

Organische Chemie.

(Fortsetzung von Kohlenstoff vergl. S. 44—46.)

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe ($C_n H_{2n+2}$).

Die Grenzkohlenwasserstoffe bilden sich, wie alle Kohlenwasserstoffe bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohle, Braunkohle, Torf u. s. w., und finden sich im Petroleum, in den Theerölen, dem Leuchtgas u. s. w. Die niedrigsten Glieder bis Butan sind Gase. Die mittleren sind farblose Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Die höheren Glieder sind fest, in Alkohol und Aether löslich und heißen **Paraffine** im engeren Sinne. Die Grenzkohlenwasserstoffe bilden eine **homologe Reihe** (Differenz CH_2). Ihre Siedepunkte steigen mit Zunahme von CH_2 im Anfang um 30° , später um circa $25-13^\circ$.

Sie vermögen keine weiteren Affinitäten zu binden (daher Paraffine = *parum affinis*) und werden weder von Br noch von H_2SO_4 absorbiert zum Unterschiede von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Mit Cl, Br und J bilden sie Substitutionsprodukte.

Asphalt ist rohes Petroleum, welches die flüchtigen Bestandteile verloren hat und dick geworden ist.

Petroleumäther ist der bei 50 und 60° , Benzin und Ligroin die bei $100-150^\circ$ siedenden Bestandteile des Petroleums.

Das Brennpetroleum (Kerosin) siedet bei $150-300^\circ$. Noch höher siedende Fraktionen des rohen Petroleums sind die Schmieröle und zuletzt die eigentlichen Paraffine.

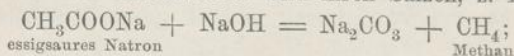
Vaseline sind zwischen 30 und 40° schmelzende Paraffine.

Die Grenzkohlenwasserstoffe werden aus dem Petroleum und dem Theeröl durch fraktionirte Destillation (Destillation bei verschiedenen Temperaturen) gewonnen.

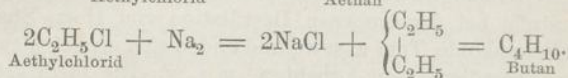
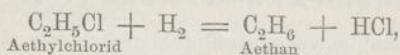
Sie werden ferner dargestellt:

1. Aus den Elementen. Schlägt der elektrische Funke fortgesetzt zwischen Kohlenspitzen durch eine Wasserstoff-Atmosphäre, so entsteht $\text{HC}\equiv\text{CH}$, **Acetylen**, welches sich mit H bei Gegenwart von Platinschwarz zu $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, Aethan verbindet;

2. aus den Carbonsäuren und ihren Salzen, z. B.:



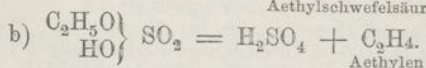
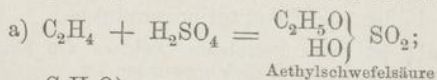
3. aus den Halogenkohlenwasserstoffen, den Alkylhaloiden, z. B.:



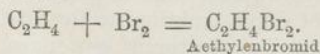
Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

a. Olefine (C_nH_{2n}).

Sie entstehen neben den Grenzkohlenwasserstoffen bei der trocknen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen und sind daher im Leuchtgas und Theeröl enthalten. Indem Petroleum und Theeröle mit Schwefelsäure behandelt werden, lösen sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf und bilden Aetherschwefelsäuren, die bei starkem Erhitzen in Schwefelsäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen z. B.:

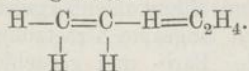


Die niedrigsten Glieder der Olefine sind Gase, die mittleren sind flüssige, die höheren feste Körper. Mit den Halogenen verbinden sie sich direkt zu öligen Flüssigkeiten, daher Olefine, z. B.:

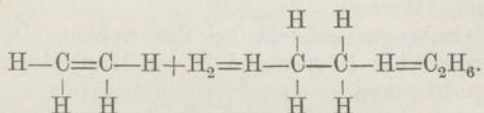


Durch nascirenden Wasserstoff gehen sie in gesättigte Kohlenwasserstoffe über.

In den Olefinen sind je 2C-Atome durch **doppelte Bindung** aneinander gekettet:



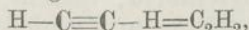
Durch Eintritt von Cl oder nascirendem H geht die doppelte Bindung wieder in die **einfache** über:



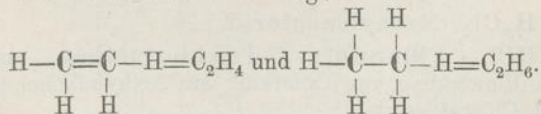
b. Acetylene ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$).

Entstehen aus vielen Kohlenwasserstoffen beim Durchleiten derselben durch glühende Röhren. Darstellung des Acetylen aus seinen Elementen (vergl. S. 84). Verhalten sich gegen Br, H_2SO_4 und nascirenden Wasserstoff wie die Olefine. Mit ammoniakalischen Silber- und Kupferoxydulsalzlösungen geben sie feste krystallinische Verbindungen.

In den Acetylenen sind die C-Atome durch **dreifache Bindung** aneinander gekettet:



durch Addition von Cl oder H entsteht wieder doppelte und schließlich einfache Bindung:

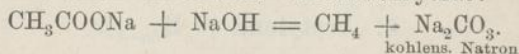


C₁-Reihe.CH₄, Methan, Grubengas, Sumpfgas.

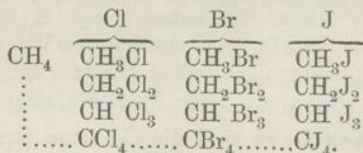
In Sümpfen und Steinkohlenbergwerken vorkommend, ist entstanden durch langsame Zersetzung organischer Stoffe unter Luftabschluß. Farb- und geruchloses Gas, brennbar mit schwach leuchtender Flamme, bildet mit Luft gemischt ein explosives Gemenge (in den Steinkohlenbergwerken die schlagenden Wetter).

Das Grubengas entsteht bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper und ist ein Hauptbestandteil des Leuchtgases.

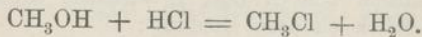
Es wird dargestellt durch Erhitzen von essigsauerm Natron mit einem Ueberschuß von Natronhydrat:



Der Wasserstoff des Methans kann successive durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden:

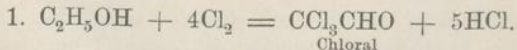


CH₃Cl, **Methylchlorid**, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Methylalkohol in Gegenwart von ZnCl₂:

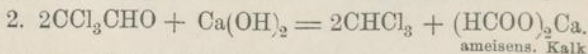


CH₂Cl₂, **Methylenchlorid**.

CHCl₃, **Chloroform**, **Trichlormethan**, entsteht durch Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol, wobei zuerst Chloral entsteht:

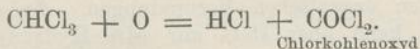


Durch den Kalk wird das Chloral weiter zersetzt:



Farblose, süßlich riechende und schmeckende, flüchtige

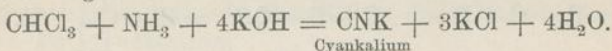
Flüssigkeit, spez. Gew. 1.489, siedet bei 60—62°, brennt mit grünesäumter Flamme, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Fetten und ätherischen Oelen; angewandt als Anästheticum. Beim Stehen an feuchter Luft nimmt es Sauerstoff auf und zersetzt sich:



COCl_2 ist giftig; Chloroform darf sich, mit Silbernitratlösung geschüttelt, nicht trüben; ebenso darf es mit alkoholischer Kalilauge keine Fällung geben und Lakmus nicht röten. Durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge wird es zersetzt:



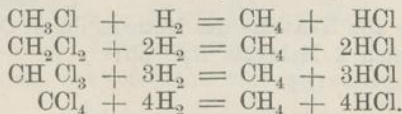
Durch Digeriren mit Ammoniak und Aetzkali entsteht:



CCl_4 , Kohlenstofftetrachlorid, Chlorkohlenstoff.
Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

CHJ_3 , Jodoform, entsteht durch Einwirkung von Jod auf Alkohol bei Gegenwart von kohlensaurem Natron. Krystallisiert in gelben Blättchen, besitzt einen safranähnlichen Geruch, wichtiges Antisepticum.

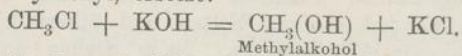
Die Halogensubstitutionsproducte werden durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam und Wasser) wieder in Grubengas übergeführt:



Die Chloride, Bromide und Jodide der Kohlenwasserstoffe tauschen das Halogen leicht gegen andere Atome oder Radikale aus und sind somit Ausgangspunkt zur Darstellung zahlreicher Verbindungen.

Wird Methylchlorid CH_3Cl mit Aetzkali oder Aetz-

natron digerirt, so wird das Halogen durch die Gruppe OH, das Hydroxyl, ersetzt:

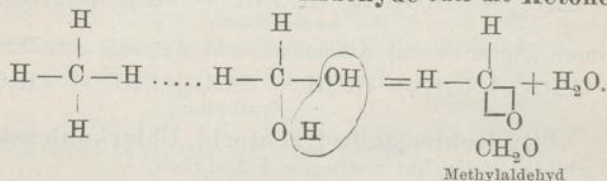


Die Hydroxyl-Substitutionsproducte sind die wichtigsten organischen Verbindungen. An ein Kohlenstoffatom kann aber stets nur ein Hydroxyl (OH) gebunden sein.

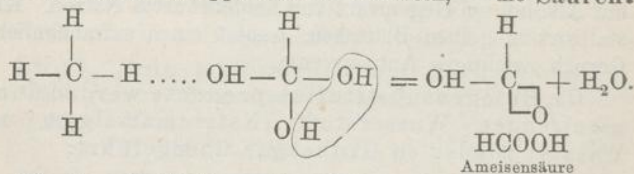
Ist ein H des Kohlenwasserstoffs durch OH ersetzt, so entsteht ein **Alkohol**:



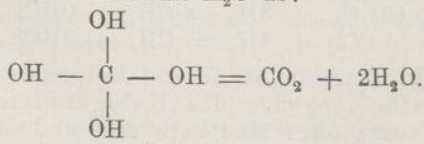
Werden 2H durch 2OH ersetzt, so tritt 1 Mol. H_2O aus, und es entstehen entweder die **Aldehyde** oder die **Ketone**:



Werden 3H durch 3OH ersetzt, so spaltet sich ebenfalls 1 Mol. H_2O ab und es entstehen Körper, die die charakteristische Gruppe COOH enthalten, — die **Säuren**:



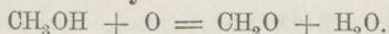
Werden alle H-Atome des Methans durch OH vertreten, so spalten sich 2 Moleküle H_2O ab:



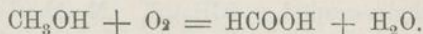
CH_3OH , Methylalkohol, Holzgeist. Neben Essigsäure in den Destillationsprodukten des Holzes, im Oel

der *Gaultheria procumbens* (Gaultheria- oder Wintergrünöl). Gewonnen aus dem rohen Holzessig, einem Destillationsprodukt des Holzes. Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, Alkoholgeruch, siedet bei 66°, brennt mit farbloser Flamme.

Durch Oxydation geht er über in CH_2O , den Methylaldehyd, **Formaldehyd**:

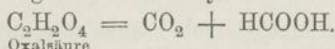


Schreitet die Oxydation weiter fort, so entsteht HCOOH , Ameisensäure:



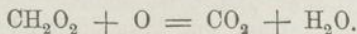
Der Formaldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Mehrere Moleküle desselben vermögen sich zu einem neuen Molekül aneinander zu lagern; diese Eigenschaft der Verschmelzung mehrerer Moleküle zu einem Molekül nennt man **Polymerisation**.

$\text{HCOOH} = \text{CH}_2\text{O}_2$, Ameisensäure (Acidum formicum). In Ameisen, Fichtennadeln, Brennesseln. Dargestellt aus Oxalsäure bei Gegenwart von Glycerin:



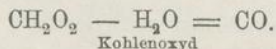
Farblose, stechend riechende, starksaure Flüssigkeit, auf der Haut Blasen ziehend. Spez. Gew. 1,22, siedet bei 99°. Krystallisirt bei 0°.

Die Ameisensäure zeigt ein großes Bestreben anderen Körpern Sauerstoff zu entziehen und in Kohlensäure überzugehen:



Sie reducirt z. B. Silberlösungen.

Durch conc. Schwefelsäure wird sie zersetzt:



$\text{CH}(\text{OH})_3$, Orthoameisensäure, nicht bekannt, dagegen kennt man den Orthoameisensäuremethylether, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$.

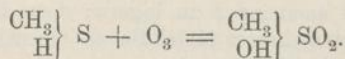
$\text{C}(\text{OH})_4$, Orthokohlensäure, nicht bekannt, dagegen bekannt der Orthokohlensäuremethylether $\text{C}(\text{OCH}_3)_4$.

CO₂, Kohlensäure, (vergl. S. 45). In der hypothetischen Kohlensäure $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO} \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$ lassen sich beide OH durch Cl substituieren; es entsteht **COCl₂, Phosgen** oder Chlorkohlenoxyd.

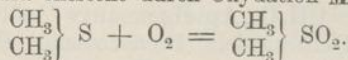
Schwefel- oder Thiosubstitutionsprodukte.

CH₃(SH), Methylmercaptan, farblose, widerlich riechende Flüssigkeit. Verbindet sich mit Metallen (namentlich Quecksilberoxyd) zu Mercaptiden z. B.: **CH₃SK**, Kaliummethylmercaptid. **(CH₃)₂S₂**, Methyldisulfid, **(CH₃)₂S**, Methylsulfid oder Schwefelmethyl.

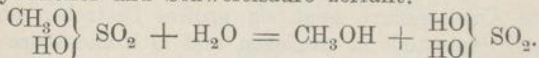
CH₃SH geht durch Oxydation über in **Methylsulfonsäure**:



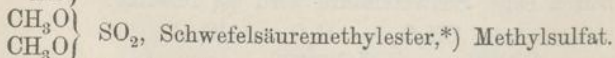
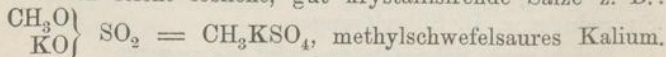
Aus Methylsulfid entsteht durch Oxydation **Methylsulfon**:



Mischt man Methylalkohol vorsichtig mit Schwefelsäure, so entsteht die **Methylschwefelsäure**, $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{HO} \end{Bmatrix} \text{SO}_2 = \text{CH}_3\text{HSO}_4$, die beim Erwärmen mit Wasser wieder in Methylalkohol und Schwefelsäure zerfällt:



Die Methylschwefelsäure ist einbasisch und bildet mit Metallen leicht lösliche, gut krystallisierende Salze z. B.:



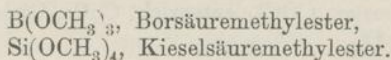
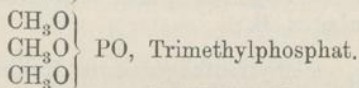
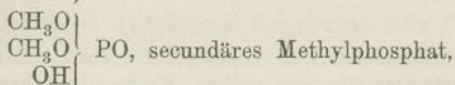
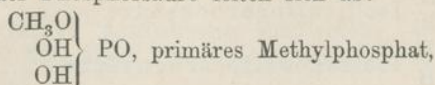
CH₃ONO₂, Salpetersäure-Methylester. Methylnitrat durch Destillation von Methylalkohol und Salpeter mit Schwefelsäure erhalten.

CH₃ONO, Salpetrigsäuremethylester, Methyl-

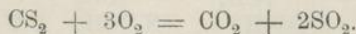
* Ester ist gleichbedeutend mit Aether.

nitrit, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylalkohol erhalten.

Von der Phosphorsäure leiten sich ab:



CH₃S. Methylsulfaldehyd. CS₂, Schwefelkohlenstoff, Carboneum sulfuratum, der Kohlensäure CO₂ entsprechend. Entsteht beim Ueberleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen. Farblose, stark lichtbrechende, unangenehm riechende Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,27, siedet bei 46°, verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure:



Löst Schwefel, Phosphor, Fette, Brom und Jod. Zwischen CS₂, Schwefelkohlenstoff und CO₂, Kohlensäure steht **COS, Kohlenoxysulfid.**

Zwischen dem Sulphydrat des Schwefelkohlenstoffs, CS $\left\{ \begin{array}{c} \text{SH} \\ \text{SH} \end{array} \right.$ und der ihm entsprechenden hypothetischen

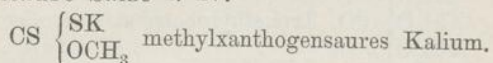
Kohlensäure, CO $\left\{ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right.$ stehen eine Reihe von Säuren, von denen hauptsächlich die Salze und Aether bekannt sind:

1. CS $\left\{ \begin{array}{c} \text{SH} \\ \text{SH} \end{array} \right.$ Trisulfocarbonsäure, Trithiokohlensäure, Sulfokohlensäure.
2. CS $\left\{ \begin{array}{c} \text{SH} \\ \text{OH} \end{array} \right.$ Disulfocarbonsäure, Dithiokohlensäure.

3. CO $\begin{cases} \text{SH} \\ \text{OH} \end{cases}$ Monosulfocarbonsäure.
 4. CO $\begin{cases} \text{SH} \\ \text{SH} \end{cases}$ Isodisulfocarbonsäure.
 5. CS $\begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$ Isomonosulfocarbonsäure.

(2 und 3 sind isomer mit 4 und 5).

Die Alkalisalze der Disulfocarbonsäure führen wegen ihrer charakteristischen gelben Farbe den Namen **xanthogensaure Salze** z. B.:

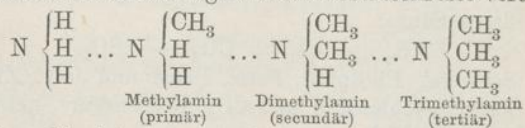


Dem Phosgen COCl_2 entspricht CSCl_2 Chlorschwefelkohlenstoff.

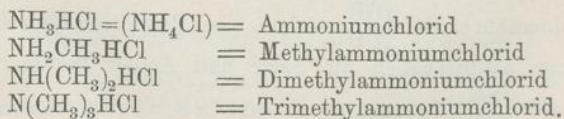
Nitrosubstitutionsproducte.

I. Amine oder Aminbasen.

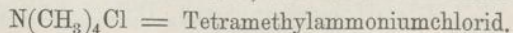
Im Ammoniak lassen sich nach einander sämtliche H-Atome durch einwerthige Kohlenwasserstoffreste vertreten:



Diese Verbindungen heißen **Amine**, verhalten sich wie Ammoniak, haben basischen Charakter und vereinigen sich wie Ammoniak direkt mit Säuren:



Außerdem kann sogar der H der Säure durch Kohlenwasserstoffrest vertreten sein, wir haben dann noch



Bei letzterem Körper läßt sich das Cl noch durch Hydroxyl ersetzen; es entsteht $N(CH_3)_4 OH$ Tetramethylammoniumhydrat.

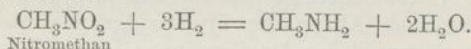
1. **Primäre Aminbasen** sind solche, bei welchen nur 1H des NH_3 durch einen Kohlenwasserstoffrest (**Alkyl**) vertreten ist.

2. **Secundäre Aminbasen** sind solche, bei welchen 2H des NH_3 durch Kohlenwasserstoffreste vertreten sind.

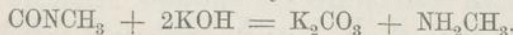
3. **Tertiäre Aminbasen** sind solche, bei denen aller H des NH_3 durch Kohlenwasserstoffreste vertreten ist.

Die primären Amine entstehen:

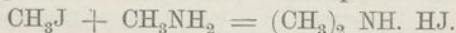
1. Durch Reduktion der Nitroderivate mittelst nascirenden Wasserstoffs:



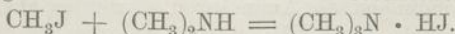
2. Durch Kochen der Isocyan säureäther mit Kalilauge:



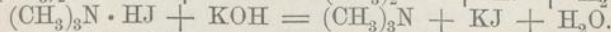
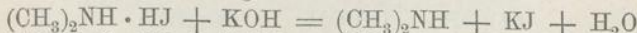
Die secundären Amine entstehen durch Einwirkung der Halogenkohlenwasserstoffe auf die primären Amine:



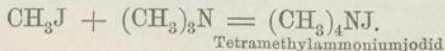
Die tertiären Amine entstehen durch Einwirkung der Halogenkohlenwasserstoffe auf die secundären Amine:



In den beiden letzten Fällen entstehen die jodwasserstoffsäuren Salze der Amine; die Aminbase wird hieraus durch Kalilauge frei gemacht:



Wirkt Halogenkohlenwasserstoff noch weiter auf die tertiären Amine ein, so entsteht:

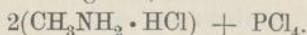


Tetramethylammoniumjodid

Bei der direkten Einwirkung der Halogenkohlenwasserstoffe auf Ammoniak entstehen gleichzeitig alle Arten der Amine.

CH_3NH_2 , **Methylamin** ist ein farbloses, leicht in

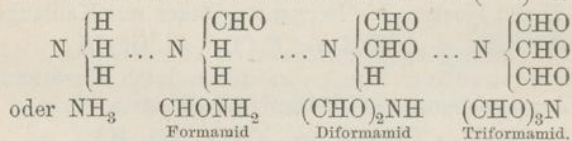
Wasser lösliches, dem Ammoniak ähnliches, jedoch brennbares Gas (gelbe Flamme), bläut Lakmuspapier und bildet mit Platinchlorid ein gelbes, schwer lösliches Doppelsalz:



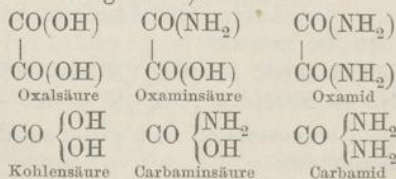
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$, **Trimethylamin**, in Wasser lösliche, bei 9° siedende Flüssigkeit. In der Häringslake (charakteristischer Geruch), im *Chenopodium vulvaria*, in den Blüten des Birnbaums und Weißdorns.

II. Amide und Aminsäuren.

Im Ammoniak lassen sich nach einander die H-Atome durch einwerthige Säurereste vertreten, wobei die Amide entstehen. Unter Säurerest versteht man den vom Molekül einer Säure nach Abzug der Hydroxylgruppe bleibenden Rest. Der Säurerest der Ameisensäure $\text{CHO}(\text{OH})$ ist CHO .



Werden nicht alle Hydroxyle einer mehrbasischen organischen Säure durch NH_2 ersetzt, so entstehen schwachsaure Verbindungen, die Aminsäuren, — werden aber sämtliche Hydroxyle durch NH_2 ersetzt, so entstehen die Amide (auch Säure-Amide genannt):

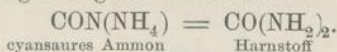


$\text{CHO}(\text{NH}_2)$, **Formamid**, von $\text{CHO}(\text{OH})$, der Ameisensäure sich ableitend. Farblose Flüssigkeit. Zerfällt bei raschem Erhitzen in CO und NH_3 .

Die nicht frei bekannte **Carbaminsäure** $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

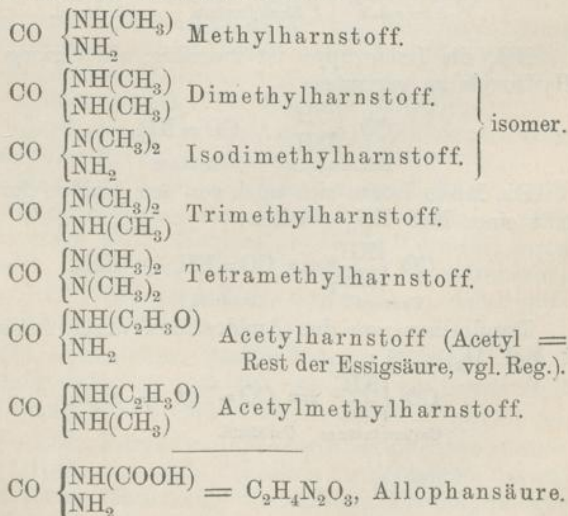
bildet carbaminsaure Salze: $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{O}(\text{NH}_4) \end{Bmatrix}$ carbaminsaures Ammon. Mit Kohlenwasserstoffresten bildet sie die **Urethane**, z. B.: $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{Bmatrix}$.
Methylurethan

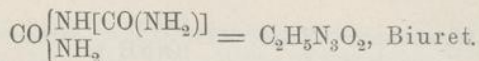
$\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix} = \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, **Carbamid, Harnstoff**. Im Harn der Säugethiere; im Blut, in der Leber, der Galle, der Lymphe. Von Wöhler 1828 synthetisch dargestellt. Lange, rhombische Prismen, in Wasser leicht, in Aether nicht löslich, bitteren, kühlenden Geschmack, zerfällt bei höherer Temperatur, z. B. bei 160° in Ammoniak und Biuret ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$). Dargestellt aus cyansaurem Ammon durch Umlagerung der Atome:



Der Harnstoff verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen.

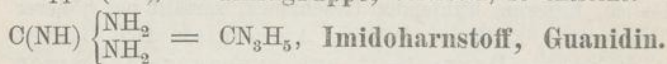
Vom Harnstoff leiten sich eine Reihe von Verbindungen ab, substituirte Harnstoffe z. B.:





Der Carbaminsäure und dem Carbamid entsprechen die Sulfocarbaminsäure $\text{CS} \begin{Bmatrix} \text{SH} \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$ und das **Sulfocarbamid**, **Thioharnstoff**, $\text{CS} \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$.

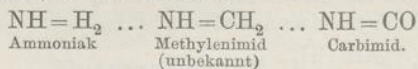
Wird der O des Harnstoffs durch die zweiwerthige Gruppe (NH), die **Imidgruppe**, vertreten, so entsteht:



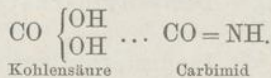
Farbloser, leicht löslicher, stark basischer Körper.

III. Imide.

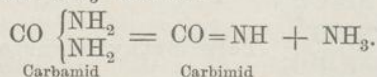
Werden 2H-Atome des NH_3 durch einen 2werthigen Rest vertreten, so entstehen die Imide.



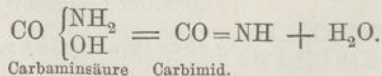
NH, die Imidgruppe ist 2werthig, sie vermag u. a. 2 Hydroxyle zu vertreten:



Die Imide lassen sich auch von den Amiden durch Austritt eines Mol. NH_3 ableiten:



Desgleichen von den Amidosäuren durch Austritt von 1 Mol. H_2O :



IV. Nitrile.

Sind alle H-Atome des Ammoniaks durch einen 3-werthigen Kohlenwasserstoffrest vertreten, so entstehen die Nitrile:

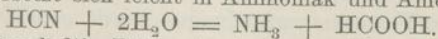


Blausäureverbindungen.

Die Gruppe $-\text{C}\equiv\text{N}$, oft **Cy** geschrieben, führt den Namen **Cyan** von *κύανος* (blau) und tritt nur als Dicyan, $\text{CN}-\text{CN}$ frei auf (vergl. S. 109).

HCN = HCy, Cyanwasserstoffsäure, **Blausäure**, ist analog HCl , HBr etc. Frei in der Natur nicht bekannt, als Zersetzungsprodukt in den bitteren Mandeln, den Kirschkernen, den Blüten und Blättern der Amygdaleen, den Kirschchlorbeerblättern. Die Blausäure wird durch Destillation des gelben Blutlaugensalzes (s. unten) mit Schwefelsäure und Wasser gewonnen.

Farblose, bei 27° siedende Flüssigkeit, mit violetter Flamme brennbar, äußerst giftig, Geruch nach bitteren Mandeln, darf in Apotheken nur in zweiprocentiger Lösung (*Acidum hydrocyanicum*) gehalten werden. Die wässrige Lösung zersetzt sich leicht in Ammoniak und Ameisensäure:



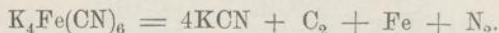
Blausäurehaltige Präparate: *Aqua amygdalarum amararum*, *Aqua laurocerasi*, *Oleum amydal. amar.*

Die Blausäure bildet mit Metallen leicht Salze: **KCN**, **Cyankalium**, Kaliumcyanid. Krystallisirt in Würfeln, riecht nach Blausäure, da die Kohlensäure der Luft dieselbe daraus frei macht. Zeigt ein großes Bestreben O aufzunehmen und in CNOK , cyansaures Kali, überzugehen; daher gutes Reduktionsmittel.

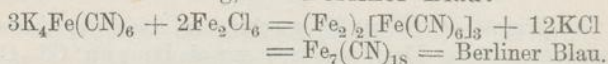
AgCN, **Cyansilber**. Aus KCN durch Füllen mit Silbernitratlösung erhalten, löst sich im Ueberschuß von KCN unter Bildung eines Doppelsalzes, AgCN , KCN , wieder auf.

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, **Ferrocyankalium**, Kaliumeisencyanür, gelbes Blutlaugensalz. (*Kalium ferrocyanatum flavum*). Entsteht durch Einwirkung von KCN auf Eisenoxydulsalze;

es ist kein Doppelsalz, sondern muß als das Kaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure ($\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) angesehen werden. Gelbe, quadratische Prismen mit 3 Mol. H_2O , löslich in Wasser, nicht giftig, entwickelt mit verd. Schwefelsäure Blausäure; erhitzt zersetzt es sich:

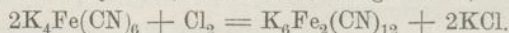


Ferrocyankalium gibt mit Eisenoxydsalzen einen tiefblauen Niederschlag, das **Berliner Blau**:



In der Technik häufig angewandt, wird das Ferrocyankalium im Großen aus stickstoffhaltigen Substanzen (Horn, Haaren, Lederabfällen) durch Schmelzen mit Eisen und Pottasche dargestellt.

Durch oxydirende Mittel, wie Chlor, geht das gelbe Blutlaugensalz in $\text{K}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$, **Ferricyankalium**, Kaliumeisencyanid, rotes Blutlaugensalz, über:

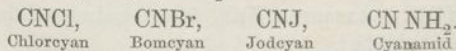


Dies ist ein Salz der Ferricyanwasserstoffsäure, $\text{H}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$. Rote, wasserlösliche Krystalle; gibt mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag, dagegen mit Eisenoxydsalzen einen blauen, das **Turnbulls Blau** ($\text{Fe}_5(\text{CN})_{12}$).

Aus den Ferrocyanverbindungen erhält man durch Salpetersäure Nitroprussidverbindungen, z. B. Nitroprussidnatrium $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})$, durch welches schwefelhaltige Lösungen purpurrot gefärbt werden.

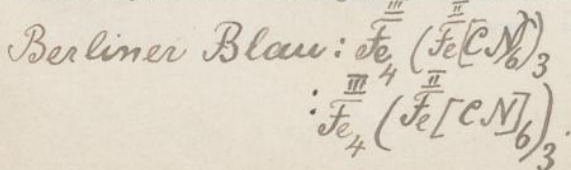
Der H der HCN, Cyanwasserstoffsäure, kann ferner ersetzt werden

1) durch Cl, Br, J, NH_2 :

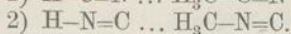
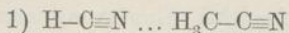


CNCl ist flüssig, $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, dreifach Chloreyan, das 3mal grössere Molekül ist fest;

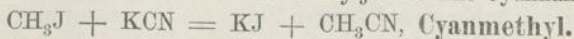
2) durch Alkyle, wodurch die **Cyanäther** entstehen, die isomer auftreten, je nachdem der Kohlenstoff des Alkoholradikals mit dem Kohlenstoff oder mit dem Stickstoff des Cyans in Verbindung tritt. So entsteht aus:



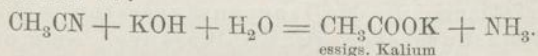
$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ Turnbulls Blau



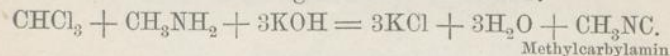
Ersteres sind die **Nitrile** oder **Cyanide**, letzteres die **Isocyanide** oder **Carbylamine**. Die Nitrile werden erhalten durch Destillation der Alkyljodide mit Cyankalium:



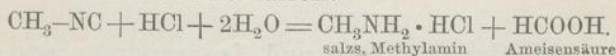
Die Nitrile sind allgemein in Wasser unlösliche, ätherisch-riechende Flüssigkeiten, spalten beim Kochen mit Alkalien oder Säuren Stickstoff in Form von Ammoniak ab:



CH_3NC , **Methylcarbylamin**, Isocyanmethyl. Die Carbylamine entstehen meist bei der Destillation von Chloroform mit Aminen bei Gegenwart von Aetzkali:



Die Carbylamine sind höchst unangenehm riechende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeiten, die durch Säuren zum Unterschied von den Nitrilen in Ameisensäure und Amine zerfallen:



Cyansäureverbindungen.

Wie 2 Arten der Cyanverbindungen bekannt sind, ebenso treten auch die Cyansäureverbindungen isomer auf, je nachdem sie sich von

$\text{N}=\text{C}-\text{OH}$, der **normalen Cyansäure** oder von

$\text{O}=\text{C}=\text{NH}$, der **Isocyansäure**

ableiten.

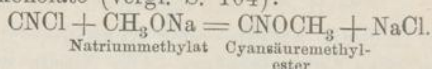
Nur die Isocyansäure ist frei bekannt, während die Cyansäure selbst nur in ihren Estern bekannt ist.

CONK , Cyansaures Kalium, Kaliumcyanat; durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige erhalten.

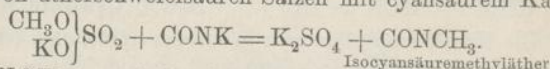
$\text{CON}(\text{NH}_4)$ Cyansaures Ammon, vergl. Harnstoff S. 95.

Die Ester der normalen Cyansäure, die Cyan-

ätholine, entstehen bei Einwirkung von Chloreyan auf Natriumalkoholate (vergl. S. 104):

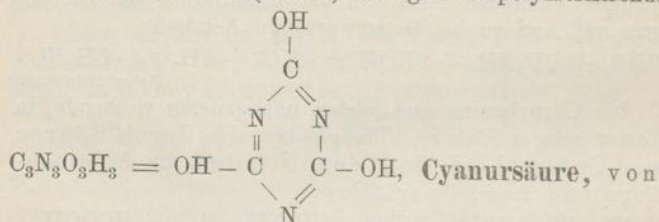


Die Ester der Isocyansäure entstehen durch Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit cyansaurem Kali:

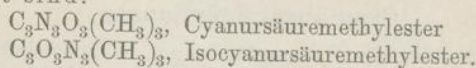


CONCH_3 zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Methylamin und kohlensaures Kali; dies ist charakteristisch für die Isocyansäureester, während die Cyansäureester in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohol zerfallen.

Die gew. Cyansäure (CNOH) vermag sich zu polymerisiren zu



welcher Cyanursäure- und Isocyanursäureester bekannt sind:



CH_3NO_2 , Nitromethan, isomer dem Salpetrigsäure-Methylester, entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf CH_3J . Die Nitroverbindungen gehen durch nascenten H in Amine über, vergl. S. 93. CCl_3NO_2 , Chlorpikrin oder Nitrochloroform.

Ist der Sauerstoff der Cyansäuren durch S vertreten, so entsteht:

1. $\text{N}=\text{C}-\text{SH}$, die Sulfocyansäure, Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure;

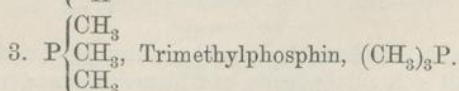
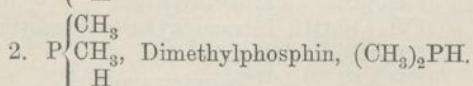
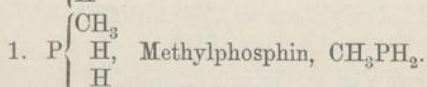
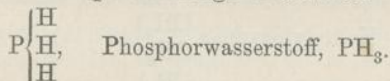
2. $\text{S}=\text{C}=\text{NH}$, die Isothiocyansäure.

CNSK, Sulfoeyankalium, **Rhodankalium**, entsteht durch Schmelzen von Cyankalium mit Schwefel; gibt mit Eisenoxydsalzlösungen eine intensive Rotfärbung.

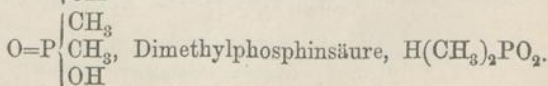
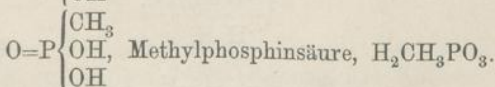
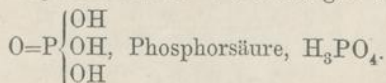
CNSNH₄, Sulfoeyanammonium, **Rhodan-ammonium**, vergl. Thioharnstoff, S. 96.

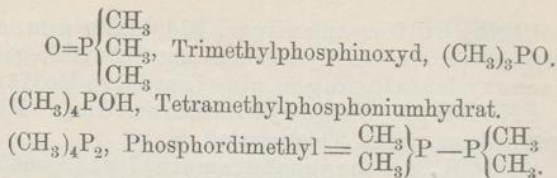
CNSCH₃, Sulfoeyansäuremethylester, aus Methyljodid und sulfoeyansaurem Kali dargestellt, geht beim Erhitzen auf 180° über in das isomere **CSNCH₃**, **Methylsenföf**. Dieser Vorgang ist charakteristisch für alle Sulfoeyansäureester. Hierbei findet also eine Umlagerung der Atome im Molekül statt. Die Ester der Isosulfoeyansäure heißen allgemein **Senföle**. Man stellt sie dar, indem man Schwefelkohlenstoff auf primäre Amine einwirken läßt und mit Quecksilberchlorid kocht.

Phosphorhaltige Derivate.



Durch Oxydation dieser Verbindungen entstehen:

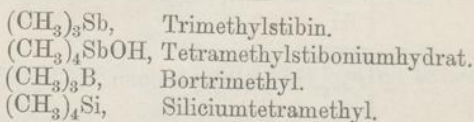




Arsenhaltige Derivate u. a.

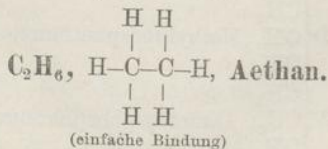
Mono- und Diarsine nicht bekannt; bekannt: $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ = Trimethylarsin, $(\text{CH}_3)_4\text{AsOH}$, Tetramethylarsoniumhydrat, $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2$, **Kakodyl**, Arsendimethyl = $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix} \text{As} - \text{As} \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$, höchst unangenehm riechende, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit, durch Destillation gleicher Theile Kaliumacetat und As_2O_3 enthalten.

Durch langsame Oxydation geht das Kakodyl über in:
 $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2\text{O}$, Kakodyloxyd = $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix} \text{As} - \text{O} - \text{As} \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$ und
 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$, Kakodylsäure = $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix} \text{AsO}(\text{OH})$.

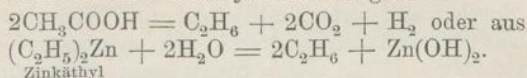


$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$, **Zinkmethyl**, farblose, unangenehm riechende, an der Luft sich entzündende, mit blauer Flamme brennende Flüssigkeit; entsteht durch Erhitzen von Zinkfeile mit Methyljodid.

C₂-Reihe.

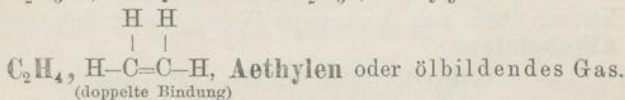


Entsteht durch Elektrolyse der Essigsäure:

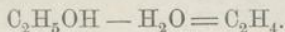


$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, Aethylchlorid, entsteht durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Aethylalkohol. Durch Einwirkung von Chlor wird es in die höheren Chloräthylverbindungen übergeführt: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ u. s. w.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Aethylbromid. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Aethyljodid.



Entsteht beim Erhitzen von Aethylalkohol mit einem Ueberschuss von conc. Schwefelsäure, die dem Alkohol H_2O entzieht:



Farbloses, unangenehm riechendes, giftiges, mit leuchtender Flamme brennendes Gas; vereinigt sich direkt mit Cl, Br und J.

$\text{CH}_2=\text{CHCl}$, Vinylchlorid; $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})$, Vinylalkohol.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, Aethylenchlorid, Elaylchlorid, Liquor hollandicus. Dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit. Ihm isomer ist CH_3CHCl_2 , Aethylidenchlorid (die Gruppe $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ führt den Namen Aethyliden).

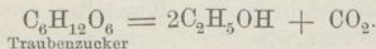
C_2H_2 , $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, Acetylen. Seine Entstehung vergl.

(dreifache Bindung)

S. 84.

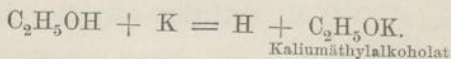
Farbloses, höchst unangenehm riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas. (Der Geruch ist beim durchgeschlagenen Bunsenbrenner wahrzunehmen). Vereinigt sich direkt mit Cl, Br, J zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$. Durch nascirenden Wasserstoff geht es in C_2H_4 und bei Gegenwart von Platinschwarz in C_2H_6 über.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Aethylalkohol, Alkohol par excellence, Weingeist, im Großen durch Gährung aus Traubenzucker dargestellt:



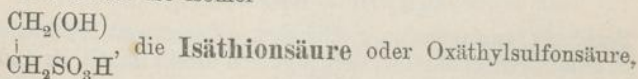
Das beigemengte Fuselöl (Amylalkohol, vergl. S. 118) wird durch fraktionierte Destillation und Stehenlassen des Alkohols über Holzkohle entfernt. Der so erhaltene Alkohol ist gewöhnlich 93 %; durch Stehenlassen über gebranntem Kalk wird er absolut.

Der reine Alkohol ist eine farblose, angenehm riechende, bei 78° siedende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0.806; schmeckt brennend, zieht mit Begierde Wasser an, brennt mit bläulicher, schwachleuchtender Flamme. Kalium und Natrium lösen sich darin unter Wasserstoffentwicklung zu **Alkoholaten**:

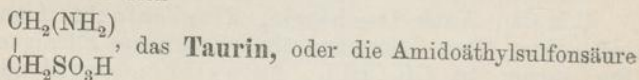


Mit conc. H_2SO_4 bildet der Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$, **Äthylschwefelsäure** (vergl. Methylschwefelsäure, S. 90).

Mit dieser ist isomer



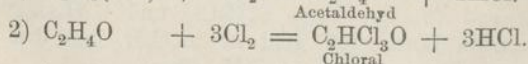
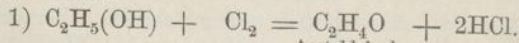
von welcher sich



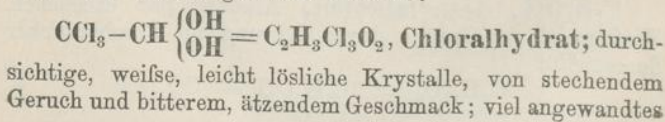
ableitet. In der Galle der Ochsen.

Durch Chlorkalk geht der Alkohol in Chloroform über; durch Einleiten von Chlor in denselben entsteht:

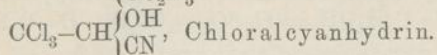
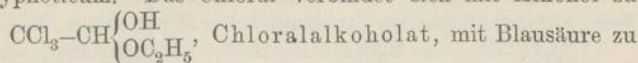
CCl_3CHO , das **Chloral**, wobei sich zuerst $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, Aldehyd bildet:



Farblose, eigentümlich riechende, bei 98° siedende Flüssigkeit. Mit Wasser gemischt entsteht:



Hypnoticum. Das Chloral verbindet sich mit Alkohol zu



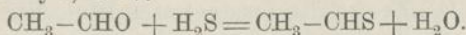
Das Chloral läßt sich zurückführen auf $\text{CH}_3\text{-CHO} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, den **Acetaldehyd**, das Oxydationsprodukt des Alkohols (mittelst Chromsäure). Angenehm riechende, bei 21° siedende Flüssigkeit, vom spez. Gewicht 0,8.

Von dem Aldehyd leitet sich ferner ab:

1) $\text{CH}_3\text{-CH}\begin{cases} \text{OH} \\ \text{NH} \end{cases}$, der Aldehydammoniak, aus dem durch Schwefelwasserstoff $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NS}_2$, das Thialdin, entsteht.

2) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8 = 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, der Paraldehyd und $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 = 6\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, der Metaldehyd, beides polymere Modificationen des Aldehyds. Bei 100°, mit wenig Salzsäure behandelt, entsteht aus dem Aldehyd $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, Crotonaldehyd. ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, Aldol; — $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, Acetal.)

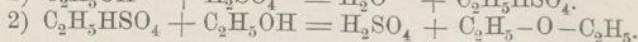
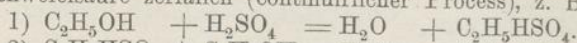
Die Aldehyde zeigen ein großes Bestreben sich höher zu oxydiren; schwach ammoniakalische Silberlösung wird zu metallischem Silber reduziert, es entsteht ein Silberspiegel. Mit Schwefelwasserstoff bildet sich Thioaldehyd, z. B.:



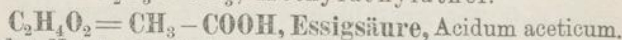
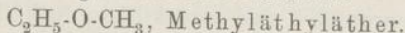
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$, Aethyloxyd, **Aether**, Schwefeläther, Aether sulfuricus. Der H des Hydroxyls im Alkohol ist also durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt. Farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,72, siedet bei 35°, ist leicht entzündlich, erzeugt durch rasches Verdunsten an der Luft bedeutende Temperatur-Erniedrigung. In Wasser schwer löslich, mischbar in allen Verhältnissen mit Alkohol; bildet mit Cl Substitutionsprodukte.

Die Aether entstehen hauptsächlich durch Erhitzen der Alkohole mit Schwefelsäure; es entstehen die Aetherschwefel-

säuren, die bei weiterem Zusatz von Alkohol in Aether und Schwefelsäure zerfallen (continuirlicher Process), z. B.:



Beispiel eines gemischten Aethers:

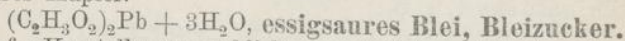


In der Natur als Kali- und Kalksalz in einigen Pflanzensäften, im Schweiß der Thiere. Wird dargestellt 1) durch Oxydation verdünnten Alkohols unter Beihilfe mikroskopischer Organismen, wie Essigpilz (*Mycoderma aceti*). 2) Durch trockne Destillation des Holzes (Holzessig). Die wasserfreie Essigsäure, der **Eisessig**, *Acidum aceticum glaciale*, schmilzt bei 17°, siedet bei 118°, spez. Gew. 1.055. Der Essig (*Acetum*) enthält circa 3—6% Essigsäure. Die Essigsäure ist einbasisch und bildet Salze und Ester.

$\text{CH}_3\text{-COOK}$ ($= \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$), essigsaures Kalium, *Kalium aceticum*, weißes, zerfließliches Salz, als *Liquor Kalii acetici* gebraucht.

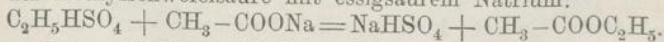
$\text{CH}_3\text{-COONa}$, essigsaures Natrium, in der Färberei als *Rotsalz* gebraucht.

$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}$, essigsaures Kupfer, als *Aerugo* in der Pharmazie benützt; der Grünspahn ist basisch essigsaures Kupfer.



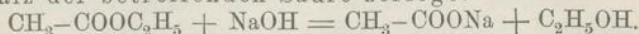
Große Krystalle von süßlichem, widerlich metallischem Geschmack, verwittert an der Luft, giftig. Die concentrirte Lösung vermag noch 2 Mol. PbO aufzunehmen und bildet den officinellen *Bleiessig* (*Liquor plumbi subacetici*).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5$, Essigsäureäthylester, **Essigäther**, *Aether aceticus*, entsteht bei der Destillation der Äthylschwefelsäure mit essigsaurem Natrium:

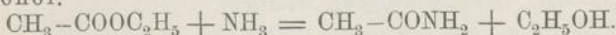


Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit, von angenehm erfrischendem Geruche, bei 75° siedend, spez. Gew. 0.9. Zersetzt sich leicht in Essigsäure und Alkohol bei Gegenwart von Wasser; ist daher wasserfrei aufzubewahren.

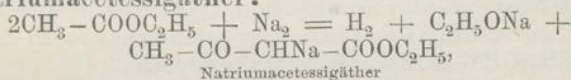
Die Aether der organischen Säuren werden durch Kochen mit Alkalien in Alkohol und das Salz der betreffenden Säure zerlegt:



Mit Ammoniak bilden sie Säureamide und Alkohol:



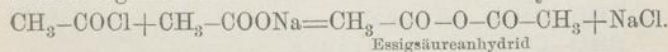
Wirkt metallisches Natrium auf Essigäther, so entsteht unter Wasserstoffentwicklung neben Natriumalkoholat der **Natriumacetessigäther**:



Natriumacetessigäther

der durch Säuren in $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$, den Acetessigäther, übergeht.

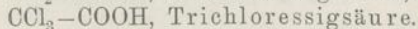
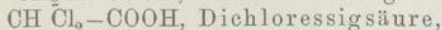
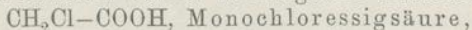
Tauscht die Essigsäure (mit PCl_5 behandelt) ihr Hydroxyl gegen Cl aus, so entsteht $\text{CH}_3\text{-COCl}$, **Acetylchlorid**, ein **Säurechlorid**. Die Säurechloride tauschen ihr Cl leicht aus gegen OH, NH_2 und Alkoholradicale; mit den Salzen organischer Säuren bilden sie die **Anhydride**:



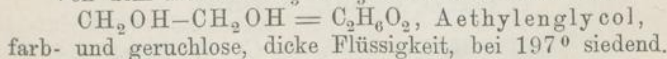
Essigsäureanhydrid

$\text{CH}_3\text{-CONH}_2$, **Acetamid**, farblos krystallisirende, eigenthümlich riechende Substanz, wird durch P_2O_5 (durch Wasserentziehung) in $\text{CH}_3\text{-CN}$, Acetonitril oder Cyanmethyl übergeführt. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$, Diacetamid; $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{N}$, Triacetamid.

Durch Einleiten von Cl in Essigsäure entstehen:



Von dem Aethan $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ leiten sich ferner ab:



farb- und geruchlose, dicke Flüssigkeit, bei 197° siedend.

Die **Glykole** sind allgemein dicke, mit Wasser sich mischende Flüssigkeiten, die sich wie Alkohole verhalten. Sie lösen Kalium und Natrium zu Alkoholaten, bilden

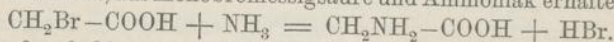
mit Halogenwasserstoffen Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe oder primären Alkohole.

Aus dem Aethylenglycol entsteht durch Digestion mit Salzsäure $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2(\text{OH})$, Glycolchlorhydrin, das durch KOH in das dem Aldehyd CH_3-CHO isomere $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$, Aethylenoxyd übergeht.

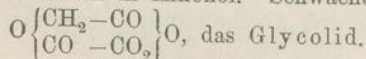
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{COOH} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$, **Glycolsäure** oder Oxyessigsäure, aus Monochloressigsäure durch Kochen mit Wasser oder durch $\text{AgOH}^*)$ erhalten. Weiße, dicke, syrupartige Masse, die über Schwefelsäure krystallisirt. Durch PCl_3 geht sie in $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{COCl}$, Glycolsäurechlorid über.

$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CONH}_2$, Glycolsäureamid.

$\text{CH}_2\text{NH}_2-\text{COOH}$, **Amidoessigsäure**, **Glycocoll**, Leimzucker, aus Monobromessigsäure und Ammoniak erhalten:



Große, farblose, rhomboëdrische Krystalle, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Schwache Säure. Ihr Anhydrid ist

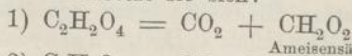


$\text{CHO}-\text{CHO}$, Glyoxal.

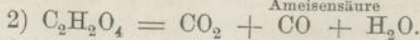
$\text{CHO}-\text{COOH}$, Glyoxalsäure.

$\text{COOH}-\text{COOH} = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, **Oxalsäure**, **Kleesäure**, Acidum, oxalicum. Zweibasische Säure. Im Thier- und Pflanzenreich (*Oxalis acetosella*, *Rumex*arten etc.) in Salzform sehr verbreitet. Früher aus *Oxalis acetosella*, jetzt fabrikmäßig aus Sägemehl durch Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat dargestellt. Entsteht durch Oxydation der Fette, des Zuckers, des Gummi, der Stärke. Große, wasserhelle Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser. In Wasser leicht löslich, giftig.

Bei Erhitzen zersetzt sie sich:



Ameisensäure



Sie wirkt reduzierend, indem sie in Kohlensäure übergeht.

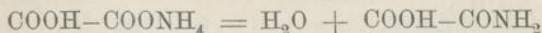
*) Feuchtes Silberoxyd.

$\text{COOH}-\text{COOK}$, saures oxalsaures Kalium, Klee-salz.

Ester der Oxalsäure:

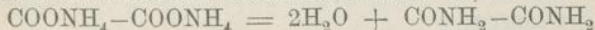
$\text{COOH}-\text{COOCH}_3$, Methyloxalsäure und
 $\text{COOCH}_3-\text{COOCH}_3$, Oxalsäuremethylester.

Durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammons entsteht:



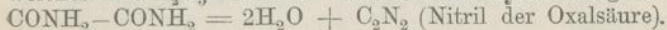
Oxaminsäure;

wendet man neutrales oxalsaures Ammon an, so entsteht:



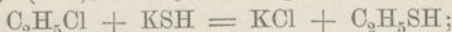
Oxamid,

welches mit P_2O_5 auf 150° erhitzt in **Dicyan** übergeht:



Schwefelsubstitutionsproducte.

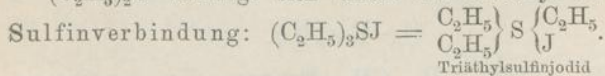
$\text{C}_2\text{H}_5-(\text{SH})$, Aethylmercaptan:



ekelhaft riechende Flüssigkeit, geht durch rauchende Salpetersäure in $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HSO}_3$, Aethylsulfonsäure über.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, Aethylsulfid, Schwefelaethyl, knoblauchartig riechende Flüssigkeit, die durch rauchende HNO_3 in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$, Diäthylsulfon übergeht.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ vereinigt sich direkt mit Jodäthyl zu einer



Triäthylsulfinjodid

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$, Aethylbisulfid.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$, Sulfaldehyd, durch Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch Aldehyd erhalten, polymerisationsfähig.

CH_3-COSH , Thiacetsäure.

Die Aethylamine entstehen analog den Methylaminen (vergl. dort).

Von dem Aethylenchlorid lassen sich ableiten:

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, Aethylendiamin.

$(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{NH})_2$, Diäthylendiamin.

$(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}_2$, Triäthylendiamin.

Von dem Glycolchlorhydrin leitet sich das in der Galle aufgefunden und durch Alkali aus den weissen Senfsamen zu erhaltende Cholin od. Sinkalin, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ab; mit HJ geht es in $\text{CH}_3\text{J}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, Trimethyljodäthylammoniumjodid über, welches durch AgOH in CH_2-O

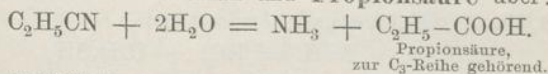
$\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ Neurin, in der Gehirnsubstanz enthalten, übergeht.

$\text{CO}-\text{O}$

$\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3$, das Oxyneurin ist in der Runkelrübe (Beta vulgaris) enthalten und heisst Betaïn.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, Nitroäthan, isomer dem Salpetrigsäureäthylester.

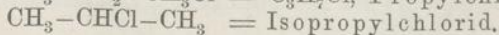
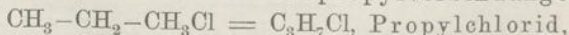
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, Cyanäthyl, geht durch Kochen mit Säuren und Alkalien in Ammoniak und Propionsäure über:



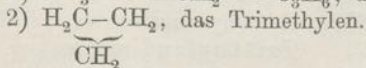
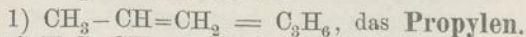
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$, Isocyanäthyl, Aethylcarbylamin. Die Cyansäure-, Isocyansäure-, Cyanursäure-Ester des Aethyans entstehen analog denen des Methans; ebenso das Sulfocyanäthyl und Aethylsenföhl.

C_3 -Reihe.

$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, Propan. Von dem Propan leiten sich eine viel grössere Menge Derivate als vom Aethan ab. Findet der Austausch in der CH_3 -Gruppe statt, so entstehen Propylverbindungen, findet er in der CH_2 -Gruppe statt, so entstehen die Isopropylverbindungen:



Vom Propan leiten sich ab:

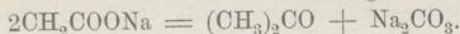


3) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$, das **Allylen**, durch Kochen des Propylenbromids mit alkoholischer Kalilauge entstanden. Bildet mit Br: $\text{CH}_3\text{-CBr=CHBr}$, Allylendibromid, und $\text{CH}_3\text{-CBr}_2\text{-CHBr}_2$, Allylentetrabromid.

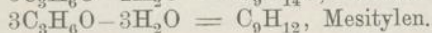
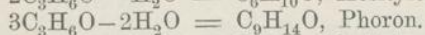
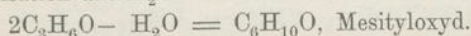
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} = \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, **Propylalkohol**, geht durch Oxydation in $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$, **Propionaldehyd**, und $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$, **Propionsäure** über.

$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$, **Isopropylalkohol**, geht durch Oxydation in $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, **Aceton**, und schließlich in **Essigsäure** und **Ameisensäure** über.

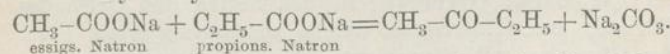
Die bei der Oxydation des Alkohols entstehenden Produkte zeigen demnach die Verschiedenheit beider Alkohole an. Das Aceton entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes, des Zuckers, der Weinsäure und wird dargestellt durch trockne Destillation des essigsauren Natriums:



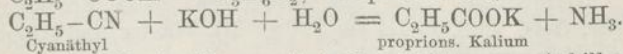
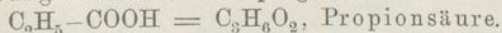
Das Aceton bildet mit Cl Substitutionsprodukte. Durch Polymerisation und H_2O -Austritt entstehen aus dem Aceton:



Neben den einfachen **Ketonen**, wie $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 =$ Dimethylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_2\text{H}_5 =$ Diäthylketon etc. kennt man auch gemischte Ketone, wie $\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5 =$ Methyläthylketon:



Die Ketone verhalten sich meist wie die Aldehyde, geben jedoch mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel.

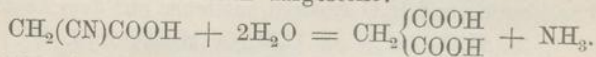


Im Schweiß, im Magensaft, in den Blüten von *Achillea millefolium*.

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{OH})$, normaler Propylglycol, geht durch Oxydation in $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$,

Propylglycolsäure, **Aethylenmilchsäure** oder Hydroacrylsäure über. Der Milchsäure ähnlich. Durch Oxydation liefert sie $\text{CO}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}(\text{OH})$, **Malonsäure**, während sie beim Erhitzen unter H_2O -Abspaltung in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, **Acrylsäure**, übergeht.

Durch Oxydation des Isopropylglycols entsteht $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, **Milchsäure**, Isopropylglycolsäure, Acidum lacticum. In der sauren Milch, im Sauerkraut, in den sauren Gurken und im Magensaft. Dicker Syrup, spez. Gew. 1.215, mit Alkohol, Aether und Wasser mischbar. Entsteht aus Zucker durch Milchsäuregärung. Geht beim Erhitzen auf 260° in Lactid $= \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ über. Eine besondere Modifikation der Gährungsmilchsäure ist die im Muskelsaft vorkommende Fleischmilchsäure, die zum Unterschied von der gewöhnlichen Milchsäure die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts dreht. Die bereits erwähnte Malonsäure wird aus Cyanessigsäure durch Kochen mit Säuren oder Alkalien dargestellt:



Blattförmige Krystalle; 2 basisch.

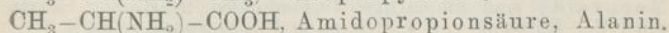
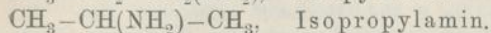
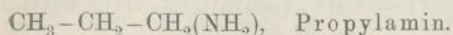
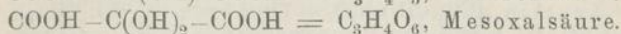
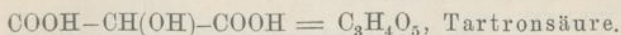
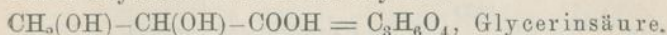
Wird in jeder C-Gruppe des Propans 1H zu OH oxydirt, so entsteht: $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH}) = \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, **Glycerin**; in den Fetten und Oelen des Pflanzen- und Thierreichs, welche zusammengesetzte Ester des Glycerins mit Säuren von hohem C-Gehalt, wie Oelsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure sind. Aus den Fetten wird es fabrikmäßig durch Behandeln derselben mit überhitztem Wasserdampf dargestellt.

Syrupartige, farb- und geruchlose, süße Flüssigkeit, spez. Gew. 1.23, siedet bei 290° . Mit Wasser und Alkohol mischbar, nicht mit Aether.

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$, Glycerinsalpetersäureester, **Nitroglycerin**, gibt mit Kieselguhr gemischt Dynamit.

Durch Chlorwasserstoffsäure bilden sich aus Glycerin: **Chlorhydrine**, z. B. $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{Cl}$, Monochlorhydrin. Dem-

entsprechend: Bromhydrine und Chlorbromhydrine.
Entsprechend den Polyglycolen kennt man Polyglycerine.
Durch Oxydation entsteht aus Glycerin:

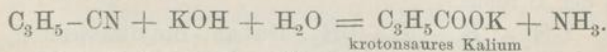


Allylreihe.

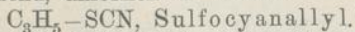
Ihre Verbindungen unterscheiden sich von den Propylverbindungen durch einen Mindergehalt von 2H und gehen leicht (durch Cl, Br und nascirenden H) in Propylverbindungen über.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, Allylalkohol, ist isomer dem Propionaldehyd, dem Aceton und den Propylenoxyden. Stechend riechende, bei 96° siedende Flüssigkeit, aus $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, Allyljodid, erhaltbar. Geht durch Oxydation über in den Aldehyd: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, Acrolein und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, Acrylsäure.

$\text{C}_3\text{H}_5-\text{CN}$, Allylecyanid, geht durch Kalilauge in Crotonsäure über:

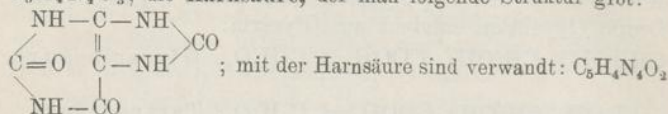


$\text{C}_3\text{H}_5-\text{NCS}$, Allylsenföl, Senföl par excellence, Oleum sinapis, gewonnen aus dem Samen von Sinapis nigra, gelbliche Flüssigkeit, von sehr scharfem Geruch, bei 149° siedend, unlöslich in Wasser.



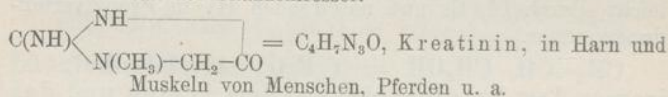
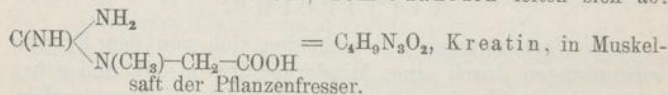
$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}$, Allylsulfid, Knoblauchöl, in den Zwiebeln von Allium sativum.

Ein complicirtes hierhergehörendes Derivat des Harnstoffs ist $C_5H_4N_4O_3$, die **Harnsäure**, der man folgende Struktur gibt:



= Xanthin, $C_7H_8(CH_3)_2N_4O_2$ = Theobromin, $C_8H_{10}(CH_3)_3N_4O_2$ = Caffein, $C_5H_4N_4O$ = Hypoxanthin, $C_5H_5N_5O$ = Guanin; ferner $C_8H_8N_6O_3$ = Purpursäure, $C_8H_4N_4O_7$ = Alloxantin, $C_4H_6N_4O_3$ = Allantoin u. a. Es sind dies die Diureide, Verbindungen, in die 2 Mol. Harnstoff eingetreten sind. Die Monureide sind amidartige Verbindungen 2basischer Säuren mit 1 Mol. Harnstoff, z. B. $C_8H_{12}N_2O_3$ = Parabansäure, $C_6H_4N_2O_3$ = Barbitursäure, $C_4H_4N_2O_4$ = Dialursäure, $C_4H_2N_2O_4$ = Alloxan u. a.

Vom Imidoharnstoff, dem Guanidin leiten sich ab:



C_4 - Reihe.

C_4H_{10} , Butan. Die Zahl der hiervon sich ableitenden Isomerien ist, wie leicht ersichtlich, bedeutend gröfser als bei der C_3 -Reihe.

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$, Butan, Butylwasserstoff.

$CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - CH_3$, **Isobutan**, Isobutylwasserstoff.



Durch Substitution eines H entstehen allein schon 4 Isomerien:

1) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2(OH)$, normaler Butylalkohol.

2) $CH_3 - CH_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(OH) - CH_3$, secundärer Butylalkohol.

3) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$, Isobutylalkohol.

$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array}$
 4) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$, tertiärer Butylalkohol,
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Trimethylcarbinol.

Die **primären** oder **normalen Alkohole**, d. h. solche, bei welchen OH in die CH_3 -Gruppe eingetreten ist, liefern bei der Oxydation Aldehyd und eine Säure.

Die **secundären Alkohole**, d. h. solche, bei welchen OH in die CH_2 -Gruppe eingetreten ist, liefern Ketone und Säuren von geringerem C-Gehalt.

Die **tertiären Alkohole**, d. h. solche, bei denen OH in die CH-Gruppe eingetreten ist, liefern direkt Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$, Butyraldehyd.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, Buttersäure, als Glycerinester in der Butter, im Johannisbrot, dem Schweiß und der Muskelflüssigkeit. Farblose, starksaure, unangenehm ranzig riechende Flüssigkeit, siedet bei 164° .

$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$, Isobutyraldehyd.

$\begin{array}{c} | \\ \text{CHO} \end{array}$
 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{COOH}$, Isobuttersäure.
 $\begin{array}{c} | \\ \text{COOH} \end{array}$

Der Buttersäure ähnlich, siedet bei 154° .

Von der Buttersäure leiten sich 4 Glycole und 4 Butylglycolsäuren oder Oxybuttersäuren ab: die α -, β -, γ - und Oxyisobuttersäure.

(Man bezeichnet sie mit α , β und γ , um die Stellung der OH-Gruppen (allgemein: der Radikale) zu einander anzugeben, je nachdem dieselben benachbart oder durch 1 oder 2 Kohlenstoffatome von einander getrennt sind).

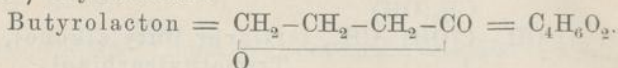
1) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}(\text{OH})$, α -Oxybuttersäure.

2) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}(\text{OH})$, β -Oxybuttersäure.

3) $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}(\text{OH})$, γ -Oxybuttersäure.

Alle γ -Oxysäuren spalten leicht Wasser ab und

bilden neutrale Verbindungen, **Lactone**; so liefert z. B. die γ -Oxybuttersäure



Von der Buttersäure leiten sich ferner ab:

1) $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, **Bernsteinsäure**, Succinylsäure. Im Bernstein; gewöhnlich durch trockene Destillation daraus dargestellt. Krystallisiert in großen Prismen, löslich in Wasser, ist 2basisch, bildet mit Basen 2 Reihen von Salzen. Durch wiederholte Destillation geht sie über in $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{array} \right\} \text{O}$, Bernsteinsäureanhydrid.

Durch Brom entstehen:

$\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CHBr} - \text{COOH}$, Monobrombernsteinsäure und

$\text{COOH} - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{COOH}$, Bibrombernsteinsäure,
 $\text{CH}_3 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{COOH}$, Isobernsteinsäure, Aethylidenbernsteinsäure.

2) $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}}(\text{OH}) - \text{COOH} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, **Apfelsäure**, in unreifen Äpfeln, Weintrauben, Vogelbeeren, den Crassulaceen etc. Zerfließliche bei 100° schmelzbare, in Wasser lösliche Krystalle. Kommt in 3 optisch verschiedenen Modifikationen vor, rechts-, linksdrehend und inaktiv. Wird dargestellt aus der Brombernsteinsäure durch Kochen mit Silberoxyd und aus der Weinsäure (vergl. unten) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure.

$\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$, Asparaginsäure, Amidobernsteinsäure.

$\text{CO}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$, **Asparagin**, in den Spargeln und in den Keimen vieler Pflanzen.

$\text{CH}_3 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}}(\text{OH}) - \text{COOH}$, Isoäpfelsäure.

3) $\text{COOH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, **Weinsäure**, Acidum tartaricum. Farblose, säulenförmige, luftbeständige, beim Erhitzen verkohlende Krystalle. In

den Trauben. Entsteht aus Bibrombernsteinsäure durch Kochen mit Silberoxyd.

$C_4H_5KO_6$, saures weinsaures Kalium, **Weinstein**, Tartarus, in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

$C_4H_4K_2O_6$, neutrales weinsaures Kalium.

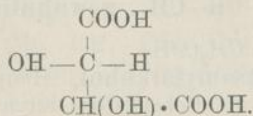
$C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$, weinsaures Kalium-Natrium, Tartarus natronatus, Seignettesalz.

$C_4H_4K(SbO)_6 + \frac{1}{2}H_2O$, weinsaures Antimonyl-Kalium, Tartarus stibiatus, Brechweinstein.

Physikalisch lassen sich 4 Modificationen der Weinsäure unterscheiden:

- die inactive Weinsäure, polarisirt das Licht nicht.
- die Traubensäure, ebenfalls inactiv, läßt sich jedoch optisch activ machen, wobei sie in
- die Rechtsweinsäure, rechtsdrehend, und in
- die Linksweinsäure, linksdrehend, übergeht.

Die Traubensäure entsteht durch Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure (vergl. S. 120). Alle optisch aktiven Substanzen haben mindestens 1 Kohlenstoffatom, das mit 4 verschiedenen Radikalen gesättigt ist; d. h. die optisch aktiven Substanzen müssen mindestens einen **assymetrischen Kohlenstoff** enthalten, wie z. B. die Weinsäure:

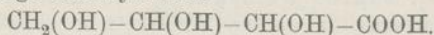


Wird die Assymetrie des Kohlenstoffs durch irgend welche Umstände zerstört, so wird die Substanz inactiv.

Die Weinsäure geht bei 150° unter Wasserabspaltung in $C_8H_{10}O_{11}$, Diweinsäure, bei 180° in $C_8H_8O_{10}$, Weinsäureanhydrid oder Tartrelsäure über. Bei der trocknen Destillation liefert sie unter anderen Produkten $C_8H_8O_4$, Brenzweinsäure und $C_8H_4O_3$, Brenztraubensäure.

$CH_2(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CH_2(OH) = C_4H_{10}O_4$, **Erythrit**, vierwerthiger Alkohol, geht durch Salpetersäure

in $C_4H_6(ONO_2)_4$, Nitroerythrit, über, gerade wie Glycerin in Nitroglycerin. Ebenso kennt man die der Glycerinsäure analoge Erithrytsäure:

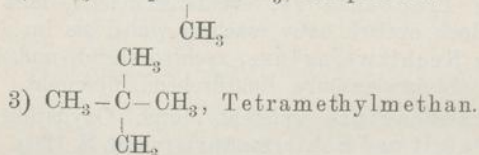


Die weiteren Butylverbindungen bilden sich analog den Propylverbindungen.

C_5 - Reihe.

C_5H_{12} , Pentan, Quintan, kommt in 3 Isomerien vor:

- 1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, normales Pentan.
- 2) $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_3$, Isopentan.



Von 8 möglichen Alkoholen sind 7 bekannt; hiervon sind 1. primär:

a. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH) = C_5H_{12}O$, normaler Amylalkohol.

b. $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_2(OH)}}{CH}-CH_3$, gewöhnlicher Amyl-

alkohol, Gährungsamylalkohol, Hauptbestandteil des Fuselöls. Wird von Rohspiritus durch Destillation getrennt. Farblose, unangenehm riechende, bei 131° siedende Flüssigkeit. Von seinen Derivaten wird $C_5H_{11}ONO$, Amylnitrit, Amylium nitrosum, — eine gelbliche, flüchtige, fruchtartig riechende Flüssigkeit, — in der Medizin verwandt.

c. activer Amylalkohol (linksdrehend).

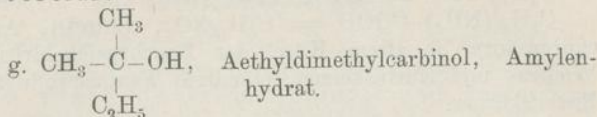
2. secundär:

d. Isopropylmethylcarbinol.

e. Propylmethylcarbinol.

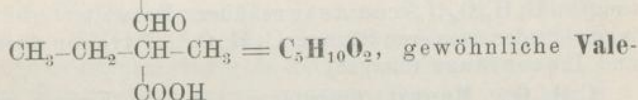
f. $C_2H_5CH(OH)C_2H_5$, Diäthylcarbinol.

3. tertiär:



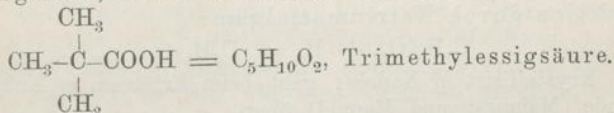
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$, normaler Valeraldehyd.
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, normale
 Valeriansäure.

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$, gewöhnlicher Valeraldehyd.



riansäure, Baldriansäure, Acidum valerianicum.

In der Baldrianwurzel, *Valeriana officinalis*. Aus derselben oder durch Oxydation des Gährungsamylalkohols dargestellt; bildet mit Wismuth und Zink Salze.



Die hierher gehörenden Dicarbonsäuren (von der Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$) sind:

- 1) $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, Glutarsäure,
- 2) die Brenzweinsäure, 3) die Aethylmalonsäure, 4) die Dimethylmalonsäure.

C_6 - Reihe.

C_6H_{14} , **Hexan.** 5 Hexane sind bekannt.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, normaler Hexylalkohol als Buttersäure-ester im ätherischen Oel des Samens von *Heracleum giganteum*.

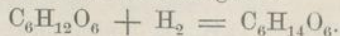
$\text{C}_6\text{H}_{11} - \text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, **Capronsäure**, einbasisch, in der Ziegenbutter.

$C_5H_{10}(OH)-COOH$, Leucinsäure, eine Glycolsäure.
 $C_5H_{10}(NH_2)-COOH = C_6H_{13}NO_2$, **Leucin**, Amidocaprinsäure, in altem Käse, der Bauchspeicheldrüse, in Wicken- und Kürbiskeimen, ständiges Fäulnisprodukt der Eiweißkörper.

$C_6H_8O_7 = C_3H_4(OH)(COOH)_3$, **Citronensäure**, Oxycitricarbalylsäure, Acidum citricum, frei in Citronen, Orangen, Preiselbeeren. Aus Citronensaft dargestellt. Grosse rhombische Prismen mit 1 Mol. H_2O . Dreibasisch.

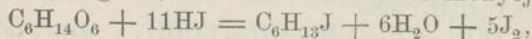
Beim Erhitzen über 150° geht sie unter Wasserabspaltung in $C_6H_6O_6$, Aconitsäure über, die weiter erhitzt in die beiden isomeren Säuren, $C_5H_6O_4$, Citraconsäure und Itaconsäure übergeht.

$C_6H_{14}O_6$, **Mannit**, 6werthiger Alkohol. Kommt vor in Larix europaea, Viburnum Opulus, Sellerie, Syringa vulgaris, Agaricus integer; hauptsächlich in der Mannasche, Fraxinus ornus, deren eingetrockneter Saft die Manna bildet. Dargestellt aus Fruchtzucker mittelst Reduktion durch Natriumamalgam:



Krystallisirt in Nadeln; geht beim Erhitzen in Anhydride (Mannitan und Mannid) über.

Mit HJ digerirt, liefert er sekundäres Hexyljodid:



mit HNO_3 : $C_6H_8(ONO_2)_6$, **Nitromannit**, der mit HNO_3 oxydirt $C_6H_{10}O_8$, **Zuckersäure** liefert.

Isomer dem Mannit ist der **Dulcit**, welcher bei der Oxydation der Zuckersäure isomere **Schleimsäure**, $C_6H_{10}O_8$ liefert. $C_6H_8(ONO_2)_6$, Nitrodulcit.

Die Zuckersäure ist zerfließlich und krystallisirt nicht, während die Schleimsäure krystallisirt.

$C_6H_{12}O_5$, Quercit und Pinit, in den Eicheln, resp. im Harze von Pinus lambertiana, unterscheiden sich von Mannit durch einen Mindergehalt von 1 Mol. H_2O .

Kohlenhydrate.

Als solche bezeichnet man 3 in der Natur weitverbreitete, nahe verwandte Gruppen, die 6 oder ein Multipolum von 6 Kohlenstoffatomen und außerdem H und O in demselben Verhältnis wie im Wasser besitzen:

- 1) Die Traubenzuckergruppe = $C_6H_{12}O_6$.
- 2) Die Rohrzuckergruppe = $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- 3) Die Cellulosegruppe = $(C_6H_{10}O_5)_n$.

1) Die **Traubenzuckergruppe, $C_6H_{12}O_6$, oder Glycosen.** Süß schmeckende, meist krystallisirende, in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether unlösliche Verbindungen; dem Mannit sehr ähnlich, unterscheiden sie sich von ihm durch ihre Gährungsfähigkeit und reducirenden Eigenschaften. Sie können betrachtet werden als Aldehydalkohole, Ketonalkohole oder äthylenoxydartige innere Anhydride von Aldehyd- oder Ketonhydraten.

Die Glycosen vermögen, mit Ausnahme von Lactose, Arabinose und Sorbin, zu vergähren. Mit Basen, z. B. Kalk, bilden sie **Saccharate** (Alkoholate), die durch CO_2 zersetzt werden. Sie sind leicht zu oxydiren und reduciren daher Fehling'sche Lösung (Kupfervitriollösung mit Kalilauge und Seignettesalz versetzt). Beim Erhitzen gehen sie in caramelartige Verbindungen über und verkohlen zuletzt.

$C_6H_{12}O_6 + H_2O =$ **Traubenzucker, Dextrose.** In süßen Früchten, im Honig, im Harn bei Diabetes. Durch Kochen von Cellulose, Stärke und Rohrzucker mit verdünnter H_2SO_4 erhaltbar. Weiße, körnige Masse, gibt bei 70 ° Wasser ab und schmilzt bei 146 °. Rechtsdrehend.

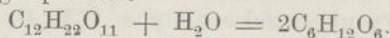
$C_6H_{12}O_6$, **Fruchtzucker, Lävulose**, fast stets neben Dextrose vorkommend. Linksdrehend. Krystallisirt schwer, gewöhnlich gummiartig.

Mannitose, aus Mannit durch Oxydation erhalten, optisch inactiv.

Galactose, neben Dextrose aus Milchzucker durch verdünnte Säure erhalten, rechtsdrehend.

Arabinose, aus arabischem Gummi; rechtsdrehend.
Inosit, Sorbin, Eucalyn, Dambose.

2) Die **Rohrzuckergruppe**, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Aetherartige Anhydride der Glycosen. Krystallisiren leichter als die Glycosen, schmecken süß und zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, sind optisch aktiv und gähren mit Ausnahme der Maltose nicht direkt, sondern erst nach ihrer Spaltung. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder durch **Fermente***) (Diastase) werden sie unter H_2O -Aufnahme in Glycosen gespalten:



Diesen Vorgang nennt man **Inversion** und das erhaltene Zuckergemenge **Invertzucker**. Mit Basen entstehen Saccharate, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} + 3CaO$.

$C_{12}H_{22}O_{11}$, **Rohrzucker**, Saccharose, in der Runkelrübe, im Zuckerrohr und vielen anderen Pflanzen. Große monokline Prismen. Liefert bei stärkerem Erhitzen braunes, bitterschmeckendes **Caramel**. Zerfällt durch verdünnte Säuren in Dextrose und Lävulose.

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, **Milchzucker**, Lactose, in der Milch der Säugethiere; durch Eindampfen der süßen Molken erhalten; krystallisirt in rhombischen Prismen, wenig süß, verliert das Krystallwasser bei 130° und schmilzt bei 205° . Spaltbar in Dextrose und Galactose. Erleidet Milchsäuregährung.

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, **Malzzucker**, Maltose, entsteht aus Stärke beim Keimen des Getreides durch Diastase.

Melitose, Melezitose und Mycose.

3) Die **Cellulosegruppe** $(C_6H_{10}O_5)_n$. Anhydride der Glycosen: $C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_6H_{10}O_5$. Amorph, geschmacklos, in Alkohol und Aether unlöslich, theils löslich in Wasser. Durch verdünnte Säuren oder durch Fermente werden die Cellulosen durch H_2O -Aufnahme in Glycosen gespalten. Meist optisch aktiv.

*) Fermente sind Eiweißkörper, die unter eigener Zersetzung gewisse chemische Umsetzungen hervorzurufen vermögen. Die Diastase ist ein Ferment, das sich beim Keimen der Gerste bildet.

$(C_6H_{10}O_5)_n$, **Cellulose**, als Pflanzenmembran, Baumwolle, Hollundermark, Holzfaser, Filtrirpapier etc. Weißes, unlösliches, amorphes Pulver. Nur von ammoniakalischer Kupferoxydlösung gelöst, woraus sie durch Säuren wieder gefällt wird. Mit wenig verdünnter Schwefelsäure behandelt liefert sie **Pergament**, mit einem Gemisch von conc. HNO_3 und H_2SO_4 Nitrocellulose, Pyroxylin oder **Schiefsbaumwolle** und **Collodiumwolle**, einen weniger nitrirten Körper, dessen Lösung in einem Gemisch von Alkohol und Aether als **Collodium** bekannt ist.

$(C_6H_{10}O_5)_n$ = **Stärke, Amylum**, in Getreidekörnern, Kartoffeln, im Samen der Leguminosen, Kastanien etc. Weißes, in kaltem Wasser unlösliches, sehr hygroskopisches Pulver, besteht — mikroskopisch betrachtet — aus runden, verschieden großen Körnern mit einem inneren Kern. In heißem Wasser quellen die Stärkekörner auf, lösen sich teilweise und bilden den **Stärkekleister**. Stärke und Stärkekleister werden von Jod **blau** gefärbt. Mit verdünnten Säuren bildet die Stärke Dextrin und Dextrose, durch Diastase Dextrin und Maltose.

$C_6H_{10}O_5$, **Dextrin**, Stärkegummi. Reduzirt Fehling'sche Lösung nicht.

Arabin, im Gummiarabicum, in Wasser löslich. Basserin, Lichenin (Moosstärke), Inulin. Glycogen (Leberstärke) in der Leber der Säugethiere.

Höhere Reihen.

Von den Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt sind noch folgende, meist ohne näher bekannte Constitution zu erwähnen:

C_7H_{16} = **Heptan**; $C_7H_{15}OH$ = Heptylalkohol;

C_8H_{18} = **Octan**; $C_8H_{17}OH$ = Octyl- oder Caprylalkohol; $C_8H_{16}O_2$ = **Caprylsäure**.

C_9H_{20} = **Nonan**; $C_9H_{19}O_2$ = Pelargonsäure.

$C_{10}H_{22}$ = **Decan**; $C_{10}H_{21}OH$ = Decylalkohol; $C_{10}H_{20}O_2$ = **Caprinsäure**.

$C_{12}H_{24}O_2$ = Laurinsäure,

$C_{14}H_{28}O_2$ = Miristinsäure.

$C_{16}H_{32}O_2$ = **Palmitinsäure**, S. P. 62°

$C_{18}H_{36}O_2$ = **Stearinsäure**, S. P. 69°

$C_{18}H_{34}O_2$ = **Oelsäure**, S. P. 14°

} bilden in Verbindung mit Glycerin die **Fette und Öle**.

Die in der Natur vorkommenden Fette sind Gemenge der Glyceride der Palmitin-, Stearin- und Oelsäure:

$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$ = **Palmitin**,

$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$ = **Stearin**,

$C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ = **Oleïn**.

Durch heißen Wasserdampf werden die Fette verseift, d. h. sie werden zerlegt in ihre Bestandteile: Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$ und Säure.

Die fettsauren Salze von Kalium und Natrium heißen **Seifen** (Kaliseifen = Schmierseifen, Natronseifen = Kernseifen); fettsaure Metallsalze, wie die von Zink und Blei, heißen Pflaster.

Stearinkerzen bestehen aus einem Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure.

Die Flüssigkeit oder Festigkeit eines Fettes ist durch den Gehalt von Oleïn bedingt. Feste Fette sind Butter, Talg, Schmalz, flüssige Fette die fetten Öle. Die Butter enthält außer Palmitin, Stearin und Oleïn die Glycerin-äther der Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure. Andere Fette und Öle müssen hier übergangen werden.

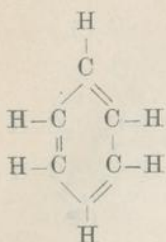
Aromatische Körper.

Dies sind Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-6} :

C_6H_6 = Benzol, C_7H_8 = Toluol, C_8H_{10} = Xylol,

C_9H_{12} = Cumol, $C_{10}H_{14}$ = Cymol.

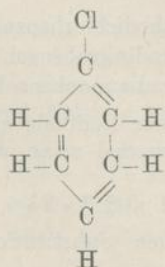
Alle diese Kohlenwasserstoffe leiten sich von dem **Benzol** ab, einem ringförmig geschlossenen Kohlenwasserstoff von folgender Struktur:



Die C-Atome des **Benzolringes** sind abwechselnd einfach und doppelt gebunden.

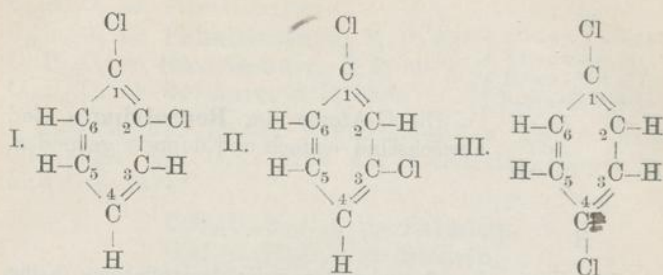
Die Kette der 6 verbundenen Kohlenstoffatome heißt **Benzolkern**. Allgemeines: Der Benzolkern läßt sich nur sehr schwer sprengen; die Benzolverbindungen sind daher sehr beständig. Sie sind reaktionsfähiger als die Fettkörper, sie verbinden sich z. B. direkt mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Man kennt in der Benzolreihe alle Derivate wie in der Fettreihe; sie folgen denselben Verbindungsgesetzen, nur sind die Isomerien bedeutend zahlreicher.

Ist 1 H-Atom des Benzols durch ein einwerthiges Element oder Radikal vertreten, so ist nur eine Verbindung möglich, da in jedem Falle das substituierte Atom (Cl, Br, J) oder Radikal (OH, NH₂, CH₃, COOH u. a.) gleichmäÙig von den 5 H-Atomen umgeben ist. Z. B.:



Monochlorbenzol.

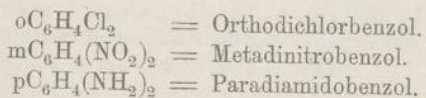
Sind 2 H-Atome des Benzols in derselben Weise substituiert, so sind schon 3 Isomerien möglich:



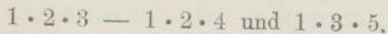
Man unterscheidet hier, je nachdem die Elemente oder Radikale

- 1) benachbart sind (d. h. in der Stellung 1 · 2 stehen) **Orthoverbindungen**,
- 2) durch 1H getrennt sind (d. h. in der Stellung 1 · 3 stehen) **Metaverbindungen**,
- 3) durch 2H getrennt sind (d. h. in der Stellung 1 · 4 stehen) **Paraverbindungen**.

Die Stellungen 1 · 5 und 1 · 6 sind identisch mit 1 · 3 und 1 · 2. In der Formel werden die betreffenden Verbindungen durch o, m und p, die kleinen Anfangsbuchstaben von Ortho-, Meta- und Paraverbindung, bezeichnet, z. B.:



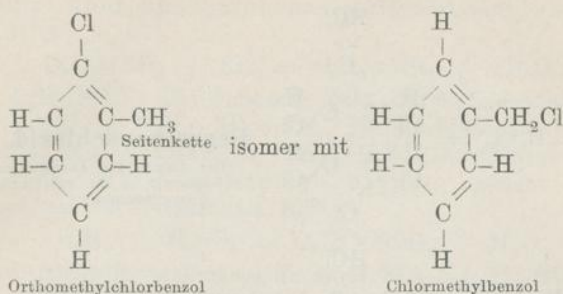
Sind 3 identische Atome oder Radikale substituiert, so kennt man ebenfalls 3 Isomeren und zwar, wie leicht ersichtlich:



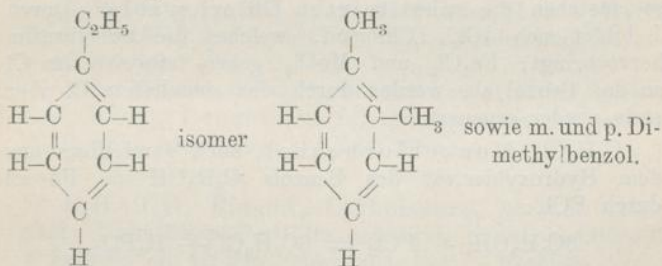
Dasselbe gilt von einer 4fachen Substitution desselben Elementes oder Radikals.

Sind 5 H-Atome ersetzt, so ist wieder nur 1 Körper möglich.

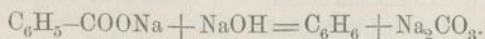
Die Substitution in der **Seitenkette** gibt ebenfalls Anlaß zu zahlreichen Isomeren:



Das Aethylbenzol ist isomer den 3 Dimethylbenzolen:



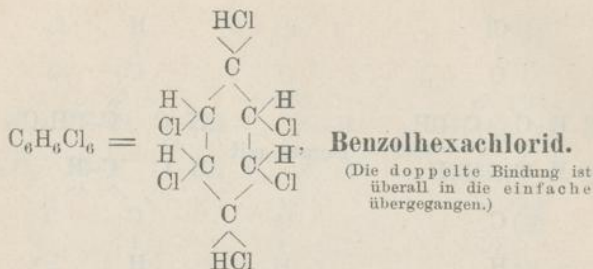
C_6H_6 = **Benzol**. Fast alle organischen Körper liefern in heller Rotgluth Benzol. Enthalten im Steinkohlentheer, woraus es durch Destillation gewonnen wird. Dargestellt aus benzoësaurem Natrium und NaOH:



(Analog der Darstellung des CH_4 aus $\text{CH}_3\text{-COONa}$ und NaOH.)

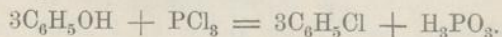
Farblose, eigentümlich (aromatisch) riechende und schmeckende, stark lichtbrechende, bei $70,5^\circ$ siedende Flüssigkeit, vom spez. Gew. 0,88. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, löst J, S, P, Fette, Harze und Kautschuk.

Leitet man Cl durch C_6H_6 , so werden die doppelten Bindungen des C-Kernes successive aufgehoben; man erhält $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4$ und schließlich



Wird hingegen das Benzol mit Jod, Eisenchlorid oder Molybdänpentachlorid versetzt und dann Chlor eingeleitet, so entstehen die substituierten Chlorbenzole. Durch J bildet sich JCl_3 , Chlorjod, welches die Substitution hervorbringt; Fe_2Cl_6 und MoCl_5 geben teilweise ihr Cl an das Benzol ab, werden durch das eingeleitete Cl aber stets wieder erneuert.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, Monochlorbenzol, auch darstellbar aus dem Hydroxyderivat des Benzols $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = \text{Phenol}$ durch PCl_3 :



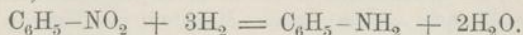
Zum Unterschied von den Chloriden der Fettkörper kann das Cl nur schwer ausgetauscht werden. KOH und NH_3 verändern es nicht, nur durch nascirenden H entsteht Benzol.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, Dichlorbenzol } von beiden die 3 möglichen
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$, Tetrachlorbenzol } Isomerien bekannt.
 C_6HCl_5 , Pentachlorbenzol.
 C_6Cl_6 , Hexa- oder Perchlorbenzol.

Dem entsprechend sind die Brom- und Jodbenzole bekannt.

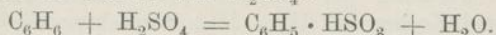
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, Nitrobenzol, Mirbanöl. Entsteht direkt aus Benzol und HNO_3 ; hellgelbe, angenehm nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit, schmilzt bei 205° . Durch Reduktion geht die Nitrogruppe in die Amido-

gruppe über, aus Nitrobenzol entsteht Amidobenzol (Anilin):



$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, Dinitrobenzol, geht durch Reduktion zuerst über in $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2\cdot\text{NH}_2$, Nitroamidobenzol (Nitroanilin), und schließlich in $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, Diamidobenzol.

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HSO}_3$, Benzolsulfonsäure, entsteht durch Digeriren des Benzols mit H_2SO_4 :



Zerfließliche Krystallmasse, die durch PCl_3 in $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$, Benzolsulfonchlorid, übergeht, welches durch NH_3 in $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$, Benzolsulfamid, durch Zn-Staub in $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2)_2\text{Zn}$ und durch nascirenden H in $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$, Phenylsulfhydrat, (vergl. S. 131) Phenylmercaptan, verwandelt wird.

Beim Erhitzen des C_6H_6 mit rauchender H_2SO_4 entsteht $\text{C}_6\text{H}_4(\text{HSO}_3)_2$, Benzoldisulfonsäure, — mit SO_3 entsteht $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$, Sulfobenzid oder Diphenylsulfon.

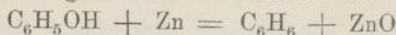
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$, Phenol, Carbolsäure, Acidum carbolicum, Hauptbestandteil des schweren Steinkohlentheeröls, woraus es im Großen gewonnen wird. Farblose, eigentümlich, nicht unangenehm riechende, in Nadelform krystallisierende, zwischen 40—42° schmelzende, bei 180° siedende Masse vom spez. Gew. 1,065. Löslich in 15 Teilen H_2O , giftig, gibt stark verdünnt mit Fe_2Cl_6 eine intensive Violett-färbung. Bromwasser gibt einen weißen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol.

Die Phenole unterscheiden sich von den analogen Alkoholen der Fettreihe durch ihre säureähnlichen Eigenschaften, — sie verbinden sich mit Basen (Metalloxyden) zu Salzen; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{Pb} =$ Bleiphenylat. Durch PCl_3 tauschen sie OH gegen Cl aus. Tritt in ihren Benzolkern neben OH noch Cl, Br, J oder NO_2 ein, so wird ihre Eigenschaft als Säure noch erhöht.

Die Phenole gehen durch Oxydation weder in Aldehyde noch in Säuren über. Mit Säureresten vereinigen sie sich zu den Säure-Estern des Phenols (den

zusammengesetzten Aethern entsprechend); dieselben zerfallen beim Kochen mit Alkalien in Säure und Phenol.

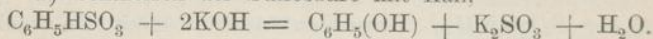
Die Phenole gehen durch Zinkstaub in Benzol über:



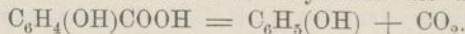
Je nach der Anzahl der OH-Gruppen unterscheidet man ein-, zwei-, drei- und mehrwerthige Phenole. Dargestellt durch:

1) Zersetzung der Amidokörper mittelst salpetriger Säure und Kochen mit H_2O . Das Amidobenzol geht hierbei in Diazobenzol über, das durch H_2O zerlegt wird.

2) Schmelzen der Sulfosäure mit Kali.



3) trockene Destillation der Oxysäuren des Benzols,



In $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ können die H-Atome wie im Benzol gegen Cl, Br, J (Chlor-, Brom-, Jodphenole) und gegen NO_2 (durch HNO_3), Nitrophenole, ausgetauscht werden, z. B.:

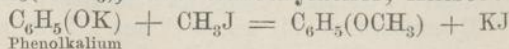
$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$, **Trinitrophenol, Pikrinsäure**, entsteht durch Kochen von Phenol, Seide, Wolle und andren thierischen Substanzen mit HNO_3 . Krystallisirt in gelben Blättchen und wird zum Gelbfärben von Seide und Wolle angewandt. Bildet heftig explodirende Salze, z. B. $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OK}$, pikrinsaures Kalium.

Durch Reduktion der Pikrinsäure entstehen:

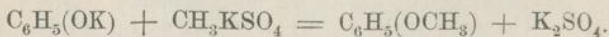
1) mittelst Schwefelammonium: $\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})$, Amidodinitrophenol, Pikraminsäure, —

2) mittelst Zinn und Salzsäure: $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_3(\text{OH})$, Triamidophenol, Pikramin, beide Salze bildend.

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)$, **Phenolmethyläther, Anisol**:



oder durch Destillation von:



Farblose, angenehm riechende, bei 152° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. In den Benzolkern kann Cl, Br, J

und durch Salpetersäure NO_2 eintreten, z. B. Mono-, Di-, Tribromanisol und Mono-, Di-, Trinitroanisol.

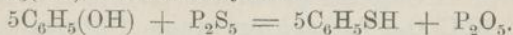
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Phenoläthyläther, **Phenetol**.

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_6\text{H}_5)$, **Phenyläther**, durch trockene Destillation des benzoësauren Kupfers dargestellt.

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{HSO}_3 \\ \text{OH} \end{cases}$, Phenolsulfonsäure (1.2 und 1.4), beide einbasisch, bilden gut krystallisirende Salze, z. B.: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_4)_2\text{Zn} + 7\text{H}_2\text{O}$.

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{HSO}_3)_2\text{OH}$, Phenoldisulfonsäure.

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{SH})$, Phenolsulfhydrat:



Geht durch den Sauerstoff der Luft über in: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$, Benzoldisulfid.

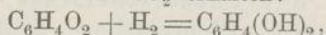
Die 3 Dihydroxylderivate des Benzols sind: Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon.

1. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH}(1) \\ \text{OH}(2) \end{cases}$, **Brenzcatechin**, durch trockene Destillation des Catechins (Bestandteil des Catechu genannten Extrakts von Ucaria- und Acaciaarten) gewonnen. Rhombische Prismen, leicht in H_2O , Alkohol und Aether löslich, bei 104° schmelzend und bei 245° siedend; durch Fe_2Cl_6 grün gefärbt. Sein Monomethyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{cases}$, das **Guajacol**, ist ein Hauptbestandteil des Kreosots (vergl. S. 141). Farblose, bei 200° siedende Flüssigkeit.

2. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH}(1) \\ \text{OH}(3) \end{cases}$, **Resorcin**, farblose, bei 118° schmelzende und 276° siedende Krystalle. Durch Fe_2Cl_6 violett gefärbt. Bildet mit Phtalsäure-Anhydrid (vergl. Reg.) besondere Farbstoffe, die Fluoresceine.

$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_2$, Trinitroresorcin, Styphninsäure.

3) $C_6H_4 \begin{matrix} OH(1) \\ OH(4) \end{matrix}$, **Hydrochinon**, aus Chinon, $C_6H_4O_2$ durch Reduktion mittelst SO_2 erhalten:



oder durch Oxydation des Anilins. Leicht lösliche, bei 169° schmelzende Krystalle. Die Lösung wird durch NH_3 rotbraun gefärbt. Geht durch Oxydationsmittel über in

$C_6H_4O_2$, **Chinon**. Dargestellt durch Oxydation des Anilins mit Chromsäure. Goldgelbe Prismen, bei 116° schmelzend, von durchdringendem Geruch, giftig, färbt die Haut braun, mit Wasserdampf flüchtig, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, geht durch Reduktionsmittel in Hydrochinon über.

Durch Cl entstehen gechlorte Chinone, z. B.:

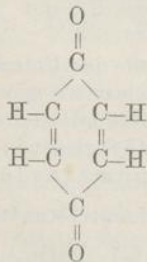
$C_6Cl_4O_2$, Tetrachlorechinon, Chloranil,

$C_6Cl_2(OH)_2O_2$, Chloranilsäure,

$C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$, Chloranilamid.

Chinon vereinigt sich mit Hydrochinon zu $C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$, Chinhydron oder grünem Hydrochinon.

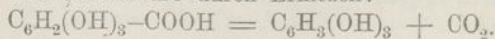
Die Struktur des Chinons ist:



Es ist also gleichsam ein Doppelketon und auch in seinem Verhalten den Ketonen analog. Die O-Atome sind stets in der Parastellung; seine Darstellung geschieht nur aus Kohlenwasserstoff mit den Radikalen in Parastellung, z. B. p-Dihydroxybenzol, p-Amidophenol u. a.

Die 3 Trihydroxylderivate des Benzols sind: Pyrogallussäure, Phloroglucin und Oxyhydrochinon.

1) $C_6H_3 \begin{matrix} OH(1) \\ OH(2) \\ OH(3) \end{matrix}$, **Pyrogallussäure**, Pyrogallol, dargestellt aus Gallussäure durch Erhitzen:



Weisse, glänzende, bei 115° schmelzende, in Wasser lösliche Blättchen; absorbiert in alkalischer Lösung begierig O und geht in $C_2H_2O_4$ und $CHCOOH$ über. Starkes Reduktionsmittel.

2) $C_6H_3(OH)_3$ [1.3.5], **Phloroglucin**. Farblose, mit $2H_2O$ krystallisierende, bei 210° schmelzende Krystalle. Dient in der Mikroskopie als Erkennungsmittel für Lignose, die durch seine salzsaure Lösung rötlich gefärbt wird.

$C_6H_3(OH)_3$ [1.2.4], **Oxyhydrochinon**, bei 133° schmelzende Krystalle.

$C_6(OH)_6$, Hexaoxybenzol, geht durch Oxydation in die Chinone $C_6(OH)_4O_2$, $C_6(OH_2)O_4$ und $C_6O_6 + 8H_2O$ über.

$C_6H_5NH_2 = C_6H_7N$, **Amidobenzol, Anilin**, dargestellt aus Nitrobenzol (vergl. S. 129) durch Reduktionsmittel, wie Schwefelammon, Zn und HCl, Sn und HCl, Fe und $C_2H_4O_2$ u. a. Findet sich im Steinkohlentheer. Fast farblose, stark lichtbrechende, eigentümlich riechende, ölarartige, bei $183-185^{\circ}$ siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.2; färbt sich bei längerem Stehen an der Luft braun. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Die geringsten Mengen geben mit Chlorkalk eine rotviolette Färbung.

Durch Digestion des Anilins mit CH_3J , C_2H_5J u. s. w. erhält man $C_6H_5NH(CH_3)$, Methylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$, Dimethylanilin, Aethylanilin, Diäthylanilin u. s. w. Diese sekundären und tertiären Aniline sind dem Anilin ähnliche Flüssigkeiten; in geschlossenen Gefäßen auf 300° erhitzt gehen sie, indem das Methyl der Amidogruppe mit einem H des Benzolkerns den Platz wechselt, in primäre Basen über:

aus $C_6H_5NH(CH_3)$ entsteht $C_6H_4(CH_3)NH_2$, Toluidin,
 „ $C_6H_5N(CH_3)_2$ „ $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$, Xylidin.

Indem das H der Amidogruppe des Toluidins wieder durch Methyl ersetzt und auf eine höhere Temperatur gebracht wurde, sind sämtliche H im Benzolkern des Anilins substituiert worden.

Wird der Amidowasserstoff des Anilins durch Säurereste ersetzt, so entstehen die **Anilide**:

$C_6H_5 \cdot NH(CHO)$, Formanilid.

$C_6H_5NH(C_2H_3O)$, **Acetanilid**, **Antifebrin**, wichtiges Fiebermittel, durch Kochen von Anilin mit Eisessig erhalten. Farblose, glänzende Krystallblättchen, bei 113° schmelzend und 295° siedend.

$C_6H_5NH \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{array} \right\} CO$, **Carbanilid**, Diphenylharnstoff, entsteht durch Erhitzen des Anilins mit Harnstoff oder durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Anilin; seidenglänzende Nadeln.

$C_6H_5NH \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5NH \\ NH_2 \end{array} \right\} CO$, **Carbanilamid**, Monophenylharnstoff, erhalten durch Zersetzung des isocyan-sauren Anilins.

$C_6H_5NH \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{array} \right\} CS$, Sulfocarbanilid, Diphenylthioharnstoff, durch Digeriren von Anilin mit CS_2 erhalten.

$C_6H_5NH \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5NH \\ NH_2 \end{array} \right\} CS$, Sulfocarbanilamid, Monophenylthioharnstoff.

$C_6H_5 \cdot N(CO)$, **Carbanil**; $C_6H_5N(CS)$, Sulfocarbanil, d. s. der Isocyan-säureester und das Senföl des Phenyls. Carbanil entsteht durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Diphenylharnstoff und vereinigt sich mit Ammoniak und Aminbasen direkt zu substituirten Harnstoffen.

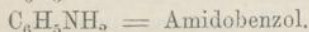
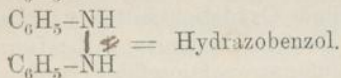
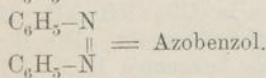
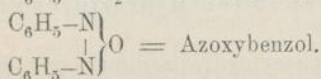
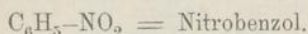
Das Sulfocarbanil oder Phenylsenföl ist eine dem Senföl ähnlich riechende und analog reagirende, bei 222° siedende Flüssigkeit.

$CO \left\{ \begin{array}{l} NH(C_6H_5) \\ OH \end{array} \right\}$, Carbanilsäure.

$C_6H_5 \cdot NH(C_6H_5)$, Diphenylamin, schmilzt bei 54° .
 $C_6H_5 \cdot N(C_6H_5)_2$, Triphenylamin, schmilzt bei 127° .

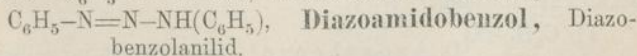
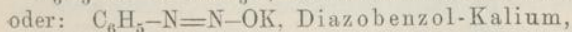
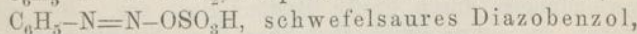
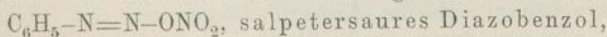
Im $C_6H_5NH_2$ kann der H des Benzolkernes wie im Benzol selbst in vielfältigster Weise substituirt werden; man kennt Chlor-, Brom-, Jod- und Nitroaniline (in Mono-, Di- und Tri-form), Anilinsulfonsäure etc. Hierzu kann natürlich noch Substitution in der Amidogruppe treten.

Zwischen Nitrobenzol und Amidobenzol stehen, durch Reduktion des Nitrobenzols oder durch Oxydation des Amidobenzols entstanden:

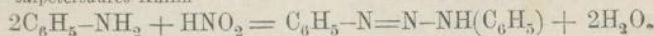
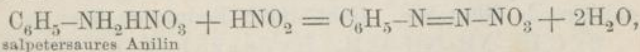


Allgemein:
Azoverbindungen.

Den Azoverbindungen nahestehend sind die **Diazoverbindungen**, Körper mit der charakteristischen 2werthigen Gruppe $-N=N-$, welche einerseits an den Benzolkern, andererseits an ein einwerthiges Radikal einer Säure oder Base gebunden ist; z. B.:



Die Diazoverbindungen mit Säureradical werden dargestellt durch Behandlung der Salze der Amidoderivate mit salpetriger Säure, die Diazoamidoverbindungen durch Behandlung der freien Amidoverbindungen mit salpetriger Säure:



Die Diazoverbindungen sind sehr unbeständig; sie zerfallen in der Wärme unter Explosion. Sie sind sehr reaktionsfähig, tauschen die Diazogruppe $-N=N-$ leicht gegen OH , Cl , Br , J u. a. aus. So werden sie schon durch Kochen mit Wasser zersetzt:



Bei den Diazoamidoverbindungen wird durch Zersetzung $C_6H_5-NH_2$ abgespalten. Durch reducirende Mittel, wie saures schwefelsaures Kalium, gehen die Diazo-Körper in die entsprechenden **Hydrazinverbindungen** über, z. B.:

$C_6H_5-NH-NH-KSO_3$, phenylhydrazinsulfonsaures Kalium, welches durch conc. Salzsäure in $C_6H_5-NH-NH_2 \cdot HCl$, salzsaures Phenylhydrazin übergeht. Die Hydrazine leiten sich von dem nicht frei bekannten H_2N-NH_2 , Diamin, ab. Durch gelinde Oxydationsmittel, wie HgO , lassen sie sich wieder in Diazoverbindungen zurückführen. Das Phenylhydrazin ist äußerst reaktionsfähig, verbindet sich mit Aldehyden, Ketonen, Ketonensäuren (Brenztraubensäure) und Zuckerarten. $C_6H_5-NH-NH_2$, das Phenylhydrazin ist ein farbloses Oel, bei 233° siedend.

Die **Azoverbindungen** sind ebenfalls Körper mit der Gruppe $-N=N-$, dieselbe verkettet aber in diesem Falle 2 Benzolkerne. In Folge dies zeichnen sich die Azoverbindungen vor den Diazoverbindungen durch große Beständigkeit aus. Sie entstehen successive durch Reduktion der Nitroderivate in alkalischer Lösung.

1) $C_6H_5-N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} O$ Azoxybenzol, krystallisiert in gelben, glänzenden Nadeln. Durch Einwirkung von Schwefelsäure findet eine Umlagerung zu $C_6H_5-N=N-C_6H_4(OH)$, Oxyazobenzol statt. Azoxybenzol geht durch Reduktion über in

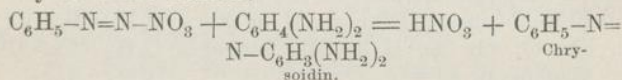
2) $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, Azobenzol, orangerothe, krystallisierende Blättchen. Geht durch Reduktion über in

3) $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$, Hydrazobenzol, farblose Tafeln. Geht durch Reduktionsmittel in Anilin über. Ver-

hält sich, was seine Constitution anbetrifft, zu Azobenzol, wie die Hydrazine zu den Diazoverbindungen. Geht durch Säuren in isomeres $C_6H_4-NH_2-NH_2-C_6H_4$, Benzidin über.

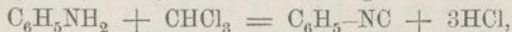
Die Azo- und Azoxyverbindungen lassen zum Unterschied von den Diazoverbindungen in den Kern die Halogene, die Nitrogruppe etc., da sie beständiger sind, eintreten, dagegen vermögen sie sich nicht mit Säuren zu verbinden.

Durch Einwirkung der Diazoverbindungen auf die Salze der aromatischen Diaminbasen entstehen Diamidoazokörper, die sich durch bedeutende Färbekraft auszeichnen und Chrysoidine heißen:



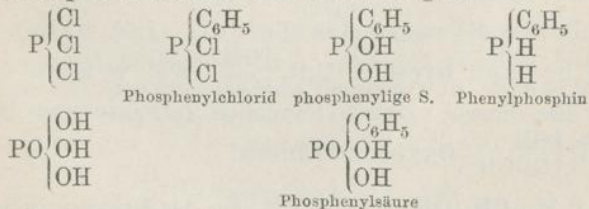
C_6H_5-CN , Cyanbenzol, Benzonitril, durch Destillation des Benzamids (vergl. Reg.) mit P_2O_5 erhalten: $C_6H_5-CONH_2 - H_2O = C_6H_5-CN$. Geht durch Erhitzen mit Alkalien unter H_2O -Aufnahme in Benzoesäure (und NH_3) über: $C_6H_5-CN + 2H_2O = C_6H_5-COOH + NH_3$. Nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit.

C_6H_5-NC , Isocyanbenzol, dargestellt aus:

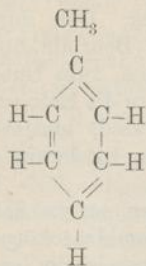
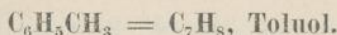


zerfällt beim Erhitzen mit Säuren in Anilin und Ameisensäure.

Phosphine und Metallverbindungen.



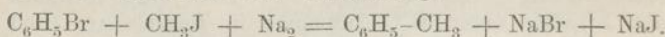
$(C_6H_5)_2Hg$, Quecksilberdiphenyl. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Brombenzol erhalten.



In dem Toluol und den folgenden hierher gehörenden Körpern sind aromatische Körper und Fettkörper vereinigt.

Die Derivate, die durch Substitution des H im Benzolreste entstehen, besitzen aromatischen Charakter, wie wir ihn bei dem Benzol und seinen Abkömmlingen kennen gelernt haben; die Derivate, wo die Substitution im Methyl, der Seitenkette, eintritt, zeigen hingegen die charakteristischen Eigenschaften der Fettkörper; so entsteht z. B. durch Substitution eines OH für ein H im Kern, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_3)$, ein Phenol, für ein H in CH_3 hingegen $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2(\text{OH})$, ein Alkohol, u. s. w.

Das Toluol findet sich neben Benzol reichlich im Steinkohlentheer. Farbloses, dem Benzol ähnlich riechendes, bei 111° siedendes Oel. Darstellung:



Durch Anwendung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ etc. erhält man Aethylbenzol, Propylbenzol etc.

Cl ersetzt in der Kälte H des Kerns, in der Hitze H der Seitenkette. Im ersteren Falle entstehen die 5 **Chlortoluole**, im andern Falle $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$, **Benzylchlorid**, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCl}_2$ **Benzalchlorid**, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_3$, **Phenylchloroform**. Analoge Substitutionen bilden Br und J.

Die 3 Phenole des Toluols sind bekannt, sie heißen **Kresole**, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$, und verhalten sich wie das Phenol. Durch Oxydation entstehen aus ihnen $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ **Oxybenzoësauren**.

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2(\text{OH}) = \text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$, der den Kresolen isomere **Benzylalkohol** entsteht aus Benzylchlorid durch Digeriren mit KOH und geht durch Oxydation über in $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$, **Benzylaldehyd** und $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$, **Benzoësaure**.

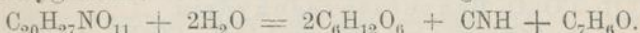
Zusammengesetzte Aether des Benzylalkohols:

$C_7H_7-O(C_2H_5O) =$ Essigsäure-Benzyläther.

$C_7H_7-O(C_6H_5O) =$ Benzoëssäure-Benzyläther } im Peru- und

$C_7H_7-O(C_6H_7O) =$ Zimmtsäure-Benzyläther } Tolubalsam.

$C_6H_5-CHO = C_7H_6O$, Benzaldehyd, Bittermandelöl, Bestandteil des in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalins, aus dem es durch Gährung entsteht:



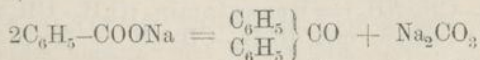
Farblose, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit mit allen Eigenschaften der Aldehyde. Durch PCl_5 geht es in $C_6H_5-CHCl_2$, Benzalchlorid, über, durch KCN in einen polymeren Körper $C_{14}H_{12}O_2$, Benzoin, welches durch Cl in $C_{14}H_{10}O_2$, Benzil, übergeführt wird.

C_6H_5-COOH , Benzoëssäure, Acidum benzoicum. Die aromatischen Carbonsäuren verhalten sich genau wie die Carbonsäuren der Fettreihe. Die Benzoëssäure findet sich hauptsächlich im Benzoëharz, aus dem sie durch Sublimation gewonnen werden kann. Entsteht durch Oxydation des Toluols, ferner aus:

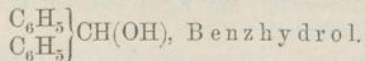


Farblose, glänzende, schwach aromatisch riechende Blättchen; einbasisch.

Wird ein benzoësaures Salz trocken destillirt, so entsteht ein Keton:



Benzophenon (vergl. die Darstellung des Acetons (S. 111)). Die aromatischen Ketone bilden sich also analog denen der Fettreihe. Sie bilden mit Hydroxylamin Acetoxime und gehen durch nascirenden H in secundären Alkohol über:



Durch trockene Destillation eines benzoësauren Salzes mit dem Salze einer anderen organischen Säure erhält man gemischte Ketone, z. B.

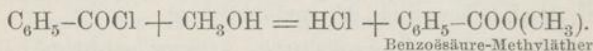
$\text{CH}_3 \left. \begin{array}{l} \text{CO, Phenylmethylketon, Acetophenon; zer-} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}$ fällt bei der Oxydation mit CrO_3 in Benzoëssäure und CO_2 .

Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ entsteht durch PCl_5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCl}$
Benzoylchlorid.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COJ} = \text{Benzoyljodid, C}_6\text{H}_5\text{-COCN} = \text{Benzoyl-}$
 cyanid). Benzoylchlorid + benzoësaures Natrium gibt
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO})_2\text{O}$, Benzoëssäureanhydrid.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCl}$ gibt mit Ammoniak $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO(NH}_2\text{)}$, **Benz-**
amid.

Mit Alkoholradikalen bildet die Benzoëssäure zusammen-
 gesetzte Aether:



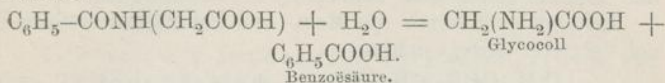
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO(C}_6\text{H}_5\text{)}$, Benzoëssäure-Phenol. Durch Sub-
 stitution von Cl, Br, J, NO_2 im Kern erhält man Chlor-,
 Brom-, Jod- und Nitrobenzoëssäuren; durch Sub-
 stitution von NH_2 entsteht $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, Amido-
 benzoëssäure. Die Orthoamidobenzoëssäure, die **An-**
thranilsäure entsteht durch Reduktion der Orthonitro-
 benzoëssäure oder durch Oxydation des Indigo. Zerfällt,
 rasch erhitzt, in Anilin und CO_2 .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, Benzylchlorid, geht durch Digeriren
 mit alkoholischem Ammoniak in die salzsauren Verbindungen
 von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2(\text{NH}_2) = \text{Benzylamin, (C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_2\text{NH} =$
 Dibenzylamin und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_3\text{N} = \text{Tribenzyl-}$
 amin über.

Mit PH_3 entstehen die entsprechenden Benzylphos-
 phine; mit KCN entsteht $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2(\text{CN})$, **Benzyl-**
cyanid, welches durch Kochen mit KOH in
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COOH}$, **Alphatoluylsäure** oder Phenyl-
 essigsäure übergeht. Mit KSH entsteht $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{SH}$,
 Benzylsulfhydrat.

Von der Benzoëssäure leitet sich $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CONH(CH}_2\text{COOH)}$
 $= \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$, **Hippursäure**, das Benzoyl-Glycocol-
 ab. Im Harn der Pflanzenfresser; einbasisch; zerfällt

durch Kochen mit Säuren und Alkalien unter H_2O -Aufnahme:



Dihydroxylderivate des Toluols sind theoretisch 9 möglich, aber nicht alle bekannt.

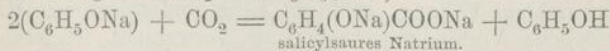
$C_6H_3(OH)_2CH_3 = C_7H_8O_2$, **Orcin**, Bestandteil vieler Flechtenfarbstoffe, hauptsächlich von Roccella und Lecanora, woraus es durch Destillation gewonnen wird. Seine Lösung wird durch Fe_2Cl_6 dunkelviolett gefärbt. Orcin bildet mit NH_3 einen roten Farbstoff, Orcein, den Hauptstoff der Orseillefarbstoffe. Wirkt neben NH_3 bei Luftzutritt noch Na_2CO_3 auf Orcin ein, so entsteht eine blauviolette Lösung, aus der durch Säuren ein rotes Pulver, der **Lakmus**, fällt.

$C_6H_3(OCH_3)(OH)(CH_3) = C_8H_{10}O_2$, **Kreosol**, neben dem Guajacol im Buchenholztheer; beide zusammen bilden das **Kreosot**.

$C_6H_4(OH)CH_2(OH)$, Orthooxybenzylalkohol, **Salicylalkohol**, **Saligenin**, in dem Glycosid (vergl. Reg.) der Weidenrinde, dem Salicin, vorkommend und daraus gewonnen. Geht durch Oxydation über in

$C_6H_4(OH)CHO$, **Salicylaldehyd**, im ätherischen Oel von Spiraea ulmaria; gibt bei weiterer Oxydation

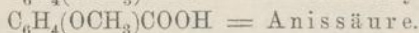
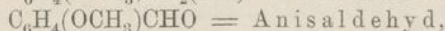
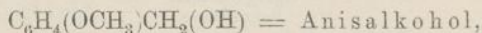
$C_6H_4(OH)COOH = C_7H_6O_3$, **Salicylsäure**, Orthooxybenzoëssäure, die als Methyläther den Hauptbestandteil des Wintergrünöls bildet. Dargestellt durch Einwirkung von CO_2 auf $C_6H_5(ONa)$:



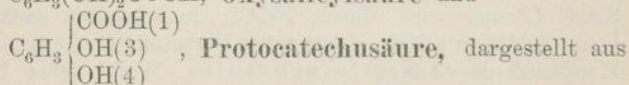
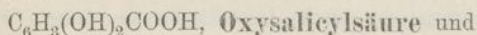
Leichte, weiße, nadelförmige Krystalle, in reinem Zustand geruch- und geschmacklos, von desinficirender Wirkung. Die wässrige Lösung wird von Fe_2Cl_6 tief violett gefärbt. Bildet mit Cl, Br, J, NO_2 , NH_3 Substitutionsprodukte.

$C_6H_4(OH)COOC_6H_5$, Salicylsäure-Phenyläther, findet in der Medizin unter dem Namen Salol Anwendung.

Bekannt sind ferner die Meta- und Paraoxybenzoesäure; von letzterer leiten sich ab:



Von den Dioxybenzoesäuren sind erwähnenswerth:



Harzen, wie Benzoë, Myrrha, Asa foetida u. a. durch Schmelzen mit Alkali. Der Dimethyläther der Protocatechusäure ist

$C_6H_3(OCH_3)_2COOH = \text{Veratrumsäure, der Monomethyläther } C_6H_3(OH)(OCH_3)COOH = \text{Vanillinsäure, deren Aldehyd } C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO = \text{Vanillin, der riechende Bestandteil der Vanille ist.}$

$C_6H_2(OH)_3COOH = C_7H_6O_5$, **Gallussäure**, in den Galläpfeln vorkommend, aus Gerbsäure oder Tannin gewonnen. Zerfällt beim Erhitzen in Pyrogallussäure und CO_2 (vergl. S. 132).

$C_6H_2(OH)_3-CO-O-C_6H_2(OH)_2COOH = C_{14}H_{10}O_8$, **Digallussäure, Gerbsäure, Tannin**, aus den Galläpfeln durch Ausziehen derselben mit Aether-Alkohol gewonnen; zerfällt durch Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und Gallussäure; gibt mit Eisenoxysalzen eine schwarzblaue Fällung; geht mit Leim und thierischer Haut unlösliche Verbindungen ein; sie verwandelt letztere in Leder.

Durch Reduktion der Nitrotoluole, $C_6H_4(NO_2)CH_3$, entstehen $C_6H_4(NH_2)CH_3$, **Toluidine**, die dem Anilin analog zahlreiche Derivate liefern.

Durch Erhitzen eines Gemenges von Toluidin und Anilin mit schwach oxydirenden Mitteln entstehen die **Anilinfarbstoffe**.

Teils von dem Diphenyl-m-tolylmethan, teils von dem Triphenylmethan leiten sich die Rosanilinfarbstoffe ab.

Solche sind: $\text{CH} \begin{pmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \end{pmatrix} = \text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3$, **Paraleukanilin** und $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3$, **Leukanilin**; ferner $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$,

Pararosanilin und $\text{C}(\text{OH}) \begin{pmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 \end{pmatrix} = \text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$,

Rosanilin. Beide sind rot. Die Salze des Rosanilins bilden die eigentlichen Farbstoffe: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl} = \text{Fuchsin}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3 = \text{salpetersaures Rosanilin}$ u. a.

Durch Erhitzen von Rosanilin mit CH_3Cl oder CH_3J entstehen die **Methylviolette** (Hexa-, Penta- und Tetramethylrosaniline); durch weitere Einwirkung von CH_3Cl und CH_3J entsteht das **Methylgrün** ($\text{C}_{19}\text{H}_{19}(\text{CH}_3)_6\text{ClN}_3 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$). Den methylylirten Rosanilinen analog kennt man phenylylirte Rosaniline, z. B. das **Anilinblau** (= salzsaures Triphenylrosanilin).

Außer diesen basischen Farbstoffen sind saure Farbstoffe (Phenolfarbstoffe) bekannt, wie $\text{C} \begin{pmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)\text{O} \end{pmatrix}$

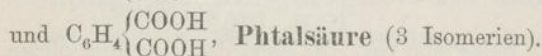
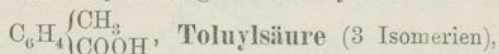
$= \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{Rosolsäure}$, die stark glänzende, rote Prismen bildet und beim Erwärmen von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und H_2SO_4 entsteht. Durch reducirende Stoffe geht sie in Leukorosolsäure $= \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$ über.

Neben Fuchsin entsteht bei Einwirkung von Arsensäure auf toluidinhaltiges Anilin ein gelber Farbstoff: $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}(\text{NH}_2)_2$, **Chrysanilin**, dessen Basis $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} = \text{Acridin}$ ist.

$C_8H_{10} = \text{Xylol.}$

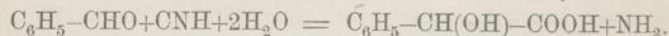
Die Dimethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)_2$, treten in 3 Isomeren auf und heißen Xylole. Ihnen isomer ist noch das Aethylbenzol, $C_6H_5(C_2H_5)$. Die Dimethylbenzole entstehen aus Chlortoluol und Jodmethyl durch Behandlung mit Na; das Aethylbenzol entsteht aus Chlorbenzol, Jodäthyl und Na.

Durch Oxydation gehen die Xylole über in



Durch Oxydation des Aethylbenzols entsteht Benzoëssäure.

Den Toluylsäuren isomer ist $C_6H_5-CH_2-COOH$, die Phenylessigsäure oder **Alphatoluylsäure**, von welcher sich $C_6H_5-CH(OH)-COOH$, die Phenylglycolsäure oder **Mandelsäure** ableitet. Letztere entsteht durch Kochen von Bittermandelöl und Blausäure mit Salzsäure:



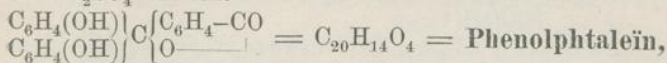
Die 3 Phtalsäuren entstehen durch Oxydation mit chromsaurem Kali und H_2SO_4 aus den Toluylsäuren.

Durch Oxydation des Naphtalins ($C_{10}H_8$) mittelst HNO_3 entsteht die Orthophtalsäure, in glänzenden Blättchen krystallisierend und in heißem Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und geht in $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} O$, Phtalsäureanhydrid, über. Die Isophtalsäure ist die Meta- und die Terephtalsäure die Paraverbindung.

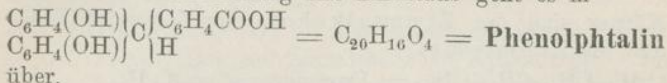
Alle Phtalsäuren bilden mit Kalk destillirt Benzol.

Amidoderivate des Xylols sind die **Xylidine**, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$, die in 6 isomeren Modifikationen auftreten. Das in der Technik verwandte Xylidin ist ein Gemenge dieser Isomeren und bildet eine dem Anilin ähnliche, ölige Flüssigkeit, sowie auch die bei $C_6H_5NH_2$ bekannten Derivate.

Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol und H_2SO_4 entsteht



ein gelblichweißes, in Alkalien mit roter Farbe lösliches Pulver. (Indicator bei Alkali-Titrationen.) Durch Kochen seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub geht es in



Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin entsteht $\text{O} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \end{array} \bigg| \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{--CO} \\ \text{O} \end{array} = \text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{Resorcinphtaleinanhydrid}$ oder **Fluorescein**, ein gelbrotes Pulver, das durch Br in $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_5 = \text{Tetrabromfluorescein}$ übergeht, dessen Kaliumsalz $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_5\text{K}_2$ den prachtvollen Farbstoff **Eosin** bildet. Die Phtaleine sind der Rosolsäure und dem Rosanilin nahestehend, da auch sie sich von $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \bigg| \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}$, dem **Triphenylmethan**, ableiten.

$\text{C}_9\text{H}_{12} = \text{Cumol.}$

Die empirische Formel C_9H_{12} haben

1. 3 Trimethylbenzole, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$
2. 3 Methyläthylbenzole, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
3. 2 Propylbenzole, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7)$.

Das Trimethylbenzol von der Stellung (1. 3. 5) kann aus dem Aceton (vergl. S. 111) gewonnen werden und heißt **Mesitylen**. Gemengt mit Pseudocumol (1. 2. 4) kommt es im Steinkohlentheer vor.

Das **Cumol** oder Isopropylbenzol wird durch Destillation von Cuminsäure ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COOH}$) mit Kalk oder aus Propylbromid und Brombenzol erhalten.

Aus dem Pseudocumol entsteht durch Oxydation mit Salpetersäure $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3(2) \\ \text{CH}_3(4) \\ \text{COOH}(1) \end{array} = \text{Xylylsäure}$, — aus Mesi-

tylen $C_6H_3 \begin{cases} CH_3(3) \\ CH_3(5) \\ COOH(1) \end{cases} = \text{Mesitylsäure.}$

$C_6H_3-CH_3-(COOH)_2 = \text{Uvitinsäure, } C_6H_3-(COOH)_3 = \text{Trimesinsäure.}$ Letzterer sind isomer die Trimellithsäure und die Hemimellithsäure.

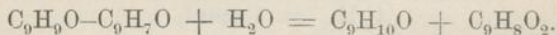
Die wichtigsten vom Propylbenzol sich ableitenden Körper sind der Zimmtalkohol, der Zimmtaldehyd und die Zimmtsäure:

$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3 = \text{Propylbenzol} = C_9H_{12},$
 $C_6H_5-CH=CH-CH_2(OH) = \text{Zimmtalkohol} = C_9H_{10}O,$
 (Phenylallylalkohol)

$C_6H_5-CH=CH-CHO = \text{Zimmtaldehyd} = C_9H_8O,$
 $C_6H_5-CH=CH-COOH = \text{Zimmtsäure} = C_9H_8O_2.$

Wie ersichtlich stehen diese Verbindungen zum Propylbenzol in demselben Verhältnis wie der Allylalkohol und seine Oxydationsprodukte zum Propan (vergl. S. 113).

Das Styracin ist der im Storaxbalsam enthaltene Zimmtsäureäther des Zimmtalkohols: $C_9H_9O-C_9H_7O$. Durch Kochen mit KOH geht das Styracin in Zimmtalkohol und Zimmtsäure über:

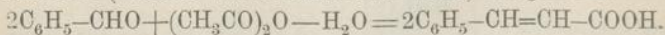


Der Zimmtalkohol krystallisiert in langen, glänzenden, hyacinthen-ähnlich riechenden Nadeln. Geht mit Borsäureanhydrid erwärmt in $C_9H_9O-C_9H_9 = \text{Zimmtäther}$ über.

$C_6H_5-CH=CH-CH_2Cl = \text{Zimmtchlorid oder Styrylchlorid.}$

$C_6H_5-CH=CH-CH_2NH_2 = \text{Styrylamin.}$

Durch Oxydation des Zimmtalkohols entsteht der Zimmtaldehyd, der Hauptbestandteil des Zimmtöls. Zimmtaldehyd geht durch Oxydation in Zimmtsäure über. Die Zimmtsäure wird synthetisch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und trockenem essigsaurem Natrium (welches wasserentziehend wirkt) dargestellt:



Kommt vor im Peru-, Tolu- und Storaxbalsam. In

heißem Wasser leicht lösliche Nadeln; bildet Salze, Ester, Halogensubstitutionsprodukte, Nitro- und Amidozimmtsäuren.

C_9H_7OCl = Cinnamylechlorid. } Das Radikal der Zimmt-
 $C_9H_7ONH_2$ = Cinnamylamid. } säure: $C_6H_5-CH=CH-CO$
 heißt Cinnamyl.

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ | \end{smallmatrix} CH=CH-COOH$ = Nitrozimmtsäure.

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ | \end{smallmatrix} CH=CH-COOH$ = Amidozimmtsäure.

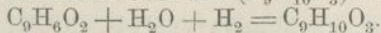
Durch Erhitzen der Zimmtsäure mit H_2O auf 200° entsteht $C_6H_5-CH=CH_2$, das Styrol oder Cinnamol (C_8H_8), eine dem Benzol ähnliche, angenehm riechende Flüssigkeit.

$C_6H_5-C \equiv C-COOH = C_9H_6O_2$ = **Phenylpropioisäure**, durch Erhitzen des Dibromids des Zimmtsäureäthylesters mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Geht beim Erhitzen mit H_2O in $C_6H_5-C \equiv CH = C_8H_6$, Phenylacetylen, über.

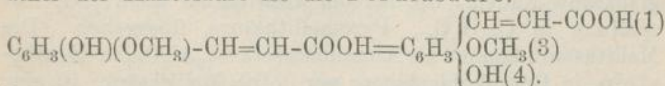
$C_6H_4(OH)-CH=CH-COOH = C_9H_8O_3$, die Orthooxyzimmtsäure oder **Cumarinsäure** liefert mit KOH geschmolzen Essigsäure und Salicylsäure. Sie wird erhalten aus $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C-CO \\ | \\ OH=CH \end{smallmatrix} =$ **Cumarin**, in dem Waldmeister

(*Asperula odorata*), den Tongabohnen u. a. vorkommend. Synthetisch aus Phenol durch Aepfelsäure bei Gegenwart von H_2SO_4 oder aus Natriumsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid dargestellt. Glänzende, in Alkohol, Aether und heißem Wasser lösliche Krystalle. Geht mit Kalilauge gekocht unter H_2O -Aufnahme in Cumarinsäure über.

Das Cumarin geht durch nascirenden H in Hydrocumarinsäure oder Melilotsäure ($C_9H_{10}O_3$) über:



$C_6H_3(OH)_2-CH=CH-COOH = C_9H_8O_4$, die Dioxyzimmtsäure (1. 3. 4) oder **Kaffeesäure**, ist in der im Kaffee vorkommenden Kaffeegerbsäure enthalten. Der Monomethyläther der Kaffeesäure ist die Ferulasäure:



Isomer der Kaffeesäure ist die Umbellsäure (1. 2. 4).

$C_{10}H_{14} = \text{Cymol.}$

Der empirischen Formel $C_{10}H_{14}$ entsprechen

1. Tetramethylbenzole, $C_6H_2(CH_3)_4$. 3 Isomeren bekannt: **Durol**, **Isoduro**l und **Prehnit**ol.

2. Dimethyläthylbenzole, $C_6H_3\left\{\begin{smallmatrix} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}\right.$.

3. Diäthylbenzole, $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}\right.$.

4. Methylpropylbenzol, $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{smallmatrix}\right. = \text{Cymol.}$

Cymol, im Römisch-Kümmelöl (*Cuminum cyminum*) vorkommend, entsteht aus Campfer durch Erhitzen mit P_2S_5 oder P_2O_5 , oder aus Terpentinöl durch Erhitzen mit J.

5. Butylbenzole (drei), $C_6H_5-C_4H_9$.

$C_6H_3\left\{\begin{smallmatrix} OH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{smallmatrix}\right. = C_{10}H_{14}O$, das **Thymol**, ist das Phenol des

Cymols, kommt im Thymianöl vor und wird als Antisepticum verwendet.

Isomer dem Thymol ist das Carvacrol, in *Origanum hirtum* vorkommend.

Vom Cymol leiten sich ab:

$C_6H_4-C_3H_7-CH_2OH$, **Cuminalkohol**,

$C_6H_4-C_3H_7-CHO$, **Cuminaldehyd**,
(im Römisch-Kümmelöl)

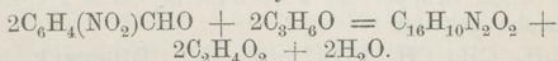
$C_6H_4-C_3H_7-COOH$, **Cuminsäure**.

Die 3 Tetracarbonsäuren ($C_6H_2(COOH)_4$) des Benzols, die Pyromellithsäure, die Prehnitsäure und die Mellophansäure, werden aus $C_{12}H_6O_{12}$, der **Mellithsäure** oder **Honigsteinsäure** erhalten. Letztere bildet seidenglanzende Nadeln, die bei der Destillation unter CO_2 -Abspaltung in $C_{10}H_6O_8$, Pyromellithsäure, übergehen. Die Mellithsäure kommt als Aluminiumsalz, $C_{12}Al_2O_{12} = \text{Honigstein}$, in Braunkohlenlagern vor. Die Mellithsäure ist eine Hexacarbonsäure: $C_6(COOH)_6$.

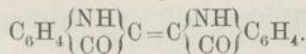
Indigogruppe oder Indolgruppe.

In *Isatis Tinctoria*, *Polygonum Tinctorium* u. a. kommt das **Indican**, ein Glycosid, vor, welches durch Gährung oder Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Indigo-weiß zerfällt. Dieses letztere geht an der Luft in den Hauptbestandteil des Indigos, das **Indigoblau** $= C_{16}H_{10}N_2O_2$, über. Das Indigoblau ist ein dunkelblaues, kupferfarbig schimmerndes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver; löst sich in heißem Anilin und Paraffin blau resp. rot. Das aus Indigo durch Reduktion entstandene Indigo-weiß, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, ist in Alkohol, Aether und Alkalien löslich. Synthetisch wird Indigo u. a. dargestellt aus Orthonitrophenylpropionsäure durch Erwärmen mit Traubenzucker in alkalischer Lösung:

$2C_6H_4(NO_2)C \equiv C-COOH + 2H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O$,
oder durch Einwirkung verdünnter Alkalien auf eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton:



Die Constitution des Indigos ist wahrscheinlich:



Derivate des Indigos.

$C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \backslash CO \end{matrix} C(OH)-C_6H_5NO_2$, **Isatin**, wird durch Oxydation des Indigos mit HNO_3 oder durch Kochen der Orthonitrophenylpropionsäure mit Alkalien erhalten. Beim Erwärmen des Isatins mit KOH entsteht $C_6H_4(NH_2)CO-COOK$, isatinsaures Kali. (Isatinsäure = Amidobenzoylameisensäure.)

$C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \backslash CO \end{matrix} CCl$, Isatinechlorid, geht durch Reduktion (Zinkstaub und Eisessig) in Indigo über.

Durch Reduktion des Isatins entstehen:

1. $C_{16}H_{12}N_2O_4$, **Isatid**.

2. $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH(OH)} \\ \text{NH} \end{array} \rangle CO$, **Dioxindol**,
3. $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle CO$, **Oxindol**,
4. $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{C(OH)} \end{array} \rangle CH$, **Indoxyl**, isomer dem Oxindol,
5. $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CH} \end{array} \rangle CH$, **Indol**, der Stammkörper der Indigogruppe.

Die Körper der Indigo-Gruppe können auf $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$, die Orthoamidophenylelessigsäure, zurückgeführt werden, aus welcher durch Bildung innerer Anhydride Lactame, wie Oxindol, und Lactime, wie Isatin, entstehen.

Dibenzylgruppe.

In dieser Gruppe sind 2 Benzolkerne durch 2 C-Atome aneinander gekettet.

$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5 = C_{14}H_{14}$, **Dibenzyl**, symmetrisches Diphenyläthan.

$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 = C_{14}H_{12}$, **Stilben**, symmetrisches Diphenyläthylen.

$C_6H_5-C \equiv C-C_6H_5 = C_{14}H_{10}$, **Tolan**, Diphenylacetylen.

Vom Dibenzyl leiten sich ab:

$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$
Desoxybenzoïn.

$C_6H_5-CH(OH)-CO-C_6H_5$
Benzoïn

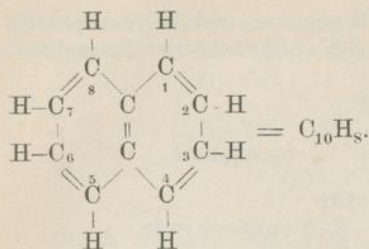
$C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-C_6H_5$
Hydrobenzoïn.

$C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$
Benzil.

Naphtalingruppe.

Das **Naphtalin** findet sich neben Benzol und seinen Abkömmlingen im Steinkohlentheer (in den bei 180–200 ° siedenden Fraktionen).

Die Constitution des Naphtalins ist:



Die einander gleichwerthigen Stellungen 1, 4, 5 und 8 werden als α -Stellungen, die gleichwerthigen Stellungen 2, 3, 6 und 7 als β -Stellungen bezeichnet. Das Naphtalin bildet theerartig riechende, bei 79°

schmelzende, im Wasser unlösliche, in heißem Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen von stark antiseptischer Wirkung. Bildet sich gleichzeitig mit Benzol, Styrol u. a. beim Durchleiten von Methan, Aethylen, Acetylen, Alkohol, Essigsäure u. a. durch glühende Röhren. Durch HNO_3 wird C_{10}H_8 in Phtalsäure und Oxalsäure zerlegt.

Derivate des Naphtalins.

Dieselben sind in ihrem Verhalten denen des Benzols ähnlich.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$, α - und β -Chlornaphtalin.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$, α - und β -Bromnaphtalin.

$\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})$, α - und β -Naphtol.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$, α - und β -Naphtylamin.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$, α - und β -Methylnaphtalin.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CN}$, α - und β -Cyannaphtalin.

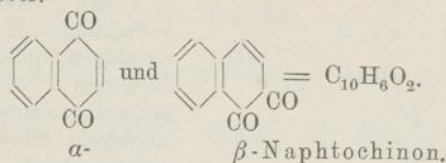
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$, Nitronaphtalin, geht durch Reduktion in $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$, Naphtylamin, über.

$\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{N}=\text{N}-\text{NHC}_{10}\text{H}_7$, Diazoamidonaphtalin, ist isomer mit $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$, Amidoazonaphtalin.

$\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{HSO}_3)$, α - und β -Naphtalinsulfosäure.

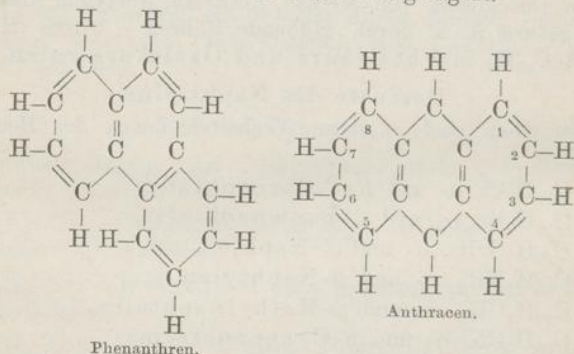
α - und β -Naphtol sind in heißem Wasser schwer, in Alkohol und Aether dagegen leicht lösliche, phenolartig riechende, glänzende Nadeln oder Blättchen. Sie besitzen phenolartigen Charakter, tauschen aber ihr Hydroxyl viel leichter aus als die Phenole. Aus beiden Naphtolen lassen sich Aether, Sulfosäuren und Nitroprodukte darstellen.

Durch Kochen mit KOH gehen α - und β -Cyannaphtalin in $C_{10}H_7-COOH$, α - und β -Naphthoesäure (Isonapthoesäure) über.



Phenanthren- und Anthracengruppe.

$C_{14}H_{10}$, Phenanthren und Anthracen sind isomer; in ihnen sind 3 Benzolkerne aneinandergelagert.

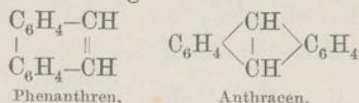


Beide bilden die bei $340-360^\circ$ siedende Fraktion des Steinkohlentheers.

Das **Phenanthren** krystallisirt in Blättchen, bildet sich in der Glühhitze aus vielen Kohlenwasserstoffen und geht durch Oxydation in $C_{14}H_8O_2$, sein Chinon, und in $C_{12}H_8(COOH)_2$, Diphenyldicarbonsäure, über.

Das **Anthracen** krystallisirt in weißen Blättchen und wird synthetisch durch Erhitzen von Benzylchlorid mit H_2O dargestellt. Die gleichwerthigen Stellungen 1, 4, 5 und 8 werden als α -Stellungen, die gleichwerthigen Stellungen 2, 3, 6 und 7 als β -Stellungen bezeichnet. Während das Phenanthren als ein Aethylen betrachtet werden kann, indem 2 H durch den 2werthigen Diphenylrest ersetzt sind,

kann das Anthracen als Aethan aufgefaßt werden, in dem 4 H durch zwei 2werthige Benzolreste vertreten sind:



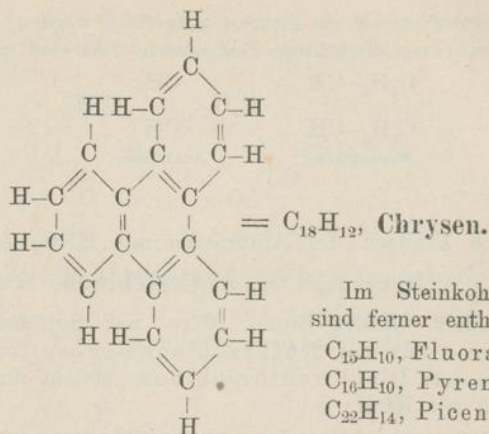
Durch Erhitzen des Anthracens mit HNO_3 entsteht:
 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ | \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, **Anthrachinon**. Glänzende, gelbe Nadeln. Bildet Brom-, Nitro- und Sulfonsäureverbindungen. Aus der Anthrachinonmonosulfonsäure oder aus dem Dichloranthrachinon entsteht durch Behandlung mit KOH:

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, das **Alizarin**. In der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*) als Glycosid enthalten. Prachtvoll rote, glänzende, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht lösliche Nadeln.

Bildet mit Metalloxyden unlösliche, gefärbte Verbindungen (Lacke).

Purpurin (Trioxyanthrachinon), Anthrapurpurin u. a. sind ebenfalls werthvolle Farbstoffe.

Von $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$, dem Methylanthrachinon leiten sich $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$, die Chrysophansäure (Dioxymethylanthrachinon), und $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3$, das Emodin (Trioxymethylanthrachinon), beide in der Rhabarberwurzel vorkommend, ab.



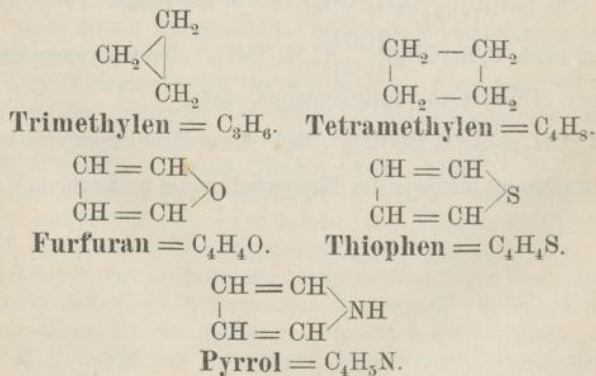
Im Steinkohlentheer
sind ferner enthalten:

$C_{15}H_{10}$, Fluoranthen.

$C_{16}H_{10}$, Pyren,

$C_{22}H_{14}$, Picen u. a.

Zwischen den zuerst behandelten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe (den Körpern mit einer „offenen Kohlenstoffkette“) und den zuletzt besprochenen aromatischen Verbindungen (den Körpern mit einer „geschlossenen oder ringförmigen Kette“) stehen die Derivate des Trimethylens, des Tetramethylens, des Furfurans, des Thiophens und des Pyrrols, die alle geschlossene Ketten zeigen.



Von dem Furfuran, das im Fichtenholzöl enthalten ist, leitet sich $C_5H_4O_2$, Furfurol, der Aldehyd des Furfuralkohols ab. Im Fuselöl enthalten. Dem Furfurol entspricht $\begin{matrix} CH=CH \\ CH=C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown COOH \end{matrix}$, die Brenzschleimsäure.

Das Thiophen kommt im Steinkohlentheer vor und ist bis 0,5 % im Theerbenzol enthalten. Eigenschaften und Darstellung seiner Derivate denen des Benzols analog.

Das Pyrrol ist ein Bestandteil des Steinkohlentheeröls und des Knochenöls und ist eine farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Pyrrol ist als Base sekundär; zeigt außerdem auch Säurecharakter, indem es sich z. B. mit K zu C_4H_4NK , Pyrrolkalium, verbindet.

C_4H_4NH , das Tetraiodpyrrol, wird als Antisepticum unter dem Namen **Jodol** gebraucht.

Terpene.

Die Terpene haben die Formel $C_{10}H_{16}$ und sind mit Cymol, $C_{10}H_{14}$, nahe verwandt. Sie sind als ätherische Oele in vielen Pflanzen enthalten, aus denen sie durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden. Durch Oxydation gehen die Terpene in Terephtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, über. Die Terpene kommen besonders in den Coniferen (Pinus, Picea, Abies, Larix u. a.) vor. Das **Terpentinöl** wird aus dem Terpentin, dem Harzsaft der Nadelhölzer, durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen, wobei als Rückstand das Colophonium bleibt. Eigentümlich riechende, farblose, bei 160 ° siedende Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Terpentinöl löst Phosphor, Schwefel, Harze, Kautschuk. Absorbirt an der Luft Sauerstoff; hierbei bildet sich Ozon, während das Oel verharzt.

Das deutsche, französische und venetianische Terpentinöl dreht die Polarisationssebene links, das australische rechts.

Durch Erhitzen mit J geht das Terpentinöl in Cymol über.

Man unterscheidet 8 chemisch verschiedene Terpene:

Pinen	Dipenten (Cinen)
Camphen	Terpinen
Silvestren	Terpinolen
Limonen	Phellandren.

Den Terpenen nahestehend sind Kautschuk und Guttapercha, sowie viele andere Harze.

Campher.

$C_{10}H_{16}O$, Japancampher, aus dem Holze des Campherbaums (*Laurus camphora*) durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Farblose, durchscheinende, eigentümlich riechende, bei 175° schmelzende und bei 204° siedende Masse. In Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigsäure, conc. H_2SO_4 und HCl löslich. Brennt mit rufsender Flamme und ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend. Geht durch Destillation mit P_2O_5 in Cymol über. Der Campher geht durch Kochen mit HNO_3 in Camphersäure ($C_{10}H_{16}O_4$) über.

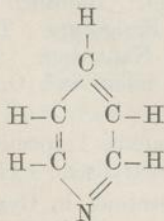
$C_{10}H_{18}O$, Borneocampher (Borneol), findet sich in *Dryobalanops camphora* und entsteht durch nascirenden H aus Japancampher.

$C_{10}H_{20}O$, Menthacampher (Menthol), ist der Hauptbestandteil des Pfefferminzöls (*Mentha piperita*).

Pyridinbasen, $C_nH_{2n-5}N$.

Die Pyridinbasen (Pyridin, Picolin, Lutidin, Colloidin, Parvolin, Coridin u. a.) sind neben Benzol im Steinkohlentheer und im Thieröl enthalten.

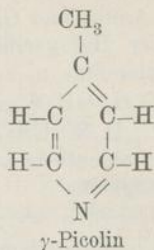
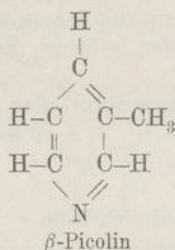
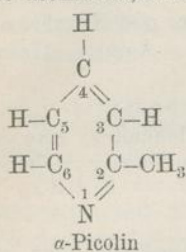
Das **Pyridin** ist seiner Constitution nach Benzol, in dem 1CH durch N vertreten ist.



Pyridin = C_5H_5N .

Die Pyridine haben eigentümlichen, durchdringenden Geruch, bitteren Geschmack, verflüchtigen sich unzersetzt und vereinigen sich direkt mit Säuren zu krystallisirenden Salzen.

Je nach der Stellung, in der die den H des Pyridins ersetzenden Radikale zu dem N stehen, unterscheidet man die Isomeren, z. B.:



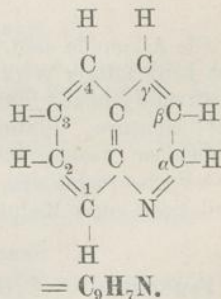
Methylpyridin = Picolin,

Dimethylpyridin = Lutidin u. s. w.

Bei der Oxydation des Pyridins und seiner Homologen entstehen die Pyridincarbonsäuren; die Nicotinsäure, z. B. ist m-Pyridincarbonsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$.

Chinolin.

Die Constitution des Chinolins ist:



Das Chinolin ist also dem Naphtalin analog konstituiert und muß durch Condensation eines Pyridin- und eines Benzolkerns entstanden gedacht werden. Die Bezeichnung der Isomeren ergibt sich aus obiger Formel.

Das Chinolin kommt im Thieröl vor und ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem, eigenümlichem Geruch. Es ist eine einwerthige Base und bildet ein schwerlösliches Bichromat. — Das Chinolin und

seine Basen entstehen durch Destillation vieler in der Natur vorkommender Alkaloide (wie Chinin, Cinchonin, Strychnin) mit KOH; ferner durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin und Glycerin mit Schwefelsäure und Nitrobenzol. Außer Halogenderivaten gibt es Nitro-, Amido-, Cyan-, Oxychinoline u. a.

$C_9H_6(OH)N$, α -Oxychinolin oder Carbostyryl.

$C_{10}H_9N$, Chinaldin, d. i. α -Methylchinolin, eine im Steinkohlentheer enthaltene, farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit.

Lepidin = γ -Methylchinolin.

Chinolincarbonsäuren: Die Cinchoninsäure, von der sich die Chininsäure ableitet, und die α - β -Chinolincarbonsäure (Acridinsäure).

Dem Chinolin verwandt ist $C_{10}H_{10}N_2O$, das Methyloxychinizin. Das salzsaure Dimethyloxychinizin ist das Antipyrin.

Alkaloide.

Die Alkaloide sind Pflanzenbasen von stark giftiger aber auch heilkräftiger Wirkung, die mit Säuren meist gut krystallisierende Salze bilden. Durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid, Jodquecksilber-Jodkalium werden sie niedergeschlagen. Man erkennt sie durch gewisse Farbenreaktionen, welche durch HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , Oxydations- und Reduktionsmittel veranlaßt werden.

1. Sauerstofffreie Alkaloide.

Piperidin = $C_5H_{11}N$.

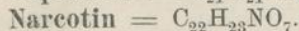
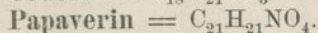
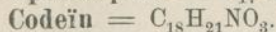
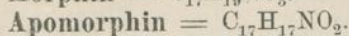
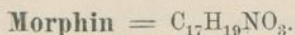
Coniin = $C_8H_{17}N$, im Schierling (*Conium maculatum*).

Nicotin = $C_{10}H_{14}N_2$, in *Nicotiana Tabacum*.

2. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

a) Opiumbasen.

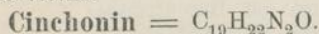
Dieselben sind im Opium, im eingetrockneten Milchsaft der Mohnkapseln (*Papaver somniferum*) enthalten. Die wichtigsten sind:



b) Chinabasen.

In den Chinarinden (den Cinchona-Arten) sind enthalten:

Chinin = $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Mit $3\text{H}_2\text{O}$ krystallisierende, seidenglänzende Nadeln; zeigen in verdünnter Lösung blaue Fluorescenz.



c) Strychnobasen.

In der Brechnuß (Strychnos nux vomica) sind enthalten:

Strychnin = $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Vierseitige, äußerst giftige Prismen.

Brucin = $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$. Giebt mit HNO_3 eine orangefarbene Färbung.

d) Solanumbasen.

In den Solaneen sind enthalten:

Atropin = $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, in Atropa Belladonna. Isomere sind

Hyoscyamin (in Hyoscyamus niger) und **Hyoscin**.

e) Weitere Alkaloide sind

Veratrin = $\text{C}_{22}\text{H}_{49}\text{NO}_9$, in Veratrum sabadilla.

Sinapin, **Sparteïn**:

Cocain = $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, in Erythroxylon Coca. Einsäurige Base.

Colchicin = $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_5$, in Colchicum autumnale.

Aconitin, in Aconitum Napellus.

Ferner: Jervin, Berberin, Pilocarpin, Piperin, Eserin, Curarin, Solanin u. a.

In den Leichen kommen weitere Alkaloide, die **Pto-
maïne** (Leichengifte), vor.

Glycoside.

Glycoside sind Pflanzenstoffe, die durch Alkalien, Säuren oder Fermente stets unter Bildung von Glycosen (vergl. S. 121) gespalten werden. Sie sind demnach ätherähnliche Derivate der betreffenden Zuckerart, die als Spaltungsprodukt entsteht.

Die wichtigsten Glycoside sind:

Amygdalin = $C_{20}H_{27}NO_{11}$, in den bitteren Mandeln u. s. w.

Salicin, in der Weidenrinde.

Saponin, in der Seifenwurzel.

Arbutin, in den Blättern der Bärentraube.

Hesperidin, Phloridzin, Aesculin.

Quercitrin, **Coniferin**.

Myronsäure = $C_{10}H_{19}O_{10}NS_2$, als Kalisalz in den Samen von *Sinapis nigra* enthalten; wird durch das gleichfalls in den Samen enthaltene Ferment Myrosin in Allylsenföhl, saures Kalisulfat und Traubenzucker gespalten.

Ruberythrinsäure.

Pflanzenstoffe von unbekannter Constitution:

Aloin (in der Aloëpflanze); **Cantharidin** (in den spanischen Fliegen); **Pikrotoxin** (in den Kokkelskörnern); **Santonin** (in den Wurmsamen).

Pflanzen-Farbstoffe von unbekannter Constitution:

Brasilin (roter Farbstoff des Brasilien- und Fernambukholzes); **Curcumin** (gelber Farbstoff der Curcuma-wurzel); **Hämatoxylin** (im Blauholz); **Carminsäure** (in der Cochenille); **Chlorophyll** (im Blattgrün); **Lakmus** (in *Rocella tinctoria* u. a.).

Gallenstoffe.

Die Galle der Menschen und Thiere enthält hauptsächlich die Glycochol- und Taurocholsäure, beide an Kali oder Natron gebunden, ferner verschiedene Farbstoffe und das Gallenfett.

Glycocholsäure = $C_{26}H_{43}NO_6$, wird durch Alkalien in Glycocol und Cholsäure ($C_{24}H_{40}O_5$) gespalten und gibt mit conc. H_2SO_4 und Zuckerlösung eine purpurrote Färbung (Gallenreaktion).

Taurocholsäure = $C_{26}H_{45}NSO_7$, zerfällt beim Kochen mit H_2O in Cholsäure und Taurin (vgl. S. 104).

Cholesterin = $C_{26}H_{44}O$, bildet die Gallensteine und krystallisirt mit $1H_2O$ in seidenglänzenden Blättchen.

Eiweißstoffe (Proteinstoffe, Albumine).

Die Eiweißstoffe sind Hauptbestandteile der Thiere und Pflanzen; sie sind im Protoplasma und Zellkern enthalten. Ihre Constitution ist noch nicht ermittelt. Sie werden von Phosphorsäure und conc. Essigsäure gelöst und werden durch Säuren oder Barytwasser gespalten in Leucin, Glycocol, Asparaginsäure, Tyrosin etc. Die Eiweißkörper enthalten Schwefel; werden sie mit alkalischer Bleioxydlösung gekocht, so scheidet sich PbS ab.

a) Albumine.

Eieralbumin, Serumalbumin, Pflanzenalbumin. Ihre auf 70° erhitzte wässrige Lösung coagulirt.

b) Fibrine.

Blutfibrin, Muskelfibrin, Pflanzenfibrin. Sie gerinnen beim Verlassen des Organismus. Das Pflanzenfibrin ist enthalten in dem Kleber der Getreidekörner.

c) Caseïne.

Thiercaseïn (Milchcaseïn), Pflanzencaseïn (Legumin). Löslich in verdünnten Alkalien. Durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) werden sie zum Gerinnen gebracht.

d) Proteide.

Hämoglobin (der rote Farbstoff des Blutes), Vitellin (im Dotter der Eier, enthält P) u. a.

Bei der Spaltung der Proteide entstehen Albumine.

Hierher gehören ferner noch die Leimsubstanzen (Albuminoide), die beim Kochen Leim bilden und durch

Säuren nicht gefällt werden. Man trennt sie in Collagene, aus denen der **Knochen-** und **Hautleim**, — und Chondrogene, aus denen der **Knorpelleim** (Chondrin) gewonnen wird. Der Hauptbestandteil des Knochen- und Hautleims ist das **Glutin**, welches sich mit Gerbsäure leicht verbindet. Hierauf beruht der Uebergang der thierischen Haut in Leder.

Keratin (bildet Nägel und Haare); Chitin (bildet die Schalen der Gliederthiere).

Die Ermittlung der Zusammensetzung der organischen Körper.

(Elementaranalyse.)

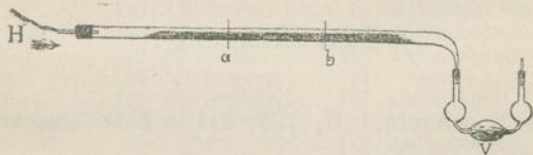
Kohlenstoff und Wasserstoff werden immer durch ein und dieselbe Operation bestimmt. Zu diesem Zwecke füllt man eine 60—70 cm lange, an ihrem einen Ende ausgezogene Röhre aus schwer schmelzbarem Glase bis a mit Kupferoxyd, schichtet hiervor die ebenfalls mit CuO



gemischte Substanz bis etwa b und bringt hierauf wieder CuO zu. Durch leichtes Aufklopfen der Röhre bewirkt man an ihrer oberen Seite einen Kanal zum Entweichen der Verbrennungsprodukte. An die offene Seite der Röhre wird festschließend das U-förmige Rohr c mit Chlorcalcium gefüllt angebracht und an dieses wieder der Kugelapparat k mit Kalilauge gefüllt. Zur Verbrennung wird das Glasrohr auf einen eigens zu diesem Zwecke konstruirten Verbrennungsofen gebracht und langsam in der Richtung auf a zu bis zur Rotgluth erhitzt, wobei man am Auf-

treten der Gasblasen in k den Gang der Verbrennung beobachtet. Hört die Gasentwicklung auf, so löscht man die Flammen des Verbrennungsofens aus, bricht die zugeschmolzene Spitze ab und saugt einen Luftstrom durch den Apparat, um die letzten Mengen CO_2 in den Kaliapparat zu bringen. Der Wasserstoff der Substanz wird als H_2O im Chlorcalciumrohr c, der Kohlenstoff als CO_2 im Kaliapparat k absorbiert. Da beide Apparate vor der Verbrennung gewogen waren, gibt uns ihr Gewicht nach der Verbrennung die absorbierte Menge H_2O , resp. CO_2 an, aus welchen H und C berechnet werden.

Enthält die zu analysierende Substanz Stickstoff, so verfährt man derart, daß man eine an der einen Seite ausgezogene, schwer schmelzbare Glasröhre bis b (wie die dunkle Schattirung zeigt) mit Natronkalk füllt, sodann die Substanz gemischt mit Natronkalk vorschichtet bis etwa



a und dann wieder mit Natronkalk auffüllt. Auch hierbei sorgt man durch vorsichtiges Aufschlagen der Röhre, daß ein offener Kanal bleibt. Das weite Loch der Röhre ist bei H mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung, während die abwärts gebogene, ausgezogene Röhrenöffnung in eine Vorlage mündet, die salzsäurehaltiges Wasser enthält. Das Erhitzen geschieht unter Durchleitung von Wasserstoff auf dem oben erwähnten Verbrennungsofen. Bei diesem Prozeß entweicht Ammoniak, welches mit der Salzsäure in der Vorlage Chlorammon bildet; dieses wird mit Platinchlorid gefällt und aus dem Platinsalmiak, resp. Platin die Menge des N berechnet.

Der Sauerstoff wird stets aus der Differenz bestimmt.

$$x\% \text{ H} + y\% \text{ C} + \dots = 100 - z\% \text{ O.}$$

Cl, Br und J werden gewöhnlich derart bestimmt, daß man die Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem

Silber in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden erhitzt, wodurch die Substanz vollständig oxydirt und die Halogene in unlöslicher Form an Silber gebunden und bestimmt werden.

S und P werden in gleicher Weise durch Erhitzen der Substanz mit conc. HNO_3 in einer zugeschmolzenen Röhre bestimmt, wobei H_2SO_4 und H_3PO_4 entstehen, welche auf die gewöhnliche Art und Weise bestimmt werden.

Die Molekulargröße der organischen Verbindungen wird durch Feststellung ihrer Dampfdichten ermittelt. Es gelten hier die auf Seite 4 und 5 angegebenen Gesetze über die Bestimmung der Atomgewichte (1, 2, a und b). Auf die verschiedenen Dampfdichte-Bestimmungsmethoden und die Entwicklung der diesbezüglichen Formeln kann hier nur hingewiesen werden.

Nachtrag.

Das **Saccharin**, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix}\text{SO}_2 \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\rangle\text{NH}$, ist Benzoësauresulfinid.
Kein Nahrungsmittel, sondern Genußmittel.

Das **Salol**, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix}\text{OH} \\ \text{COOC}_6\text{H}_5\end{smallmatrix}\rangle$, der Salicylsäurephenyläther wird als Antisepticum und Antipyreticum vielfach angewandt.

Das **Sulfonal**, $\text{CH}_3\langle\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\end{smallmatrix}\rangle\text{C}\langle\begin{smallmatrix}\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5\end{smallmatrix}\rangle$, ist Diäthylsulfon-Dimethylmethan.

In dem Benzolring S. 125 oben fehlt in der Formel unten ein C-Atom.

