unter Horngeruch und hinterlassen Asche, die hauptsächlich aus Calciumphosphat besteht. Nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in ihren sonstigen Eigenschaften zeigen sie grosse Uebereinstimmung, und die meisten treten in einer in Wasser löslichen und einer unlöslichen Modification auf.

Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt gehen sie rasch in Fäulniss über unter Bildung von Ammoniak, Ammoniumsulfid, Aminen, Kohlendioxid, flüchtigen fetten Säuren, Milchsäure, Leucin und Tyrosin. Erhitzt man sie mit Salzsäure und Zinndichlorid, so zerfallen sie in Leucin, Tyrosin und Glutaminsäure, $C_5H_7(NH_2)O_4$, welche durch salpetrige Säure in die der Aepfelsäure homologe Glutansäure, $C_5H_8O_5$, verwandelt wird.

Albumin findet sich am reinsten im Eiweiss und ist in den meisten Flüssigkeiten des Thierkörpers enthalten, namentlich im Blutserum. Man erhält es rein, wenn man zu Eiweiss Essigsäure fügt und mit Wasser verdünnt, wodurch das Albumin flockig gefällt wird. Getrocknet bildet es eine gelbe, durchscheinende, gummiähnliche Masse, welche mit Wasser übergossen sich nicht löst, sondern zu einem weissen Pulver zerfällt; setzt man zu dem Wasser eine Spur eines Alkalis, so tritt Lösung ein. Erhitzt man diese Lösung auf 72°, so gerinnt das Albumin und verwandelt sich in eine feste, weisse, undurchsichtige Masse, welche unlöslich in Wasser ist, aber von verdünnten Alkalien gelöst wird. Sind Säuren oder Salze gegenwärtig, so gerinnt es erst bei einer höheren Temperatur, aber in Gegenwart von Alkalien bei einer niederen Temperatur.

Fibrin ist im Blute in Auflösung enthalten, gerinnt aber, sobald das Blut den Organismus verlässt; man erhält es rein, wenn man geronnenes Blut so lange wäscht, bis die rothe Farbe verschwunden ist, oder wenn man frisches Blut während des Erkaltens quirlt oder schlägt und die fadenartige Masse, welche sich an den Quirl anhängt, mit Wasser wäscht; es ist farblos, geschmacklos und unlöslich in Wasser; nach dem Trocknen bildet es eine dem Albumin ähnliche, hornartige Masse.

Die Fleischfaser besteht aus Myosin, welches in seinen

Eigenschaften einige Abweichungen von Blutfibrin zeigt. Auch das Fibrin des arteriellen Blutes scheint von dem des venösen verschieden zu sein.

Caseïn ist in der Milch enthalten und wird durch Säuren daraus als Coagulum niedergeschlagen. In reinem Wasser ist es unlöslich, in schwach alkalischem löst es sich leicht auf. Vom Eiweiss unterscheidet es sich dadurch, dass es beim Erhitzen nicht gerinnt. Fügt man zu Milch einige Tropfen Salzsäure oder setzt etwas Lab (Schleimhaut des Kälbermagens) hinzu, so scheidet sich das Caseïn als flockige Masse aus, welche die Butter mit niederreisst, und man erhält eine klare Lösung, die sogenannten Molken, welche Milchzucker und die Salze der Milch enthält.

Die Eiweisskörper des Pflanzenreiches sind denen des Thierreiches sehr ähnlich. Kleber erhält man am besten aus Weizenmehl, welches man in einem Tuche unter Wasser so lange ausknetet, als noch Stärkemehl durchgeht. Der Kleber bildet eine graue, zähe Masse; er besteht aus zwei verschiedenen Stoffen, welche Pflanzenleim und Pflanzenfibrin genannt werden. Das Pflanzenalbumin ist in den meisten Pflanzensäften in Lösung enthalten, aus denen es sich beim Kochen ausscheidet. Pflanzencaseïn oder Legumin kommt hauptsächlich in den Samen der Hülsenfrüchte vor. Es ist in Wasser löslich; die Lösung gerinnt nicht beim Kochen, wird aber durch Säuren zum Coaguliren gebracht.

Leim und Chondrin. Diese zwei Substanzen sind im Thierkörper nicht fertig gebildet enthalten; man erhält sie durch Kochen verschiedener Gewebe, den Leim hauptsächlich aus Knochen, Sehnen, Hausenblase u. s. w., und das Chondrin, einen dem Leim sehr ähnlichen Körper, aus den Knorpeln. Beide sind in kochendem Wasser löslich; beim Erkalten gesteht diese Lösung zu einer Gallerte. Ihre Zusammensetzung, welche der der Eiweisskörper sehr nahe kommt, ist dieselbe, wie die der Gewebe, aus welchen sie entstanden sind.

Das Horngewebe, aus dem die Epidermis, Nägel, Klauen, Hörner, Haare u. s. w. bestehen, hat ebenfalls eine den Eiweisskörpern ähnliche Zusammensetzung, enthält aber mehr (bis zu 5 Proc.) Schwefel.

Seide. Wird rohe Seide unter Druck gekocht, so zerfällt sie in Fibroïn, $C_{15}H_{23}N_5O_6$, eine hellglänzende seidenartige

Masse, und in Sericin oder Seidenleim, $C_{15}H_{25}N_5O_8$, der in Wasser wie Leim aufquillt. Wird Fibroïn mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entstehen Glycocoll, Leucin und Tyrosin und das Sericin liefert dabei, anstatt Glycocoll, Serin oder Amidoglycerinsäure, $C_2H_3(OH)(NH_2)CO_2H$.

Einer der wichtigsten Zweige der Chemie ist die physiologische Chemie, deren Gebiet die Erforschung der im lebenden Organismus vor sich gehenden chemischen Veränderungen ist. Leider sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch sehr beschränkt; von vielen im Thierkörper vorkommenden Substanzen kennen wir kaum die Zusammensetzung, und die chemische Constitution derselben liegt noch ganz im Dunkeln, und in vielen Fällen wissen wir so gut wie nichts über die chemischen Vorgänge, welche in den verschiedenen Organen des thierischen Körpers vor sich gehen.

Die Knochen der Thiere bestehen hauptsächlich aus normalem Calciumphosphat und leimgebendem Gewebe. Behandelt man Knochen mit Salzsäure, so wird das Phosphat gelöst und die organische Substanz bleibt in Form des Knochens als durchscheinend elastische Masse zurück. Verbrennt man Knochen, so erhält man die unorganischen Bestandtheile (Knochenasche).

Das Blut erscheint, durch das Mikroskop betrachtet, als farblose Flüssigkeit, in welcher eine grosse Anzahl kleiner runder oder länglicher, rothgefärbter Körperchen, die Blutkörperchen, schwimmen. Die Grösse und Form derselben wechselt bei verschiedenen Thieren; die des Menschen haben einen Durchmesser von 0,0075 Mm., die des Froschblutes sind viermal so gross. Wenn das Fibrin coagulirt, so reisst es diese Blutkörperchen mit nieder.

Die rothe Farbe der Blutkörperchen rührt von einer eigenthümlichen Verbindung her, welche Hämaglobin genannt wird. Dieselbe enthält neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff auch 0,4 Proc. Eisen. Erwärmt man Hämaglobin mit Eisessig und Kochsalz, so entsteht Hämin, das in braunrothen, blauschimmernden rhombischen Plättchen krystallisirt; man benutzt die Bildung dieser Blutkrystalle zur Nachweisung

von Blutflecken. Das Blut der Wirbelthiere ist immer wärmer als die mittlere Temperatur des Mediums, in welchem das Thier lebt; diese Körperwärme tritt besonders deutlich bei Säugethieren und Vögeln hervor; sie ist verschieden bei den verschiedenen Geschöpfen, aber bei derselben Gattung ganz constant und vom Klima durchaus unabhängig. Die Blutwärme des Menschen ist 36,9° und die der Vögel 42,8°.

Die Blutbahn ist die Verkehrstrasse, auf welcher dem Körper nicht nur alle die zu seinem Wachsthum und zur Wiederherstellung der abgenutzten Gewebe erforderlichen Stoffe zugeführt, sondern auch die Erzeugnisse der Rückbildung aus dem Organismus ausgeschieden werden. Das Blut enthält Gase in Lösung, namentlich Stickstoff, Kohlendioxid und Sauerstoff.

Die Luft des arteriellen Blutes, welches sich in den Lungen mit Sauerstoff gesättigt hat, enthält in 100 Raumtheilen 14,5 Raumtheile Stickstoff, 62,3 Kohlendioxid und 23,2 Sauerstoff. In der Luft des venösen Blutes, welches die Verbrennungsproducte der Gewebe wegführt, sind 13,1 Raumtheile Stickstoff, 71,6 Kohlendioxid und 15,3 Sauerstoff enthalten.

Das Gehirn, Rückenmark und die Nervensubstanz enthalten in kochendem Wasser lösliche Bestandtheile, wie flüchtige Fettsäuren, Milchsäure, Harnsäure, Kreatin und Inosit, $C_6H_{12}O_6$, eine Zuckerart, die auch in der Leber und verschiedenen Pflanzen vorkommt. Aus dem Rückstande zieht kochender Aether Lecithin (s. S. 362), Cholesterin (s. u.) und Cerebrin, $C_{17}H_{33}NO_3$, aus. Der letztere ist ein Glycosid und bildet ein lockeres, weisses, in Wasser aufquellendes Pulver.

Die Galle ist ein flüssiges Secret, das sich in der Gallenblase ansammelt und von da in den obersten Theil des Darms entleert wird; sie enthält hauptsächlich die Natriumsalze zweier stickstoffhaltigen Säuren, welche Glycocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$, und Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NSO_7$, genannt werden.

Kocht man diese Säuren mit verdünnter Salzsäure, so zerfällt die erstere in Glycocoll und Cholsäure, und die zweite liefert neben Cholsäure Taurin oder Amidoäthylensulfosäure, $C_2H_4(NH_2)SO_3H$.

Ausserdem enthält die Galle Farbstoffe, welche derselben die grüne Farbe ertheilen; mit Salpetersäure erwärmt, färben sich dieselben blau und dann violett, eine Reaction, welche man zur Nachweisung von Galle benutzt. Das Cholesterin,

$C_{26}H_{43}.OH$, ist ein nie fehlender Bestandtheil der Galle, des Eidotters, des Gehirns und anderer Theile der Körper; es kommt auch im Pflanzenreiche vor, z. B. in den Erbsen. Es ist ein einwerthiger Alkohol, welcher seiner Formel nach mit Zimmtalkohol in eine Reihe gehört.

Die Magenschleimhaut sondert fortwährend eine klare Flüssigkeit, den Magensaft, ab. Derselbe riecht eigenthümlich, schmeckt salzig säuerlich und reagirt sauer; er enthält verschiedene Salze, Milchsäure, Salzsäure und eine eigenthümliche Substanz, das Pepsin, welches die Auflösung und Verdauung der Eiweisssubstanzen bewirkt. Das reine Pepsin ist ein gelbliches, in Wasser sehr lösliches Pulver. Säuert man diese Lösung an, so erhält sie die Eigenschaft Fleisch, Eiweiss u. s. w. in bedeutender Menge zu lösen.

Milch. Die Zusammensetzung dieses wichtigen Secretes wechselt beträchtlich bei verschiedenen Thieren, aber die einer jeden Species enthält alle die Stoffe, welche zur Bildung des Körpers des jungen Thieres nöthig sind. Jede Milch enthält Caseïn, einen Stoff, der fast dieselbe Zusammensetzung wie Fleisch hat; Fette (Butter), Milchzucker und Salze, namentlich Chloride der Alkalien und Calciumphosphat, welche zur Bildung verschiedener Gewebe, namentlich der Knochen, erforderlich sind.

Das specifische Gewicht der Milch schwankt zwischen 1,030 bis 1,036.

Harn. Diese von den Nieren abgesonderte Flüssigkeit entfernt aus dem Organismus allen Stickstoff der abgenutzten Gewebe in Form von Harnstoff, Harnsäure und Kreatinin. Der Harn des gesunden, erwachsenen Menschen enthält im Durchschnitt in 100 Theilen

Harnstoff	1,4
Harnsäure	0,1
Farbstoff, Schleim u. s. w.	1,5
Salze	1,3
Wasser	95,7
	100,0

Thiere und Pflanzen.

Der Unterschied zwischen dem Leben der Thiere und Pflanzen besteht allgemein ausgedrückt darin, dass das Thier sich von organisirten Verbindungen ernährt, Sauerstoff aufnimmt und Kohlendioxid und andere Oxidationsproducte ausgiebt; die Pflanze dagegen lebt von unorganisirter Nahrung (hauptsächlich Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak), organisirt dieselbe und giebt Sauerstoff ab. Die chemischen Functionen des Thieres beruhen auf Oxidation und die der Pflanze auf Reduction. Die Nahrung der Pflanze dient hauptsächlich dazu, ihre Masse zu vergrössern, während die des Thieres, nachdem es ausgewachsen ist, dazu verwendet wird, die durch die Lebensthätigkeit abgenutzten Gewebe zu ersetzen. Die im thierischen Körper thätigen Kraftäusserungen werden durch langsame Verbrennung derselben hervorgerufen, während die Pflanze die zur Organisation ihrer Nahrung nothwendige Kraft direct von der Sonne empfängt.

Athmung und thierische Wärme. Die Thiere nehmen den Sauerstoff der Luft vermittelst Lungen oder Kiemen auf, durch dieselben strömt fortwährend Blut, welches den Sauerstoff aufnimmt. Das Blut kommt nicht in unmittelbare Berührung der Luft, sondern ist von derselben durch eine dünne Haut, welche eine grosse Oberfläche darbietet, getrennt. Die Gase durchdringen diese Haut entweder durch Diffusion oder dadurch, dass sie in Lösung übergehen. Auf dieselbe Weise, wie das Blut den Sauerstoff aus den Lungen aufnimmt, giebt es auch die Oxidationsproducte an dieselben ab und wird dadurch fähig, neuen Sauerstoff aufzunehmen und das ausgenutzte Material wegzuführen.

Bei einem jeden Athemzuge geben die Lungen ein Gasvolum von 350 bis 700 CC. aus; die Lungen werden dabei nicht geleert, da ihr Rauminhalt viel grösser ist. Die Anzahl der Athemzüge in der Minute beträgt ungefähr fünfzehn; die ausgeathmete Luft enthält 3 bis 6 Proc. Kohlendioxid; dieselbe ist unfähig, das Brennen einer Kerze zu unterhalten. Im wachenden Zustande wird mehr Kohlendioxid ausgeschieden als im Schlafe, und bei starker Arbeit und Bewegung mehr als in der Ruhe.

Ein erwachsener Mensch scheidet im Durchschnitte in der Stunde 20 Liter Kohlendioxid (auf 0^0 und 760 Mm. reducirt) aus, oder beinahe 39 Gramme, welche 10,6 Grm. Kohlenstoff entsprechen. Durch diese langsame Verbrennung wird die Körperwärme unterhalten; ob bei derselben noch andere chemische Vorgänge mitwirken, ist schwer zu entscheiden, da die im Körper vor sich gehenden chemischen Veränderungen sehr verwickelter Natur und noch wenig erforscht sind. Jedenfalls wird der bei weitem grösste Theil der thierischen Wärme durch Oxidation von Kohlenstoff erzeugt; denn Vögel, deren Temperatur viel höher als die der Säugethiere ist, scheiden im Verhältniss $1\frac{1}{2}$ mal soviel Kohlendioxid aus, als die letzteren. Die Bewohner der Polarzone geniessen bekanntlich ausserordentlich grosse Massen von Fett; dasselbe dient dazu, durch seine Verbrennung die bei der grossen Kälte schnell ausgegebene Körperwärme zu erhalten.

Beim Hungern nehmen die Mengen von Kohlendioxid und Harnstoff rasch ab; ein Mann, welcher längere Zeit fastete, schied nur den dritten Theil der Menge von Kohlendioxid ab, welche er bei regelmässiger Nahrung abgab, und bei einem Hunde, welchem 10 Tage keine Nahrung gegeben wurde, verminderte sich die Menge des ausgeschiedenen Kohlendioxids ebenfalls auf ein Drittel, und derselbe sonderte nur $\frac{1}{22}$ der Gewichtsmenge von Harnstoff ab, welche er bei genügender Fütterung erzeugte.

Kohlendioxid und Wasserdampf sind nicht die einzigen gasförmigen Endproducte des Stoffwechsels, unter gewissen Umständen werden auch kleine Mengen von Wasserstoff und Sumpfgas ausgeschieden.

Die Kenntniss der hier berührten Vorgänge ist noch ganz in der Kindheit; weitere genaue Untersuchungen sind nothwendig, um uns in den Stand zu setzen, den im Organismus vor sich gehenden Stoffwechsel zu verfolgen und eine klare Vorstellung von den Einnahmen und Ausgaben des Körpers zu erhalten.

Nahrung der Pflanzen. Die Pflanzen haben das Vermögen, unorganisirte Materie in sich aufzunehmen, dieselbe in organisirte Stoffe, in Stärkmehl, Cellulose und Eiweisskörper zu verwandeln und ihre verschiedenen Organe daraus aufzubauen. Die Pflanze kann nur im Lichte gedeihen, ohne Sonnenstrahlen können die Blätter nicht das Kohlendioxid der Atmosphäre zersetzen. Um die Atome des Kohlenstoffs und

Wasserstoffs zu trennen, ist ein Aufwand von Kraft erforderlich, und diese Kraft liefern die schnell schwingenden Strahlen der Sonne; dieselben sind es, welche die Atome im Kohlendioxid aus einander reissen und dadurch die Blätter befähigen, den Kohlenstoff zurückzuhalten und den Sauerstoff wieder an die Luft abzugeben zur Benutzung für die Thiere. Erhitzt man eine Pflanze bei Luftzutritt, so verbrennt sie zu Kohlendioxid und hierbei wird genau dieselbe Menge von Kraft als Wärme frei, welche früher verbraucht wurde, um in Gestalt von Lichtschwingungen dieses Kohlendioxid zu zersetzen und die Pflanze aufzubauen. Das Licht und die Wärme, welche die brennende Steinkohle ausgiebt, ist daher nur das Licht und die Wärme der Sonne, welche Jahrtausende im Boden aufgespeichert lagen, und da die Existenz des Thierreiches von der des Pflanzenreiches abhängt, so kann man mit Recht Menschen und Thiere Kinder der Sonne nennen.

Neben organischen Verbindungen enthält der Pflanzenkörper immer bestimmte Mineralbestandtheile, welche beim Verbrennen als Asche zurückbleiben.

Den Kohlenstoff, welcher in den organischen Theilen enthalten ist, nimmt die Pflanze hauptsächlich aus der Luft auf; Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff werden theils von der Atmosphäre, theils vom Boden geliefert; die Salze werden der Pflanze aus dem Boden durch die Wurzeln zugeführt; man kann dieselben als den Mund der Pflanzen betrachten und die Blätter mit den Lungen der Thiere vergleichen. Die Pflanze findet in der Atmosphäre einen unerschöpflichen Vorrath von Kohlendioxid und Wasser. Ein Samenkorn kann sich aber nur in dem Boden entwickeln, welcher die Mineralbestandtheile enthält, welche die Pflanze zu ihrer Ausbildung bedarf, und sie sucht sich durch ihre Wurzeln gerade die auf, welche sie gebrauchen kann, und lässt andere daneben vorkommende zurück. Welche chemischen Verbindungen in der Pflanze vor sich gehen, wie dieselbe Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak in Zucker, Cellulose und Eiweiss umwandelt, davon wissen wir bis jetzt ebensowenig, als warum der Schierling das giftige Coniin und der auf demselben Boden wachsende Weizen nahrhaftes Stärkmehl und Kleber hervorbringt.

Einige wildwachsende Pflanzen sind sehr allgemein verbreitet und gedeihen auf jedem Boden, andere sind auf gewisse Localitäten beschränkt. Der Grund hiervon ist der, dass die ersteren zu ihrer Entwickelung nur solche Mineralbestand-

theile nöthig haben, welche überall in dem Erdboden enthalten sind, während die letzteren gewisse bestimmte Verbindungen in grösserer Menge zu ihrer Ausbildung erfordern. Die Flora der Kalkformation hat daher einen andern Charakter als die des Sandsteins.

Cultivirten Pflanzen müssen mineralische Nährstoffe künstlich durch Düngung zugeführt werden, namentlich die zur Bildung von Samen nothwendigen Kaliumsalze und Phosphate (Holzasche, Knochenmehl). Der Dünger befördert ferner die üppige Entwickelung der Culturpflanzen durch die Stickstoffverbindungen, welche er enthält, und welche bei der Zersetzung Ammoniak liefern. Der Landwirth hat daher den Chemiker nöthig, um zu erfahren, welche Bestandtheile sein Boden enthält, welche Salze in den Pflanzen, die er bauen will, vorkommen, um zu erfahren, welche Düngemittel er anwenden muss, um eine reichliche Ernte zu erzielen.

Der Theil der angewandten Chemie, welcher sich mit diesem wichtigen Gebiete beschäftigt, wird Agriculturchemie genannt. Forschungen auf diesem Gebiete, welches aufs Eifrigste bearbeitet wird, haben uns mit einer Reihe der wichtigsten Thatsachen bekannt gemacht, auf die wir hier nicht weiter eingehen können, sondern den Leser auf Werke über Agriculturchemie verweisen müssen.

Die künstliche Darstellung organischer Verbindungen.

Die Hauptbestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers bestehen aus Kohlenstoffverbindungen; die meisten enthalten, neben diesen Elementen, Sauerstoff und Wasserstoff und einige ausserdem auch Stickstoff. Dieselben entstehen alle aus Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak; wie aber aus diesen einfachen Verbindungen, welche man leicht aus ihren Elementen darstellen kann, sich die complicirten des Pflanzenkörpers bilden, darüber wissen wir bis jetzt nichts. Man glaubte lange Zeit annehmen zu müssen, dass in der lebenden Natur die Elemente ganz anderen Gesetzen gehorchten, als in der todten, da alle Versuche, organische Verbindungen aus den Elementen künstlich darzustellen, misslangen. Es war im Jahre 1828, als Wöhler die Beobachtung machte, dass Ammoniumcyanat in wässeriger Lösung eingedampft sich in Harnstoff verwandelt. Da nun Ammoniumcyanat sich leicht aus den Elementen aufbauen lässt, so war damit zum erstenmale eine im thierischen Organismus sich bildende Verbindung künstlich dargestellt und die Schranke, welche man bis dahin zwischen organischen und unorganischen Verbindungen gezogen hatte, gefallen. Seit dieser Zeit hat man, besonders nachdem man die eigenthümliche Natur des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen näher erkannte, viele im Organismus entstehende Verbindungen künstlich dargestellt und täglich werden neue Synthesen ausgeführt, so dass, durch weitere Forschungen auf diesem Gebiete, man einmal dazu kommen wird näher zu verfolgen, wie der Pflanzenkörper sich aus Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak aufbaut. Solche Synthesen orga-

nischer Verbindungen sind im Vorhergehenden schon viele erwähnt oder angedeutet worden. Im Folgenden sind die wichtigsten derselben und die von allgemeiner Anwendung nochmals im Zusammenhange dargestellt.

Die Ameisensäure, welche sich in den Ameisen, in verschiedenen Raupenarten, in den Brennnesseln und anderen Pflanzen findet, lässt sich synthetisch auf verschiedene Weise darstellen. Bringt man feuchtes Kohlendioxid mit Kalium zusammen, so erhält man neben saurem Kaliumcarbonat das Kaliumsalz der Ameisensäure:

$$2\,CO_2 + H_2O + K_2 = \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\} CO_3 + \begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\Big\} O.$$

Dasselbe Salz entsteht, wenn Kohlenoxid längere Zeit mit starker Kalilauge erhitzt wird:

$$CO + \begin{matrix}H\\K\end{matrix}\Big\} O = \begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\Big\} O.$$

Aus dem Kaliumsalz lässt sich durch Mineralsäuren leicht die Ameisensäure abscheiden.

Leitet man Kohlendioxid über erhitztes Kalium, so erhält man das Kaliumsalz der Oxalsäure, einer im Thier- und Pflanzenreiche sehr verbreiteten Verbindung:

$$2\,CO_2 + K_2 = C_2O_4K_2.$$

Wird ein Gemisch von Kohlendisulfiddampf und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer geleitet, so bildet sich Sumpfgas:

$$CS_2 + 2\,H_2S + 8\,Cu = C_2H_4 + 4\,Cu_2S.$$

Durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas entsteht Methylchlorid, das man leicht in andere Methylverbindungen überführen kann. Wird Methylalkohol mit oxidirenden Körpern zusammengebracht, so verwandelt er sich in Ameisensäure. Durch Erhitzen von Methyljodid mit Zink erhält man Aethan:

$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2.$$

Indem man auf analoge Weise ein Atom Wasserstoff in dieser Verbindung wieder durch Methyl ersetzt, kommt man zu Propan, wird es durch Aethyl ersetzt, so erhält man Butan. Vermittelst dieser allgemeinen Reaction lässt sich also die ganze Reihe der Paraffine durch Synthese aus den Elementen darstellen; jeder dieser Kohlenwasserstoffe bildet aber den Ausgangspunkt für eine grosse Anzahl ein- und mehrwerthiger Verbindungen, von denen viele, wie z. B. die fetten Säuren, im Thier- und Pflanzenkörper enthalten sind. So kann man z. B. Buttersäure erhalten, wenn man Aethyljodid mit Zink erhitzt:

$$2\,C_2H_5J + Zn = C_4H_{10} + ZnJ_2,$$

das so erhaltene Butan durch Einwirkung von Chlor in Butylchlorid überführt:

$$C_4H_{10} + Cl_2 = C_4H_9Cl + HCl,$$

sodann das Butylchlorid mit Kaliumacetat erhitzt:

$$C_4H_9Cl + C_2H_3O_2K = C_2H_3O_2.C_4H_9 + KCl,$$

und das Butylacetat mit Aetzkali behandelt:

$$C_2H_3O_2.C_4H_9 + KOH = C_2H_3O_2K + C_4H_9.OH.$$

Durch Oxidation des Butylalkohols erhält man dann Buttersäure:

$$C_4H_9.OH + O_2 = C_4H_7O.OH + H_2O.$$

Wird Cyanwasserstoff mit Kalilauge erhitzt, so erhält man Ameisensäure:

$$CNH + KOH + H_2O = NH_3 + CHKO_2.$$

Ersetzt man im Methylalkohol die Gruppe HO durch Cyan, so erhält man das Acetonitril, welches mit Kalilauge gekocht Essigsäure liefert:

$$CH_3.CN + KHO + H_2O = NH_3 + CH_3.CO.OK.$$

Erhitzt man das Calciumsalz dieser Säure mit Calciumformiat, so entsteht Aldehyd:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Mit Wasserstoff im Entstehungszustande zusammengebracht, geht der Aldehyd in Alkohol über, den man leicht in Propionitril überführen kann. Aus letzterer Verbindung erhält man durch Wiederholung obiger Reactionen Propionsäure, Propionaldehyd, Propionalkohol, Butyronitril u. s. w. und kann so die zwei Reihen der fetten Säuren und Alkohole leicht synthetisch aufbauen.

Von der Essigsäure ausgehend lässt sich die ganze Reihe der fetten Säuren künstlich darstellen, vermittelst der Reaction, welche auf Seite 301 beschrieben worden ist, und welche darin besteht, dass man im Methyl der Essigsäure Wasserstoff durch Natrium und dieses Metall sodann durch Alkoholradicale ersetzt.

Durch Einwirkung von Chlor auf Propylchlorid entsteht Propenylchlorid, $C_3H_5Cl_3$, das mit Wasser unter Druck erhitzt sich in Glycerin verwandelt. Erhitzt man letzteres mit fetten

Säuren, so bilden sich die Bestandtheile der in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Fette (s. S. 361).

Bei der ausserordentlich hohen Temperatur, welche durch den elektrischen Flammenbogen erzeugt wird, verbinden sich Kohlenstoff und Wasserstoff zu Acetylen, C_2H_2, welches sich weiter mit Wasserstoff vereinigt zu Aethylen, C_2H_4. Wird aus diesem das Chlorhydrin, $C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$, dargestellt und dasselbe mit Kaliumcyanid erhitzt, so erhält man das Cyanhydrin, $C_2H_4\Big\}\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}$, welches mit Kalilauge gekocht Aethylenmilchsäure liefert, dieselbe Säure, welche im Muskelfleisch enthalten ist:

$$C_2H_4\begin{cases}CN\\OH\end{cases} + KOH + H_2O = C_2H_4\begin{cases}CO.OK\\OH\end{cases} + NH_3.$$

Im Aethylendichlorid lässt sich das Chlor durch Cyan ersetzen; das so dargestellte Cyanid giebt mit Kalilauge gekocht Bernsteinsäure:

$$C_2H_4\begin{cases}CN\\CN\end{cases} + 2KOH + 2H_2O = C_2H_4\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases} + 2NH_3.$$

Durch Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure bilden sich Mono- und Dibrombernsteinsäure. Mit Wasser und Silberoxid erhitzt liefert die erstere dieser Säuren Aepfelsäure und die zweite Weinsäure:

$$2\,C_2H_3Br\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + Ag_2O + H_2O = 2\,C_2H_3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,AgBr$$

$$C_2H_2Br_2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + Ag_2O + H_2O = C_2H_2(OH)_2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,AgBr.$$

Wenn man Acetylengas längere Zeit auf eine der dunklen Rothgluth nahe Temperatur erhitzt, so verwandelt es sich zum grossen Theil in Benzol:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6.$$

Da nun alle aromatischen Substanzen die Benzolgruppe enthalten und sich aus diesem Kohlenwasserstoff dadurch ableiten, dass Wasserstoff in demselben durch andere Elemente oder Radicale ersetzt wird, so lassen sich auch viele der natürlich vorkommenden aromatischen Verbindungen künstlich im Laboratorium darstellen. So giebt Brombenzol mit Natrium und Kohlendioxid behandelt Benzoësäure:

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = NaBr + C_6H_5.CO_2Na.$$

Diese Säure entsteht auch, wenn man Toluol oder Methylbenzol oxidirt, und ihr Aldehyd, das Bittermandelöl, wird künstlich dargestellt durch Erhitzen von Benzylenchlorid mit Quecksilberoxid.

Erhitzt man Benzamid mit Chloressigsäure, so entsteht die im Harn der Pflanzenfresser enthaltene Hippursäure:

$$C_6H_5.CO.NH_2 + CH_2Cl.CO_2H = C_6H_5.CO.NH(CH_2.CO_2H).$$

Wie bei Benzol erwähnt lässt sich dasselbe leicht in Phenol überführen. Phenol mit Natrium und Kohlendioxid behandelt giebt Salicylsäure:

$$CO_2 + C_6H_5ONa = C_6H_4(OH)CO_2Na.$$

Die Salicylsäure findet sich in den Blumen von *Spiraea ulmaria* und der Methyläther derselben ist das wohlriechende Oel von *Gaultheria procumbens*. Durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird die Salicylsäure in Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH)COH$, übergeführt, eine wohlriechende Flüssigkeit, welche als ätherisches Oel in verschiedenen Spiraeaarten und anderen Pflanzen vorkommt. Die Natriumverbindung dieses Aldehyds giebt mit Essigsäurealdehyd erhitzt Cumarin, den wohlriechenden Stoff des Waldmeisters und der Tonkabohnen (s. S. 369).

Wird die Dijodsalicylsäure mit Aetzkali erhitzt, so erhält man die in den Galläpfeln vorkommende Gallussäure:

$$C_6H_2J_2(OH)CO_2K + 3\,KOH = C_6H_2(OH)_3CO_2K + 2\,JK + H_2O.$$

Die Zimmtsäure, welche im Storax, im Perubalsam verschiedener Arten von Benzoëharz u. s. w. enthalten ist, wird künstlich erhalten, wenn man Acetylchlorid mit Bittermandelöl erhitzt:

$$C_6H_5.COH + C_2H_3OCl = HCl + C_6H_5.C_3H_3O_2.$$

Der Aldehyd dieser Säure ist das wohlriechende Zimmtöl; dasselbe kann leicht aus Zimmtsäure erhalten werden, wenn man ein Salz derselben mit einem ameisensauren Salze erhitzt:

$$C_6H_5.C_2H_2NaO_2 + CHNaO_2 = C_6H_5.C_2H_3O + CO_3Na_2.$$

Behandelt man ein Gemenge von Brombenzol und Methyljodid mit Natrium, so entsteht Toluol, $C_6H_5.CH_3$; lässt man auf dasselbe Chlor in der Siedehitze einwirken, so bildet sich Benzylchlorid, das mit Wasser auf 190° erhitzt Anthracen, $C_{14}H_{10}$, giebt:

$$4\,C_7H_7Cl + 2\,H_2O = 4\,HCl + 2\,H_2O + C_{14}H_{14} + C_{14}H_{10}.$$

Durch Oxidation geht das Anthracen in Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, über; wird dasselbe mit Schwefelsäure erhitzt, so giebt es An-

thrachinondisulfosäure. Schmilzt man diese Säure mit Aetzkali, so entsteht der prächtige Farbstoff der Krappwurzel, das Alizarin:

$$C_{14}H_6O_2(SO_3K)_2 + 2KOH = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + 2SO_3K_2.$$

Das Alizarin wird jetzt schon in so grosser Menge künstlich dargestellt, dass es den Anschein hat, als ob es den Krapp gänzlich verdrängen würde.

Ein anderer ebenfalls sehr werthvoller Farbstoff, der Indigo, ist ebenfalls synthetisch im Kleinen erhalten worden (s. S. 399) und wird wohl bald im Grossen fabricirt werden.

Die hier gegebenen Beispiele, die noch um viele hätten vermehrt werden können, zeigen zur Genüge, dass man jetzt schon eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche durch den Lebensprocess im Thier- und Pflanzenkörper gebildet werden, künstlich darstellen kann.

Die nächste Zeit wird uns noch viele neue solcher Synthesen kennen lehren; voraussichtlich werden die als Arzneimittel so wichtigen Alkaloïde, so wie die verschiedenen Arten von Zucker u. s. w. nächstens durch Synthese im Laboratorium dargestellt werden; denn eine jede organische Verbindung, die keine organisirte Structur besitzt, lässt sich künstlich darstellen, sobald ihre chemische Constitution richtig erkannt ist.