DTU Bibliotek

Denne fil er downloadet fra

Danmarks Tekniske Kulturarv

www.tekniskkulturarv.dk

Danmarks Tekniske Kulturarv drives af DTU Bibliotek og indeholder scannede bøger og fotografier fra bibliotekets historiske samling.

Rettigheder

Du kan læse mere om, hvordan du må bruge filen, på *www.tekniskkulturarv.dk/about*

Er du i tvivl om brug af værker, bøger, fotografier og tekster fra siden, er du velkommen til at sende en mail til *tekniskkulturarv@dtu.dk*

S. M. Jørgensen

Lærebog
i
Organisk Kemi

1906.

INDUSTRI-
FORENINGEN.

547 (022)

~~34e~~

547(022)

547(022)

I B qe

P

4-216

LÆREBOG

I

ORGANISK KEMI

7 21b

LÆREBOG

I

ORGANISK KEMI

AF

DR. S. M. JØRGENSEN
PROFESSOR I KEMI VED UNIVERSITETET

ANDEN OMARBEJDEDE UDGAVE

INDUSTRI-
FORENINGEN.

KØBENHAVN
FORLAGT AF G. E. C. GAD'S UNIVERSITETSBOGHANDEL
TRYKT HOS NIELSEN & LYDICHE (AXEL SIMMELKIÆR)
1906

UDGIVET MED BIDRAG AF UNIVERSITETETS FRITRYKSKONTO

FORORD.

Planen i denne anden Udgave af min Lærebog i organisk Kemi er den samme som i den første fra 1880. Men for den Sagkyndige vil hver Side bære Vidnesbyrd om de 25 Aars Fremskridt. En Forandring, der straks vil falde i Øjnene, er Citaterne, som jeg, uagtet det betydelige Arbejde, de har medført, har betragtet som ønskelige, da de Studerende uden en saadan Vejledning vanskelig vil kunne finde sig til Rette i den meget store Litteratur.

Afsnittene om Enzymer og om Proteinstoffer skylder jeg Dr. *S. P. L. Sørensen*, Afsnittet om Muldstoffer Professor Dr. *O. T. Christensen*. Assistent *Jessen-Hansen* ved Carlsberg Laboratorium har gennemset Afsnittet Aldehyder og Ketoner. Dr. *E. Biilmann* har ikke blot udarbejdet det alfabetiske Register, men læst en Korrektur af hele Bogen, der har fremkaldt mangen Forbedring baade i reel og formel Henseende. Det er mig en kær Pligt, ogsaa her at bringe disse Herrer en oprigtig Tak for den Interesse, de saaledes har vist Bogen.

I December 1905.

S. M. JØRGENSEN.

INDHOLD.

Indledning.

Side

1. Om Kulstofatomets Forbindelsesevne 2
2. Bestemmelsen af den organiske Forbindelses Formel 13
   Den procentiske Sammensætning, S. 13. — Den empiriske Formel, S. 20. — Molekulærformlen, S. 21. — Den rationelle Formel, S. 24.
3. Homologe Rækker 26
4. Isomeri 28

Cyanforbindelser.

Cyan, S. 41. — Cyanbrinte, S. 42. — Metalcyanider, S. 45. — Cyansyre og Thiocyansyre, S. 55. — Cyanursyre, S. 58. — Cyanchlorider og Cyanamider, S. 58.

De fede Legemers Gruppe.

1. Alkoholer 60
   Monovalente Alkoholer 61
   Primære Alkoholer, S. 63. — Sekundære Alkoholer, S. 71. — Tertiære Alkoholer, S. 72.
   Divalente Alkoholer (Æthylenalkohol) 74
   Trivalente Alkoholer (Glycerin) 77
   Tillæg: Allylalkohol og Acrolein S. 80. — Propargylalkohol S. 82.
   Tetravalente Alkoholer 82
   Pentavalente Alkoholer 83
   Hexavalente Alkoholer 83
2. Syrer 84
   Monovalente Syrer (De fede Syrer) 85
   Tillæg: Halogensubstituter 97
   Divalente Syrer 101
   Monocarbonsyrer (Glykol-Mælkesyrerækken) 102
   Dicarbonsyrer (Oxal-Ravsyrerækken) 109

Side
Trivalente Syrer ... 117
Monocarbonsyrer (Glycerinsyre) ... 117
Dicarbonsyrer (Tartronsyre; Æblesyre) ... 118
Tricarbonsyrer (Tricarballylsyre) ... 120
Tetravalente Syrer ... 121
Monocarbonsyre (Erythronsyre) ... 121
Dicarbonsyrer (Mesoxalsyre; Vinsyre) ... 121
Tricarbonsyrer (Citronsyre) ... 128
Pentavalente Syrer ... 130
Hexavalente Syrer (Gluconsyre osv.; Sukkersyre; Slimsyre; Dioxyvinsyre) ... 130
Brintfattige Syrer ... 132
Olefinmonocarbonsyrer (Acrylsyrerækken) ... 132
Olefindicarbonsyrer (Fumarsyrerækken) ... 138
Olefintricarbonsyrer (Aconitsyre) ... 142
Acetylenmonocarbonsyrer ... 143
Synteser af Syrer og Alkoholer ... 144
Aceteddikeæthersynteser. S. 144. — Malonsyreæthersynteser. S. 149. — Synteser ved Metalalkylforbindelser. S. 151.
3. Anhydrider ... 154
Alkohol- og Syreradikalernes Haloidforbindelser ... 154
Alkoholradikalernes Haloidforbindelser, S. 155. — Syreradikalernes Haloidforbindelser, S. 159
Alkoholanhydrider (Æthere) og Syreanhydrider ... 161
Æthere af monovalente Alkoholer S. 161. — Anhydrider af monovalente Syrer, S. 164. — Æthere af polyvalente Alkoholer, S. 165. — Anhydrider af polyvalente Syrer, S. 166.
Anhydrider af Alkoholer med Syrer (Alkylsalte) ... 169
1. Sure, S. 170. — 2. Normale, S. 172. — 3. Basiske, S. 186.
Mærkelige Isomerier ... 186
Alkoholradikalernes Cyanider og de fede Syrers Nitriler, S. 187. — Cyansure Alkylsalte og Carbimider, S. 188. — Thiocyansure Alkylsalte og Sennepsolier, S. 189. — Salpetersyrlige Alkylsalte og Nitroparaffiner, S. 191. — Svovlsyrlige Alkylsalte og Sulfonsyreforbindelser, S. 193.
Thioforbindelser ... 196
Thioalkoholer, S. 196. — Thiosyrer, S. 197. — Thioæthere og Thiosyreanhydrosulfider, S. 198. — Alkylsalte af Thioalkoholer og Thiosyrer, S. 199.
Anhydrider af Alkoholer med Ammoniak (Aminer) ... 201
Monaminer ... 203
Diaminer ... 208
Tillæg til Aminerne ... 211
Phosphiner, Arsiner og Stibiner, S. 211. — Sulfiner, S. 214. — Metalforbindelser af Alkoholradikalerne, S. 215.

de
Anhydrider af Syrer med Ammoniak 216
Amider 218
Aminsyrer 222
Aminsyrer af Glykolsyrerækken, S. 222. — Aminsyre af Glycerinsyre, S. 278. — Aminsyrer af Æblesyrerækken, S. 229.
Amidsyrer 231
Imider 232
Nitriler 233
De fede Syrers Nitriler, S. 233. — Glykolsyrerækkens Nitriler, S. 235. — Oxalsyrerækkens Nitriler, S. 235.
Anhydrider af Kulsyre og Svovlkulstof med Ammoniak 236
Aminsyrer 236
Amider 239
Anhydrider af Urinstoffer og Guanidiner med Alkoholer 242
Anhydrider af Urinstof med Syrer 245
4. Aldehyder og Ketoner 254
De fede Syrers Aldehyder og Ketoner, S. 254. — Aldehyder og Ketoner af Ravsyrerækken, S. 266. — Dialdehyder og Diketoner, S. 266. — Aldehydsyrer og Ketonsyrer, S. 268. — Aldehyd- og Ketonalkoholer (Aldoser og Ketoser), S. 272. — Pentoser, S. 274. — Hexoser (d-Glucose, d-Mannose, d-Galaktose, d-Fructose), S. 275.
Sukkerarternes Stereokemi 286
Polysaccharider 293
Disaccharider (Rørsukker, Mælkesukker, Maltose), S. 294. — Trisaccharider, S. 299. — Højere Polysaccharider (Dextrin, Gummi osv.), S. 299. — Organiserede Plantebestanddele (Stivelse, Cellulose m. m.), S. 304.
Tillæg til Kulhydraterne. Gæringer (Enzymprocesser) 311
5. Kulbrinter 320
Paraffiner 320
Methan, S. 324. — Æthan, S. 325. — Petroleum, S. 325. — Haloidsubstituter af Paraffinerne, S. 326.
Olefiner (Æthylen) 330
Kulbrinter C_nH_{2n-2} 336
Ægte Acetylener, S. 336. — Diolefiner, S. 340.
Cykloparaffiner 341
Kulbrinternes Forbrændingsvarme 345

De aromatiske Legemers Gruppe.

Isomerier, S. 346. — Stedsbestemmelse, S. 348. — Karakteristiske Forhold, S. 355. — Stenkulstjære, S. 357.
Benzol 358
Halogensubstituter 360

Side
Nitrobenzoler ... 362
Amidobenzoler ... 363
Anilin, S. 363. — Acetanilid, S. 365. — Phenylglycin, S. 366.
Azo- og Diazoforbindelser ... 367
Hydraziner, S. 371. — Diazoamidoforbindelser, S. 372. — Azofarvestoffer, S. 373.
Benzolsulfonsyrer ... 377
Oxybenzoler (Phenoler) ... 378
Monooxybenzol (Phenol), S. 380. — Dioxybenzoler (Pyrocatechin; Resorcin; Hydrochinon), S. 382. — Trioxybenzoler (Pyrogallol; Phloroglucin), S. 384. — Polyoxybenzoler, S. 385).
Chinoner ... 385
Alkylbenzoler ... 388
Toluol ... 391
Substitutioner i Toluolets Benzolrest ... 391
Substitutioner i Toluolets Methylgruppe ... 394
Benzylalkohol, S. 394. — Benzaldehyd, S. 395. — Benzoesyre, S. 397. — Hippursyre, S. 400.
Substitutioner samtidig i Toluolets Phenyl- og Methylgruppe ... 401
Halogen-, Nitro- og Amidosubstituter ... 401
Andre Substituter af Toluol ... 402
Salicylgruppen (Salicylalkohol; Salicylaldehyd; Salicylsyre), S. 403. — Anisgruppen, S. 407. — Protocatechugruppen (Protocatechusyre; Vanillin), S. 407 f. — Gallussyre; Gallusgarvesyre; Garvestoffer, S. 409 f. — Chinasyre, S. 413. — Tyrosin, S. 413.
Dialkylbenzoler ... 414
Cumingruppen, S. 414. — Phtalsyre; Isophtalsyre; Terephtalsyre, S. 415.
Mellithsyre ... 417
Phenylmethaner ... 418
Diphenyl- og Triphenylmethanfarvestoffer ... 419
Diamidotriphenylmethan-Farvestoffer, S. 421. — Triamidotriphenylmethan-Farvestoffer, S. 422. — Trioxytriphenylmethan-Farvestoffer, S. 426. — Triphenylmethancarbonsyre-Farvestoffer, S. 427.
Andre aromatiske Kulbrinter ... 432
Phenylparaffiner ... 432
Phenylolefiner ... 434
Phenylpropylen, S. 434. — Kanelgruppen, S. 435. — Cumarsyre osv,, S. 438. — Eugenol osv., S. 439.
Anthracen ... 440
Antrachinon, S. 442. — Anthrachinonphenoler (Alizarin, Purpurin, Rufigallussyre), S. 444.
Naphtalin ... 448
Naphtol- og Naphtylamin-Farvestoffer, S. 452.
Diphenyl ... 454

Side

Benzidin, S. 454. — Benzidinfarvestoffer, S. 455.

Heterocykliske Forbindelser 456

Femleddede kvælstofholdige Ringsystemer, S. 456. — Indolderivater (Indigotin), S. 459. — Svovl- og iltholdige, med Pyrrol analoge Ringsystemer, S. 466. — Pyridin og Derivater, S. 469. — Chinolin, S. 473. — Seksleddede iltholdige Ringsystemer, S. 475.

Mindre bekendte Forbindelser.

Flygtige Olier m. m. 478

Terpener 479

Kautschuk og Guttapercha 487

Campherarter 490

Alifatiske Campherarter, S. 493.

Harpikser 496

Egenlige Harpikser, S. 496. — Gummiharpikser, S. 497.

Balsamer 498

Alkaloider 498

Glykosider 508

Bitterstoffer og naturlige Farvestoffer 515

Galdestoffer 519

Galdesyrer, S. 519. — Cholesterin, S. 520. — Galdefarvestoffer, S. 521.

Proteinstoffer 522

Proteinstoffernes Fremstilling og Egenskaber 523

De forskellige Grupper af Proteinstoffer 529

Egenlige Proteinstoffer 530

Albuminer, S. 531. — Globuliner, S. 535. — Phosphoglobuliner, S. 541. — Histoner og Protaminer, S. 545.

Proteider 546

Nucleoproteider, S. 547. — Hæmoglobin og Oxyhæmoglobin, S. 549. — Glucoproteider, S. 554.

Albuminoider 555

Kollagen, S. 556. — Keratin, S. 558. — Elastin, S. 559. — Silkelim og Silkefibroin, S. 560.

Proteinstoffernes Spaltningsprodukter 560

Syrespaltning, S. 560. — Enzymspaltning, S. 565.

Proteinstoffernes Sammensætning 576

Muldstoffer 580

International Nomenklatur 583

ALMINDELIGE FORKORTELSER.

D. Vægtdel.
Dt. Damptæthed.
Kp. Kogepunkt.
Rf. Rumfang.
Smp. Smeltepunkt.
Temp. Temperatur.
Vf. Vægtfylde.
n. nederst paa Siden.
m. midt paa Siden.
ø. øverst paa Siden.

m. Meter.
m^3. Kubikmeter.
cm. Centimeter.
cm^3. Kubikcentimeter.
mm. Millimeter.
mm^3. Kubikmillimeter.
μ. Mikromillimeter (0.001 mm.).
kg. Kilogram.
g. Gram.
mg. Milligram.

FORKORTELSER I CITATERNE.

Indklamrede Tal foran Bindtallet betyder vedkommende Række af Tidsskriftet. De indklamrede Bogstaver efter Aarstallet betegner det (eller det for de Studerende lettest tilgængelige) Bibliotek, hvor Bogen findes: [U. B] Universitetsbibl.; [K. B.] Kongens Bibl.; [U. L. B.] Universitetslaboratoriets Bibl.; [P. L. L.] Polyteknisk Læreanstalts Laboratorium; [Ph. L. B.] Pharmaceutisk Læreanstalts Bibl.; [C. L. B.] Carlsberg Laboratoriums Bibl. Som sædvanlig betyder Id. den samme og Ib. sammesteds.

A. betyder: Liebig's Annalen der Pharmacie **1-39** (1832-39), fortsat som Ann. der Chemie und Pharmacie **40-172** (1840-74), derpaa som Annalen der Chemie, **173-342** (1874-1905). Supplementbände **1-8** (1861-72) [U. L. B].

A. ch. Annales de chimie **1-96** (1789-1815), fortsat som:

A. ch. ph. Ann. de chimie et de physique **1-75** (1816-40), derpaa som:

A. ch. ph. [3] **1-69** (1841-63), [4] **1-30** (1864-73), [5] **1-30** (1874-83), [6] **1-30** (1884-93), [7] **1-30** (1894-1903), [8] **1-6** (1904-05) [Alle Rækker i U. L. B].

A. K. Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, utgifvet af K. Svenska Vetenskaps Akademien, **1-2** (1904-05) [U. B.].

A. S. betyder: Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 1896-1905 [P. L. L.].

Am. ch. J. American chemical Journal 1-33 (1879-1905) [U. B.].

Am. ac. P. Proceedings of the American Academy of arts and sciences 1-40 (1848-1905). Boston [U. B.].

Arch. Ph. Ch. Archiv for Pharmaci og Chemi 1-12 (1893-1905). [U. B.].

Arch. Pharm. Archiv der Pharmacie 1-243 (1835-1905). 1-100. [U. B.]. 83-245 (1843-1905) [Ph. L. B.].

Arch. Phl. Archiv für Anatomie und Physiologie. Physiolog. Abth. 1878-1904. [U. B.].

B. Jb. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie von Jacob Berzelius 1-27 (1822-48). [U. B.].

B. Ak. B. Sitzungsberichte der K. Preussischen Akademie der Wissenschaften in Berlin (1882-1905). [U. B.].

Beitr. Beiträge zur chemischen Physiologie (Udgiver: F. Hofmeister) 1-7 (1902-1905). [C. L. B].

Ber. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin 1-38 (1868-1905). [U. B.].

Bih. Bihang til K. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar 1-28 (1872-1903). [U. B.].

Buchn. R. Repertorium für die Pharmacie von J. A. Buchner 1-110 (1815-51). Neues Repertorium f. d. Ph. 1-23 (1852-74). [K. B.].

Bull. Bulletin de la société chimique de Paris 1-5 (1859-63), [2] 1-50 (1864-88), [3] 1-34 (1889-1905). [U. B.].

Bull. St. P. Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de St. Petersbourg 1-10 (1836-42), [2] 1-17 (1843-1859), [3] 1-32 (1860-89), [4] 1-16 (1890-1902) [U. B.].

Bull. Mulh. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1-72 (1828-1902). [U. B.].

Carlsb L. M. Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1-6 (1878-1905). [P. L. L.].

C. C. Pharmaceutisches Centralblatt, 1830-49, Chem. pharm. Centralbl. 1850-55, Chemisches Centralbl. 1856-1905. [P. L. L.].

C. R. Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences 1-142 (1835-1905). [U. B.].

C. Z. Chemiker Zeitung 1-29 (1876-1905). Fra 16 (1892) [P. L. L.].

D. R. P. Deutsches Reichs Patent.

Dingl. Dingler's Polytechnisches Journal 1-320 (1820-1905). [U. B.].

Edinb. R. S. Tr. Transactions of the royal society of Edinburgh 1-42 (1788-1902). [U. B.].

Fr. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 1-44 (1862-1905). [P. L. L.].

G. ch. it. Gazzetta chimica Italiana 1-35 (1871-1905).

Gatt. Die Praxis des organischen Chemikers von L. Gattermann. 6. Aufl. Leipzig. 1904. [P. L. L.].

Gehl. Neues allgemeines Journal der Chemie, herausgeg. von A. F. Gehlen 1-6 (1803-06). [2] Journal f. d. Chemie, Physik und Mineralogie 1-9 (1806-10). [U. B.].

Grundbegr.	Komiens Grundbegreber af S. M. Jørgensen. København. 1902.
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Fra 1847. Fortsættes. [U. L. B.].
Jb.	Rich. Meyer's Jahrbuch der Chemie 1-14 (1891-1904). [P. L. L.].
J. ch. soc.	Quarterly Journal of the chemical Society of London 1-14 (1849-62). Journal of the chemical Society of London 15-28 (1863-75), 29-32 (1876-77), 33-38 (1878-1905). Fra 33. Bd. indeholder de ulige: Afhandlinger (Transactions), de lige: Referater (Abstracts) [U. B.].
J. pharm.	Journal de pharmacie et de chimie [3] 15-46 (1849-64), [4] 1-30 (1865-79), [5] 1-30 (1880-94), [6] 1-21 (1895-1905). [U. B.]
J. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie 1-108 (1834-69), [2] 1-72 (1870-1905). [U. B.]. [U. L. B.].
J. of. phl.	The Journal of physiology, 13-32 (1892-1905) [U. B.].
L. C.	Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien 3. Aufl. Hamburg og Leipzig. 1903. [P. L. L.].
L'Inst.	l'Institut. Journal général des sciences et des sociétés savantes (Sciences math., phys., nat.) 1-40 1833-72, [2] 1-4 (1873-76) [U. B.].
O. H.	O. Hammarsten. Lehrbuch der physiologischen Chemie 5 Aufl. Jena. 1904. [C. L. B.].
Ph. Tr.	Philosophical Transactions 1-65 (1665-1776) of the Royal Society of London 66-200 (1776-1903) [U. B.].
Ph. M.	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Sciences [3] 1-37 (1832-50), [4] 1-50 (1851-75), [5] 1-50 (1876-1900), [6] 1-10 (1901-05) [U. B.].
Pflüg.	Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie 1-108 (1868-1905). [U. B.].
Pogg.	Annalen der Physik und Chemie. Gilbert's Ann. 1-70 (1799-1824). Poggendorff's Ann. 1-160 (1824-77). Wiedemann's Ann. 1-69 (1877-1899). Drude's Ann. 1-16 (1900-1905). Ergänzungsbände I-VIII (1842-78). [U. B.].
Proc. R. S.	Proceedings of the Royal Society of London 7-74 (1856-1905). [U. B.].
R. P. B.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. 1-24 (1882-1905) [C. L. B.].
Schw.	Journal für Chemie und Physik von J. S. C. Schweigger 1-69 (1811-33). [U. L. B.].
Skand. A.	Skandinavisches Archiv für Physiologie 1-16 (1889-1905). [U. B.].
Sv. V. A. H.	Kgl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar 1815-1905. [U. B.].
Sv. V. A. O.	Oefversigt af K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1-59 (1844-1902). [U. B.].
Tr.	Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff 1-26 (1794-1817) og Neues J. d. Ph. 1-27 (1817-34). [U. B.].

U. Ch. Mindre Lærebog i uorganisk Kemi af S. M. Jørgensen. 2. Udg. Kjøbenhavn. 1896.

V. S. Skr. n. m. Det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter. Naturv. mathemat. Afd. [4] 1-12 (1824-46), [5] 1-12 (1849-80), [6] 1-12 (1880-1904), [7] 1-2 (1904-05). [U. B].

V. S. O. Oversigt over det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1846-1905. [U. B.].

Virch. Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie, herausgeg. von R. Virchow und B. Reinhardt 1-178 (1847-1905) [U. B].

W. Ak. B. Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien. Math-naturwiss. Kl. 1-114 (1848-1905).

W. D. Dictionnaire de Chimie pure et appliquée. Par A. Wurtz et Ch. Friedel 1-5 (1869-78). I Suppl. 1-2; II Suppl. 1-5 (1892-1905). [P. L. L.].

Z. an. Ch. Zeitschrift für anorganische Chemie 1-47 (1892-1905). [P. L. L.].

Z. Biol. Zeitschrift für Biologie 1-46 (1865-1905). [U. B.].

Z. Ch. Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 7. Jahrg. 1864. Neue Folge 1-7 (1865-71). [U. B.].

Z. ph. Ch. Zeitschrift für physikalische Chemie 1-52 (1887-1905). [P. L. L.].

Z. phl. Ch. Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie 1-41 (1877-1905). [U. B].

RETTELSER.

(Linie betyder Tekstlinie).

Side 24. De to øverste Linier skal staa S. 23 n., hvor Citaterne til dem findes.

- 32, Lin. 7 fra n. staar: $\overset{CH_2C}{\underset{CH_2Cl}{|}}$ i Steden for: $\overset{CH_2Cl}{\underset{CH_2Cl}{|}}$.
- 50. Efter Lin. 11 staar: $\left.\begin{matrix}\overset{II}{Fe}\\ \overset{III}{Fe_2}\end{matrix}\right\}(FeCy_6)$ i Steden for: $\left.\begin{matrix}\overset{II}{Fe}\\ \overset{III}{Fe_2}\end{matrix}\right\}(FeCy_6)_2$.
- 105, Lin. 8 fra n. staar: disse i Steden for: deres.
- 134, Lin. 5 fra n. staar omfatte i Steden for opfatte.
- 142 øverst staar under den anden Formel: Oxyleddikesyre i Steden for Oxyoxaleddikesyre.
- 145 øverst staar: II. $CH_3.CO\diagdown\!\!\diagup^{O}_{OE}$ i Steden for: II. $CH_3.C\diagdown\!\!\diagup^{O}_{OE}$.
- 167, Lin. 9 fra n. staar: S. 64 i Steden for: S. 76.
- 213, Lin. 2 fra n. staar: 14 i Steden for: 54.

Side 234, Lin. 7 staar: S. 244 i Steden for: S. 329.

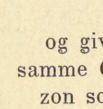
- 242, Lin. 13 staar: [3]) for: [2]), og Lin. 15 staar: [4]) for: [3]).
- 243, Lin. 5 fra n. staar: $+ R\,NH\,H = R_2N.C(NH).NHR$
  i Steden for: $+ H\,NR\,H = RHN.C(NR).NHR$.
- 248 staar efter Lin. 2 under den sidste Formel: Alloxantin i Steden for: Allantoin.
- 248. I Ligningen efter Lin. 4 skal det første Led være:



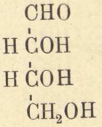
hvor de indklamrede H og O betyder de 2 OH, som medgaar til Iltning af Urinsyre til Allantoin.

- 251, m. I Xanthinets Formel skal der være Dobbeltbinding mellem N og CH.
- 270, Lin. 11 fra n. staar: sekundær i Steden for: tertiær.
- 272, Lin. 9 staar: $C_2H_2O_2$ i Steden for $C_2H_4O_2$ og: $C_4H_3O_4$ i Steden for: $C_4H_8O_4$.
- 274, Lin. 1 staar $C_4H_6O_4$ i Steden for $C_4H_8O_4$.
- 274. I Anm. 4 tilføjes: A. ch. ph. [8] 3, 181-288 (1905).
- 292. Efter Lin. 8 staar:

og give samme Osazon som



. Formlen skal være:



d-Erythrose

- 331, Lin. 7 staar: $CH_3.\overset{III}{C}H=\overset{III}{C}H_2$ i Steden for: $\overset{III}{C}H_3.\overset{III}{C}H\text{-}CH_2$.
- 335, Anm. 5. I Steden for: Proc. ch. soc. 17, 147 sættes: J. ch. soc. 79, 915.
- 372, Lin. 7 fra n. staar: $PhN(C_6H_5.CH_2)$ i Steden for: $PhN(C_6H_5.CH_2).NH_2$.
- 393. I Anm. 3 tilføjes: Nevile og Winther, Ber. 15, 2976 (1882).
- 403, Lin. 10: Ordene: 1 Mol. af hører til Ordet Vand i Lin. 8.
- 407. Efter Lin. 11 staar under en. Formel: p-Oxymethylcrotonsyre i Steden for: p-Methoxyphenyl-Methacrylsyre (sml. S. 133).
- 408, Lin. 3 fra n. staar: S. 297 i Steden for: S. 435.
- 413, Lin. 7 fra n. I Tyrosinets Formel mangler CH_2 mellem C_6H_4 og $CH(NH_2)$.
- 422, Lin. 11 staar: Opløsningen i Steden: for Opløsninger.
- 435. I sidste Formellinie staar: Kresol i Steden for: Kreosol.
- 441. Efter Lin. 6 staar der i Anthracenets Formel C_6H_2 i Steden for: C_6H_4.
- 452. Efter 1891, 27 i Anm. 1 tilføjes: Ber. 24, Ref. 707, 708, 709, 715, 716, 718.
- 469. I næstsidste Formelrække staar: $\xrightarrow{-3HO_2}$ i Steden for $\xrightarrow{-3H_2O}$.
- 491. Anm. 2 staar: 1725 i Steden for: 1785.
- 504, Lin. 11 staar: S. 447 for: S. 477.
- 513, Lin. 7 fra n. staar: S. 277 ø. for: 477 ø.

Indledning.

Til forskellige Tider har man defineret Begrebet organiske Forbindelser paa meget forskellig Maade. Den ældste Opfattelse var, at saadanne Stoffer kun forekom i Plante- og Dyreriget og kun kunde dannes ved Livskraften. Men for det første forekommer største Delen af de Stoffer, vi henregner til de organiske, slet ikke i den organiserede Natur, dernæst kan vi fremstille dem i Laboratoriet efter ganske lignende Metoder som de uorganiske Legemer. Man kan end ikke sige, at selv om de fleste organiske Forbindelser just ikke forekommer i Plante- og Dyreriget, saa er de dog Omdannelsesprodukter af saadanne Naturprodukter. Thi vi kan af selve Grundstofferne, ved Syntese, opbygge mere og mere komplicerede Forbindelser, ja Syntesen har i den nyere Tid faaet en saadan Udvikling, at der er al Udsigt til, at vi i en maaske forholdsvis nær Fremtid vil kunne opbygge alle organiske (selvfølgelig ikke organiserede) Forbindelser af deres Bestanddele. Da de organiske Forbindelser ofte have en meget sammensat Bygning, men ved forskellige Processer kan omdannes til andre, hvorved en vis Atomgruppe forbliver uforandret, saa fremkom Definitionen af den organiske Kemi som de sammensatte Radikalers Kemi i Modsætning til den uorganiske Kemi som de usammensatte Radikalers (Grundstoffernes) Kemi. Et sammensat Radikal kan imidlertid kun defineres som en Atomgruppe, hvis Valens ikke er mættet, og i denne Forstand maa vi ogsaa i de uorganiske Forbindelser antage sammensatte Radikaler, og

vel at mærke af de selv samme Grunde, som bestemmer os til at antage dem i de organiske Forbindelser.

Da saaledes hverken Oprindelse eller Bygning kan tjene til Adskillelse mellem organiske og uorganiske Forbindelser, maa vi søge Forskellen mellem dem i deres Sammensætning. Og da alle organiske Forbindelser indeholder Kulstof, medens deres øvrige Bestanddele kan være yderst forskellige, definerer vi den organiske Kemi som Kulstofforbindelsernes Kemi[1]). De herhen hørende Forbindelser er talrigere end alle øvrige Grundstoffers tilsammen. I 1902 naaede deres Antal 100,000[2]).

I. Om Kulstofatomets Forbindelsesevne.

Fra den uorganiske Kemi (hvor visse simple Kulstofforbindelser af praktiske Hensyn nødvendig maa behandles) er det bekendt,. at Kulstofatomet er tetravalent, at det altsaa højst kan forene sig med 4 monovalente Atomer eller Atomgrupper, men at det dog ogsaa kan optræde divalent (i Kulilte). I den nyeste Tid har man søgt at gøre det sandsynligt, at det i det mindste i een Art Forbindelser ogsaa optræder trivalent (s. Triphenylmethyl). Der er da Mulighed for, at det ogsaa i andre Forbindelser optræder di- og trivalent, men i det langt overvejende Antal Tilfælde kan vi forklare Forbindelsesforholdene blot ved Antagelse af tetravalent Kulstof.

Kulstofatomet forener sig ogsaa i sin højeste Valens med Brint, og det har en ganske særegen Tilbøjelighed til at forene sig med andre Kulstofatomer til Atomgrupper, der ogsaa danner Brintforbindelser. Kulbrinterne er derfor overordentlig talrige, og da alle andre Kulstofforbindelser kan opfattes som Kulbrinter, hvis Brintatomer delvis eller fuldstændig er erstattede af andre Atomer eller Atomgrupper, maa vi, for at faa et foreløbigt Indblik i Kulstofatomets Forbindelsesevne, nødvendig gaa ud fra Kulbrinterne.

Den simpleste Kulbrinte er $\overset{IV}{C}H_4$, Methan. Heri kan Brintatomerne, det ene efter det andet, erstattes af Chloratomer. Vi faar da følgende Række:

---

[1]) Kekulé: Lehrb. d. org. Ch. 1, 11, Erlangen, 1861. [2]) Richter. Ch. Z. 27, 97

CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
Methan	Monochlormethan	Dichlormethan	Trichlormethan	Tetrachlormethan

Saadanne Substitutioner af Brintatomer med Chlor- eller Bromatomer er særdeles hyppige i den organiske Kemi. De foregaar næsten altid direkte, idet f. Eks. et Chlormolekule, Cl_2, paavirker den organiske Forbindelse paa den Maade, at det ene Chloratom drager et Brintatom ud af Forbindelsen i Form af Chlorbrinte, medens det andet Chloratom indtager Brintatomets Plads. F. Eks.

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl; \quad CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl \text{ osv.}$$

De dannede Forbindelser (Chlor- eller Bromsubstitutionsprodukter; Chlor- eller Bromsubstituter) har højere Kogepunkter end de oprindelige og i det hele Egenskaber, der afviger noget fra disses. Men i Almindelighed kan man dog sige, at saadanne Substitutionsprodukter bevarer de oprindelige Forbindelsers Hovedkarakter: En Syre vedbliver at være en Syre, om end dens sure Egenskaber efterhaanden bliver stærkere; en Base vedbliver at være en Base, om end dens basiske Egenskaber efterhaanden bliver svagere. Forandringen gaar altsaa, som naturligt er, i elektronegativ Retning, og ved en fuldstændigere Substitution svækkes undertiden en Bases elektropositive Karakter saa stærkt, at den taber sine basiske Egenskaber.

Omvendt antager en neutral Forbindelse undertiden ved en fuldstændigere Substitution Karakter af en Syre.

Vi kan om ovenstaaende Række Forbindelser sige, at Forbindelsen har bevaret sin Type, den har kun forandret sine Bestanddele. Men vi kan ogsaa opfatte Forholdet fra en anden Side.

Sammenligner vi $\overset{IV}{C}H_4$, hvori Kulstofatomets Valens er mættet, med Gruppen $-\overset{IV}{C}H_3$, da er det klart, at denne sidste, hvori en af Kulstofatomets Valenser er fri, maa optage 1 At. Brint, Chlor, Brom, Jod eller overhovedet et monovalent Atom eller en monovalent Atomgruppe for at gaa over til en mættet Forbindelse. Gruppen $\overset{IV}{C}H_3$ er derfor et monovalent sammensat Radikal. Vi kalder dette Radikal Methyl. Dets Radikalkarakter bliver især iøjnefaldende, naar vi sammenstiller en Række af

dets Forbindelser med tilsvarende, fra den uorganiske Kemi velbekendte Forbindelser af det pentavalente Kvælstofatom.

	^{IV}	^{V}	
Methylbrinte:	$CH_3.H$	$[NH_4.H$,	Ammoniumbrinte?]
Methylchlorid:	$CH_3.Cl$	$NH_4.Cl$,	Ammoniumchlorid.
Methyljodid:	$CH_3.J$	$NH_4.J$,	Ammoniumjodid.
Methylhydroxyd:	$CH_3.OH$	$NH_4.OH$,	Ammoniumhydroxyd.
Methylilte:	$(CH_3)_2O$	$(NH_4)_2O$,	Ammoniumilte.
Methylsulfhydrat:	$CH_3.SH$	$NH_4.SH$,	Ammoniumsulfhydrat.
Methylsulfid:	$(CH_3)_2S$	$(NH_4)_2S$,	Ammoniumsulfid.
Methylnitrat:	$CH_3.NO_3$	$NH_4.NO_3$,	Ammoniumnitrat.
Surt Methylsulfat:	$(CH_3)HSO_4$	$(NH_4)H.SO_4$,	Surt Ammoniumsulfat.
Normalt »	$(CH_3)_2SO_4$ osv.	$(NH_4)_2SO_4$,	Normalt » osv.

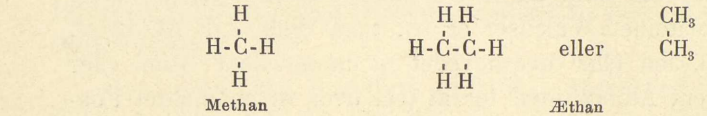
Drypper man vandholdigt Methylhydroxyd (Træspiritussens Alkohol) paa Jodphosphor i en Retort, dannes meget let Methyljodid, som destillerer over. Behandler man Jodmethyl med forkobbret Zink og lidt vandholdig Vinaand, dannes Methan:

$$CH_3.OH + HJ = HOH + CH_3J \text{ og } CH_3J + H_2 = HJ + CH_4$$

Paa lignende Maade lader det sig vise, at $\overset{IV}{C}H_2$ (Methylen) er et divalent, $\overset{IV}{C}H$ (Methin) et trivalent Radikal (og endelig, at Kulstofatomet selv er tetravalent).

Det ses imidlertid let, at der paa Forhaand intet er til Hinder for, at det monovalente Radikal, der forener sig med Methyl til en mættet Forbindelse, er Methylradikalet selv. Dette lader sig udføre ved at behandle Jodmethyl i ætherisk Opløsning med metallisk Natrium: $CH_3J + 2Na + JCH_3 = CH_3.CH_3 + 2NaJ$. Herved dannes da Forbindelsen $CH_3.CH_3$, altsaa en ny Kulbrinte, C_2H_6, Dimethyl eller Æthan; og paa samme Maade som før finder vi, at C_2H_5 (Æthyl) er et monovalent Radikal, medens C_2H_4 (Æthylen) er divalent, C_2H_3 trivalent, C_2H_2 tetravalent, C_2H pentavalent og endelig C_2 hexavalent.

For større Overskueligheds Skyld vil vi give en grafisk Fremstilling af de to Kulbrinter, Methans og Æthans Konstitution:



Methan Æthan

Det vil da ses, at man, ved igen at indskyde en Methylgruppe i Stedet for en Brintatom i Æthan, vil kunne tænke sig frembragt en ny Kulbrinte:

$$\begin{array}{ccc} H\,H\,H & & CH_3 \\ H\text{-}C\text{-}C\text{-}C\text{-}H & \text{eller} & CH_2 \\ H\,H\,H & & CH_3 \end{array}$$

Den kendes i Virkeligheden under Navnet Propan; i den er Gruppen C_3 tydelig nok oktovalent. Og ved at fortsætte denne Fremgangsmaade viser det sig, at en Atomgruppe C_n, naar Kulstofatomerne binder hinanden paa den her antydede Maade, faar Valensen $2n + 2$, idet alle n Kulstofatomer er forbundne hvert med to At. Brint (tilsammen 2n), men det første og sidste hvert med et til (tilsammen 2).

Den saaledes byggede Kulbrinterække, C_nH_{2n+2}, kaldes de normale mættede Kulbrinter, fordi det med tetravalent Kulstof ikke er muligt at tænke sig brintrigere Forbindelser; de kaldes ogsaa normale Paraffiner (parum affinis[1]), fordi de ved alm. Temp. ikke paavirkes selv af kraftigt virkende Reagenser som conc. Svovlsyre, Salpetersyre, Chromsyre. En meget stor Mængde af disse Kulbrinter (i det mindste til $n = 30$) findes i pennsylvansk Petroleum. De første Led ere C_1 Methan, C_2 Æthan, C_3 Propan, C_4 Butan, C_5 Pentan, C_6 Hexan osv.

Vi kan imidlertid ogsaa tænke os to Kulstofatomer forbundne ved to Valenser, hvorved da Gruppen C_2 bliver tetravalent: $=C=C=$. Den tilsvarende Kulbrinte er $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$ eller C_2H_4, Æthylen (tung Kulbrinte). Æthylen kan bl. a. fremstilles ved at berøve Æthylhydroxyd Vand (ved Opvarmning med konc. Svovlsyre) eller Æthyljodid Jodbrinte (ved Kogning med vinaandigt Kaliumhydroxyd):

$$C_2H_5OH - H_2O = C_2H_4 \text{ og } C_2H_5J - HJ = C_2H_4.$$

Naar i Æthylen et Brintatom erstattes med Methyl, faas en ny Kulbrinte, Propylen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \text{ eller } C_3H_6,$$

og ved at fortsætte denne Fremgangsmaade faas en ny Række Kulbrinter, der har den almindelige Formel C_nH_{2n}, idet man

[1]) Reichenbach. Schw. 59, 426 (1830).

stadig tager 1 At. Brint bort og sætter CH_3 i Stedet, altsaa forøger Molekulet med CH_2. Af disse Kulbrinter kendes en stor Mængde. De udmærke sig ved, at 2 af Kulstofatomerne i Molekulet er forbundne med 2 Valenser. De har derfor Tilbøjelighed til at optage 2 Æqv. monovalent Radikal, hvorved den dobbelte Binding hæves og der dannes Forbindelser, som har Kulstofatomerne bundne som Paraffinerne. Saaledes forener Æthylen sig direkte med 2 At. Chlor under Dannelse af Æthylenchlorid:

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

og paa lignende Maade med Brom og Jod. Ganske paa samme Maade forholder de øvrige sig. Saadanne Haloidforbindelser taber ved fortsat Kogning med vinaandigt Kaliumhydroxyd efterhaanden alt Halogen i Form af Haloidbrinte. Saaledes giver Æthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, først C_2H_3Cl (Monochloræthylen) og dernæst C_2H_2 (Acetylen). Da Æthylenchlorid (og iøvrigt ogsaa de fleste andre tilsvarende Forbindelser) er en olielignende Vædske, kaldes Æthylen ogsaa oliedannende Gas og hele Kulbrinterækken derefter Olefiner[1]).

En endnu brintfattigere Kulbrinterække fremkommer ved, at 2 Kulstofatomer forener sig med 3 Valenser til et divalent Radikal: -C≡C-. Begyndelsesleddet i denne Række er $\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$ eller C_2H_2 (det nysnævnte Acetylen), der kan fremstilles af Calciumcarbid og Vand; eller af Bromoform og Zinkstøv, naar Blandingen overhældes med en konc. Kobbersulfatopløsning (Kobberzinkelement):

$$C_2Ca + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2 \text{ og } 2CHBr_3 + 3Zn = C_2H_2 + 3ZnBr_2$$

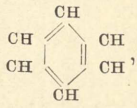
Ved som ovenfor at erstatte et Brintatom i Acetylen med Methyl faas C_3H_4 (Allylen) og ved at fortsætte denne Fremgangsmaade Rækken C_nH_{2n-2} (Acetylenrækken). Disse Kulbrinter kan forene sig med 2 Æqv. Halogen (X), hvorved $\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$ bliver til $\begin{matrix} CHX \\ | \\ CHX \end{matrix}$, eller med 4, hvorved faas $\begin{matrix} CHX_2 \\ | \\ CHX_2 \end{matrix}$. I Gruppen ≡CH kan Brinten erstattes af Kalium eller Natrium, og Forbindelser, der indeholder

[1]) Navnet hidrører fra Guthrie, J. ch. soc. 13, 129 (1861).

denne Atomgruppe, giver med ammoniakalske Kobberforilte- eller Sølvopløsninger uopløselige (røde eller farveløse) eksplosive Forbindelser, hvori Brinten er ombyttet med Metal, f. Eks.

$$\begin{array}{ccc} C\,Cu & - & C\,Ag \\ \vdots\;\vdots & & \vdots\;\vdots \\ C\,Cu & & C\,Ag \end{array}$$

Der gives imidlertid en anden, ikke blot tættere, men væsenlig forskellig Gruppering af Kulstofatomer, som forekommer i en anden, overordenlig stor Gruppe af organiske Forbindelser. Disse indeholder mindst 6 At. Kulstof, forbundne til en hexavalent Atomgruppe. Den simpleste herhen hørende Forbindelse er Benzol, C_6H_6. Om dettes Bygning har man opstillet mange Formodninger. Her maa det være nok at anføre den Benzolformel, som Kekulé[1]) foreslog 1865:



og som har vist sig overordentlig frugtbar for Udviklingen af denne Del af den organiske Kemi. I Benzolet kan et eller flere Brintatomer erstattes af Methyl, Æthyl osv. Alle saaledes opstaaede Kulbrinter er sammensatte C_nH_{2n-6}, som det let vil indses.

Det er selvfølgeligt, at hverken den her benyttede grafiske Fremstilling af Kulstofatomernes Grupperinger eller vore Formler gør mere Fordring paa at udtrykke Atomernes virkelige Lejring end en Kurve paa at udtrykke Gangen i det Fænomen, den benyttes til at betegne.

Naar Kulstofatomets Valens er 4, saa maa i alle Kulbrinter Brintatomernes Antal være et lige Tal, da der altid, naar 2 eller flere polyvalente Atomer forener sig, tabes 2n Valenser. Alle Forbindelser, som afledes af Methan, sammenfattes under Navnet de fede Legemers Gruppe eller de alifatiske Forbindelser (ἄλειφαρ: Olie), fordi de egentlige Fedtstoffer blandt mange andre hører herhen. Alle Forbindelser, som afledes af Benzol, kaldes aromatiske, fordi en Del tidligt bekendte,

---

[1]) Bull. 3, 98.

stærkt lugtende Stoffer hører herhen. I de alifatiske Forbindelser danner Kulstofatomerne en aaben Kæde, i de aromatiske danner 6 Kulstofatomer en lukket Ring af ganske ejendommelig Bygning, hvortil iøvrigt en eller flere aabne Kæder kan slutte sig. Det skal senere vises, at denne forskellige Konstitution medfører en væsenlig forskellig Karakter af de to Gruppers Forbindelser. Overgangsformer mellem de to Grupper danner en Del Forbindelser, der afledes af Kulbrinter, hvis Kulstofatomer vel er ringformig bundne, men som indeholder flere Brintatomer, end Formlen C_nH_{2n-6} angiver.

Vi vil nu give en kort Oversigt over de vigtigste Arter af Forbindelser, der kan afledes af ovennævnte Kulbrinter. De kan i Analogi med de 3 Hovedafdelinger af uorganiske Forbindelser — Baser, Syrer og Anhydrider — væsenlig samles i 3 Grupper: Alkoholer, Syrer og Anhydrider, hvorved dog maa bemærkes, at medens Anhydrider af Baser eller Syrer med Ammoniak kun havde en underordnet Betydning i den uorganiske Kemi, saa spiller Anhydrider af Alkoholer eller Syrer med Ammoniak en meget væsenlig Rolle i den organiske Kemi.

I. Alkoholer

afledes af Paraffinerne, idet 1, 2, 3, 4 . . . Brintatomer substitueres med et tilsvarende Antal Hydroxylgrupper. De saaledes dannede Forbindelser er altsaa Hydroxyder, og de svarer ganske til Baserne i Metallernes Kemi, om end de i mange Henseender kan vise afvigende Egenskaber. Af Propan:

CH_3		CH_3	CH_3	CH_2OH
$\dot{C}H_2$	afledes saaledes:	$\dot{C}H_2$	$\dot{C}H.OH$	$\dot{C}HOH$
$\dot{C}H_3$		$\dot{C}H_2OH$	$\dot{C}H_2OH$	$\dot{C}H_2OH$
		$= (C_3H_7)^{I}.OH$	$= (C_3H_6)^{II}.(OH)_2$	$= (C_3H_5)^{III}.(OH)_3$
		Propylalkohol (monovalent)	Propylenalkohol (divalent)	Glycerin (trivalent)

Den med OH, $(OH)_2$, $(OH)_3$ osv. forbundne Rest af Alkoholen svarer altsaa til Metalatomet i Baserne og benævnes Alkoholradikal eller kortere Alkyl.

Ganske lignende Forbindelser kan iøvrigt afledes af de Kulbrinter, hvori Kulstofatomerne er tættere lejrede. Saaledes danner Propylen, C_3H_6, ved Substitution af et Brintatom med en Hydroxylgruppe, en Alkohol $(C_3H_5)^{I}.OH$, Allylalkohol. Ogsaa for de aromatiske Kulbrinter er Forholdet et lignende, hvorom mere i den specielle Del.

Det ses, at i ovenstaaende Eksempel kun er opført 1 Hydroxylgruppe ved hvert Kulstofatom. Man kender i Virkeligheden ingen divalent Alkohol med mindre end 2 Kulstofatomer, ingen trivalent med mindre end 3, ingen tetravalent med mindre end 4, ingen pentavalent med mindre end 5, ingen hexavalent med mindre end 6 Kulstofatomer. Sandsynligheden taler da i høj Grad for, at hvert Hydroxyl er bundet til sit Kulstofatom. Allerede fra den uorganiske Kemi vil det erindres, at Kulsyre $CO(OH)_2$ med 2 Hydroxyler ved samme Kulstofatom har en mærkelig Tilbøjelighed til Anhydriddannelse, og det samme viser sig gennemgaaende at være Tilfældet. Vi skal ret straks se, at om man end ikke kender Alkoholer med flere Hydroxyler ved samme Kulstofatom, saa kender man mærkelige Anhydrider af saadanne Alkoholer.

II. Syrer.

Medens de uorganiske Syrer ikke staar i noget bestemt Forhold til Baserne og i Reglen endog dannes af ganske andre Grundstoffer, findes der en meget mærkelig Sammenhæng mellem det langt overvejende Antal organiske Syrer og Alkoholerne. Disse sidste var Hydroxylsubstituter af Kulbrinterne. Af Æthan afledes saaledes 2 Alkoholer:

CH_3	CH_3	$CH_2.OH$
CH_3	$CH_2.OH$	$CH_2.OH$
Æthan	Æthylalkohol	Æthylenalkohol

Nu finder man, at i enhver Alkohol, som indeholder den monovalente Gruppe $-CH_2.OH$ (ɔ: hydroxylsubstitueret Methyl), kan de to med Kulstofatomet i denne Gruppe forbundne Brintatomer ombyttes med et Iltatom, som altsaa med begge sine Valenser er bundet til Kulstofatomet, og at Alkoholen herved gaar over til en Syre. Man har saaledes:

CH_3	CH_3	
$CH_2.OH$	$CO.OH$	
Æthylalkohol	Eddikesyre (1-basisk)	
$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CO.OH$
$CH_2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Æthylenalkohol	Glykolsyre (1-basisk)	Oxalsyre (2-basisk)

Enhver Forbindelse, som indeholder den monovalente Gruppe -CO.OH ɔ: $-C\langle^{O}_{OH}$ (Carboxyl), er da en Syre, og Carboxylgruppernes Antal bestemmer Syrens Basicitet, medens Hydroxylgruppernes Antal bestemmer dens Valens. Det vil ses, at Radikalet CO.OH som Molekule er Oxalsyre, ganske som i den uorganiske Kemi Radikalet $SO_2.OH$ som Molekule er Dithionsyre.

Efter Carboxylgruppernes Antal benævnes Syrerne Monocarbonsyrer, Dicarbonsyrer osv. Af en Alkohol, hvori Gruppen $-CH_2.OH$ forekommer i et Antal $\geqq$ n, fremkommer altsaa en n-basisk Syre ved, at nH_2 erstattes af nO.

I Analogi med hvad der var Tilfældet for Alkoholerne, kaldes den med Hydroxyl forbundne Del af Syren Syreradikal. eller Acyl. Eddikesyrens Radikal er altsaa $\overset{CH_3}{\underset{CO}{|}}$ (eller C_2H_3O; Acetyl), Glykolsyrens $\overset{CH_2}{\underset{CO}{|}}$ (eller C_2H_2O; Glykolyl), Oxalsyrens $\overset{CO}{\underset{CO}{|}}$ (eller C_2O_2; Oxalyl).

III. Anhydrider.

Disse falder i flere Afdelinger:

1. Anhydrider af Alkoholer (Æthere).
2. Anhydrider af Syrer (Syreanhydrider).
3. Anhydrider af Alkoholer med Syrer (sammensatte Ætherarter; Alkylsalte).
4. Anhydrider af Alkoholer med Ammoniak (Aminer).
5. Anhydrider af Syrer med Ammoniak (Amider).

1. Alkoholanhydrider.

De svarer ganske til Basernes Anhydrider i den uorganiske Kemi. Ligesom Baserne kan afgive al deres Hydroxylbrint i Form af Vand og saaledes danne Metalilter, saaledes er det

samme Tilfældet med Alkoholerne, som herved gaar over til Ilter af Alkoholradikalerne (Æthere).

$2C_2H_5.OH - H_2O = C_2H_5.O.C_2H_5$
Æthylalkohol — Æthylæther

$C_2H_4.(OH)_2 - H_2O = C_2H_4O$
Æthylenalkohol — Æthylenæther

Sml. $2K.OH - H_2O = K.O.K$

Sml. $Ca(OH)_2 - H_2O = CaO.$

Forbindelser, der svarer til ufuldstændige og kondenserede Baseanhydrider, kendes ligeledes for Alkoholernes Vedkommende.

Ovenfor er nævnt, at man ikke kender Alkoholer med flere Hydroxyler ved samme Kulstofatom, men at Anhydrider af saadanne Alkoholer kendes. Af Æthan:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \text{ afledes } \begin{matrix} CH_3 \\ C \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ \lessgtr OH \\ H \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ C \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \lessgtr H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix} \quad \text{og}$$

Acetaldehyd

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ \lessgtr OH \\ OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ C \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \lessgtr OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CO.OH \end{matrix}$$

Eddikesyre

Af Propan:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \text{ dels paa samme Maade } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH(OH)_2 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CHO \end{matrix} \text{ og } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ C(OH)_3 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CO.OH \end{matrix}$$

Propionaldehyd — Propionsyre

men desuden: $\begin{matrix} CH_3 \\ C \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ \lessgtr OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}$

Acetone

Det ses heraf, at Syrerne i Virkeligheden er en Slags Alkoholanhydrider, og at denne Betragtningsmaade desuden fører til to nye Arter af organiske Forbindelser, Aldehyder og Ketoner, af hvilke de første er Anhydrider af Forbindelser med en dihydroxylsubstitueret Methylgruppe, de sidste af Forbindelser med en dihydroxylsubstitueret Methylengruppe.

2. *Syreanhydrider.*

afledes af organiske Syrer ganske som af uorganiske. F. Eks.

$$\underset{\text{Eddikesyre}}{2C_2H_3O.OH} - H_2O = \underset{\text{Eddikesyreanhydrid}}{C_2H_3O.O.C_2H_3O.}$$

$$\text{Sml. } 2NO_2.OH - H_2O = (NO_2).O.(NO_2)$$

$$\underset{\text{Eddikesyre}}{C_2H_3O.OH} + HCl - H_2O = \underset{\text{Chloracetyl}}{C_2H_3O.Cl}$$

$$\text{Sml. } NO_2.OH + HCl - H_2O = NO_2.Cl$$

Ogsaa her kendes saadanne ufuldstændige og kondenserede Anhydrider som Meta- og Pyrophosphorsyre, og de kan, ligesom i den uorganiske Kemi, kun dannes af flerbasiske eller dog polyvalente Syrer.

3. *Anhydrider af Syrer med Alkoholer.*

Disse Anhydrider (Alkylsalte; sammensatte Ætherarter) kan, ganske i Analogi med Saltene, betragtes som Syrer, hvori de basiske Brintatomer fuldstændig eller delvis er erstattede af Alkoholradikal, eller som Alkoholer, hvori Hydroxylgruppernes Brint helt eller delvis er erstattet af Syreradikal. De kan ligesom Metalsaltene være normale, sure eller basiske, og her findes ingen Undtagelser fra den Regel, at sure Alkylsalte kun dannes af flerbasiske Syrer, basiske kun af polyvalente Alkoholer. De sure Alkylsalte er endnu Syrer, de basiske endnu Alkoholer. Eksempler er:

$$\underset{\text{Æthylalkohol}}{C_2H_5.OH} + \underset{\text{Eddikesyre}}{C_2H_3O.OH} - H_2O = \underset{\text{Eddikesurt Æthyl}}{C_2H_5.O.C_2H_3O}$$

$$C_2H_5.OH + H_2SO_4 - H_2O = \underset{\substack{\text{Surt svovlsurt Æthyl}\\ \text{Æthylsvovlsyre}}}{(C_2H_5)HSO_4}$$

$$\underset{\text{Æthylenalkohol}}{C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}} + \underset{\text{Eddikesyre}}{C_2H_3O.OH} - H_2O = \underset{\text{Basisk eddikes. Æthylen}}{C_2H_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\OH\end{cases}}$$

4. *Anhydrider af Alkoholer med Ammoniak.*

Saadanne Forbindelser er meget talrige og af mange forskellige Slags. De benævnes sædvanlig Aminer eller Alkylaminer. Eksempler paa nogle af de vigtigste er:

a. Monaminer afledes af 1 Mol. Ammoniak og (sædvanlig) monovalente Alkoholer:

$NH_3 + C_2H_5.OH - H_2O = \underset{\text{Æthylamin}}{NH_2(C_2H_5)}$ (Primært Amin)

$NH_3 + 2C_2H_5.OH - 2H_2O = \underset{\text{Diæthylamin}}{NH(C_2H_5)_2}$ (Secundært Amin)

$NH_3 + 3C_2H_5.OH - 3H_2O = \underset{\text{Triæthylamin}}{N(C_2H_5)_3}$ (Tertiært Amin)

b. Diaminer afledes af 2 Mol. Ammoniak og (sædvanlig) divalente Alkoholer.

$2NH_3 + C_2H_4(OH)_2 - 2H_2O = \underset{\text{Primært Diamin}}{N_2H_4(C_2H_4)} = C_2H_4 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$

$2NH_3 + 2C_2H_4(OH)_2 - 4H_2O = \underset{\text{Secund. Diamin}}{N_2H_2(C_2H_4)_2} = C_2H_4 \begin{cases} NH \\ NH \end{cases} C_2H_4$

$2NH_3 + 3C_2H_4(OH)_2 - 6H_2O = \underset{\text{Tertiært Diamin}}{N_2(C_2H_4)_3} = N \begin{cases} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{cases} N$

Det vil heraf ses, at de primære, sekundære og tertiære Aminer kan opfattes som Ammoniak, hvori $^1/_3$, $^2/_3$ af eller al Brinten er erstattet af Alkoholradikal.

5. Anhydrider af Syrer med Ammoniak.

ere endnu talrigere og endnu mere forskelligartede end Aminerne. Paa dette Sted kan vi kun nævne et Par Eksempler for at karakterisere Forholdene.

$NH_3 + C_2H_3O.OH - H_2O = \underset{\text{Acetamid}}{NH_2.C_2H_3O}$ (Primært Amid)

$NH_3 + C_2H_3O.OH - 2H_2O = \underset{\text{Acetonitril}}{C_2H_3N} = CH_3.CN$ (Nitril)

Efter dette foreløbige og formelle Overblik over de organiske Forbindelser skal vi se, hvilke Midler man har til Bestemmelsen af saadanne Forbindelsers Formler.

2. Bestemmelsen af den organiske Forbindelses Formel.

A. Den procentiske Sammensætning.

For at finde en organisk Forbindelses procentiske Sammensætning anvender man Elementæranalysen, saa kaldet, fordi den gaar ud paa at finde den relative Mængde af selve

Grundstofferne (Elementerne) i det organiske Stof. Disse kan nu, som alt antydet, være af højst forskellig Art, idet jo f. Eks. en organisk Syre kan danne Salte med saa at sige alle Metaller og man desuden kender andre organiske Forbindelser, der indeholder Halogener, Svovl, Selen, Tellur, Fosfor, Arsen, Antimon, Vismut, Bor, Silicium og mange Metaller. Hvorledes saadanne Stoffer bestemmes i disse Forbindelser, kan vi ikke gaa ind paa her. Vi maa nøjes med at give et almindeligt Indblik i de Metoder, hvorved de fire Stoffer bestemmes, der udgør Bestanddelene af de hyppigste og vigtigste organiske Forbindelser, nemlig Kulstof, Brint, Ilt og Kvælstof; og selv for disses Vedkommende maa vi se bort fra megen Detail, som hører hjemme i den analytiske Kemi.

Før man skrider til Elementæranalysen, maa man forvisse sig om Substansens Renhed. De Konstanter, her især kommer i Betragtning, er Smeltepunkt, Kogepunkt, Damptæthed, Vægtfylde, Opløselighed og Drejningsevne for det polariserede Lys. De Operationer, hvorved man renser Stofferne, er især Omkrystallisation, Sublimation, brudt Destillation ved sædvanligt eller formindsket Tryk[1]), Destillation i Vanddamp, Udrystning af en vandig Opløsning med en helst letflygtig, i Vand uopløselig Vædske, især Æther, Chloroform, Ligroin, Benzol e. l.; Udsaltning, som beror paa, at mange organiske Forbindelser er tungere opløselige i en Saltopløsning end i rent Vand; Tørring af Vædsker ved Henstand med et vandsugende Middel og derpaa følgende Destillation; Dialyse; Affarvning med udvaskede Benkul osv.[2]).

I. Bestemmelsen af Kulstof, Brint og Ilt sker i een Operation ved at forbrænde den afvejede organiske Substans. I dette Øjemed ophedes 0.2 — 0.4g deraf med frisk glødet og næsten afkølet Kobbertveilte i et horisontalt, fuldkommen tørt Forbrændingsrør af omtr. 60 cm. Længde og 10 til 12 mm. Vidde og af tungtsmelteligt Glas. Ophedningen foretages sædvanlig i en Gasovn. Herved forbrænder alt Kulstof til Kulsyre, al Brint til

[1]) Om Kogepunktets Afhængighed af Trykket se Kahlbaum, Ber. 16, 2476; 17, 1245 (1884). [2]) Se nærmere: Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden für org.-chem. Labor. Hamburg u. Leipzig 1903.

Vand. Vanddampene opsamles i et Rør med Chlorcalcium, Kulsyren i et Liebigsk Kuglerør[1]), som indeholder Kalilud. Ved Vejning af Chlorcalcium- og Kalirøret før og efter Forbrændingen findes Mængden af det dannede Vand og af den dannede Kulsyre. Forbrændingsrøret er tilsmeltet i den ene (bageste) Ende og her trukket ud i en skraa Spids. Den anden (forreste) Ende af Røret, som rager udenfor Ovnen, er lukket med en gennemboret Prop (bedst af Kautschuk), hvori er anbragt et U-formet eller lige Rør med Chlorcalcium (ikke smeltet, men tørret ved 200—300°).

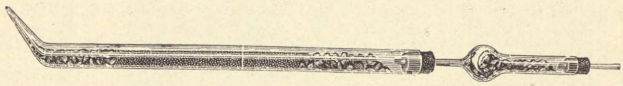


Fig. 1.

Chlorcalciumrøret er forbundet med Kuglerøret (Fig. 2) ved et kort Stykke Kautschukslange. Kuglerøret indeholder Kalilud (ikke Natron) af Vf. 1.25 til 1.3 ɔ: 1 D. Kaliumhydroxyd til c. 2.5 D. Vand. Kobberiltet er bedst en Blanding af pulverformigt og kornet Kobberilte, dannet ved Glødning af Kobbernitrat. I Forbrændingsrøret bringes først omtr. 5cm. Kobberilte, derpaa Blandingen af Substans og Kobberilte, endelig igen et Lag af rent Kobberilte. Dette sidste ophedes først til Glødning; derpaa ophedes det bageste rene Kobberilte, ligeledes til Glødning, og endelig den Del af Røret, hvori Blandingen af Kobberilte og Substans findes, idet man skrider langsomt frem forfra bagtil, indtil hele Røret gløder. Naar der ikke længere viser sig Luftblærer i Kaliapparatet, er Forbrændingen vel forbi, men Forbrændingsrøret endnu fyldt med Forbrændingsprodukter. For ogsaa at faa disse med bryder man den yderste Ende af Forbrændingsrørets udtrukne Spids, og der suges langsomt en tør og kulsyrefri Luftstrøm gennem hele Apparatet. Nu er Forsøget endt, Kaliapparatet og Chlorcalciumrøret tages af; deres aabne Rørender lukkes paa passende Maade, og efter Henstand til fuldstændig Afkøling vejes de.

Indeholder Substansen ogsaa Kvælstof, maa der foran Kobberiltet i Forbrændingsrøret anbringes en tæt Rulle af rent Kob-

[1]) Pogg. 21, 1 (1831).

bertraadnet, for at reducere muligt dannede Kvælstofilter. Indeholder Substansen Alkalier, Kalk el. lign., som tilbageholder en Del af Kulsyren, bruges i Stedet for Kobberilte en Blanding af Blychromat med $^1/_{10}$ Kaliumdichromat, hvis Chromsyre uddriver Kulsyren. Ved Tilstedeværelse af Svovl eller Halogener anvendes ligeledes Blychromat, og den forreste Del af Røret holdes kun svagt glødende. Ved kvælstofholdige Stoffer maa ogsaa her tillige anvendes en Kobbernetrulle.

Da Brinten bestemmes som Vand, men baade Kobberilte og Blychromat er meget hygroskopiske, maa der baade ved Blandingen af Substansen med Iltningsmidlerne, ved Rørets Fyldning og ved Forberedelsen af Forbrændingen i det hele anvendes mangfoldige Forsigtighedsregler, som her ikke kan omtales. Dette har givet Anledning til en noget afvigende Metode, som giver særlig nøjagtige Brintbestemmelser, nemlig Forbrænding med Kobberilte og Ilt, som til sidst uddrives med Luft.

I Fig. 2 ses Anordningen af Tørreapparaterne for Luft og Ilt; a og a_1 indeholder konc. Svovlsyre, b og b_1 Pimpstensstykker, vædede med konc. Svovlsyre; det ene Sæt Apparater tjener til Tørring af Luften, det andet til Tørring af Ilten. c, som indeholder fast Kalihydrat, er fælles for begge og tjener til at rense Luften og Ilten for Kulsyre. Det vil fremdeles ses, at foran det Liebigske Kuglerør er anbragt et lille Absorptionsrør: det er fyldt med fast Kalihydrat og tjener til at tilbageholde den Vanddamp, som Luftstrømmen har optaget ved at passere Kuglerøret; det vejes derfor sammen med dette. Da Luften i Forbrændingsrøret staar under Trykket af Kaliluden i Kuglerøret, saa kan den let blæse Hul paa et stærkt ophedet og svagt Sted af Forbrændingsrøret, men man kan hæve dette Tryk f. Eks. ved foran Kuglerøret at anbringe Klokken B, hvori Vandet suges op til en passende Højde.

Ved denne Fremgangsmaade blandes Substansen ikke med Kobberiltet. Forbrændingsrøret, som er c. 1 m. langt, trækkes ikke ud til en Spids, men begge dets Ender lukkes med gennemhullede Propper, og begge rage udenfor Ovnen. De forreste $^2/_3$ af Røret fyldes med en Blanding af kornet og pulverformigt Kobberilte, som glødes i selve Røret; samtidig leder man fra den bageste Ende af dette en Strøm af tør og kulsyrefri Luft der igennem. Efter Glødningen, hvorved al Fugtighed fjernes, afspærres den forreste Ende af Røret fra Luften ved et (ikke vejet) Chlorcalciumrør. Efter at Forbrændingsrøret er afkølet, forbindes det som sædvanligt med det vejede Chlorcalciumrør,

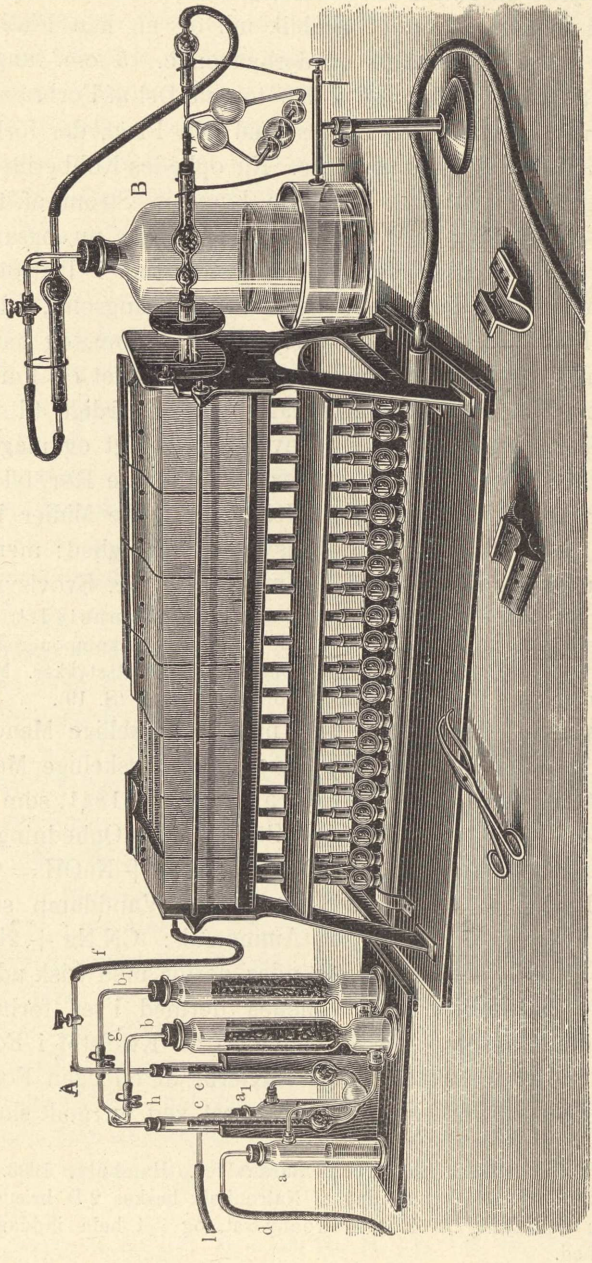


Fig. 2.

der skal tjene til Brintbestemmelsen, med Kalirør osv. Derpaa tages den bageste Prop et Øjeblik ud, og en lille Platinbaad med den afvejede Substans og derpaa en c. 15 cm. lang, iltet Kobbertraadspiral skydes ind i den tomme Del af Forbrændingsrøret, som saa straks igen lukkes med den Prop, der forbinder det med Lufttilledningsapparaterne. Nu ophedes Kobberiltet igen forfra bagtil; derpaa lader man en langsom Strøm af tør og kulsyrefri Ilt strømme igennem Røret, opvarmer nu ogsaa Platinbaaden og foretager herved Forbrændingen i Iltstrømmen. Er Forbrændingen, som ogsaa her maa ske langsomt, fuldendt, fordrives Ilten ved en tør og kulsyrefri Luftstrøm, og naar det vejede Chlorcalciumrør er ombyttet med et andet og Forbrændingsrøret afkølet, er hele Apparatet straks færdigt til en ny Forbrænding. I den nyere Tid anvendes hyppigt og meget bekvemt i Stedet for Liebigs Kuglerør 2 U-formede Rør, fyldte $^2/_3$ med Natronkalk, $^1/_3$ med Chlorcalcium. Samme Midler bruges saa til at befri Ilt og Luft for Kulsyre og Fugtighed; men man maa da indskyde en Bobletæller (med lidt konc. Svovlsyre).

Langt simplere udføres Forbrændingen efter Dennstedt[1]) ved at lede Dampene af den langsomt ophedede og derved dekomponerede Substans sammen med Overskud af Ilt over platinerede Kvartsstykker. Metoden er ogsaa anvendelig til Dumas' Kvælstofbestemmelse (S. 19).

2. Kvælstof bestemmes især paa to forskellige Maader — a. *Som Ammoniak.* Hertil kan anvendes 2 forskellige Metoder. Den ældste er Will og Varrentrapp's[2]) fra 1841, som beror paa, at kul- og kvælstofholdige Stoffer ved Ophedning med stærke Baser omdannes til Cyanider ($2C + N + NaOH = CN.Na + CO + H$), og at disse ved Ophedning i Vanddamp sønderdeles til myresure Alkalier og Ammoniak: $CN.Na + 2H_2O = H.COONa + NH_3$. Substansen blandes derfor med frisk udglødet og afkølet Natronkalk[3]) og ophedes dermed i et forholdsvis kort Forbrændingsrør. Herved udvikles alt Kvælstof i Form af Ammoniak; denne optages af et Kuglerør af en egen Form, og som er forbundet med Forbrændingsrøret ved en godt sluttende

[1]) Anleit. z. vereinfachten Elementaranalyse. Hamburg. 1903. [2]) A. 39, 257. [3]) Til Fremstilling af Natronkalk læskes 2 D. brændt Kalk i en Opløsning af 1 D. Natronhydrat, og det hele inddampes til Tørhed.

Prop og indeholder Saltsyre af Vægtfylde 1.13. Den dannede Salmiakmængde bestemmes paa sædvanlig Maade. Metoden har dog flere Mangler og benyttes nu næppe mere.

Langt bekvemmere er nemlig den Fremgangsmaade, Kjeldahl[1]) foreslog 1883, og som gaar ud paa ved Ophedning med konc. Svovlsyre at ilte det organiske Stofs Kulstof, hvorved dets Kvælstof og Brint danner Ammoniak. ($C + N + H + H_2SO_4 = CO_2 + NH_3 + SO_2$). Man opheder derfor Substansen med konc. Svovlsyre i en lille Kolbe til svag Kogning af Svovlsyren i flere Timer, hvorefter Iltningen føres til Ende ved Tildrysning af tørt, pulverformigt Kaliumpermanganat. Forskellige Tilsætninger (Kobberilte, Kvægsølv, Kaliumsulfat) fremskynder og forstærker Svovlsyrens Virkning. Derpaa fortyndes Vædsken og bringes over i en større Kolbe, man tilsætter hurtig stærk Natron og afdestillerer Ammoniaken. Denne opsamles i en bekendt Mængde Syre, af hvilken den ikke neutraliserede Mængde titreres med Natron eller paa anden Maade.

Forbindelser, som indeholder Kvælstofilter, lader sig kun ad Omveje, og visse Stoffer, især de, der indeholder to indbyrdes forbundne Kvælstofatomer (Diazoforbindelser, Antipyrin) lader sig slet ikke analysere efter Kjeldahls Metode. I sidstnævnte Tilfælde maa Kvælstoffet bestemmes

b. *som frit Kvælstof* efter Dumas[2]) (1831). Hertil forbrændes Substansen med kobberforilteholdigt Kobbertveilte, og ved en foran Blandingen anbragt Kobbertraadnetrulle reduceres mulig dannede Kvælstofilter. Forbrændingsprodukterne er Kvælstof, Kulsyre og Vanddamp. Før Forbrændingen uddriver man den Luft, der fra Begyndelsen er til Stede i Røret, enten ved Fortrængning med Kulsyre, som gerne udvikles i den bageste Del af Røret ved Glødning af Manganocarbonat, Magnesit e. l., eller ved Luftpumpen eller ved samtidig Anvendelse af begge Midler. Efter Forbrændingen uddrives det Kvælstof, som endnu er tilbage i Røret, paa samme Maade. Kvælstoffet opsamles i en Beholder, som indeholder Kalilud, der absorberer Kulsyren, baade den ved Forbrændingen dannede, og den, man ved ovennævnte

[1]) Carlsb. L. M. 2, 1. [2]) A. ch. ph. 44, 133, 172; 47, 198, 324. 53, 171.

Midler har udviklet. Efter at al Kulsyren er absorberet, trænges Kvælstoffet ved Kalilud over i et inddelt Glasrør, hvori det samles over Vand og maales under samtidig Iagttagelse af Tryk og Temperatur.

3. Analysernes Beregning i Procent sker paa sædvanlig Maade, hvorved erindres, at $\frac{2}{18} = \frac{1}{9}$ af den fundne Vandmængde er Brint, $\frac{12}{44} = \frac{3}{11}$ af den fundne Kulsyremængde er Kulstof, at Vægten af 1 cm^3 Kvælstof ved Normalomstændighederne er 0.00125 g, og at Reduktionen af et Rumfang Kvælstof v, maalt i fugtig Tistand ved t^0 og h mm Kvægsølvtryk, til 0^0 og 760 mm sker efter den bekendte Formel

$$v_n = \frac{v\ (h - f)}{760\ (1 + \alpha t)},$$

hvor f er Vanddamps Spænding i mm. Kvægsølvtryk ved t^0 og α Luftarternes fælles Udvidelseskoefficient $= \frac{1}{273}$.

Hvad Summen af Procenttallene for Kulstof, Brint og Kvælstof mangler i 100, er Procent Ilt, naar Stoffet ikke indeholder andre Bestanddele.

B. Den empiriske Formel.

Naar man ved Forsøg har fundet en Forbindelses procentiske Sammensætning, saa findes let heraf den empiriske Formel ɔ: det simpleste Forhold mellem Antallet af de Atomer Kulstof, Brint osv., som Forbindelsen indeholder, idet man gaar frem ganske som i den uorganiske Kemi [1]).

Har man f. Eks. ved Analyse fundet, at en Forbindelse indeholder:

32.10 Proc. Kulstof,	12 : 1 At. Kulstof	=	32.10 : 2.67 At. Kulstof
18.95 — Kvælstof, saa	14 : 1 At. Kvælstof	=	18.95 : 1.35 At. Kvælstof
6.66 — Brint, haves:	1 : 1 At. Brint	=	6.66 : 6.66 At. Brint
42.29 — Ilt,	16 : 1 At. Ilt	=	42.29 : 2.64 At. Ilt

Det ses heraf umiddelbart, at 2.67 : 1.35 : 6.66 : 2.64 = 2 : 1 : 5 : 2, og at Formlen altsaa er $C_2NH_5O_2$.

Men undertiden er de fundne Forhold for indviklede til, at man straks kan se, ved hvilke hele Tal de simplest udtrykkes. Finder man saaledes i en Forbindelse:

42.1 Proc. Kulstof og heraf:	12 : 1	=	42.1 : 3.51 At. Kulstof
6.4 — Brint —	1 : 1	=	6.4 : 6.40 At. Brint
51.5 — Ilt —	16 : 1	=	51.5 : 3.22 At. Ilt,

[1]) Se U. Ch. 13.

saa er det vel øjensynligt, at Brintatomernes Antal forholder sig til Iltatomernes som 2 : 1; men Forholdet 6.40 : 3.51 er ikke saa simpelt, at man umiddelbart kan udtrykke det hele i Tal. I saadanne Tilfælde anvendes Kædebrøk. Af den foreliggende Analyse findes da

$$\frac{640}{351} = 1 + \cfrac{1}{1 + \cfrac{1}{5}} = \frac{11}{6}$$

Altsaa Kulstofatomernes Antal : Brintatomernes = 6 : 11
men da Brintatomernes Antal : Iltatomernes = 2 : 1
faas ialt: 12 : 22 : 11,

og Forbindelsens Formel = $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Undertiden er Analysen ikke tilstrækkelig til paa Basis af den at opstille en Formel. Har en Kulbrinte givet 85.15 % Kulstof og 14.85 % Brint, vil de fundne Procenttal, indenfor de uundgaaelige Forsøgsfejl, passe ikke blot paa $C_{15}H_{32}$, men paa en Mængde højere Paraffiner. I krystalliseret Æggehvide fandtes 51.48 % C, 6.76 % H, 18.14 % N, 0.96 % S, 22.66 % O, men den heraf beregnede Formel[1]): $C_{720}H_{1134}N_{218}S_5O_{248}$ garanteres langtfra ikke af Analysen.

C. Molekulærformlen.

Til at bestemme Molekulærformlen er, som det vil vides fra den uorganiske Kemi, Bestemmelsen af Forbindelsens Damptæthed vort vigtigste Middel, idet Molekulet[2]) efter Avogadro's Lov er det dobbelte af Damptætheden med Iltens Damptæthed = 16. Men da ikke alle Forbindelser er flygtige, maa man hyppig hjælpe sig med andre Metoder, der dog ingenlunde yde den samme Sikkerhed.

I. Damptæthedsbestemmelse sker væsenlig paa 2 forskellige Maader: a) ved at bestemme, hvor meget et givet Rumfang af Forbindelsens Damp vejer, b) ved at bestemme, hvor stort et Rumfang en given Vægtmængde af Substansen indtager i Luftform.

Det første af disse Principer anvendes i Dumas' Metode[3]) (1826) og de Afændringer, som skyldes Pettersson og Ekstrand[4]), Pawlewsky[5]) og Schall[6]).

Det sidste Princip ligger til Grund for Gay Lussac's Me-

[1]) Stohmann og Langbein J. pr. Ch. [2] 44, 345 (1891). [2]) Se U. Ch. 7. Grundbegr. 21. [3]) A. ch. ph. 33, 341. [4]) Ber. 13, 1191 (1880). [5]) Ib. 16. 1293 (1883). [6]) Ib. 18, 2068 (1885).

tode[1]) (1811) og de Afændringer deraf, som skyldes A. W. Hofmann[2]), der lod Substansen fordampe i et Barometervacuum af betydelig Størrelse; Goldschmidt og Ciamician[3]), der vejede det Rumfang Kvægsølv, Dampen fortrængte, og V. Meyer[4]), der maalte det Rumfang Luft, Dampen fortrængte. Om disse og andre Metoder og deres Udførelse læres i Fysiken.

Damptætheden maa sædvanlig bestemmes ved en Temp., der ligger betydeligt over Forbindelsens Kogepunkt, for at de Uregelmæssigheder, som hyppig finder Sted i Nærheden af Fordraabningspunktet, ikke skal faa Indflydelse. Eksempelvis iagttog Cahours for Eddikesyre ($C_2H_4O_2 = 60$; Dt = 30; Kp. 118°) følgende Damptætheder:

ved 130°	150°	170°	190°	220°	240°	270°
44.9	39.5	35.9	34.4	30.8	30.2	30.2

2. Andre fysiske Metoder. Af saadanne har især Bestemmelsen af Frysepunktsnedsættelsen og Kogepunktsforhøjelsen af Opløsninger i Forhold til det rene Opløsningsmiddel faaet praktisk Betydning. Fra den uorganiske Kemi[5]) vil erindres de Love, Raoult i saa Henseende har fundet. Hvis 1g af et organisk Stof, opløst i 100g af et Opløsningsmiddel, nedsætter dettes Frysepunkt P°, vil et Grammolekule af det opløste Stof, opløst i samme Mængde af Opløsningsmidlet, nedsætte det MP°, og denne Størrelse, den molekulære Frysepunktsnedsættelse, er konstant for samme Opløsningsmiddel. Vi vil kalde den C. For følgende, hyppigere anvendte Opløsningsmidler har man fundet:

	Frysepunkt	C
Vand	0°	18°.5
Iseddike	17°	39°
Benzol	5°.5	50°
(tørt) Nitrobenzol	5°.7	70°
Phenol	40°	75°
Naphtalin	80°	69°
Bromæthylen	9°.4	117°
Palmitinsyre	62°	44°

Afvejes altsaa en vilkaarlig Mængde a af det Stof, hvis Molekule søges, og opløses den i b g af Opløsningsmidlet, vil 100 g af dette inde-

[1]) A. ch. 80, 218; Thenard: Traité de ch. 1, 63, 181. Paris. 1813. [2]) Ber. 1, 198 (1868); 9, 1304 (1876). [3]) Ibid. 10, 641 (1877). [4]) Ibid. 11, 2253 (1878). [5]) U. Ch. 86. Grundbegr. 110 ff.

holde $\frac{100\,a}{b}$ g opløst. Viser nu denne Opløsning en Frysepunktsnedsættelse af p°, vil man have

$$\frac{100\,a}{b} : p = M : C, \text{ hvoraf } M = \frac{100\,a\,C}{bp}$$

Det vil erindres, at Metoden ikke er anvendelig paa Elektrolyter, idet disse i Opløsningen antages at spaltes mere eller mindre fuldstændig til Ioner, der hver for sig virker som et Molekule, og at Konstanten derfor, naar det samlede Antal af Molekuler og Ioner er *i*, viser sig *i* Gange for stor. Men der gives ogsaa Tilfælde, hvor Opløsningsmidlet har den Virkning paa det opløste Stof, at Konstanten viser sig for lille. Dette kan ikke vel forstaas uden ved at antage, at flere Molekuler associerer sig. Denne Virkning har flere iltfri Opløsningsmidler f. Eks. Benzol, Bromoform, Bromæthylen, Naphtalin paa hydroxylholdige Stoffer som Alkoholer og Syrer. I Reglen er Forholdet det, at to Molekuler af disse forener sig til et. Associationen stiger med tiltagende Koncentration ligesom Dissociationen med aftagende.

Efter Frysepunktsnedsættelsesmetoden er især Molekulerne af Sukkerarter o. lign. Forbindelser bestemte.

Kogepunktsforhøjelsen af Opløsninger følger ganske de samme Regler som Frysepunktsnedsættelsen. Forhøjer 1 g organisk Stof, opløst i 100 g af Opløsningsmidlet, dettes Kogepunkt Π Grader, vil et Grammolekule M, opløst i samme Mængde Opløsningsmiddel, frembringe en Kogepunktsforhøjelse af MΠ Grader og MΠ være konstant for samme Opløsningsmiddel. Vi vil kalde denne Konstant Γ. For nogle hyppigere anvendte Opløsningsmidler har man fundet:

	Kogepunkt	Γ
Acetone	56°	17°.1
Æther	35°	21°.1
Nitrobenzol	20°	50°.4
Chloroform	61°.2	36°.6
Vand	100°	5°.2

Π er altsaa gennemgaaende mindre end P.

[1]) Z. ph. Ch. 2, 638; 7, 323; 15, 673; 21, 239; 22, 616 (1897). [2]) Ber 24 1432 (1891); Miller og Kiliani Lehrb. d. anal. Ch. München. 4. Aufl. 587. [3]) Z. ph. Ch. 2, 964; 3, 113, 205; 4, 497.

Metoder til nemt at bestemme Opløsningers Frysepunkt er især angivne af Beckmann[1]), Baumann og Fromm[2]) og Eykman[3]). Til Bestemmelse af Opløsningers Kogepunkt har Beckmann[1]) ogsaa givet Metoder; men nemmere er dog de af Landsberger[2]) og Smits[3]) angivne. Den sidste gælder særligt vandige Opløsninger.

3. Kemiske Metoder til Bestemmelse af Molekulærformlen er i Reglen usikre, naar man ikke ved simple Reaktioner kan aflede den omspurgte Forbindelse af en anden med bekendt Molekule eller omvendt omdanne den til en anden med bekendt Molekule.

Et Eksempel maa oplyse, hvilke Forhold her især kommer i Betragtning. Ravsyrens Sammensætning findes ved Elementæranalyse $= C_2H_3O_2$. Dens Sølvsalt er sammensat $C_2H_2AgO_2 = C_2H_2O.OAg$, og den danner et Bromsubstitut $C_2H_2BrO_2$. Alt dette passer med den anførte Formel. Men denne afledes af Kulbrinten C_2H_5, som har et ulige Antal Brintatomer. Desuden giver Ravsyren 2 Ammoniaksalte $C_2H_3O_2 + NH_3$ og $C_4H_6O_4 + NH_3$. Man kender et andet Bromsubstitut $C_4H_5BrO_4$, og den danner 2 Æthylsalte, som har Formlerne $C_2H_2(C_2H_5)O_2$ og $C_4H_5(C_2H_5)O_4$. Den maa derfor mindst have Molekulet $C_4H_6O_4$, men et Multiplum deraf er dog ingenlunde udelukket. Nu har imidlertid det første af de nævnte Æthylsalte Damptætheden 87, svarende til Molekulet $C_4H_4(C_2H_5)_2O_4$, og herved, men ogsaa først herved, er Molekulærformlen $C_4H_6O_4$ for Ravsyren slaaet fast. Den stadfæstes yderligere ved, at man kan fremstille Syren syntetisk ved i Æthylenbromid, $\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}$ at erstatte de 2 Bromatomer med 2 Carboxylgrupper.

D. Den rationelle Formel.

Angiver en Formel blot, hvormange At. Kulstof, Brint, Ilt osv., der findes i Forbindelsens Molekule, kaldes den en empirisk Molekulærformel. En saadan er imidlertid aldeles utilstrækkelig til at karakterisere en Forbindelse. Vi kender nemlig overmaade talrige Forbindelser, som har samme empiriske Molekulærformel, men aldeles forskellige Egenskaber (isomere Forbindelser). Vi nødes derfor til at gaa et Skridt videre og saa vidt mulig anvende rationelle Formler o: saadanne, som giver et Billede af den atomistiske Struktur, idet de tager Hensyn til Forbindelsens Dannelsesmaade, Omdannelser og Sønderdelinger (Metamorfoser) og derved giver en Forklaring af de isomere Forbindelsers forskellige Forhold og Reaktioner.

[1]) Z. ph. Ch. 4, 540 (1889); 8, 223; 15, 656; 21, 245; 40, 129, (1902). [2]) Ber. 31, 458 (1898). [3]) Z. ph. Ch. 39, 415 (1902).

En rationel Formel (Konstitutionsformel, Strukturformel) er da en Molekulærformel, som angiver de i Molekulet indeholdte Radikaler og den Maade, hvorpaa de efter Forbindelsens Forhold maa tænkes forbundne (sml. U. Ch. 25 n). Radikalerne er dels saadanne, som allerede er bekendte fra den uorganiske Kemi, altsaa: OH, NH_4, NH_2, NH, NO_2, NO, SH, $SO_2.OH$ osv., dels organiske f. Eks.

$-CH_3$, $-CH_2.OH$, $-CO.OH$, $-CHO$, $-\overset{IV\ III}{C}N$, $-\overset{V\ IV}{N}C$
$=CH_2$, $=CO$, $=CH.OH$;
$\equiv CH$, $\equiv C(OH)$; og mange andre.

Eksempler paa rationelle Formler:

CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
$CH_2.OH$	$CO.OH$	CHO	CN	NH_2	NO_2
Alkohol	Eddikesyre	Aldehyd	Acetonitril	Methylamin	Nitromethan

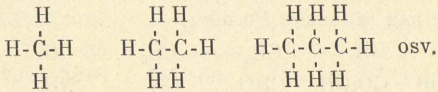
CH_3	$CH_2.OH$	CH_3	CH_3	
CO	$CH.OH$	CH_2	CO	
CH_3	$CH_2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	osv.
Acetone	Glycerin	Propionsyre	Pyrodruesyre	

Begrundelsen af den enkelte rationelle Formel kan først gives i den specielle Del. Her kun et enkelt Eksempel.

Vi har set, at Æthan er Dimethyl, da det kan fremstilles af 2 Mol. Jodmethyl ved at borttage Jodet med Metaller. I Dimethyl kan nu et Brintatom let erstattes af Chlor, og da paa den ene Side dette Chloratom ved simple Dobbeltdekompositioner kan ombyttes med Hydroxyl og der herved dannes Æthylalkohol, medens paa den anden Side Æthylalkohol med Saltsyre giver Chloræthyl, maa Æthylalkohol være $\overset{CH_3}{\underset{CH_2OH}{|}}$. Denne Forbindelse kan nu iltes, og da det er en erfaringsmæssig Regel, at Ilten altid griber ind ved det Kulstofatom, hvor Iltningen allerede er begyndt, vil vi først faa $\overset{CH_3}{\underset{CH(OH)_2}{|}}$ (som imidlertid, da der her findes 2 Hydroxylgrupper ved samme Kulstofatom, straks fraspalter Vand og danner Aldehyd $\overset{CH_3}{\underset{CHO}{|}}$) og dernæst $\overset{CH_3}{\underset{C(OH)_3}{|}}$, som analogt afgiver Vand og danner Eddikesyre $\overset{CH_3}{\underset{CO.OH}{|}}$. Denne rationelle Formel for Eddikesyre stadfæstes yderligere ved, at man ogsaa af Jodmethyl, CH_3J, kan danne Eddikesyre, idet man ved simple Dobbeltdekompositioner kan ombytte Jod med Carboxyl.

3. Homologe Rækker.

De allerfleste organiske Forbindelser er Led af en eller anden homolog Række. Dette Udtryk defineres sædvanlig som en Række af analoge Kulstofforbindelser, hvori Forskellen i Sammensætningen af to paa hinanden følgende Led er CH_2. Dette er nu ganske vist nødvendige, men ikke tilstrækkelige Betingelser for, at Forbindelserne skal høre til samme homologe Række. Vi har ovenfor fundet den simpleste Maade, hvorpaa Kulstofatomerne kan binde hinanden, repræsenteret i de normale Paraffiner:



Her har vi aldeles analogt konstituerede Forbindelser, i hvilke hvert Led er afledet af det foregaaende ved Substitution af H med CH_3, og det er af denne Række, at alle andre homologe Rækker afledes. Vi kalder derfor saadanne Forbindelser homologe, som er afledede paa identisk Maade af forskellige Led i de normale Paraffiners Række.

Som Eksempler paa homologe Rækker skal her kun anføres nogle faa, som er tilstrækkelige til at karakterisere Forholdene.

1. De normale monovalente Alkoholer, $C_nH_{2n+1}.OH$, der kan opfattes som normale Paraffiner,

$$H.CH_3,\quad CH_3.CH_3,\quad CH_3.CH_2.CH_3,\quad CH_3.CH_2.CH_2.CH_3 \text{ osv.},$$

i hvilke et Brintatom i en af Methylgrupperne er erstattet af Hydroxyl:

$$H.CH_2.OH\quad CH_3.CH_2.OH\quad CH_3.CH_2.CH_2.OH \ldots\ldots CH_3.(CH_2)_p.CH_2.OH$$

2. De tilsvarende Syrer (de normale fede Syrer), som afledes af disse Alkoholer (S. 9):

$H.CO.OH$	$CH_3.CO.OH$	$CH_3CH_2.CO.OH \ldots$	$CH_3(CH_2)_p.CO.OH$
Myresyre	Eddikesyre	Propionsyre	

3. Olefiner af den alm. Formel $C_nH_{2n+1}.CH{=}CH_2$. Disse Olefiner er normale Paraffiner $C_nH_{2n+1}.CH_3$, hvori 2 Brintatomer i Methylgruppen er ombyttede med Methylen. Derimod er de anførte Olefiner ikke virkelig homologe med Rækkerne $\overset{CHC_nH_{2n+1}}{\overset{\|}{CHC_pH_{2p+1}}}$

eller $\begin{matrix} C(C_nH_{2n+1})(C_pH_{2p+1}) \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$, uagtet ogsaa disse Kulbrinter er ægte Olefiner.

4. Alkylsaltene af de normale Alkoholer med fede Syrer: $C_nH_{2n+1}.CO.O.C_pH_{2p+1}$ falder i mange homologe Rækker, idet enten n er konstant, imedens $p = 1, 2, 3 \ldots$, eller p er konstant, medens $n = 1, 2, 3 \ldots$

Homologe Forbindelser viser paafaldende Analogier, ikke blot i Sammensætning, men i kemiske og fysiske Egenskaber. Leddene i samme homologe Række har saaledes alle samme almindelige Karakter; de er f. Eks. alle Syrer af samme Basicitet eller Alkoholer af samme Valens eller Anhydrider ganske af samme Art. I samme homologe Række viser alle Led hovedsagelig de samme Metamorfoser, de dannes og sønderdeles paa analog Maade og under analoge Betingelser. Kender man Rækken i en noget betydelig Udstrækning, vil man i næsten alle Egenskaber kunne forfølge en Rækkeudvikling[1]). Er de laveste Led Luftarter, vil de højere sædvanlig være Vædsker med jævnt stigende Kogepunkter, de højeste faste Legemer med mere eller mindre jævnt stigende Smeltepunkter. Er de laveste Led opløselige i Vand, vil de højere i Reglen være mere og mere tungtopløselige i Vand; derimod vil de opløses i Vinaand, men ogsaa Opløseligheden heri vil efterhaanden aftage, saa at de højeste Led jævnlig kun er opløselige i Æther. I samme homologe Række har alle Led samme Antal Iltatomer. Da nu den sure Karakter hos de iltholdige Syrer væsenlig afhænger af deres Iltmængde (HNO_2, HNO_3; H_2SO_3, H_2SO_4; H_3PO_3, H_3PO_4), saa er de laveste Led i en homolog Syrerække i Reglen de stærkeste Syrer og uddriver de højere Led af disses Salte.

I mange homologe Rækker har det laveste Led ganske særegne Egenskaber, og det viser sig da i Alm., at det ogsaa har en egen atomistisk Struktur. Saaledes er Leddene i den normale Alkoholrække $C_pH_{2p+1}.CH_2.OH$ i det hele ganske analoge, men det laveste Led, Methylalkohol, hvor $p = 0$, altsaa $H.CH_2.OH$, afviger dog i flere Henseender fra de andre. Det samme er Tilfældet i de normale fede Syrers Række, $C_pH_{2p+1}.CO.OH$, hvor

[1]) Se Biach. Z. ph. Ch. 50, 43 (1904).

Myresyre, H.CO.OH (p = 0), afviger meget stærkt fra de øvrige Led. Lignende Forhold genfinder vi i Syrerækkerne:

$$C_nH_{2n}\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\quad\text{og}\quad C_nH_{2n}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases},$$

Glykolsyrerækken — Oxalsyrerækken

hvor de laveste Led: $\begin{matrix}OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$ og $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$

Kulsyre — Oxalsyre

viser Egenskaber, som afviger stærkt fra de øvriges. Det ses, at i alle 4 Rækker er der i Virkeligheden en Egenhed i det laveste Leds Bygning, idet dette mangler et Alkoholradikal, som findes hos de øvrige.

Schiel[1]) var den første, som 1842 fremhævede, at der i den almindelige Alkoholrække var en Sammensætningsdifferens af CH_2 for 2 paa hinanden følgende Led og en tilsvarende Regelmæssighed i Egenskabernes Forandring. Samme Aar viste Dumas[2]), at det samme var Tilfældet for de fede Syrer. Dette Forhold kaldte Gerhardt[3]) 1844 Homologi og indførte Homologien som et almindeligt Klassifikationsprincip.

4. Isomeri.

Allerede oftere er der i det foregaaende gjort opmærksom paa det ejendommelige Forhold, at flere organiske Forbindelser kan have selv samme procentiske Sammensætning, men ganske forskellige Egenskaber. Saadanne Forbindelser kaldte Berzelius[4]) 1830 isomere, Forholdet Isomeri (*ἰσομερής*, bestaaende af lige Dele). Man skelner først mellem saadanne Isomerier, hvor den ene Forbindelse ikke blot har samme procentiske Sammensætning som den anden, men ogsaa samme empiriske Molekulærformel, og saadanne, hvor den ene Forbindelses Molekulærformel er et Multiplum af den andens. Det sidstnævnte Forhold kaldes Polymeri, Forbindelserne polymere[5]).

A. Polymeri.

Eksempler paa polymere Forbindelser er: alle Olefiner, C_nH_{2n} (nCH_2); Acetylen, C_2H_2, og Benzol, C_6H_6. Man plejer at skelne mellem

[1]) A. **43**, 107. [2]) C. R. **15**, 935. [3]) Précis de chimie org. Paris 1844. **1**, 25. [4]) B. Jb. **11**, 47. [5]) Se B. Jb. **12**, 64.

tilfældige Polymerier: og genetiske Polymerier:

f. Eks.	CH_2O, Formaldehyd	f. Eks.	C_2H_2, Acetylen
	$C_2H_4O_2$, Eddikesyre	og	C_6H_6, Benzol
	$C_3H_6O_3$, Mælkesyre		CNOH, Cyansyre
	$C_4H_8O_4$, Dioxysmørsyre	og	$C_3N_3O_3H_3$, Cyanursyre
	$C_5H_{10}O_5$, Arabinose		C_2H_4O, Aldehyd
	$C_6H_{12}O_6$, Inosit	og	$C_6H_{12}O_3$, Paraldehyd

I de genetiske kan de to polymere ved simpel Opvarmning eller paa anden Maade let omdannes til hinanden.

Den anden Slags isomere Forbindelser, som har samme empiriske Molekulærformel, plejer man at dele i kerneisomere, der væsenlig kun er forskellige ved, at Kulstofatomerne er indbyrdes forbundne paa forskellig Maade, og metamere Forbindelser, hvori 2 eller flere forskellige Radikaler sammenholdes til et Molekule ved et andet polyvalent Grundstofatom end Kulstof. Hertil kommer stedsisomere Forbindelser, hvor Isomerien beror paa, at det samme Radikal eller Grundstofatom er traadt ind i Stedet for Brint paa forskellige Steder i samme Kulbrinte. Et eget Tilfælde af Stedsisomeri er den s. k. relative Stedsisomeri, hvor de substituerede Brintatomer i Kulbrinten vel er bundne nøjagtig paa samme Maade, men i Forhold til hinanden er forskellig beliggende. Endelig spiller ogsaa de s. k. tautomere og især de s. k. stereoisomere Forbindelser en vigtig Rolle i den nyere Kemi.

B. Kerneisomeri.

Som Eksempler paa herhen hørende Forbindelser vil det være tilstrækkeligt at nævne Kulbrinterne, idet selvfølgelig alle Forbindelser, der ved identiske Substitutioner afledes af isomere Kulbrinter, selv vil være isomere. Vi skal her nøjes med at betragte Isomerierne hos Paraffinerne, Olefinerne og Acetylenrækken.

1. Paraffiner, C_nH_{2n+2}. I de første 3 Led:

CH_4	CH_3	CH_3
Methan	$\dot{C}H_3$	$\dot{C}H_2$
	Æthan	$\dot{C}H_3$
		Propan

er ingen Isomerier mulige. Hvilket af Methanets Brintatomer der end erstattes af Methyl, saa vil der altid dannes Æthan, bestaaende af to fuldkommen ens Methylgrupper; og i hvilken af disse et Brintatom igen erstattes af Methyl, vil der altid dannes Propan. Erstattes derimod i denne sidste Kulbrinte et Brintatom med Methyl, da kan det ske paa to forskellige Maader, nemlig i en af Methylgrupperne eller i den Methylengruppe, $\dot{C}H_2$, som forener disse. Vi faar da to isomere Butaner, som begge kendes:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_3 \end{array}$$ normalt Butan, og $$\begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}H(CH_3), \\ \dot{C}H_3 \end{array}$$ Isobutan (Trimethylmethan)

Af det følgende Led, Pentan, C_5H_{12}, er 3 isomere mulige, som alle kendes. I normalt Butan kan nemlig en Methylgruppe træde ind i Stedet for et Brintatom paa to Maader, 1) i en af Methylgrupperne eller 2) i en af Methylengrupperne; herved faas:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_3 \end{array}$$ normalt Pentan, og $$\begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}H(CH_3), \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_3 \end{array}$$ Isopentam (Æthyldimæthylmethan)

Ogsaa i Isobutan kan en Methylgruppe paa to Maader erstatte et Brintatom, nemlig først i en af Methylgrupperne. Disse er imidlertid alle 3 fuldkommen ens bundne til samme Kulstofatom. I hvilken af dem vi end erstatter et Brintatom med Methyl, faar vi altid en med Æthyldimethylmethan identisk Kulbrinte:

CH_3	CH_3	CH_3
$\dot{C}H_2$	$\dot{C}H.CH_2.CH_3$	$\dot{C}H(CH_3)$
$\dot{C}H(CH_3)$	$\dot{C}H_3$	$\dot{C}H_2$
$\dot{C}H_3$		$\dot{C}H_3$

Erstattes derimod det i ovenstaaende Isobutanformel fremhævede Brintatom med en Methylgruppe, faas en ny isomer Pentan:

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3,$$ Tetramethylmethan.
$$CH_3$$

Og saaledes fremdeles. Isomeriernes Antal i Kulbrinterækken C_nH_{2n+2} stiger meget hurtigt med n.

For n =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
bliver Isomeriernes Antal[1])	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	355

Isomerierne beror aabenbart paa, at i de normale Led intet Kulstofatom er forbundet med mere end to andre; i Isobutan og Isopentan findes derimod 1, som er forbundet med 3 andre, og i Tetramethylmethan er 1 Kulstofatom endog forbundet med 4 andre.

2. Olefiner, C_nH_{2n}, og Acetylener, C_nH_{2n-2}. Alle ægte Olefiner indeholder to dobbeltbundne Kulstofatomer. De kan derfor alle afledes af Æthylen, $\overset{CH_2}{\overset{\|}{CH_2}}$, ved Erstatning af Brint med C_pH_{2p+1}, og Grunden til Isomeri kan være forskellig. Enten kan et Brintatom i Æthylen erstattes af isomere Alkoholradikaler, C_pH_{2p+1}, f. Eks. Normalpropyl, $CH_3.CH_2.CH_2$-, og Isopropyl, $\overset{CH_3}{CH_3}\!>\!CH$-, eller to eller flere Brintatomer erstattes med C_pH_{2p+1}, eller begge Dele finder Sted samtidig. Med Olefinerne er desuden isomere de s. k. Polymethylener, som ikke indeholder nogen Dobbeltbinding, men hvori 3 eller flere Methylengrupper er ringformig forbundne, og hvori Brintatomerne delvis eller fuldstændig kan være erstattede af C_pH_{2p+1}. Af Formlen C_5H_{10} er ikke mindre end 5 ægte Olefiner og 4 Polymethylener mulige, saa at Isomerierne her er langt talrigere end hos Paraffinerne. For Acetylenerne gælder ganske lignende Forhold.

C. Metameri.

Metamere Forbindelser er meget hyppige; her kun et Par Eksempler:

1. Alkylsaltene af de normale fede Syrer med de normale monovalente Alkoholer; de have den almindelige Formel

[1]) Cayley Ph. M. [4] 47, 444 (1875). — Herrmann Ber. 13, 792 (1880)

$$C_pH_{2p+1}.CO.O.C_qH_{2q+1} = \begin{matrix} C_pH_{2p+1}CO \\ C_qH_{2q+1} \end{matrix} \Big\} O$$

og vil være metamere, saafremt de blot opfylder Betingelsen $p + q = \text{Konst.}$ Er $q = 0$, faas de fede Syrer $C_pH_{2p+1}.CO.OH$, som altsaa er metamere med disse Alkylsalte.

2. Aminerne af de monovalente Alkoholer have Formlerne

$$N\begin{cases} C_nH_{2n+1} \\ H \\ H \end{cases} \quad N\begin{cases} C_pH_{2p+1} \\ C_qH_{2q+1} \\ H \end{cases} \quad N\begin{cases} C_rH_{2r+1} \\ C_sH_{2s+1} \\ C_tH_{2t+1} \end{cases}$$

og er metamere, naar $n = p + q = r + s + t$.

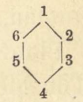
D. Stedsisomeri.

Kerneisomerien beroede paa, at Alkyler traadte ind i Stedet for Brint paa forskellige Steder i samme Forbindelse. Men det samme kan ske med andre Radikaler eller med Grundstofatomer, og de saaledes fremkommende Isomerier kaldes Stedsisomerier. Saaledes kan en Hydroxylgruppe træde i Stedet for et Brintatom paa 2 forskellige Steder i Propan, Butan og Isobutan, paa 3 forskellige Steder i Pentan, paa 4 i Isopentan, hvorimod i Tetramethylmethan, $C(CH_3)_4$, alle 12 Brintatomer er bundne paa selv samme Maade, hvorfor her dannes en og samme Forbindelse, hvilket af dem der end erstattes af Hydroxyl. Ombyttes 2 At. Brint med 2 (identiske) Radikaler, faar vi Isomerier allerede i andet Led af Paraffinernes Række, idet her ogsaa relativ Stedsisomeri gør sig gældende. Af Dimethyl afledes f. Eks. $\begin{matrix} CH_2C \\ CH_2Cl \end{matrix}$ og $\begin{matrix} CH_3 \\ CHCl_2 \end{matrix}$. Den første Forbindelse er Æthylenchlorid (S. 6), den anden kaldes Æthylidenchlorid, hvorved dog bemærkes, at en med Æthylen, $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$, isomer Kulbrinte, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix}$, ikke kendes. Af Propan kendes alle de 4 mulige Disubstituter:

CH_2Cl	CH_2Cl	$CHCl_2$	CH_3
CH_2	$CHCl$	CH_2	CCl_2
CH_2Cl	CH_3	CH_3	CH_3

I Benzol, C_6H_6, er alle Brintatomerne bundne nøjagtig paa samme Maade. Uden her at gaa ind paa denne Kulbrintes

Konstitution vil vi blot betegne den ved en Sekskant og CH-Gruppernes Plads ved Tal. Hvilket af de 6 Brintatomer vi ombytter f. Eks. med Chlor, fremkommer der en og samme Forbindelse. Men ombyttes to Brintatomer med Chlor, kan det ske paa 3 forskellige Maader, nemlig ved 1 og 2, eller i Almindelighed ved 2 Kulstofatomer, som ligger ved Siden af hinanden, ved 1 og 3, eller i Almindelighed ved 2 Kulstofatomer, der skilles ved et andet Kulstofatom, og ved 1 og 4, eller i Almindelighed ved 2 Kulstofatomer, som skilles ved 2 andre. Her har vi altsaa et udpræget og meget vigtigt Eksempel paa relativ Stedsisomeri.



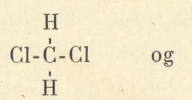
E. Tautomeri.

Herved forstaas det Fænomen, at en og samme Forbindelse i sine kemiske Egenskaber kan forholde sig, som om den havde to forskellige Strukturformler. I videre Forstand indbefattes ogsaa herunder saadanne Tilfælde, hvor af 2 Forbindelser, som Strukturteorien fordrer, i Grunden kun den ene eksisterer, idet den anden i Dannelsesøjeblikket enten straks eller dog meget hurtigt gaar over til hin. Allerede i den uorganiske Kemi har vi hørt, at Svovlsyrling snart virker som $(HO)_2.\overset{IV}{S}O$, snart som $\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\!\!>\!\overset{VI}{S}O_2$. Vi skal senere se, at Sølvnitrit snart virker som $Ag.O.\overset{III}{N}O$, snart som $Ag.\overset{V}{N}O_2$. Mangfoldige Cyanforbindelser, d. v. s. Forbindelser af Radikalet $-\overset{V\ IV}{N}C$ (eller mulig $-\overset{III\ II}{N}C$), virker ligesaa hyppig som Nitrilforbindelser, d. v. s. Forbindelser af Radikalet $-\overset{IV\ III}{C}N$. Mange Syreamider optræder i to forskellige Funktioner, Acetamid f. Eks. snart som $CH_3.C\!<\!\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}$ (S. 44), snart som $CH_3.C\!<\!\begin{matrix}OH\\NH\end{matrix}$. Nærmere om Begrebet s. Aceteddikeæther. Om Begrebets Udviklingshistorie s. Rabe. A. 313, 129 (1900).

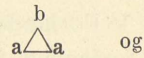
F. Stereoisomeri.

Vore sædvanlige Formler i Planet er vist nok i Stand til at gøre de fleste Isomerier forstaaelige, men der gives dog ikke faa Tilfælde, hvor de svigter, og hvor man derfor maa tage sin Tilflugt til Formler i Rummet. Dette er ikke blot saaledes at

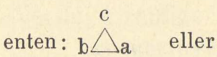
forstaa, at der eksisterer flere Forbindelser, end vore Formler i Planet (Strukturformler) lader forudse, men der gives ogsaa Tilfælde, hvor der er færre. En Forbindelse CH_2Cl_2 burde efter vore sædvanlige Formler eksistere i to isomere Former:



men vi kender kun een, og der eksisterer ganske sikkert kun een saadan Forbindelse. Der er tilmed en ikke ringe Mængde Isomerier af en ganske egen Art, hvor alle de Egenskaber, der tjener til at begrunde Strukturformlen, er fælles, og hvor Forskellen væsentlig kun er den, at de isomere Forbindelser i Opløsning har modsat, men for Resten lige stor Drejningsevne overfor polariseret (plansat) Lys. Le Bel[1]) var den første, som 1874 opstillede den Sætning, at naar et Kulstofatom var forbundet med 4 indbyrdes forskellige Radikaler, vilde der fremkomme et asymmetrisk Molekule, og at en saadan Forbindelse maatte dreje Polarisationsplanet. Van't Hoff[2]) kom samme Aar til samme Anskuelse og udviklede den yderligere og i lettere tilgængelig Form ved at tænke sig Kulstofatomets 4 Valenser beliggende i Hjørnerne af et regulært Tetraeder. Herefter vil hverken Ca_2b_2 eller Ca_2bc (hvor a, b, og c er forskellige Radikaler) kunne forekomme i mere end een Form. Thi tænker vi os b i Tetraedrets opadvendte Hjørne, bliver dets Grundflade i de to Tilfælde:



altsaa i begge Tilfælde kun een Form. Derimod vil nu en Forbindelse Cabcd give Anledning til at vente to isomere. Tænkes som før d i Tetraedrets opadvendte Hjørne, vil man have som Grundfladen:



Man vil m. a. O. kunne tænke sig 2 Tetraedre, af hvilke det

---

[1]) Bull. [2] 22, 337. [2]) I en paa hollandsk skreven Piece, Aaret efter udgivet paa fransk: La chimie dans l'espace, Rotterdam, 1875.

ene er det andets Spejlbillede. De er symmetriske, ikke kongruente. I det ene følger a, b, c paa hinanden i samme Retning, som den, hvori Viseren paa et Uhr bevæger sig, i det andet i den modsatte. Man kalder saadanne Former enantiomorfe (*ἐναντίος*, modsat). Den ene Form fremkommer af den anden ved at to Radikaler, a og b, bytter Plads. Dette er nødvendigt og tilstrækkeligt. Et Eksempel er de to Fluorchlorbromeddikesyrer: $\begin{matrix} F \\ Cl \\ Br \end{matrix}\!\!>\!C.CO.OH$, som oven i Købet ved Fraspaltning af Kulsyre giver 2 optisk forskellige Fluorchlorbrommethaner: CHFClBr. Fremdeles Mælkesyre: $H\text{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}\text{-}OH$ $\begin{matrix} \\ \\ CO.OH \end{matrix}$ o. m. a. Saadanne Forbindelser siges at indeholde et asymmetrisk Kulstofatom.

Medens saaledes Forbindelser, som indeholder 1 asymmetrisk Kulstofatom, giver 2 stereoisomere, der vel har samme Strukturformel, men er optisk forskellige, vil en Kombination af 2 fuldstændig asymmetriske Kulstofatomer som $\begin{matrix} Cabc \\ Cdef \end{matrix}$, hvor altsaa det ene Kulstofatom er forbundet med de 4 indbyrdes forskellige Radikaler: a, b, c og Cdef, det andet med d, e, f og Cabc, giver Anledning til 4, altsaa 2^2 Isomerier, nemlig:

$$\begin{matrix} Cabc \\ Cdef \end{matrix} \quad \begin{matrix} Cabc \\ Cdfe \end{matrix} \quad \begin{matrix} Cacb \\ Cdef \end{matrix} \quad \text{og} \quad \begin{matrix} Cacb \\ Cdfe \end{matrix}.$$

En Kombination af 3 asymmetriske Kulstofatomer vil give Anledning til 8, altsaa 2^3 isomere, nemlig:

$$\begin{matrix} Cabc \\ dCe \\ Cfgh \end{matrix} \quad \begin{matrix} Cabc \\ dCe \\ Cfhg \end{matrix} \quad \begin{matrix} Cabc \\ eCd \\ Cfgh \end{matrix} \quad \begin{matrix} Cabc \\ eCd \\ Cfhg \end{matrix} \quad \begin{matrix} Cacb \\ dCe \\ Cfgh \end{matrix} \quad \begin{matrix} Cacb \\ dCe \\ Cfhg \end{matrix} \quad \begin{matrix} Cacb \\ eCd \\ Cfgh \end{matrix} \quad \begin{matrix} Cacb \\ eCd \\ Cfhg \end{matrix}$$

I det hele vil n fuldstændig asymmetriske Kulstofatomer give 2^n isomere.

Men findes visse Symmetrier mellem selve de asymmetriske Kulstofatomer, vil Isomeriernes Antal formindskes, og dette er nu det almindeligste Tilfælde. Saaledes vil:

$\begin{matrix} Cabc \\ Cabc \end{matrix}$ kun give 3 isomere: $\begin{matrix} Cabc \\ Cabc \end{matrix}$, $\begin{matrix} Cabc \\ Cacb \end{matrix}$ og $\begin{matrix} Cacb \\ Cacb \end{matrix}$.

Den fjerde $\overset{\text{Cacb}}{\underset{\text{Cabc}}{\dot{\text{C}}}}$ giver ved simpel Drejning i Planet $\overset{\text{Cabc}}{\underset{\text{Cacb}}{\dot{\text{C}}}}$. Det klassiske Eksempel paa dette Tilfælde er Vinsyrens 3 Modifikationer, som Pasteur[1]) paaviste 1848, og hvis forskellige Drejningsevne allerede han[2]) tilskrev en asymmetrisk Bygning af deres Molekuler. Den almindelige Vinsyre drejer til højre, Antivinsyre til venstre og Mesovinsyre slet ikke, hvorfor de ogsaa kaldes d-, l- og i- Vinsyre (dexter, lævus, inaktiv). Man kender vel en fjerde Modifikation, Druesyre eller den optisk neutrale Vinsyre, men den er kun en Kombination af d- og l- Vinsyre og kan spaltes til disse to. Saadanne Kombinationer forekommer hyppig og kaldes racemiske Former (racēmus, Drue), r-Former eller (d + l)-Former. Man plejer at betegne de 3 Vinsyrer saaledes:

COOH	COOH	COOH
H-$\dot{\text{C}}$-OH	HO-$\dot{\text{C}}$-H	H-$\dot{\text{C}}$-OH
HO-$\dot{\text{C}}$-H	H-$\dot{\text{C}}$-OH	H-$\dot{\text{C}}$-OH
COOH	COOH	COOH
Enantiomorfe		Inaktiv

Det ses, at H, OH, COOH og $-\text{C}\lessdot^{\text{H}}_{\text{COOH}}$ i den første Formel baade ved det øverste og ved det nederste asymmetriske Kulstofatom følger paa hinanden i modsat Retning af Uhrvisernes Bevægelse, i den anden derimod i samme, og at disse to Konfigurationer er hinandens Spejlbilleder. Det er, som det vil ses ved Sukkerarternes Stereokemi, ikke ganske vilkaarligt, naar vi lader den første betyde d-Syren, den sidste l-Syren. I den som inaktiv betegnede Form følger derimod H, OH, COOH og $-\text{C}\lessdot^{\text{H}}_{\text{COOH}}$ ved det ene asymmetriske Kulstofatom i samme, ved det andet i modsat Retning af Uhrvisernes Bevægelse. De inaktive Former kendes altid paa, at de ved simpel Drejning i Planet giver deres eget Spejlbillede. Spejlbilledet repræsenterer derfor ikke nogen særskilt Isomeri.

---

[1]) A. ch. ph. [3] 24, 442. [2]) Recherches sur la dissymétrie moléculaire. Leçons de chimie professées en 1860. Paris 1861.

En Kombination som $\begin{array}{c} \text{Cabc} \\ \text{d-C-e} \\ \text{Cabc} \end{array}$ vil ikke kunne give flere end 4 isomere.

Thi den indeholder i Virkeligheden kun 2 fuldstændig asymmetriske Kulstofatomer: det midterste er ikke i alle Tilfælde asymmetrisk. Saaledes er

$$\begin{array}{c} \text{Cabc} \\ \text{d-C-e} \\ \text{Cabc} \\ 1 \end{array} \quad \text{identisk med:} \quad \begin{array}{c} \text{Cabc} \\ \text{e-C-d} \\ \text{Cabc} \\ 2 \end{array} \quad \text{og ligeledes:} \quad \begin{array}{c} \text{Cacb} \\ \text{d-C-e} \\ \text{Cacb} \\ 3 \end{array} \quad \text{identisk med:} \quad \begin{array}{c} \text{Cacb} \\ \text{e-C-d} \\ \text{Cacb} \\ 4 \end{array}$$

thi (1) gaar ved simpel Drejning i Planet over til (2), og (3) paa samme Maade over til (4). Ligeledes gaar ved simpel Drejning i Planet Formen:

$$\begin{array}{c} \text{Cacb} \\ \text{d-C-e} \\ \text{Cabc} \end{array} \quad \text{over til:} \quad \begin{array}{c} \text{Cabc} \\ \text{e-C-d} \\ \text{Cacb} \end{array} \quad , \quad \text{og:} \quad \begin{array}{c} \text{Cacb} \\ \text{e-C-d} \\ \text{Cabc} \end{array} \quad \text{over til:} \quad \begin{array}{c} \text{Cabc} \\ \text{d-C-e} \\ \text{Cacb} \end{array}$$

Af de 8 (2^3) oprindelige Former bliver altsaa kun 4 tilbage. Et vigtigt Eksempel er de pentavalente Alkoholer: $CH_2OH.(CH.OH)_3.CH_2OH$, hvor man har:

$$\begin{array}{cccc} CH_2.OH & CH_2.OH & CH_2.OH & CH_2.OH \\ HO.\mathbf{C}.H & H.\mathbf{C}.OH & H.\mathbf{C}.OH & H.\mathbf{C}.OH \\ H.\mathbf{C}.OH & HO.\mathbf{C}.H & HO.\mathbf{C}.H & H.\mathbf{C}.OH \\ H.\mathbf{C}.OH & HO.\mathbf{C}.H & H.\mathbf{C}.OH & H.\mathbf{C}.OH \\ CH_2.OH & CH_2.OH & CH_2.OH & CH_2.OH \\ \text{d-Arabit} & \text{l-Arabit} & \text{Xylit} & \text{Adonit} \\ \multicolumn{2}{c}{\text{enantiomorfe}} & \multicolumn{2}{c}{\text{inaktive}} \end{array}$$

De to sidste Formler giver ved Drejning i Planet deres eget Spejlbillede. De to første indeholder i Grunden kun 2 asymmetriske Kulstofatomer. Thi ombyttes ved det midterste Kulstofatom H og OH, faas Former, der ved simpel Drejning i Planet giver de oprindelige.

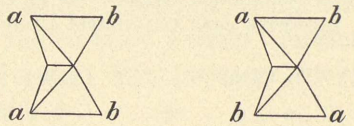
Men ombyttes en af Grupperne $CH_2.OH$ med $C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$, saa kan dette ske baade med det øverste og det nederste $CH_2.OH$, og vi faar da alle de 8 isomere Pentoser (se disse), som de 3, nu fuldstændig asymmetriske Kulstofatomer fordrer.

For 4 asymmetriske Kulstofatomer, som kræver $2^4 = 16$ isomere, er i et symmetrisk Molekule af samme Slags som det nys behandlede kun 10 mulige. Vigtige Eksempler er Hexiterne (S. 83) og Hexosernes Dicarbonsyrer (S. 131). Men ombyttes i Hexiterne et af Radikalerne $CH_2.OH$ eller i de tilsvarende Dicarbonsyrer en af Carboxylgrupperne med $C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$, saa faas paa samme Maade som ovenfor alle de 16 isomere, som Teorien fordrer.

Om asymmetrisk Syntese s. Marckwald Ber. 37, 349, 1368 (1904).

G. Geometrisk Isomeri.

Medens de udviklede stereokemiske Anskuelser støttes af en Mængde Fakta og har vundet almindelig Tilslutning, har en anden geometrisk Konsekvens af den Opfattelse, at Kulstoffets 4 Valenser virker i Hjørnerne af et regulært Tetraeder, mødt adskillig Modstand. Den er oprindelig fremsat af van't Hoff[1]) men især udviklet af Wisliscenus[2]), og den gaar ud paa, at betragte Dobbeltbindingen som beroende paa, at to Kulstofatomer er forbundne ved en Kant.



Tænkes de to resterende Valenser i de to Tetraedre forbundne med Radikalerne a og b, saa kan disse være fordelte paa to Maader paa begge Sider af et Plan lagt gennem den fælles Kant og lodret paa Kanterne a b. Denne noget massive Opfattelsesmaade kan ogsaa udtrykkes i almindelige Formler, naar man betragter de to dobbeltbundne Kulstofatomer som en Slags Ring f. Eks.:

COOH-C-H	H-C-COOH
H-C-COOH	H-C-COOH
Fumarsyre (Transform)	Maleinsyre (Cisform)

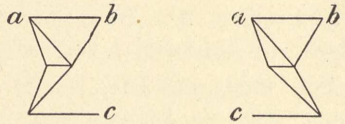
Forholdet bliver altsaa en egen Slags relativ Stedsisomeri. Der er i Virkeligheden ikke faa Isomerier, som vi for Øjeblikket ikke godt kan forklare paa anden Maade. Den vigtigste er Fumarsyrens Isomeri med Maleinsyre (S. 140). Man plejer derfor ogsaa for andre Forbindelser, der viser denne Art af Isomeri, at skelne mellem den fumaroïde og den maleinoïde Form.

Paa lignende Maade har man[3]) opfattet en Del Forbindelser

---

[1]) La chimie dans l'espace. [2]) Geometrische Isomerie org. Verbind. Leipzig. 1887; Ber. 20, Ref. 448. [3]) Hantzsch og Werner. Ber. 23, 11; 24, 3511; 25, 2164. V. Meyer ib. 23, 567 (1890).

af trivalent Kvælstof, hvis to Valenser er bundne til et Kulstofatom, og udtrykt den her stedfindende Isomeri saaledes:



Her bliver den geometriske Betragtningsmaade unægtelig ret besynderlig. Men Isomerierne kan ogsaa her udtrykkes i almindelige Formler, hvor de to dobbeltbundne Atomer betragtes som en Ring, f. Eks.:

C_6H_5-C-H C_6H_5-C-H
N.OH HO.N

Benzaldoxim (se dette).

Syn-Form Anti-Form

Isomerien kræver, at Radikalerne a og b er forskellige. I modsat Tilfælde falder de to Former sammen til een.

I den nu følgende specielle Del af den organiske Kemi skal beskrives først Cyanforbindelserne, dernæst de fede Legemers Gruppe, og de aromatiske Forbindelser. Det langt overvejende Antal af disse Forbindelser er enten allerede fremstillet syntetisk eller vil, efter alt at dømme, i en nær Fremtid kunne fremstilles saaledes. Endelig skal under Navnet mindre bekendte Forbindelser omtales en Række vigtige, for Størstedelen naturligt forekommende Stoffer, som kun undtagelsesvis er fremstillede syntetisk, og hvis rationelle, ja til Dels selv empiriske Formler kun er ufuldkomment eller slet ikke bekendte.

Cyanforbindelser.

Cyan er et monovalent Radikal, der sandsynligvis er -$\overset{V\,IV}{N}\overset{IV}{C}$ (eller mulig -$\overset{III\,II}{N}\overset{II}{C}$). I de saakaldte Nitriler (S. 3) forekommer en anden monovalent og isomer Gruppe, der af Grunde, som først senere kan udvikles, maa antages at være -$\overset{IV\,III}{C}\overset{III}{N}$. Imidlertid gaar det egenlige Cyan ved mange Reaktioner saa let over til Nitrilradikalet, at det tidt er vanskeligt at sige, hvilket af de to Radikaler en bestemt Forbindelse indeholder, hvorfor man hyppig nøjes med at betegne det Cy.

Cyanet er det ældste bekendte sammensatte Radikal; det minder i sine Forbindelsesforhold meget om Halogenerne. Saaledes forener det sig med Metaller til Cyanmetaller (Cyanider), med Brint til Cyanbrinte, HCy, og analog med Chlorundersyrling, HO.Cl, kendes den svage og ubestandige Cyansyre, HO.Cy. Cyan har Navn af *κυανέος*, blaa, fordi det udgør en væsenlig Bestanddel af et bekendt Farvestof, Berlinerblaat, den første bekendte Cyanforbindelse[1]). Af samme Grund kaldes Cyanbrinten ogsaa Blaasyre.

Ved Tilstedeværelse af stærkt alkaliske Stoffer og ved høj Temp. forener Kulstof og Kvælstof sig under Dannelse af Cyanmetaller. Saaledes giver alle kvælstofholdige organiske Stoffer ved Ophedning med Kalium Cyankalium, som let kan omdannes til Berlinerblaat (S. 44), hvorved Processen bliver en fin og sikker Prøve paa Kvælstof i organiske Stoffer[2]). Til Fremstilling

[1]) Diesbach 1710. Se Stahl, Exper. Observ. Animadvers. CCC, Berlin, 1731, 281. [2]) Lassaigne. C. R. 16, 387 (1843). Täuber. Ber. 32, 3154 (1899).

af Cyanforbindelser i det store anvendes bl. a. Ophedning af Trækul og Potaske til 900° i en Ammoniakstrøm: $K_2CO_3 + C + 2NH_3 = 2KNC + 3H_2O$. — Fremdeles Glødning af Potaske med de stærkt kvælstofholdige Dyrkul: $K_2CO_3 + 4C + 2N = 2KNC + 3CO$, eller Ophedning af Calciumcarbid i Kvælstof, hvorved dannes Calciumcyanamid: $C_2Ca + 2N = C + CN.NCa$, som ved Udtrækning med varmt Vand giver Dicyanamid (S. 59), idet $2CNNCa + 4H_2O = (CN.NH_2)_2 + 2Ca(OH)_2$. Ogsaa direkte af Calciumcarbonat, Kul og Luftens Kvælstof kan Calciumcyanamid fremstilles i en elektrisk Modstandsovn. Endelig vindes Cyanforbindelser i betydelig Mængde af den Myremalm, som har tjent til Gassens Rensning. Gas indeholder nemlig Cyanammonium, der opstaar, naar Kul eller Kulilte ved høj Temp. paavirkes af Ammoniak, idet

$$C + 2NH_3 = NH_4NC + H_2$$
$$CO + 2NH_3 = NH_4NC + H_2O,$$

og Cyanammonium optages paa forskellig Maade af Gasrensemassen (S. 50). Ogsaa ved Jernudsmeltningen dannes Cyanmetaller i rigelig Mængde, idet Kullenes Aske indeholder Alkalier.

Cyan, C_2N_2,

fremstilledes først 1815 af Gay-Lussac[1]) ved Ophedning af tørt Kvægsølvcyanid. Lettere og ved svagere Varme faas det af en Blanding af Kvægsølvcyanid og Kvægsølvchlorid. Ogsaa ved Opvarmning af en Kobbersulfatopløsning med Cyankalium under samtidig Dannelse af uopløseligt Cuprocyanid. Sml. Cuprojodid.

$$HgCy_2 = Hg + Cy_2 \qquad \text{eller:} \qquad HgCl_2 + HgCy_2 = Hg_2Cl_2 + Cy_2$$
$$2CuSO_4 + 4KCy = 2K_2SO_4 + Cu_2Cy_2 + Cy_2$$

Cyan er en farveløs, meget giftig Luftart af gennemtrængende Lugt, der minder noget om Bittermandeloliens. Det maa opsamles over Kvægsølv, da det opløses i c. $^1/_4$ Rf. koldt Vand. Endnu lettere opløses det i Vinaand og konc. Svovlsyre. Cyan fordraabes let til en farveløs Vædske (Kp. $-21°$, Smp. $-34°$). Dt. svarer til Formlen C_2N_2. Det brænder med rød Flamme til Kulsyre og Kvælstof. Med Brint og flere Metaller forener det sig ved højere Temp. til Cyanbrinte og Cyanmetaller. Kalium og Na-

[1]) A. ch. 95, 172.

trium brænder deri ved svag Opvarmning. Ledes Cyan i Kalilud, dannes Kaliumcyanid og Kaliumcyanat: $Cy_2 + 2KOH = KCy + KCyO + H_2O$.

I vandig Opløsning sønderdeles Cyan snart under Dannelse af brune Fnug (den s. k. Azulmsyre), Ammoniumcarbonat, -Oxalat og -Formiat, Urinstof og flere Forbindelser. Ved Nærværelse af lidt Aldehyd dannes næsten kun Oxamid. Mættes stærk Saltsyre med Cyan, dannes næsten alene Ammoniumoxalat, hvorved Oxamid er Overgangsleddet:

$$\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} + \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix} = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ CO.NH_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CO.O.NH_4 \\ CO.O.NH_4 \end{matrix}$$

Oxamid — Ammoniumoxalat

Omvendt spaltes Ammoniumoxalat ved Ophedning, især med Phosphorsyreanhydrid, til Vand og Cyan. Ved disse Processer virker Cyanradikalet som Nitrilradikal, idet det opstaar af eller danner Forbindelser med 2 indbyrdes forbundne Kulstofatomer. Med Svovlbrinte forener Cyan sig til den med Oxamid analogt sammensatte rødgule Rubeanbrinte: $(CS.NH_2)_2$.

Ved Cyanets Fremstilling af Kvægsølvcyanid opstaar tillige det brune, amorfe, i Vand uopløselige Paracyan[1]), der ved 8—900° gaar over til Cyan og derfor sikkert er en polymer af dette.

Cyanbrinte, HCy.

Cyanbrinte (Blaasyre) fremstilledes først i vandig Opløsning af Scheele 1782, i vandfri Tilstand af Gay Lussac[2]) 1811. Den forekommer fri og i stor Mængde i alle Dele af det javanske Træ Pangium edule[3]). Andre Planter, især Amygdalaceer, indeholder et bittert, krystallisk Stof Amygdalin, som navnlig findes i bitre Mandler og Ferskenkerner, og som under visse Betingelser spaltes til Cyanbrinte, Bittermandelolie og Sukker (s. Glykosider).

Syntetisk kan Cyanbrinte dannes ved Opvarmning af Cyan med Brint, ved at lade elektriske Gnister slaa igennem en Blanding af Acetylen og Kvælstof ($C_2H_2 + N_2 = 2CNH$) og ved Ophedning af Chloroform med Ammoniak under Tryk: $CHCl_3 + NH_3 = 3HCl + CNH$.

---

[1]) Johnson. Schw. 56, 341 (1829). [2]) A. ch. 77, 128. [3]) Greshoff. Ber. 23, 3548 (1890).

Cyanbrinte **fremstilles** ved Sønderdeling af Cyanmetaller med Syrer (sml. Chlorbrinte). Cyankalium sønderdeles endog af de svageste Syrer som fugtig Kulsyre. I Almindelighed destillerer man 10 D. Ferrocyankalium med en Blanding af 7 D. Svovlsyre og 14 D. Vand[1]). Dampene afvandes med Chlorcalcium ved 30° og fordraabes i et tørt Forlag, som er omgivet af en Kuldeblanding. Man faar kun højst Halvdelen af det i det gule Blodludsalt indeholdte Cyan i Form af Cyanbrinte, idet vel:

$$K_4FeCy_6 + 3H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 6HCy,$$

men det dannede Ferrosulfat med et andet Mol. Ferrocyankalium omsætter sig saaledes:

$$FeSO_4 + K_4FeCy_6 = K_2SO_4 + \left.\begin{matrix} K_2 \\ Fe \end{matrix}\right\} FeCy_6$$

Den sidst opførte Forbindelse udskiller sig i Retorten som et hvidt Bundfald (S. 51).

Den vandfri Syre er en farveløs, let bevægelig Vædske (Kp. 26°, Smp. — 14°). Den har en bedøvende Lugt, som hos den fortyndede minder om Bittermandeloliens, og er maaske det giftigste af alle bekendte Legemer. Den kan blandes med Vand, Vinaand og Æther. En stærkt fortyndet vandig Opløsning anvendes som Lægemiddel (den nedsætter bl. a. Blodtemperaturen). Den rene vandfri Syre er meget bestandig, men ved meget ringe Indblandinger sønderdeles den let, bl. a. under Dannelse af den ovenfor (S. 42) nævnte Azulmsyre. Ogsaa den vandholdige Syre sønderdeles, især ved Tilstedeværelse af Spor af Ammoniak eller andre Baser, paa lignende Maade, hvorimod en meget ringe Tilsætning af fortyndede Syrer bevarer den mod Sønderdeling. Koges den med Overskud af Kalium- eller Natriumhydroxyd eller med stærk Saltsyre, sønderdeles den fuldstændig til Myresyre og Ammoniak[2]).

Da dette er det simpleste Tilfælde af en Reaktion, som alle Forbindelser $R.\overset{IV}{C}N$ [eller $\overset{n}{R}(CN)_n$] viser, vil her være Stedet til nærmere at gøre Rede for den. Sandsynligvis foregaar Processen i to Sæt, idet der først dannes Syrens Amid og derpaa

[1]) Everitt. Ph. M. 6, 97 (1835). [2]) Pelouze. A. ch. ph. 48, 395 (1832).

dens Ammoniumsalt, som, hvis der anvendes Alkali, naturligvis spaltes til Alkalisalt og Ammoniak. Altsaa:

$$R.CN + H_2O = R.C\lessdot^{O}_{NH_2} \qquad \text{og} \qquad R.C\lessdot^{O}_{NH_2} + H_2O = R.C\lessdot^{O}_{ONH_4}$$

Omvendt spaltes Ammoniumformiat (myresur Ammoniak) ved Ophedning i tør Tilstand til Cyanbrinte og Vand, idet vel ogsaa her Formamid er Overgangsleddet:

$$H.C\lessdot^{O}_{O.NH_4} - H_2O = H.C\lessdot^{O}_{NH_2} \qquad \text{og} \qquad H.C\lessdot^{O}_{NH_2} - H_2O = HCN$$

Ved disse Reaktioner viser Cyanbrinten sig som Myresyrens Nitril H.CN. I dens Salte er der derimod Grund til at antage, at Metallet er bundet til Kvælstof: $M.\overset{V\,IV}{N}\overset{}{C}$ (eller $\overset{III\ II}{MN}:C$).

Cyanbrinte er en yderst svag Syre; den rødner ikke Lakmus og uddrives af sine Alkalisalte selv af de svageste Syrer som fugtig Kulsyre. Herpaa grunder sig en let Maade til at skille den fra andre Syrer. Man behøver kun at gøre Blandingen sur f. Eks. med Saltsyre og derpaa overmætte med Natriumcarbonat. Hermed vil alle andre Syrer danne Natriumsalte, kun Cyanbrinten forbliver fri og kan afdestilleres. Til Paavisning af den tjener især dens lette Omdannelse til Berlinerblaat. I dette Øjemed overmættes Cyanbrinteopløsningen med Kali eller Natron, derpaa tilsættes en Blanding af et Ferro- og et Ferridsalt, og nu overmættes med svag Saltsyre, hvorved da udskilles Berlinerblaat. De Processer, her foregaar, er følgende:

$$6HCy + 6KOH = 6H_2O + 6KCy$$

$$6KCy + FeSO_4 = \overset{II}{K_4}\overset{II}{Fe}Cy_6 + K_2SO_4$$

$$2\overset{II}{K_4}\overset{II}{Fe}Cy_6 + \overset{II}{Fe}SO_4 + 2\overset{III}{Fe}Cl_3 = \left.\begin{matrix}\overset{II}{Fe}\\ \overset{III}{Fe_2}\end{matrix}\right\}\overset{II}{(Fe}Cy_6)_2 + K_2SO_4 + 6KCl$$

Berlinerblaat

Ligesom man kender et polymert Cyan, saaledes kendes ogsaa en polymer Cyanbrinte, hvis Molekulærformel er H_3Cy_3, men som sikkert har en anden Konstitution[1]). Den faas ved Henstand af en Opløsning af Cyanbrinte med Alkalier eller

[1]) Lange. Ber. 6, 99 (1873). Wippermann. Ib. 7, 767.

kulsure Alkalier og Udrystning med Æther, ved hvis Fordampning den udskilles krystallinsk.

3. Metalcyanider.

A. Enkelte Cyanider.

Cyankalium, KCy, kan, som ovenfor nævnt, dannes ved Glødning af Kul og Kaliumcarbonat i en Kvælstofstrøm, eller ved lavere Temp. i en Ammoniakstrøm; ved Forbrænding af Kalium i Cyan osv. 1) I kemisk ren Tilstand faas det ved at mætte en vinaandig Opløsning af Kaliumhydroxyd med Cyanbrinte. Ledes vandfri Cyanbrinte i en Opløsning af Kaliumhydroxyd i absolut Alkohol, udskiller Saltet sig straks krystallinsk. 2) Ved Glødning af afvandet Ferrocyankalium i en Jerndigel uden Luftens Adgang (sml. S. 46) spaltes dette Salt, idet

$$K_4FeCy_6 = 4KCy + FeC_2 + N_2.$$

Kulstofjernet afsætter sig let, saa at det klare, smeltede Cyankalium kan hældes fra. Af det tilbageblivende Kulstofjern kan Resten af Saltet udtrækkes med kogende Vinaand. 3) Mindre rent og især blandet med Kaliumcyanat er det s. k. Liebigske Cyankalium, der faas ved at smelte afvandet Ferrocyankalium med Potaske, lade det udskilte Jern sætte sig og hælde den klare, smeltede Masse fra [1]).

$$K_4FeCy_6 + K_2CO_3 = 5KCy + KOCy + Fe + CO_2.$$

Ved denne Metode faas altsaa vel et større Udbytte end efter (2), men $^1/_6$ af Cyanet er til Stede som Cyanat. Herpaa kan imidlertid til Dels bødes ved Tilsætning af noget Kul til den oprindelige Blanding og noget stærkere Glødning end sædvanligt, idet Kaliumcyanat derved delvis reduceres til Cyankalium.

Cyankalium krystalliserer ved Smeltning og Afkøling i Terninger, af Opløsninger i Oktaedre. Det er letopløseligt i Vand, tungtopløseligt i kold, letopløseligt i varm Vinaand. Saltet selv ligesom dets vandige Opløsning lugter af Blaasyre, som nemlig frigøres af Luftens Kulsyre. Det er ligesaa giftigt som Blaasyre.

---

[1]) Rodgers Ph. M. 4, 91 (1834); B. Jb. 15, 161.

Den vandige Opløsning er stærkt hydrolyseret, reagerer derfor alkalisk og sønderdeles ved Kogning til myresurt Kalium og Ammoniak (sml. S. 43 f.). Ophedet uden Luftens Adgang smelter det uforandret; ved Adgang af Luften derimod under Optagelse af Ilt til Kaliumcyanat. Dette sidste sker ogsaa ved Ophedning af Saltet med Metalilter; derfor benyttes det hyppig som Reduktionsmiddel, f. Eks. ved Blæserørsforsøg: $KCy + CuO = KOCy + Cu$. Ved Sammensmeltning med Svovl eller Kogning med f. Eks. gult Svovlammonium danner det Thiocyankalium (Rhodankalium), KSCy. Det kan derfor ogsaa anvendes som Reduktionsmiddel overfor Sulfider: $As_2S_3 + 3KCy = 2As + 3KCyS$.

Cyankalium finder Anvendelse i Galvanoplastik (se nedenfor), Fotografi, som Reduktionsmiddel i Metallurgien og som kemisk Reagens. Af Malmene i Transwaal udtrækkes fintdelt Guld med Cyankaliumopløsning: $2Au + 4KCy + O + H_2O = 2KAuCy_2 + 2KOH$. Af Opløsningen udskilles Guldet med Zink.

Cyanammonium, NH_4Cy, dannes, naar Ammoniak kommer i Berøring med Kul eller Kulilte ved høj Temp, og findes derfor i den urensede Gas (S. 41 og 50), men fremstilles ved Opvarmning af en tør Blanding af Cyankalium og Salmiak, idet Saltet meget let (under 40°) sublimerer (i Terninger). Yderst giftigt, letopløseligt i Vand og Vinaand.

Cyannatrium, $NaCy,2H_2O$, fremstilles i det store ved til smeltet Cyannatrium at sætte lige At. Kul og Natrium og lede Ammoniak i Blandingen. Herved fordobles Mængden af Cyannatrium.

$$NH_3 + Na = \underset{\text{Natriumamid}}{NaNH_2} + H \qquad NaNH_2 + NaCN = \underset{\text{Dinatriumcyanamid}}{Na_2N.CN} + 2H$$

$$Na_2N.CN + C = 2NaCN$$

Opløsningen inddampes i Vacuum. Over 35° krystalliserer Saltet vandfrit.

Cyansølv, AgCy, dannes ved Fældning af en Opløsning af Cyankalium med et Overskud af Sølvnitrat (sml. S. 48) som et hvidt osteagtigt Bundfald, der er uopløseligt i Vand og Salpetersyre, opløseligt i Ammoniak og Cyankalium og altsaa heri ganske ligner Chlorsølv. Men det bliver ikke violet i Lyset og sønderdeles ved Ophedning under Udvikling af Cyan. Sker Ophedningen uden Luftens Adgang, saa bestaar Resten af en Blanding

af Sølv og s. k. Paracyansølv, en graa, metalglinsende Masse som næppe kendes i ren Tilstand.

Mercuridcyanid, $HgCy_2$, fremstilles ved at opløse Kvægsølvtveilte i et lille Overskud af Blaasyre eller digerere det med Berlinerblaat og Vand:

$$\left.\begin{matrix}{}^{II}Fe \\ {}^{III}Fe_2\end{matrix}\right\}{}^{II}(FeCy_6)_2 + 6HgO + 6H_2O = 6HgCy_2 + 3Fe(OH)_2 + 2Fe(OH)_3$$

Kvægsølvcyanidet krystalliserer let af sin vandige Opløsning i farveløse Prismer og er meget giftigt. Dets Opløsning forholder sig overfor Reagenser meget forskelligt fra andre Mercuridsalte og Cyanider. I absolut Alkohol og Æther er det tungtopløseligt, i alm. Vinaand letopløseligt. — Et Mercurocyanid eksisterer ikke. Sættes Mercuronitrat til en Cyankaliumopløsning, udskilles straks Kvægsølv og danner Mercuridcyanid: $Hg_2(NO_3)_2 + 2KCy = 2KNO_3 + Hg + HgCy_2$. Omvendt udvikles Cyan ved Opvarmning af en Kobbersulfatopløsning med Cyankalium (S. 41).

Cyaniderne af Alkalimetallerne og de alkaliske Jordarters Metaller er opløselige i Vand, reagerer alkalisk og sønderdeles af Kulsyre; ogsaa Cyankvægsølv er opløseligt i Vand, men det reagerer neutralt og sønderdeles ikke af Kulsyre, ja end ikke af svag Svovlsyre, men let af Saltsyre. Næsten alle andre Cyanmetaller er uopløselige i Vand, de fleste ogsaa i svage Syrer, men opløselige i Cyankalium og andre Cyankalimetaller. Herved dannes:

B. Dobbeltcyanider

som Kaliumsølvcyanid o. l., hvori det ene Metal er et Alkalimetal. Disse Dobbeltcyanider er følgelig opløselige i Vand. Ved Dobbeltdekomposition med Salte af tunge Metaller bytter Alkalimetallet Plads med det tunge Metal under Dannelse af Dobbeltcyanider af to tunge Metaller. Saadanne er næsten alle uopløselige i Vand, de fleste ogsaa i svage Syrer. Kun nogle faa har større Vigtighed.

De Dobbeltcyanider, hvori det ene Metal er et Alkalimetal, forholder sig i adskillige Henseender paa meget forskellig Maade. Af nogle fældes det tunge Metal af Svovlbrinte (f. Eks. Dobbelt-

cyaniderne af Kvægsølv, Sølv, Cadmium); af andre derimod ikke (f. Eks. Dobbeltcyaniderne af Platin, Kobber, Jern, Kobolt, Nikkel, Mangan, Zink). Ogsaa overfor Syrer forholder de sig forskelligt. I nogle substitueres Alkalimetallet ligefrem af Brint, uden at Molekulet iøvrigt sønderdeles; saaledes giver Ferrocyankalium med Saltsyre Ferrocyanbrinte. I andre sønderdeles hele Molekulet, og Cyanidet af det tunge Metal, som i Reglen er uopløseligt i Syrer, udskiller sig; saaledes giver K_2NiCy_4 med Saltsyre uopløseligt Cyannikkel, $NiCy_2$, Chlorkalium og Cyanbrinte. Cyankobolt forholder sig mærkeligt nok ganske anderledes. Det brunrøde Koboltcyanure, $CoCy_2$, opløses i Cyankalium, men sættes til denne Opløsning et Par Draaber Saltsyre, (hvorved dannes Cyanbrinte) og koges, saa foregaar følgende Virkning:

$$CoCy_2 + 3KCy + HCy = \underset{\text{Koboltidcyankalium}}{K_3CoCy_6} + H$$

og det herved dannede letopløselige, gule og krystallinske Koboltidcyankalium (sml. nedenfor Ferridcyankalium) spaltes ikke af Saltsyre.

Efter dette korte Overblik over Dobbeltcyaniderne skal vi noget nærmere omtale de vigtigste.

Kaliumsølvcyanid, $KAgCy_2$. Sættes Sølvnitrat til vandigt Cyankalium, opløses det dannede Bundfald (Cyansølv), indtil dette Dobbeltsalt er dannet, altsaa indtil der paa 2 Mol. Cyankalium er anvendt 1 Mol. Sølvnitrat. Det mindste Overskud af Sølvnitrat frembringer nu blivende Bundfald. Dette Forhold anvendes til Titrering af Cyanbrinte i svagt alkalisk Opløsning. Til galvanisk Forsølvning benyttes en Opløsning af dette Dobbeltsalt, som hertil sædvanlig fremstilles ved at opløse Chlorsølv i Cyankalium: $2KCy + AgCl = KAgCy_2 + KCl$. Det synes, som om det Cyansølv, der faas af $KAgCy_2$ og $AgNO_3$, er Ag_2Cy_2, medens det, der faas af $KAgCy_2$ og fortyndet HNO_3, er $AgCy$ [1]).

Kaliumguldcyanure, $KAuCy_2$, faas let i Opløsning ved Elektrolyse af en Cyankaliumopløsning med Guldblikelektroder og anvendes til galvanisk Forgyldning. Se ogsaa S. 46.

Baryumplatocyanid, $Ba^{II}PtCy_4,4H_2O$, der har fundet Anven-

[1]) J. Wagner. C. C. 1903, II, 827.

delse til Paavisning af Røntgen's Straaler, fremstilles[1]) efter Ligningen:

$$H_2PtCl_6 + 4HCy + 5Ba(OH)_2 + SO_2 = BaPtCy_4 + 3BaCl_2 + BaSO_4 + 8H_2O,$$

idet man til en Platinchloridopløsning sætter den beregnede Mængde Cyanbrinte og Baryumhydroxyd og under Opvarmning tilleder Svovlsyrling, indtil Opløsningen er farveløs. Man filtrerer den varme Opløsning, inddamper Filtratet noget og faar ved Afkøling næsten alt Baryumplatocyanid udskilt (i gule Prismer med et grønt Skær), da Saltet er meget tungtopløseligt i en kold Chlorbaryumopløsning. Heraf kan alle de pragtfuldt dichroitiske Platocyaniddobbeltsalte fremstilles ved Dobbeltdekomposition med opløselige Sulfater — og ligeledes iridiumfrit Platin.

Ferrocyankalium[2]), $K_4FeCy_6,3H_2O$ (gult Blodludsalt, gult Cyanjernkalium) vindes i det store ved Glødning af Affald af dyriske Stoffer (Blod, Horn, Klove, Læder) og Smeltning af de dannede Dyrkul med raa Potaske og Jern. Herved dannes, som vi ovenfor har hørt (S. 41), Cyankalium; men da saadanne dyriske Stoffer indeholder Svovl, ligesom den raa Potaske indeholder Sulfater, der ved Glødning med Kul reduceres til Svovlmetaller, saa dannes tillige Svovljern (FeS). Naar nu den smeltede Masse udtrækkes med Vand, saa foregaar følgende Virkning:

$$6KCy + FeS = K_4FeCy_6 + K_2S.$$

I den nyere Tid anvendes jævnlig en noget anden Fremgangsmaade, idet man smelter Dyrkullene med ren Potaske, udtrækker det dannede Cyankalium med Vand og tilsætter frisk fældet Ferrocarbonat. Man har da som før:

$$6KCy + FeCO_3 = K_4FeCy_6 + K_2CO_3.$$

Da baade Svovlkalium og Kaliumcarbonat krystalliserer vanskeligt og er meget lettere opløselige end det villigt krystalliserende Ferrocyankalium, faas dette let rent.

Hvor Belysningsgassen renses med Myremalm, vindes Ferrocyankalium af Gasrensemassen. Gassens Cyanammonium (se S

[1]) P. Bergsøe, Z. anorg. Ch. 19, 318 (1898). [2]) Sage, 1772.

41) sønderdeles nemlig for en stor Del af dens Kulsyre, og den frigjorte Cyanbrinte optages af Jernilterne i Form af Berlinerblaat:

$$12HCy + 3FeO + Fe_2O_3 = 6H_3O + \left.\begin{matrix}\overset{II}{Fe}\\ \overset{III}{Fe_2}\end{matrix}\right\}(FeCy_6)_2.$$

Hvis Gassen er ammoniakalsk, dannes tillige Rhodanammonium, idet:

$$Fe_2O_3 + 3H_2S = 3H_2O + Fe_2S_3\ ^1)$$
$$\text{og } NH_4Cy + Fe_2S_3 = NH_4CyS + 2FeS.$$

Af den udnyttede Gasrensemasse udtrækkes da Rhodanammonium med varmt Vand og udkrystalliseres ved Afkøling elller oparbejdes paa anden Maade. Den udludede Rest ophedes med Damp med Kalk i lukkede Kasser, hvorved dannes opløseligt Ferrocyancalcium. Af dettes Opløsning udskiller Chlorkalium det næsten uopløselige Ferrocyancalciumkalium, der ved Kogning med Potaske giver Calciumcarbonat og Ferrocyankalium. Altsaa:

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{Fe}\\ \overset{III}{Fe_2}\end{matrix}\right\}(FeCy_6) + 4Ca(OH)_2 = 2Ca_2FeCy_6 + Fe(OH)_2 + 2Fe(OH)_3$$
$$Ca_2FeCy_6 + 2KCl = CaK_2FeCy_6 + CaCl_2$$
$$CaK_2FeCy_6 + K_2CO_3 = K_4FeCy_6 + CaCO_3$$

Ferrocyankalium krystalliserer i store, gule, tilsyneladende kvadratiske, men i Virkeligheden monokline Former.. Det er opløseligt i omtrent 4 Dele koldt Vand, meget lettere i varmt, men uopløseligt i Vinaand. Allerede ved 100° taber Saltet alt Krystalvand og falder hen til et hvidt Pulver. Det er ikke giftigt, virker kun let afførende. Dets Sønderdeling ved Smeltning for sig eller med Kaliumcarbonat er omtalt ved Cyankalium.

Ved Ophedning med Kvægsølvchlorid giver tørt Ferrocyankalium: Cyan ($K_4FeCy_6 + 3HgCl_2 = 4KCl + FeCl_2 + 3HgCy_2$); ved Opvarmning med fortyndet Svovlsyre: Cyanbrinte (S. 43), med stærk Svovlsyre: Kulilte[2]); ved Ophedning med tørt Kaliumdichromat: Kaliumcyanat (S. 55); ved Ophedning med Svovl: Kalium- og Ferro-Thiocyanat (S. 56).

I vandig Opløsning gaar det ved Iltningsmidler over til Ferridcyankalium (S. 53) f. Eks.

$$K_4\overset{II}{Fe}Cy_6 + Cl = KCl + K_3\overset{III}{Fe}Cy_6.$$

---

[1]) U. Ch. 341. [2]) Ib. 197.

Berlinerblaat[1]). Den hvide Rest fra Blaasyredestillationen (S. 43) bliver i Luften hurtigt, ved stærkere Iltningsmidler straks blaa under Dannelse af opløseligt Berlinerblaat[2]), idet f. Eks.

$$\left.\begin{matrix} K_2 \\ {}^{II}Fe \end{matrix}\right\} FeCy_6 + Cl = KCl + \left.\begin{matrix} K \\ {}^{III}Fe \end{matrix}\right\} FeCy_6$$

Den samme Forbindelse dannes i Form af et mørkeblaat, fyldigt, amorft Bundfald, naar man sætter et Ferridsalt f. Eks. Jernchlorid til et Overskud af Ferrocyankalium:

$$K_4FeCy_6 + FeCl_3 = 3KCl + \left.\begin{matrix} K \\ {}^{III}Fe \end{matrix}\right\} FeCy_6$$

Dette Bundfald er uopløseligt i Saltopløsninger, men opløseligt i rent Vand med dyb, mørkeblaa Farve. Opløsningen giver med Ferrosalte et blaat, i Vand og svage Syrer uopløseligt Bundfald, Berlinerblaat, $\left.\begin{matrix} {}^{II}Fe \\ {}^{III}Fe_2 \end{matrix}\right\} (FeCy_6)_2$. Dette vigtige Farvestof fremstilles i det store ved Fældning af jerntveilteholdig Jernvitriol med Ferrocyankalium og Udvaskning af det blaa Bundfald med luftholdigt eller chlorholdigt Vand. Det angribes ikke af fortyndede Syrer, men vel af koncentrerede; konc. Svovlsyre omdanner det f. Eks. uden Blaasyreudvikling til en farveløs Klister; ved Fortynding med Vand udskilles det igen. Navnlig i frisk fældet Tilstand opløses det af vandig Oxalsyre med blaa, af neutralt vinsurt Ammonium med violet Farve. Begge disse Opløsninger bruges som Blæk. Behandles Berlinerblaat med Alkalier, sønderdeles det let under Gendannelse af Ferrocyankalium og Udskillelse af Ferro- og Ferridhydroxyd:

$$\left.\begin{matrix} {}^{II}Fe \\ {}^{III}Fe_2 \end{matrix}\right\} (FeCy_6)_2 + 8KOH = 2K_4FeCy_6 + Fe(OH)_2 + 2Fe(OH)_3$$

Dets Sønderdeling ved Kogning med Kvægsølvilte og Vand er omtalt ved Cyankvægsølv.

Berlinerblaat anvendes som Malerfarve, især til Vand- og Limfarve, og i Farveriet, hvor det dog i Reglen dannes ved Dobbeltsønderdeling i selve Tøjernes Porer.

[1]) Woodward, 1724. [2]) Berzelius. Schw. 30, 34 (1820).

Naar man til opløseligt Berlinerblaat sætter et Ferridsalt, ombyttes Kalium med en ækvivalent Mængde trivalent Jern, og den herved dannede Forbindelse opstaar ogsaa, naar man sætter Ferrocyankalium til Overskud af et Ferridsalt:

$$3\left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{\text{K}}\\ \overset{\text{III}}{\text{Fe}}\end{matrix}\right\} FeCy_6 + FeCl_3 = 3KCl + \overset{\text{III}}{Fe_4}(FeCy_6)_3$$

$$3\,K_4FeCy_6 + 4FeCl_3 = 12KCy + \overset{\text{III}}{Fe_4}(FeCy_6)_3$$

Ogsaa denne Forbindelse er et mørkeblaat Bundfald af samme Egenskaber som uopløseligt Berlinerblaat, kun giver det med Alkalier alene Ferridhydroxyd og Ferrocyankalium. Det udgør jævnlig en Bestanddel af Berlinerblaat, saaledes som dette findes i Handelen, idet man ved længere Vaskning med luft- eller chlorholdigt Vand faar f. Eks.

$$3\left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\\ \overset{\text{III}}{Fe_2}\end{matrix}\right\} (FeCy_6)_2 + 3Cl = FeCl_3 + 2\overset{\text{III}}{Fe_4}(FeCy_6)_3$$

Andre Ferrocyanider. De fleste Salte af tunge Metaller fældes af Ferrocyankalium, idet dettes Kalium delvis eller fuldstændig bytter Plads med det tunge Metal. Disse Bundfald forholder sig analogt med Berlinerblaat, idet de næsten alle er tungt- eller uopløselige i Vand og svage Syrer, medens de af Alkalier sønderdeles under Gendannelse af Ferrocyankalium og Udskillelse af det tunge Metals Hydroxyd. Som oftest er Bundfaldene hvide. Ogsaa med rene, tveiltefri Ferrosalte faas et hvidt Bundfald, identisk med det, der dannes ved Fremstilling af Blaasyre, og som derfor i Luften meget hurtigt iltes til opløseligt Berlinerblaat. — Sættes et Cupridsalt til Ferrocyankalium (saaledes at dette er i Overskud), dannes $K_2CuFeCy_6$; sættes omvendt Ferrocyankalium til et Overskud af et Cupridsalt, dannes Cu_2FeCy_6. Begge er brune og danner ved deres store Tungtopløselighed i svage Syrer et vigtigt og skarpt Middel til Eftervisning af Spor af Kobber.

Ferridcyankalium, $K_3\overset{\text{III}}{Fe}Cy_6$ (rødt Blodludsalt, rødt Cyanjernkalium), dannes, som ovenfor nævnt, ved Indvirkning af Iltningsmidler paa Ferrocyankalium. Det fremstilles sædvanligt ved at lede Chlor til en Opløsning af Ferrocyankalium, indtil

Opløsningen ikke mere fælder Ferridsalte[1]), eller end lettere ved at behandle en Opløsning af 1 Mol. Ferrocyankalium med 1 At. Brom:

$$\overset{II}{K_4FeCy_6} + Br = \overset{III}{K_3FeCy_6} + KBr.$$

Ferridcyankalium krystalliserer i store, røde, monokline Prismer, isomorft med Koboltidcyankalium (S. 48) og med de analogt sammensatte Salte, Chromid- og Manganidcyankalium[2]). Det er let opløseligt i koldt og endnu lettere i varmt Vand, men uopløseligt i Vinaand. Den vandige Opløsning er brunliggrøn. Af reducerende Stoffer omdannes det, især ved Tilstedeværelse af Alkalier, let til Ferrocyankalium og virker derfor som et kraftigt Iltningsmiddel, idet

$$K_3FeCy_6 + KOH = K_4FeCy_6 + OH$$

og Hydroxylet in statu nasc. virker paa det let iltelige Stof. Saaledes iltes Svovlbrinte til Vand og Svovl, svovlsyrlige Salte til svovlsure, Chromidsalte til chromsure Salte, Blyilte til Blyoverilte, Manganforilte til Manganoverilte osv.

Med Ferridsalte giver Ferridcyankalium i Alm. intet Bundfald, men Vædsken farves mørkebrun. Ferrosalte forholder sig derimod paa lignende Maade som andre letiltelige Stoffer, idet de reducerer Ferridcyanforbindelsen til en Ferrocyanforbindelse, og selv iltes til Ferridsalte. Sættes saaledes en tveiltefri Ferrosaltopløsning til et stort Overskud af Ferridcyankalium, saa dannes opløseligt Berlinerblaat, i alle Henseender identisk med det ovenfor beskrevne[3]):

$$\overset{III}{K_3FeCy_6} + FeCl_2 = 2KCl + \left.\begin{matrix} K \\ \overset{III}{Fe} \end{matrix}\right\} FeCy_6$$

Anvendes Overskud af Ferrosaltet, dannes uopløseligt Berlinerblaat:

$$2\left.\begin{matrix} K \\ \overset{III}{Fe} \end{matrix}\right\} FeCy_6 + FeCl_2 = 2\,KCl + \left.\begin{matrix} \overset{II}{Fe} \\ \overset{III}{Fe_2} \end{matrix}\right\} (FeCy_6)_2$$

---

[1]) L. Gmelin. Schw. 34, 325 (1822). [2]) O. T. Christensen. J. pr. Ch. [2] 31, 163 (1885). [3]) Skraup. W. Ak. B. 74, II, 313 (1876). K. A. Hofmann. A. 337, 1 (1905).

At det saaledes erholdte uopløselige Berlinerblaat virkelig er identisk med og ikke blot isomert med det ovenfor af Ferrocyankalium dannede, fremgaar af, at det ved Behandling med Alkalier giver Ferro- og ikke Ferridcyankalium.

Berlinerblaats Dannelse ad disse to forskellige Veje tjener som et vigtigt Middel til at eftervise saavel Ferrosalte (med Ferridcyankalium) som Ferridsalte (med Ferrocyankalium).

Til Kopiering af Tegninger vædes Papir med en blandet Opløsning af Ferridcyankalium og Jernchlorid, bedækkes med den paa Kalkerpapir udførte Tegning og udsættes for Sollys, som i Nærværelse af organiske Stoffer reducerer Ferridsalte til Ferrosalte. Derved bliver altsaa hele Papiret blaat, undtagen hvor Tegningens Linier hindrer Lysets Virkning. Efter Udvaskningen viser Tegningen sig da hvid paa blaa Grund.

Ogsaa med de fleste andre Salte af tunge Metaller giver Ferridcyankalium Bundfald, i hvilke Kalium er ombyttet med tunge Metaller. Disse Bundfald har i Reglen rødbrune (saaledes det i svag Salpetersyre tungtopløselige Ferridcyansølv, Ag_3FeCy_6), grønbrune, gulbrune o. l. Farver. I Reglen er de amorfe, Blysaltet er krystallinsk. De sønderdeles let af Alkalier under Gendannelse af Ferridcyankalium og Udskillelse af det tunge Metals Hydroxyd, for saa vidt dette ikke let iltes højere; thi i saa Fald dannes dette højere Iltningstrin og Ferrocyankalium (sml. ovenfor).

Ferro- og Ferridcyanbrinte. Fælder man Ferrocyankalium med stærk Saltsyre, opløser det udpressede Bundfald i Vinaand og fælder med Æther, udskilles farveløse Krystalblade af en Forbindelse af Ferrocyanbrinte med Æther[1]). — Ferridcyanbrinte kan faas i brune Naale ved Sønderdeling af Ferridcyanbly med svag Svovlsyre og forsigtig Inddampning af Filtratet.

Af Ferrocyanforbindelser dannes ved en ikke nøje bekendt Proces de s. k. Nitroprussidforbindelser, af hvilke Nitroprussidnatrium (mulig $Cy_5(NO)FeNa_2$, $2H_2O$[2])) er den eneste vigtige. Den faas ved Opvarmning af Ferrocyankalium med fortyndet Salpetersyre, (hvorved udvikles Kulsyre, Kvælstof, Kvælstofilter og Blaasyre), indtil den brune Vædske ikke længere giver blaat Bundfald med en Jernvitriolopløsning. Derpaa afkøles det hele, Vædsken hældes fra det udkrystalliserede Salpeter, fortyndes med Vand og neutraliseres med kulsurt Natron. Ved Inddampning udkry-

[1]) Browning. J. ch. soc. 77, 1233 (1900). [2]) Se dog K. A. Hofmann. Z. an. Ch. 10, 262, 11, 31, 278 (1896).

stalliserer nu Nitroprussidnatrium i smukke, røde Krystaller, som skilles mekanisk fra indblandet Salpeter og renses ved Omkrystallisation[1]). Saltet er letopløseligt i Vand. Opløsningen giver med opløselige Svovlmetaller (ikke med fri Svovlbrinte) en intensiv purpurrød eller purpurblaa Farve, der dog snart forsvinder.

4. Cyansyre og Thiocyansyre.

Cyansyre, HO.Cy. — Ved Smeltning under Luftens Adgang eller med faste Iltningsmidler f. Eks. Mønie, Brunsten, Kaliumdichromat optager Alkalimetallernes Cyanider Ilt og gaar over til Cyanater: $KCy + O = KOCy$[2]).

Til Fremstilling af Kaliumcyanat kastes en Blanding af 4 D. afvandet Ferrocyankalium og 3 D. Kaliumdichromat portionsvis i en ophedet Jernskaal, og det sorte pulverformige Reaktionsprodukt udtrækkes med en varm Blanding af Vinaand paa 80 % med $\frac{1}{10}$ Methylalkohol, hvoraf Saltet krystalliserer i farveløse Krystalblade. Det er letopløseligt i Vand, men denne Opløsning sønderdeles snart, især ved Opvarmning og øjeblikkeligt ved Tilsætning af Syrer, til Kulsyre og Ammoniak:

$$HO.CN + 2H_2O = HO.CO.OH + NH_3.$$

Herefter synes Cyansyre at være et Nitril af Kulsyre (sml. S. 44) Om Saltene er analogt sammensatte, er tvivlsomt. Adskilligt taler for, at de er O=C=N.M.

Cyansyren kan derfor ikke fremstilles af Kaliumcyanat ved Syrer. Ved Eddikesyre frigøres den vel uden Sønderdeling, men den polymeriserer sig straks til Cyanursyre (se nedenfor), hvis Formel er netop den 3-dobbelte af Cyansyrens. Af denne Cyanursyre faas imidlertid Cyansyre ved tør Destillation i en Kulsyrestrøm, idet Dampene fortættes i en Kuldeblanding: $H_3.O_3.Cy_3 = 3H.O.Cy$, Den saaledes dannede Cyansyre er en farveløs Vædske af stikkende sur Lugt, og som paa Huden frembringer meget smertelige Blærer. Saa snart den tages ud af Kuldeblandingen, bliver den uklar og forvandler sig under betydelig Varmeudvikling til en ny, fast, polymer Forbindelse, Cyamelid, hvis Molekules Størrelse ikke kendes, men som ved Destillation igen giver Cyansyre[3]).

[1]) Playfair Ph. Tr. 1849, II, 477. [2]) Wöhler. Pogg. 71, 95 (1822), 73, 157 (1823). [3]) Liebig og Wöhler. Pogg. 20, 383 (1830).

Cyansyredamp forener sig med tør Ammoniak til en hvid, meget fyldig, krystallinsk Masse af Ammoniumcyanat, $NH_4.O.Cy$. Dette er letopløseligt i Vand, og den frisk tilberedte Opløsning reagerer som Ammoniumcyanat, idet den med Kalilud giver Kaliumcyanat og Ammoniak, med Syrer Cyansyre, der straks spaltes paa ovennævnte Maade. Men allerede i Kulden gaar opløst Ammoniumcyanat (eller en Blanding af Kaliumcyanat og Ammoniumsulfat) snart, og ved Opvarmning øjeblikkelig over til det isomere Urinstof:

$$\underset{\text{Ammoniumcyanat}}{NH_4.O.CN} \quad \text{eller} \quad O{=}C{=}N.NH_4 = \underset{\text{Urinstof}}{O{=}C\langle^{NH_2}_{NH_2}}$$

Denne Proces, hvorved første Gang en organisk Forbindelse fremstilledes syntetisk, udførtes af Wöhler[1]) 1828.

Thiocyansyre, HS.Cy, (Sulfocyansyre, Rhodanbrinte.) Ligesom Kaliumcyanat dannedes ved Sammensmeltning af Ferrocyankalium med iltende Stoffer, saaledes kan Kaliumthiocyanat, KSCy (Rhodankalium), fremstilles ved Sammensmeltning af Ferrocyankalium med Svovl[2]), hvorved dannes en Blanding af Thiocyanater af Kalium og (divalent) Jern:

$$K_4FeCy_6 + 6S = 4KCyS + \overset{II}{Fe}(CyS)_2$$

Derpaa behandles Massen med Vand; af Udtrækket udskilles Jernforiltet ved Kaliumcarbonat. Filtratet inddampes til Tørhed, Thiocyankalium udtrækkes med Vinaand og krystalliserer ved Inddampning af Opløsningen i Naale, der flyder hen i fugtig Luft. Med Ferridsalte giver opløste Rhodanater i svagt sur Vædske en intensiv rød Farve (*ῥόδον*: Rose), idet der dannes $\overset{III}{Fe}(CyS)_3$; i en Blanding af et Cupridsalt med Svovlsyrling: hvidt Cuprorhodanid ($2CuSO_4 + 2KCyS + SO_2 + 2H_2O = Cu_2[CyS]_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$); med Sølvsalte: hvidt, osteagtigt AgCyS; med Mercuridnitrat (ikke med Chloridet): hvidt krystallinsk $Hg(CyS)_2$. Cupro- og Sølvsaltene kan paa Grund af deres Uopløselighed i Vand og svage Syrer benyttes til kvantitativ Bestemmelse af Kobber og Sølv. Mercuridsaltet forbrænder ved Ophedning og efterlader en ganske overordenlig fyldig Masse (»Faraoslanger«), som hovedsagelig bestaar af raat Mellon (Cy_9N_3). Processen er ikke nøjere bekendt.

[1]) Pogg. 12, 253. [2]) Porret Ph. Tr. 1814, 527.

En ren Opløsning af Thiocyansyre faas af Baryumsaltet (af Cuprosaltet med Baryumhydroxyd eller Baryumsulfid) og den beregnede Mængde fortyndet Svovlsyre. Destilleres en 10 % Opløsning af Syren i Vacuum, og afvandes Dampen med Chlorcalcium ved 40°, faas den vandfri Syre som en meget flygtig Vædske, der, naar den tages ud af Kuldeblandingen, under stor Varmeudvikling forandres til en fast, amorf, gul Masse (sml. Cyamelid S. 55). — Sættes 5 cm³ mættet Rhodankaliumopløsning til en kold Blanding af 30 cm³ konc. Svovlsyre og 50 cm³ Vand, faas ved svag Opvarmning Kulstofoxysulfid:

$$HS.CN + 2H_2O = HS.CO.OH + NH_3$$
$$\text{og} \qquad HS.CO.OH = SCO + H_2O$$

Forholdet er altsaa ganske som ved Cyansyren[1]).

Ammoniumthiocyanat, $NH_4.S.Cy$ (Rhodanammonium), vindes, som nævnt S. 50, af Gasrensemassen, findes i Spyt og dannes ved Opvarmning af Cyanbrinte med Ammoniak og gult Svovlammonium:

$$NH_3 + HCy + (NH_4)_2S_2 = NH_4.S.Cy + (NH_4)_2S$$

Da det overfor Jerntveiltesalte forholder sig som Rhodankalium, bliver denne Dannelsesmaade en meget fin Reaktion paa Cyanbrinte. Til Fremstilling af Thiocyanammonium blandes stærkt Ammoniakvand med Vinaand og Svovlkulstof. Efter Henstand afdestilleres Vinaanden, og Resten inddampes til Krystallisation paa Vandbad. Der dannes her først sulfocarbaminsurt Ammoniak, som ved Kogning af Opløsningen spaltes til Rhodanammonium og Svovlbrinte[2]):

$$S{=}C{=}S + NH_3 = S{=}C\langle\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix} \xrightarrow[+\,NH_3]{} S{=}C\langle\begin{matrix}NH_2\\SNH_4\end{matrix} \xrightarrow{-\,H_2S} C\langle\begin{matrix}\equiv N\\SNH_4\end{matrix}$$

Ved Opvarmning til 150° omdannes Rhodanammonium analogt med Ammoniumcyanat til Sulfourinstof:

$$\underset{\text{Rhodanammonium}}{NH_4.S.CN} \quad \text{eller} \quad \underset{\text{Sulfourinstof}}{S{=}C{=}N.NH_4 = S{=}C\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}}$$

---

[1]) Klason. J. pr. Ch. [2] 35, 400 (1887). [2]) Zeise. V. S. Skr. n. m. [4] 2, 105 (1826).

5. Cyanursyre

er en 3-basisk Syre, $C_3N_3O_3H_3$, altsaa polymer med Cyansyre, men ligesom ved denne er Bygningen tvivlsom, kun saa meget er sikkert, at den er symmetrisk. Den dannes ved Ophedning af Urinstof[1]):

$$3CON_2H_4 = C_3N_3O_3H_3 + 3NH_3 \quad \text{(sml. S. 182)}$$

eller lettere ved at lede Chlor i smeltet Urinstof ved 130°—140°:

$$3CON_2H_4 + 3Cl = C_3N_3O_3H_3 + 2NH_4Cl + HCl + N,$$

udtrække Massen med koldt Vand og omkrystallisere den tilbageblivende Cyanursyre af kogende Vand. Den krystalliserer med 2 Mol. Krystalvand i tungtopløselige Prismer og dannes ogsaa ved at koge Cyanurchlorid (se nedenfor) med Kalilud. Som 3-basisk Syre danner den ligesom Fosforsyre 3 Rækker af Salte, dog særlig let sure Salte med 1 Æqv. Metal.

Den tilsvarende Thiocyanursyre faas analogt af Cyanurchlorid og konc. Kaliumsulfhydrat[2]).

6. Cyanchlorider og Cyanamider.

Cyanchlorid, CN.Cl, faas bedst ved at mætte en Opløsning af Cyanbrinte i 5 D. Vand med Chlor, hvorved Chlorcyanet udskilles paa Bunden som en Olie. Det rektificeres over noget Kvægsølvtveilte, som tilbageholder Cyanbrinte, Chlor og Chlorbrinte[3]). Cyanchlorid er en farveløs, yderst giftig Vædske (Kp. 15°, Smp. — 5°). I uren Tilstand polymeriserer den sig let til

Cyanurchlorid, $C_3N_3.Cl_3$, der ogsaa kan dannes af Cyanursyre og Phosphorchlorid($Cy_3[OH]_3 + 3PCl_5 = Cy_3Cl_3 + 3HCl + 3POCl_3$), men bedst fremstilles ved at lede tør Cyanbrinte og derpaa under god Afkøling Chlor til Chloroform og efter Henstand afdestillere Chloroformet. Cyanurchlorid danner Krystaller af stikkende Lugt (Kp. 190°, Smp. 146°). Dets Damptæthed er 3 Gange saa stor som Cyanchloridets. Det er meget giftigt. Med Alkalier giver det Cyanursyre.

---

[1]) Liebig og Wöhler. Pogg. **20**, 369 (1830). [2]) Klason. J. pr. Ch. [2] **33**, 116 (1886). A. W. Hofmann. Ber. **18**, 2201. [3]) Wurtz C. R. **24**, 437 (1846).

Cyanjodid, CNJ, er krystallinsk og let flygtigt; det faas let ved Indvirkning af Jod paa Cyankvægsølv eller Cyankalium og forekommer jævnlig i Handelsjod.

Cyanamid, $CN.NH_2$, dannes 1) naar man leder Chlorcyan og tør Ammoniak i vandfri Æther, hvorved Salmiak udskilles[1]):

$$CN.Cl + 2NH_3 = CN.NH_2 + NH_4Cl;$$

det faas da ved Fordampning af den ætheriske Opløsning. 2) Ved at behandle en Koldtvandsopløsning af Sulfourinstof med Kvægsølvtveilte, som tilsættes lidt efter lidt under Omrystning, indtil en Draabe af Vædsken ikke mere giver Bundfald med en ammoniakalsk Sølvopløsning, d. v. s. til den ikke mere indeholder Sulfourinstof[2]):

$$CSN_2H_4 + HgO = CN_2H_2 + HgS + H_2O.$$

Naar nu Filtratet inddampes paa Vandbad, faas Cyanamid, der dog maa skilles fra lidt herved dannet Dicyanamid, $Cy_2(NH_2)_2$, ved Udtrækning med Æther, hvori Dicyanamid ikke opløses, og Fordampning af Ætheren. Cyanamid danner farveløse Krystaller (Smp. 40°), der er letopløselige i Vand, Vinaand og Æther. Ved Opvarmning polymeriserer det sig let til Dicyanamid og ved højere Temp. til Tricyanamid (Cyanuramid, Melamin). Begge Brintatomer i Cyanamid kan erstattes af Metal (sml. S. 41). Med Vand, Svovlbrinte eller Ammoniak forener det sig under visse Betingelser let resp. til Urinstof, Sulfourinstof eller Guanidin, Forhold, som er meget vigtige og derfor vil findes udførligere omtalte i det følgende.

Da Cyanradikalet ifølge sin Bygning kan virke trivalent, nemlig som $-\overset{III}{N}=C=$ eller som $=\overset{V}{N}\equiv C-$ (eller mulig som $=\overset{III}{N}.\overset{II}{C}-$), forstaar man baade Bestandigheden af Dobbeltcyanider og Cyanurforbindelser og Cyanforbindelsernes Tilbøjelighed til at danne Additionsprodukter.

---

[1]) Cloëz og Cannizzaro. C. R. 32, 62 (1851). [2]) Volhard. J. pr. Ch. [2] 9, 24 (1874).

De fede Legemers Gruppe.

I. Alkoholer

er Hydroxylsubstituter af Kulbrinter. Efter Hydroxylgruppernes Antal kaldes de monovalente, divalente osv. Som allerede ovenfor nævnt (S. 9), er der overvejende Sandsynlighed for, at hvert Hydroxyl er bundet til sit Kulstofatom. Den med Hydroxyl forbundne Del af Alkoholen kaldes Alkoholradikal eller kortere Alkyl.

Alkoholer reagerer neutralt og karakteriserer sig især ved at kunne forene sig med Syrer under Udskillelse af Vand til Alkylsalte (sammensatte Ætherarter, sml. S. 12), hvilke atter ved Behandling med Alkalier sønderdeles til den Alkohol og Alkalisaltet af den Syre, hvoraf de blev dannede. F. Eks.:

$$\underset{\text{Æthylalkohol}}{C_2H_5.OH} + \underset{\text{Eddikesyre}}{C_2H_3O.OH} = \underset{\text{Eddikeæther}}{C_2H_5.O.C_2H_3O} + H_2O$$

$$\text{og } C_2H_5.O.C_2H_3O + KOH = C_2H_5.OH + K.O.C_2H_3O.$$

I fortyndet Tilstand har den vigtigste Alkohol, Æthylalkohol, været kendt fra de ældste Tider i Form af Vin. De tidligste Forsøg paa at isolere eller dog forstærke den ved Destillation er ældre end 8. Aarh. e. Chr.[1]). Vandfri fremstilledes den først af Lowitz 1796. At der gaves andre Alkoholer, og at der i Træspiritus fandtes en saadan (Methylalkohol), som i alle Forhold viste den største Analogi med den bekendte, viste Dumas og Peligot[2]) 1835.

---

[1]) Berthelot. A. ch. ph. [6] 23, 469 (1891). [2]) A. ch. ph. 58, 5.

1. Monovalente Alkoholer af Formlen $C_nH_{2n+1}OH$.

Disse kan betragtes som Paraffiner, C_nH_{2n+2}, i hvilke 1 Brintatom er ombyttet med en Hydroxylgruppe. Ligesom Paraffinerne kan afledes af Methan, CH_4, ved gentagne Substitutioner af Radikalet Methyl, CH_3, i Stedet for Brint, saaledes kan alle Alkoholer af denne Række afledes af den laveste: $CH_3.OH$ (Hydroxylmethan, Methylalkohol) ved aldeles tilsvarende Substitutioner.

Disse Substitutioner kan imidlertid ske paa 3 væsentlig forskellige Maader. I Methylalkohol:

$$H_3C.OH$$

kan nemlig 1, 2 eller alle 3 Brintatomer i Methylgruppen erstattes med et Alkoholradikal C_pH_{2p+1}, hvorved fremkommer 3 Slags Alkoholer:

$$\left.\begin{matrix} C_rH_{2r+1} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C.OH \qquad \left.\begin{matrix} C_rH_{2r+1} \\ C_sH_{2s+1} \\ H \end{matrix}\right\} C.OH \qquad \left.\begin{matrix} C_rH_{2r+1} \\ C_sH_{2s+1} \\ C_tH_{2t+1} \end{matrix}\right\} C.OH$$

Primære	Secundære	og Tertiære
$r+1=n$	$r+s+1=n$	$r+s+t+1=n$

Eksistensen af sekundære og tertiære Alkoholer og deres vigtigste Egenskaber forudsagdes af Kolbe[1]) 1854. Den første sekundære Alkohol fremstilledes 1862 af Friedel, den første tertiære 1864 af Butlerow (S. 71 og 72n).

Det ses, at de primære Alkoholer alle indeholder Atomgruppen $-CH_2.OH$ (og at derfor Methylalkohol som $H.CH_2.OH$ selv er en primær Alkohol), at de sekundære indeholder Gruppen $=CH.OH$, og de tertiære Gruppen $\equiv C.OH$.

Det er tydeligt, at de primære, sekundære og tertiære Alkoholer vil være isomere, naar de kun har samme Antal Kulstofatomer ɔ: naar $r+1=r+s+1=r+s+t+1=n$. Men selv indenfor hver af disse Rækker kan findes Isomerier, idet de enkelte Radikaler C_pH_{2p+1} kan have en forskellig Bygning. I de to laveste Led ($n=1, 2$) findes ingen Isomerier, men allerede det tredie Led kan være:

[1]) Lehrb. d. org. Chemie **1**, 569; Braunschweig. 1854; udførligere A. **113**, 307 (1860).

$CH_3.CH_2.CH_2.OH$ eller $(CH_3)_2.CH.OH$

normal Propylalkohol (primær) — sekundær Propylalkohol (hyppig kaldet Isopropylalk.)

For n = 4 vil man kunne have 2 primære Alkoholer:

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ og $(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$

normal Butylalkohol — Isobutylalkohol [1])

Men tillige vil man kunne have en sekundær og en tertiær Butylalkohol, som begge er isomere med disse, nemlig:

$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} CH.OH$ og $(CH_3)_3.C.OH.$

sekundær — tertiær

Kaldes Methylalkohol efter Kolbes Forslag Carbinol, vil disse 4 Butylalkoholer, som alle kendes, være: Propylcarbinol, Isopropylcarbinol, Methylæthylcarbinol og Trimethylcarbinol.

For n = 5 vil 4 isomere primære Alkoholer være mulige, nemlig:

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$; $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$;

n. Amylalkohol (n. Butylcarbinol) — i. Amylalkohol (i. Butylcarbinol)

$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} CH.CH_2OH$ og $(CH_3)_3C.CH_2OH$;

optisk virksom Amylalk. [2]) (sek. Butylcarbinol) — Trimethylæthylalk. (tert. Butylcarbinol)

men desuden 3 sekundære:

$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3.CH_2.CH_2 \end{matrix}\right\} CH.OH$; $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} CH.OH$; $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ (CH_3)_2CH \end{matrix}\right\} CHOH$

Methylpropylcarbinol — Diæthylcarbinol — Methyl-i. Propylcarbinol

og 1 tertiær:

$\left.\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} C.OH.$

Dimethylæthylcarbinol

De kendes alle otte. For de højere Led stiger Antallet af isomere naturligvis stærkt.

De primære, sekundære og tertiære Alkoholer adskiller sig ved deres Forhold overfor Iltningsmidler. Vi har allerede nævnt det som en ganske almindelig Regel, at Iltningen af organiske Forbindelser fortsætter sig ved det Kulstofatom, hvor den er begyndt. Man vil derfor for en primær Alkohol have (R = et Alkoholradikal C_nH_{2n+1}):

---

[1]) Ofte betegnes for Kortheds Skyld normal ved n., Iso ved i. [2]) Det fremhævede Kulstofatom er asymmetrisk (S. 35).

$R.CH_2OH + O = RCH(OH)_2$ og $RCH(OH)_2 + O = RC(OH)_3$,

men da de saaledes dannede Forbindelser vilde have flere Hydroxyler ved samme Kulstofatom, faar man i Stedet for dem deres Anhydrider (S. 11).

$R.CH(OH)_2 - H_2O = R.C{<}^{O}_{H}$ (Aldehyd) og $R.C(OH)_3 - H_2O = RC{<}^{O}_{OH}$ (Syre).

En primær Alkohol er derfor karakteriseret ved, at den ved Iltning giver først et Aldehyd, derpaa en Syre, begge med samme Antal Kulstofatomer som Alkoholen.

En sekundær Alkohol vil ved Iltning forholde sig saaledes:

$$\left.\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\right\} CH.OH + O = \left.\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\right\} C(OH)_2,$$

men Iltningsproduktet fraspalter ogsaa her Vand af samme Grund som ovenfor og danner en Keton $\left.\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\right\} CO$ af samme Antal Kulstofatomer som Alkoholen. Iltes Ketonen videre, spaltes Molekulet, som vi senere skal se, under Dannelse af 2 Syrer, der tilsammen har det samme Antal Kulstofatomer som Alkoholen.

En tertiær Alkohol har slet ingen Brintatomer ved det med Hydroxyl forbundne Kulstofatom. Ved Iltning vil dens Molekule straks spaltes, uden at der først dannes noget Iltningsprodukt af samme Antal Kulstofatomer som den tertiære Alkohol.

A. Primære Alkoholer, $C_nH_{2n+1}OH$.

I Følge det her udviklede svarer der til enhver primær Alkohol en aldeles analogt bygget Syre med Carboxyl i Stedet for $-CH_2OH$. Herved skilles de baade fra de sekundære og de tertiære Alkoholer. Vi har saaledes følgende parallele Rækker, som dog ingenlunde indeholder alle de bekendte Led:

Primære Alkoholer:		**Fede Syrer:**	
$H.CH_2.OH$	Methylalkohol	$H.CO.OH$	Myresyre
$CH_3.CH_2.OH$	Æthylalkohol	$CH_3.CO.OH$	Eddikesyre
$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	Propylalkohol	$CH_3.CH_2.CO.OH$	Propionsyre
$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	n. Butylalkohol	$CH_3.CH_2.CH_2.CO.OH$	n. Smørsyre
$(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$	i. Butylalkohol	$(CH_3)_2CH.CO.OH$	i. Smørsyre
$CH_3(CH_2)_3.CH_2.OH$	n. Amylalkohol	$CH_3(CH_2)_3.CO.OH$	n. Valerianesyre
$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$	i. Amylalkohol	$(CH_3)_2CH.CH_2.CO.OH$	i. Valerianesyre

$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ CH.CH_2.OH	aktiv Amylalkohol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ CH.CO.OH	aktiv Valerianesyre
$(CH_3)_3$.C.CH_2.OH	Trimethylæthylalkohol	$(CH_3)_3$.C.CO.OH	Trimethyleddikesyre
CH_3.$(CH_2)_4$.CH_2.OH	n. Hexylalkohol	CH_3.$(CH_2)_4$.CO.OH	n. Capronsyre
(CH_3).$(CH_2)_5$.CH_2.OH	n. Heptylalkohol	CH_3.$(CH_2)_5$.CO.OH	n. Ønanthsyre
CH_3.$(CH_2)_6$.CH_2.OH	n. Oktylalkohol	CH_3.$(CH_2)_6$.CO.OH	n. Caprylsyre
CH_3.$(CH_2)_7$.CH_2.OH	n. Nonylalkohol	CH_3.$(CH_2)_7$.CO.OH	n. Pelargonsyre
CH_3.$(CH_2)_8$.CH_2.OH	n. Dekylalkohol	CH_3.$(CH_2)_8$.CO.OH	Caprinsyre
CH_3.$(CH_2)_{14}$.CH_2.OH	n. Cetylalkohol	CH_3.$(CH_2)_{14}$.CO.OH	Palmitinsyre
CH_3.$(CH_2)_{24}$.CH_2.OH	n. Cerylalkohol	CH_3.$(CH_2)_{24}$.CO.OH	Cerotinsyre
CH_3.$(CH_2)_{28}$.CH_2.OH	n. Myricylalkohol	CH_3.$(CH_2)_{28}$.CO.OH	Melissinsyre

Til **Fremstilling** af disse Alkoholer haves væsenlig følgende Metoder.

1. Sønderdeling af deres Alkylsalte med Kaliumhydroxyd. Saaledes vindes Methylalkohol, C_1, af oxalsurt Methyl (se nedenfor) eller af det i Naturen forekommende salicylsure Methyl (i Olien af Gaultheria procumbens); n. Hexyl- og n. Oktylalkohol af flygtige Olier i forskellige Heracleumarter; n. Cetylalkohol, C_{16}, af palmitinsurt Cetyl (i Hvalrav); n. Cerylalkohol, C_{26}, af cerotinsurt Ceryl (i kinesisk Voks); n. Myricylalkohol, C_{30}, af palmitinsurt Myricyl (den i Vinaand uopløselige Del af Bivoks). Se Voksarter. Mange fremstilles af deres kunstigt fremstillede Eddikeæthere; s. (2). De lavere Led faas ved Destillation med Kali- eller Natronlud, de højere ved Kogning med vinaandigt Kaliumhydroxyd, hvorefter Alkoholen udskilles med Vand, hvori disse højere Led er uopløselige. Til de højeste Led anvendes endogsaa Smeltning med Kaliumhydroxyd.

2. Ved Gæring. Under Indvirkning af Gær (forskellige Arter af den encellede Svamp Saccharomyces) sønderdeles flere Sukkerarter, især Druesukker og Maltose, i fortyndede Opløsninger, som tillige indeholder de for Gærens Vækst nødvendige Næringsstoffer, og ved en Temp. af 4°—35° til Æthylalkohol (Vinaand) og Kulsyre:

$$\underset{\text{Druesukker}}{C_6H_{12}O_6} = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

Begrebet Gæring vil senere blive omtalt nærmere.

Selv under de gunstigste Betingelser spaltes dog højst 95% af Sukkeret saaledes. Samtidig dannes lidt Ravsyre, 2—4% Glycerin og 1—2% Fuselolie, hvilken sidste indeholder Alkoholer, der er tungere flygtige end Æthylalkohol. Disse dannes vistnok af Aminsyrer, som hidrører fra Proteinstoffer (se disse) i Raamaterialet[1]). Den udgærede Vædske destilleres i Spiritusfabrikerne i indviklede Apparater, hvorved Hovedproduktet, Æthylalkohol (Kp. 78°.4), skilles fra største Delen af Vandet. Den saaledes vundne Raaspiritus, som indeholder den største Del af Fuselolien, der nemlig gaar over med Vanddampene, naar det meste Vinaand er afdestilleret, gaar til Spiritusraffinerierne, hvor den befries for Fuselolien (se S. 68).

En kort Oversigt over de vigtigste vinaandholdige Produkter, der tilvirkes af de forskellige Raastoffer, vil dog vise, at man langt fra i alle Tilfælde afdestillerer Vinaanden. I de nedenfor omtalte stivelseholdige Raastoffer maa Stivelsen, før Alkoholgæringen kan indtræde, omdannes til Sukker. Dette sker under Optagelse af Vand ved Indvirkning af et Ferment, der findes i spiret Byg (Malt), og som kaldes Diastase. En ringe Mængde af dette er i Stand til under bestemte Betingelser (se Gæring) at omdanne en stor Mængde Stivelse til Sukker. Flere Skimmelsvampe har den samme Virkning og anvendes ogsaa.

Af sukkerholdige Stoffer vindes:

1. Uden Destillation		2. Med Destillation	
Af Druer:	Vin	Af Vin:	Cognac
Æbler:	Cider	Rørmelasse[2]):	Rum
Andre Frugter:	Frugtvin	Kirsebær:	»Kirschwasser«
Honning:	Mjød	Svedsker:	Slivovits
Sukkerpalmesaft:	Palmevin	Roemelasse:	Spiritus

Af stivelseholdige Stoffer vindes:

1. Uden Destillation		2. Med Destillation	
Af Byg (Majs):	Øl	Af Kornsorter:	Kornbrændevin
Hvede:	»Weissbier«	Ris:	Arrak
Ris:	Sake	Kartofler:	Spiritus

[1]) Ehrlich. Ztschr. f. Zuckerindust. 55, 539 (1905). [2]) Moderluden fra det af den inddampede Sukkerrørsaft udkrystalliserede Sukker.

De Alkoholer, som findes i Fuselolien, er foruden noget Æthylalkohol: n. Propylalkohol (Kp. 97°), n. Butylalkohol (Kp. 117°, især i Vinfuselolie), i. Butylalkohol (Kp. 107°; i Kartoffelfuselolie), i. Amylalkohol (Kp. 131°, især i Kartoffelfuselolie) og aktiv Amylalkohol (Kp. 128°, især i Roemelassefuselolie). De skilles saa vidt muligt ved brudt Destillation og omdannes derpaa ved Midler, som senere skal omtales, til Alkylbromider eller -Jodider ($C_nH_{2n+1}Br$ og $C_nH_{2n+1}J$), der frembyder bedre Betingelser for brudt Destillation. Derpaa renses disse. Bromiderne omdannes med Kaliumacetat til (Bromkalium og) Eddikeæthere, som derpaa dekomponeres efter (1). Paa lignende Maade kan flere Alkoholer vindes af Alkylchlorider, fremstillede ved Indvirkning af Chlor paa Paraffiner ($C_nH_{2n+2} + Cl_2 = C_nH_{2n+1}Cl + HCl$). Af Alkyljodiderne faas Alkoholerne lettest med Sølvilte og Vand: $C_nH_{2n+1}J + AgOH = C_nH_{2n+1}OH + AgJ$.

Kogepunkterne af Isoamylalkohol og den aktive ligger saa nær hinanden (131° og 128°), at en Adskillelse ved brudt Destillation er umulig. Man skiller dem derfor paa en Maade, som allerede Pasteur[1]) har angivet, og som beror paa, at Isoamylalkoholens alkylsvovlsure Baryumsalt er meget tungere opløseligt end den aktive Amylalkohols. Desuden benytter man til den første: Kartoffelfuselolie, som kun indeholder mindre Mængder af den aktive, til den aktive: Roemelassefuselolie, som er særlig rig paa denne[2]).

Ved en anden Art af Gæring, som fremkaldes ved en Bakterie, sønderdeles Glycerin i fortyndet Opløsning under Dannelse af n. Butylalkohol[3]).

3. Ved Indvirkning af Brint in statu nasc. paa Aldehyderne[4]). Da man har simple og almindelige Metoder til Fremstilling af Aldehyderne af Syrerne (se Aldehyder) og ligeledes Metoder til Fremstilling af en Syre af den S. 63—64 opførte Række ved Hjælp af den Alkohol, der indeholder et Kulstofatom mindre (S. 88), saa er denne 3die Dannelsesmaade af ganske særlig Betydning for Bedømmelsen af Alkoholernes Konstitution.

Efter denne Metode er mange primære Alkoholer fremstil-

[1]) C. R. 41, 296 (1855). [2]) Marckwald. Ber. 35, 1595 (1902). [3]) Vigna. Ber. 16, 1438 (1883); Emmerling. Ber. 30, 451 (1897). [4]) Wurtz. C. R. 54, 915 (1862).

lede, saaledes alle de lige Led fra C_4 til C_{18} og desuden C_5 og C_7. Som Reduktionsmiddel for de lavere Led anvendes især Natriumamalgam og Vand, for de højere især Zinkstøv og Eddikesyre, hvorved Alkoholen faas som Eddikeæther. De laveste Led faas vanskelig ad disse Veje, men let ved at lede Aldehydets Damp sammen med Brint over reduceret Nikkel ved 90°—150°[1]).

4. Ved Indvirkning af Salpetersyrling paa primære Aminer:

$$C_nH_{2n+1}.NH_2 + HO.NO = C_nH_{2n+1}.OH + H_2N.NO.$$

Forbindelsen $H_2N.NO$ kendes ikke; den spaltes straks til Kvælstof og Vand[2]). Derimod kendes $R_2N.NO$, hvor R er et Alkyl. Da man af et Alkyljodid, $C_nH_{2n+1}J$, med Cyankalium faar et Nitril, $C_nH_{2n+1}.CN$, og da Nitrilerne med Brint in statu nascendi giver primære Aminer:

$$RCN + 4H = R.CH_2.NH_2,$$

kan man ad denne Vej fra en Alkohol C_n komme til Alkoholen C_{n+1}.[3]). Dog indtræder undertiden Sidevirkninger.

Nærmere om Fremstilling af de 2 vigtigste, Methyl- og Æthylalkohol.

Methylalkohol, Træspiritus (*μέθυ*, Vin; *ὕλη*, Træ), vindes af den vandige Vædske, som faas ved den tørre Destillation af Træ. Destillatet indeholder kun 1—2% Methylalkohol, men c. 10% Eddikesyre (Træsyre), hvorfor det omdestilleres, med Kalkmælk i de første Forlag. Det herved erholdte Destillat indeholder 10% Methylalkohol og afvandes ved Destillation over brændt Kalk. Den raa Methylalkohol indeholder dog endnu Acetone, Allylalkohol o. fl. Urenheder, hvorfra den renses paa forskellig Maade. Med vandfrit Chlorcalcium forener Methylalkohol sig til en fast Forbindelse, $CaCl_2, 4CH_3.OH$, som for sig taaler 100° uden Sønderdeling, men ved Tilsætning af Vand og Destillation paa Vandbad giver Methylalkohol, der afvandes ved Destillation med brændt Kalk og kan renses yderligere ved Omdannelse til det krystallinske oxalsure Methyl (se Alkylsalte) eller til myresurt Methyl (Kp. 32°), der langt lettere end Methyloxalat dekomponeres med Natronlud efter (1). Den afvandes med brændt Kalk og befries for det sidste Spor af Vand med metallisk Natrium og gentagen Destillation.

[1]) Sabatier og Senderens. C. R. 137, 301 (1903). [2]) Sml. Fremstilling af Kvælstof af Ammoniumnitrit. [3]) Linnemann og Sierch. A. 144, 129, 137 (1867).

Æthylalkohol, absolut Alkohol. Raaspiritussen fra Spiritusfabrikerne renses i egne Raffinerier, hvor den fortyndes med Vand til 50%, filtreres gennem Trækul, som holder Fuselolierne tilbage, og rektificeres i Kolonneapparater. Saaledes faas en Vinaand paa 96—97 Rumfangsprocent (se S. 70). Den afvandes fuldstændig med brændt Kalk under Tilsætning af Baryt (BaO), der først i absolut Alkohol opløser sig som Baryumalkoholat ($Ba[OC_2H_5]_2$) med gul Farve. Ogsaa kan det sidste Spor af Vand fjernes med metallisk Natrium. Absolut Alkohol farver ikke afvandet Kobbervitriol blaa og kan i alle Forhold blandes med Svovlkulstof. Vinaand paa 98% blander sig kun med sit lige Rf. Svovlkulstof[1]). Indeholder en Vinaand mere end 3% Vand, fremkalder den Uklarhed ved Inddrypning i Benzol. Vædes en Strimmel Filtrerpapir med Vinaand paa 75% eller derunder, kan Alkoholen brænde bort, uden at Papiret tændes.

Rækkens Egenskaber. De lavere Led er farveløse, temmelig stærkt lysbrydende Vædsker; de normale har gennemgaaende en ret behagelig Lugt, Isoalkoholerne derimod en i Længden modbydelig Fusellugt. De første Led er tyndtflydende og i alle Forhold opløselige i Vand og Vinaand, fra C_4 bliver de mere olieagtige og tungere opløselige i Vand, allerede C_5 er meget tungtopløselig. Fra C_{12} er de faste, hvide, krystallinske Legemer, der er uopløselige i Vand, men opløselige i kold Vinaand undtagen C_{30}, der kun opløses af kogende Vinaand. Hele Rækken er opløselig i Æther. Alle er brændbare, de to laveste med næsten farveløs Flamme. C_1 koger ved 66°.8, C_2 ved 78°.4 og herfra til C_8 (incl.) stiger Kogepunktet for de normale meget nær 19° for hvert Led; fra C_{16} kan de kun i Vakuum destilleres uden Sønderdeling. Isoalkoholernes Kogepunkt er 8 til 9° lavere end de isomere normales. C_{16} smelter ved 48°, C_{26} og C_{30} ved højere Temperatur, dog under 100°. Vægtfylden for de flydende varierer kun fra 0,80 til 0,84. Saaledes har Æthylalkohol ved 0° Vf. 0,8063, ved 15° 0,7937 (med Vandets Vf. ved 4° som Enhed).

Alle, maaske med Undtagelse af C_{26} og C_{30}, giver med Na-

[1]) Barfoed. Org. qval. Anal. Kbhvn. 1878, 308.

trium under Brintudvikling de saakaldte Natriumalkoholater, d. e. Forbindelser af Formlen $C_nH_{2n+1}.ONa$. Disse er i Almindelighed faste, hvide, krystallinske Legemer. C_1 og C_2 indeholder 2 Mol. Krystalalkohol, som først gaar bort ved c. 200°[1]). Natriumalkoholaterne sønderdeles af Vand til Alkoholer og Natriumhydroxyd; af fugtig Kulsyre til Alkoholer og Natriumcarbonat; af Alkyljodider til Jodnatrium og Æthere (Alkoholanhydrider) f. Eks. $C_2H_5.O.Na + C_2H_5J = C_2H_5.O.C_2H_5 + NaJ$. I det hele er de, som det senere skal vises, vigtige Midler til at indføre Atomgruppen $C_nH_{2n+1}.O$ i andre Forbindelser. Højere Led giver ved Ophedning med Alkoholer til høj Temp. primære Alkoholer af det samlede Antal Kulstofatomer[2]) f. Eks.

$$\underset{\text{Butylalkohol}}{CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH} + C_4H_9.ONa = NaOH + \underset{\text{Dibutylalkohol}}{CH_3.CH(C_4H_9).CH_2.CH_2.OH}$$

Dog indtræder flere Sidevirkninger.

Ved Indvirkning af forskellige Iltningsmidler giver disse Alkoholer først Aldehyder og derpaa Syrer (sml. S. 11 og 63). Med Syrer giver de Alkylsalte (sammensatte Ætherarter, S. 12); med Haloidbrinter Haloidalkyler ($C_nH_{2n+1}OH + HBr = C_nH_{2n+1}Br + H_2O$). Ved stærk Ophedning med Afvandingsmidler som konc. Svovlsyre, Borsyre- eller Fosforsyreanhydrid, Chlorzink o. lign. spaltes de alle, med Undtagelse af det første Led i Rækken, til Vand og Olefiner: $C_nH_{2n+1}.OH = C_nH_{2n} + H_2O$. De to højeste Led sønderdeles paa denne Maade allerede ved simpel Ophedning. Ved stærkere eller svagere Ophedning med Natronkalk omdannes de alle (selv C_{30}) til de tilsvarende fede Syrers Natriumsalte under Udvikling af Brint:

$$C_nH_{2n+1}.CH_2OH + NaOH = C_nH_{2n+1}.CO.ONa + 2H_2.$$

Mangfoldige andre Omdannelser af disse Alkoholer skal nærmere omhandles i det følgende, idet Hydroxylgruppen kan ombyttes med de forskelligste Radikaler (Cl, Br, $C_nH_{2n+1}O$, NH_2 osv.).

Disse Alkoholers Anvendelse. Methylalkohol anvendes som Opløsningsmiddel i Stedet for Vinaand (hvis Produktion i

---

[1]) Om de alkoholfri sml. Brühl. Ber 37, 2066 (1904). [2]) Guerbet. A. ch. ph. [7] 27, 67 (1902).

Reglen er beskattet); Nitroglycerin forsendes opløst i Methylalkohol. I raa Tilstand benyttes den til Denaturering af Vinaand, i ren til Fremstilling af flere Tjærefarvestoffer. Indholdet af Methylalkohol bestemmes ved at omdanne en vejet Mængde af Alkoholen til Jodmethyl, som maales. Indblandet Acetone findes ved at tilsætte Kalilud, derpaa Overskud af en titreret Opløsning af Jod i Jodkalium, overmætte med en Syre og titrere uforbrugt Jod tilbage med Natriumthiosulfat: $CH_3.CO.CH_3 + 4KOH + 6J = CH_3.CO.OK + CHJ_3 + 3KJ + 3H_2O$. Da Methylalkohol ikke giver Jodoform med Jod og Kaliumhydroxyd, betyder 6 At. forbrugt Jod 1 Mol. Acetone. Æthylalkohol anvendes til spirituøse Drikke, til Fremstilling af Eddike, Æther og Chloroform, og som Opløsningsmiddel; den opløser mange i Vand uopløselige eller tungtopløselige Stoffer, saaledes af uorganiske især Jod og mange Haloidsalte og Nitrater, af organiske: mange Kulbrinter, Alkoholer, Anhydrider, Aldehyder, Ketoner, de fleste Syrer, flygtige Olier (Eau de Cologne), Alkaloider, Harpixer, mange Farvestoffer og Salte. En Vinaands Værdi afhænger væsenlig af dens Procentindhold af Alkohol. I Almindelighed bestemmes dette ved en Flydevægt, som i Stedet for Vægtfylden ligefrem angiver, enten hvor mange Rumfang absolut Alkohol af en bestemt Normaltemperatur (15°, Gay-Lussac, 15°,56, Tralles) der findes i 100 Rumfang Vinaand ved samme Temperatur, eller hvor mange Vægtdele absolut Alkohol, 100 Vægtdele af Vinaanden indeholder. De første er de almindeligst brugte, og naar der uden videre Tilføjelse tales om Vinaand paa f. Eks. 80%, menes næsten altid Procent Tralles eller Gay-Lussac. Ved saadanne Bestemmelser maa der, naar Temperaturen er en anden end Normaltemperaturen, anvendes Korrektioner, for hvilke man har egne Tabeller. I Tyskland har man 1889 indført et Vægtalkoholometer med 15° som Normaltemperatur. Ogsaa hertil haves Korrektionstabeller for Temperaturer forskellige fra Normaltemperaturen.

Sættes Vands Vf. ved Normaltemp. som Enhed for Vægtfylden, og er ved Normaltemp. Vf. af absolut Alkohol δ, af en given Spiritus d, findes Forholdet mellem Vægtprocent π og Rumfangsprocent p af Ligningen:

$$100d : p\delta = 100 : \pi, \text{ hvoraf } \pi = p\frac{\delta}{d} \text{ og } p = \pi\frac{d}{\delta}$$

$\delta_{15^0}^{15^0} = 0.7943$, $\delta_{15^0.56}^{15^0.56} = 0.7939$. Da d altid $> \delta$, bliver π altid $< p$.

Ved Blanding af Vand og Vinaand[1]) finder en Sammen-

[1]) Om Blanding af Spiritussorter indbyrdes eller af Spiritus med Vand s. Pharm. Dan. 1893, 412 ff.

trækning Sted. 50 Rf. Vand + 50 Rf. absolut Alkohol giver 96,38 Rf. Vinaand af 51,88 % T. Herved udvikles en ikke ringe Varmemængde, ligesom absolut Alkohol maa siges at have ligesaa stor Tilbøjelighed til at indsuge Vanddampe som f. Eks. konc. Svovlsyre. Derpaa beror til Dels stærk Vinaands Anvendelse til Konservering. — i. Butyl- og i. Amylalkohol anvendes især til vellugtende sammensatte Ætherarter (s. Alkylsalte), hvortil iøvrigt ogsaa Methyl- og Æthylalkohol benyttes.

B. Sekundære Alkoholer.

Den almindelige Formel for disse Alkoholer var:

$$\left.\begin{matrix} C_rH_{2r+1} \\ C_sH_{2s+1} \end{matrix}\right\rangle CH.OH$$

Da det med Hydroxylgruppen forbundne Kulstofatom i dem er forbundet med 2 andre, maa det laveste Led i denne Række være C_3.

Ligesom primære Alkoholer kan fremstilles ved Brintning af Aldehyder, fremstillles sekundære Alkoholer

1. ved Brintning af Ketoner[1]) f. Eks.

$$(CH_3)_2C{=}O + H_2 = (CH_3)_2CH.OH \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$$

Det vil senere blive vist, at Ketoner kan dannes af fede Syrer paa ganske lignende Maade som Aldehyderne.

2. Ved Behandling af sekundære Alkyljodider med Sølvilte og Vand. Saadanne sekundære Alkyljodider opstaar dels ved Indvirkning af Jodbrinte paa polyvalente Alkoholer (s. S. 84), dels ved at forene Jodbrinte med Olefiner, hvori der findes en Methingruppe (≡CH). Jodatomet forener sig nemlig altid med denne. F. Eks.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\right\rangle = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

Butylen

som med Sølvilte og Vand giver:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH$$

Methylæthylcarbinol

Da primære Alkoholer ved Afvandingsmidler giver Olefiner

[1]) Friedel. C. R. 55, 53 (1862).

af denne Art, naar de indeholder Atomgruppen $\begin{matrix}\dot{C}H_2\\ \dot{C}H_2.OH\end{matrix}$, kan saadanne primære Alkoholer ad denne Vej omdannes til sekundære.

Ligesom Jodbrinte forener ogsaa konc. Svovlsyre sig hyppigt med saadanne Olefiner, og ved Destillation med Vand sønderdeles den dannede Alkylsvovlsyre[1]) til Svovlsyre og vedkommende sekundære Alkohol. F. Eks.

$$\underset{\text{Propylen}}{\begin{matrix}CH_2\\ \ddot{C}H\\ \dot{C}H_3\end{matrix}} + \left.\begin{matrix}H\\ HSO_4\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H.SO_4H,\\ \dot{C}H_3\end{matrix} \quad \begin{matrix}\text{som ved Destillation med}\\ \text{Vand giver Svovlsyre og:}\end{matrix} \quad \underset{\text{Dimethylcarbinol}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} CH.OH}$$

Det er interessant, at ogsaa Æthylalkohol kan dannes saaledes af Æthylen.

3. Ved Indvirkning af Aldehyder paa Zinkalkyler, ZnR_2, ($R = CH_3$ eller C_2H_5; ved højere Alkyler indtræder Sidevirkninger) eller paa Magniumalkylhaloider, RMgX ($X = Br$ eller J). Se nærmere S. 152.

De sekundære monovalente Alkoholer er Vædsker, hvis Kogepunkter ligger 10 til 20° lavere end de isomere primæres. Ved Iltning giver de Ketoner, som ved videre Iltning spaltes til 2 Syrer (S. 63; se ogsaa Ketoner). Iøvrigt kan i dem ligesom i de primære Hydroxylgruppen ombyttes med Cl, Br, NH_2 osv., de kan danne Anhydrider, Alkylsalte osv.

C. Tertiære Alkoholer

af denne Gruppe har den almindelige Formel

$$\left.\begin{matrix}C_rH_{2r+1}\\ C_sH_{2s+1}\\ C_tH_{2t+1}\end{matrix}\right\} C.OH$$

Da saaledes det med Hydroxyl forbundne Kulstofatom selv er forbundet med 3 andre, er det lavest mulige Led C_4. Ved Iltning spaltes de straks uden Mellemled til fede Syrer og Ketoner af et lavere Antal Kulstofatomer. De fremstilledes først[2])

---

[1]) Berthelot. A. ch. ph. [3] **43**, 385 (1855). [2]) Butlerow. Bull. [2], **106** (1864).

af Syrechlorider og Zinkalkyler. Nu anvendes i Stedet for disse Magniumalkylbromider. Se nærmere S. 152.

Ogsaa ved at forene Olefiner, der indeholder en alkylsubstitueret Methingruppe (≡CR), med Jodbrinte eller (noget fortyndet) Svovlsyre, og behandle det dannede Alkyljodid med Sølvilte og Vand eller destillere den dannede Alkylsvovlsyre med Vand dannes tertiære Alkoholer (sml. sekundære Alkoholer. F. Eks.

$$\underset{\text{Isobutylen}}{\begin{matrix}CH_2\\ \ddot{C}.CH_3\\ \dot{C}H_3\end{matrix}} + \begin{matrix}H\\ J\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}(CH_3)J,\\ \dot{C}H_3\end{matrix} \quad \text{som med Sølvilte og Vand giver Jodsølv og:} \quad \underset{\text{Trimethylcarbinol}}{(CH_3)_3C.OH}$$

Da primære Alkoholer, som indeholder Gruppen $\begin{matrix}\dot{C}RH\\ \dot{C}H_2.OH\end{matrix}$, ved Afvandingsmidler giver saadanne Olefiner, kan saadanne primære Alkoholer ad denne Vej omdannes til tertiære. Undertiden indtræder dog Omlejringer ved Olefindannelsen. Saaledes giver aktiv Amylalkohol, $\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2OH$, med Zinkchlorid vel $\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2$, men af Isoamylalk., $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$, som normalt skulde give $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$, faas i Stedet den isomere Trimethylæthylen $= (CH_3)_2.C:CH.CH_3$[1]). Heraf forstaas, at det af Kartoffelfuselolie vundne Amylen ved Opløsning i Svovlsyre og Destillation med Vand giver næsten den teoretiske Mængde Dimethylæthylcarbinol (Kp. 102°.5), det saakaldte Amylenhydrat (Sovemiddel), idet:

$$\left.\begin{matrix}\text{baade: } \begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C:CH_2 + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH_3\\ \text{og: } (CH_3)_2.C:CH.CH_3 + H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_3\end{matrix}\right\} \text{identiske.}$$

De tertiære Alkoholer er Vædsker, dog er det laveste Led i Rækken, Trimethylcarbinol, et fast, hvidt, krystallinsk Legeme. Deres Kp. ligger 10—20° lavere end de isomere sekundære Alkoholers. De danner Chlorider, Bromider, Jodider, Amider osv. ligesom andre Alkoholer, men ingen Alkoholanhydrider (Æthere).

Baade de sekundære og de tertiære Alkoholer spaltes meget lettere end de primære til Olefiner og Vand.

---

[1]) Eltekoff. Bull. [2] 28, 562 (1877).

2. Divalente Alkoholer af Formlen $C_nH_{2n}(OH)_2$

afledes af Paraffinerne C_nH_{2n+2} ved Substitution af H_2 med $(OH)_2$. Udgangspunktet for disse Alkoholer, de s. k. Glykoler, er Olefinerne. Disse Kulbrinter kan, som nævnt S. 69, vindes af de monovalente Alkoholer. Det første Led kendes ikke; de næste er:

CH_2	$CH.CH_3$	$CH.CH_2CH_3$	og de	$CH.CH_3$	og:	$C(CH_3)_2$
$\|\|$	$\|\|$	$\|\|$	isomere:	$\|\|$		$\|\|$
CH_2	CH_2	CH_2		$CH.CH_3$		CH_2
Æthylen	Methylæthylen Propylen	Æthylæthylen Butylen		symmetrisk Dimethylæthylen		asymmetrisk Dimethylæthylen

Olefinerne forener sig direkte med 2 At. Chlor, Brom eller Jod, idet den dobbelte Forbindelse mellem Kulstofatomerne hæves; Æthylen danner saaledes $\begin{matrix}CH_2Cl.\\ |\\ CH_2Cl.\end{matrix}$, $\begin{matrix}CH_2Br.\\ |\\ CH_2Br.\end{matrix}$, $\begin{matrix}CH_2J.\\ |\\ CH_2J.\end{matrix}$. Af saadanne Forbindelser fremstilles nu, ganske som ved de monovalente Alkoholer (S. 66), Eddikesyreæthere, idet f. Eks. Jodidet med eddikesurt Sølv[1]) (eller Bromidet med eddikesurt Kali og Vinaand) danner $C_nH_{2n}.O_2.(C_2H_3O)_2$, som ved Destillation med Kalium- eller Baryumhydroxyd giver Glykolen $C_nH_{2n}(OH)_2$.

Æthylenglykol fremstilles bedst ved at koge 1 Grammol. Æthylenbromid med 1 Grammol. Kaliumcarbonat og 1 l. Vand i en Kolbe med omvendt Svalerør, til næsten alt Æthylenbromid er forsvundet (10—12 Timer), udskille Bromkalium ved Krystallisation og derpaa med absolut Alkohol og destillere.

2. Man ilter Olefiner ved almindelig Temp. med en fortyndet Kaliumpermangatopløsning, hvorved Dobbeltbindingen hæves, idet der optages 2OH og direkte dannes Glykoler[2]). Bekvem Fremstillingsmaade.

3. Man sønderdeler primære Diaminer (S. 13 og senere) med Salpetersyrling (sml. S. 67). Da disse nemlig kan faas af Dinitriler ved Brintning, og Dinitrilerne af Olefinbromider med Cyankalium, haves herved en Metode til Fremstilling af højere Glykoler. Saaledes giver:

$CH_2.Br$	med Cyan-	$CH_2.CN$
$\|$	kalium:	$\|$
CH_2		CH_2
$\|$		$\|$
CH_2Br		$CH_2.CN$
Trimethylenbromid (S. 76).		

[1]) Wurtz. C. R. 43, 199 (1856). [2]) Wagner. Ber. 21, 1230, 3316 (1888).

Dette giver ved Brintning: $\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2.CH_2.NH_2\end{matrix}$ Pentamethylendiamin og dette igen med Salpetersyrling: $\begin{matrix}CH_2.CH_2.OH\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2.CH_2.OH\end{matrix}$ Pentamethylenglykol

Glykolerne er tyktflydende Vædsker af en sød Smag, (γλυκύς, sød). Vf. varierer kun lidet i Omegnen af 1. C_2 koger ved 197°, de højere Led hyppig ved lavere Temp. De kan i alle Forhold blandes med Vand og Vinaand; de lavere Led er noget, de højere let opløselige i Æther.

Med Natrium udvikler de Brint under Dannelse af et Alkoholat f. Eks. $C_2H_4\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}$, der først ved stærkere Ophedning med Natrium giver $C_2H_4\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$. Disse Natriumalkoholater giver med monovalente Alkyljodider Jodnatrium og Æthere, der samtidig indeholder divalente og monovalente Radikaler. Med Syrer danner Glykolerne som sædvanligt Alkylsalte, idet der af hver 1-basisk Syre dannes 2 Alkylsalte, et basisk og et normalt, f. Eks.

$C_2H_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\OH\end{cases}$ Æthylenmonoacetin og $C_2H_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases}$ Æthylendiacetin; $C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$ Æthylenchlorhydrin og $C_2H_4\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$ Æthylenchlorid

Ogsaa Æthere (Alkoholanhydrider) kendes, men de dannes paa en ganske egen Maade, f. Eks.

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

Se S. 165.

Ved Iltning giver de divalente Alkoholer Syrer, idet som sædvanligt H_2 i Alkoholgruppen $-CH_2.OH$ ombyttes med O. Da en Alkohol som Æthylenglykol indeholder den primære Alkoholgruppe $-CH_2.OH$ 2 Gange, vil den kunne danne to Syrer, en 1-basisk og en 2-basisk:

$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CO.OH$
$CH_2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Æthylenglykol	Glykolsyre	Oxalsyre

og man kender 3 Aldehyder (sml. S. 63), afledede af Alkoholen paa normal Maade, nemlig: $\begin{matrix}CH_2.OH\\CHO\end{matrix}$, $\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}$ og $\begin{matrix}CHO\\COOH\end{matrix}$ (s. Aldehyder).

Opvarmes Æthylenalkohol med Æthylenæther, dannes et kondenseret Anhydrid, Diæthylenalkohol: $C_2H_4.(OH)_2 + C_2H_4.O = HO.C_2H_4.O.C_2H_4.OH$. Paa lignende Maade fremstilles Triæthylenalkohol (sml. krystallinsk Blyhydroxyd: HO.Pb.O.Pb.O.Pb.OH), Tetræthylenalkohol og Hexæthylenalkohol. Alle disse er tykt flydende Vædsker af meget høje Kogepunkter (250 til 300°).

Her er nærmest omtalt Æthylenalkohol, dels fordi det er den bedst bekendte og vigtigste, dels fordi de højere Led i Almindelighed ikke er rent primære Alkoholer. Allerede ved C_3 indtræder mere indviklede Forhold. Propylen forener sig med Brom, idet

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CHBr \\ CH_2Br \end{matrix}$$

hvoraf ligesom af Æthylenbromid faas: $\begin{matrix} CH_3 \\ CH.OH \\ CH_2.OH \end{matrix}$ [1])

Heri er den ene Hydroxylgruppe bunden som i de primære, den anden som i de sekundære Alkoholer. Fra saadanne Forhold hidrører det da, at Kogepunkterne i denne Alkoholrække kan synke med stigende Kulstofmængde: disse Alkoholer er ikke virkelig homologe; Æthylenglykol er en rent primær Alkohol, men den analogt dannede Propylenglykol er halvt primær, halvt sekundær, og det er ovenfor nævnt, at sekundære Alkoholer har lavere Kp. end de isomere primære. Den rent primære Propylenalkohol er

Den faas af et Brompropylen: $\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2 \\ CH_2.OH \end{matrix}$, der vindes ved at mætte iskold Allylalkohol: $\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2 \\ CH_2Br \end{matrix}$ med Brombrinte: $\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2.OH \end{matrix}$

og den koger ved 216°.

Rent sekundære Glykoler dannes samtidig med primære monovalente Alkoholer ved Brintning af Aldehyder (S. 66); **rent tertiære Glykoler** samtidig med sekundære monovalente Alkoholer (S. 71) ved Brintning af Ketoner. F. Eks.

$$\begin{matrix} CH_3.CHO \\ CH_3.CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.CH.OH \\ CH_3.CH.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} (CH_3)_2.CO \\ (CH_3)_2CO \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} (CH_3)_2C.OH \\ (CH_3)_2C.OH \end{matrix}$$

[1]) Propylenalkohol indeholder et asymmetrisk Kulstofatom og er racemisk. Ved Bacterium termo spaltes den, idet d-Formen fortæres, men l-Formen bliver tilbage.

De koger ved meget højere Temp. end de samtidig dannede monovalente Alkoholer og kaldes med et fælles Navn Pinakoner. Specielt kaldes den af Acetone dannede Pinakon[1]). Denne krystalliserer med $6H_2O$ i 4-sidede Tavler (πίναξ, Tavle). Om dets Omdannelse til Pinakolin se Ketoner.

3. Trivalente Alkoholer af Formlen $C_nH_{2n-1}(OH)_3$.

Kun en har større Vigtighed, nemlig $C_3H_5(OH)_3$, **Glycerin.** Dog kender man højere Led, endogsaa C_{16}. Lavere Led, som jo maatte have flere Hydroxyler ved samme Kulstofatom, kendes ikke, men vel Derivater af dem f. Eks. Chloroform, $CHCl_3$, og den s. k. Orthomyresyreæther[2]), $CH(OE)_3$, hvor E = Æthyl, og som faas af Chloroform og Natriumalkoholat som en Vædske af Kp. 146°. Ligeledes Orthoeddikesyreæther, $CH_3.C(OE)_3$ (Kp. 142°) af Methylchloroform, $CH_3.CCl_3$, og Natriumalkoholat.

Glycerin er opdaget af Scheele 1779. Berthelot[3]) og især Wurtz[4]) erkendte det som trivalent Alkohol.

Det dannes ligesom de monovalente Alkoholer ved Sønderdeling af sine Alkylsalte og ved Gæring. Det findes derfor (sml. S. 65) i Vin, Øl og i Spiritusfabrikernes Bærme. Næsten alle naturlige Fedtstoffer baade i Dyre- og Planteriget, baade faste og flydende, er Alkylsalte af Glycerin, der kan tænkes dannede og ogsaa ofte kan dannes af Glycerin + 3 Mol. fed Syre ÷ 3 Mol. Vand. De hyppigste Syrer i Fedtstofferne er Palmitinsyre ($C_{16}H_{31}O.OH$), Stearinsyre ($C_{18}H_{35}O.OH$) og en brintfattigere Syre, Oliesyre ($C_{13}H_{33}O.OH$). Fedtstofferne er derfor sædvanlig Blandinger af:

$C_3H_5.O_3.(C_{16}H_{31}O)_3$	$C_3H_5.O_3(C_{18}H_{35}O)_3$	$C_3H_5.O_3.(C_{18}H_{33}O)_3$,
Tripalmitin	Tristearin	Triolein

saaledes at de faste fortrinsvis indeholder de to første, de flydende fortrinsvis det sidste.

Glycerin vindes som Biprodukt i Sæbesyderierne og i Stearinfabrikerne. I de første sønderdeles (forsæbes) Fedtstofferne ved Kogning med Kali- eller Natronlud, hvorved dan-

---

[1]) Fittig. A. 110, 26 (1858). Friedel og Silva. C. R. 76, 226 (1873). Thiele. Ber. 27, 454 (1894). [2]) Williamson og Kay. Proc. R. Soc. 7, 135 (1854). [3]) A. ch. ph. [3] 41, 319 (1854). [4]) Ib., 43, 492 (1855).

nes opløselige Alkalisalte af de fede Syrer (Sæber) og Glycerin. F. Eks.

$$C_3H_5.O_3.(C_{16}H_{31}O)_3 + 3\,K.O.H = C_3H_5.O_3.H_3 + 3\,K.O.C_{16}H_{31}O.$$

Af den blandede Opløsning af Sæbe og Glycerin (Sæbelim) udskilles Sæben ved Tilsætning af Kogsalt (Udsaltning) og svømmer op, medens Underluden indeholder Glycerinet. Denne inddampes derfor, skilles fra de udskilte Salte, neutraliseres, inddampes paa ny og filtreres. Det endnu meget urene Raaglycerin gaar til Glycerinfabrikerne. Et langt bedre Raaglycerin faas fra Stearinfabrikerne (s. ogsaa S. 91). Her forsæbes Fedtstofferne ved Ophedning med Vand og 1—2 % Kalk under Tryk. Forsæbningen indledes ved Kalken, men fortsættes derpaa alene ved Vandets Virkning. De frie Fedtsyrer med lidt af deres Kalksalte svømmer op som et Fedtlag paa Glycerinvandet. Dette sidste neutraliseres med lidt Svovlsyre, afdampes i Vacuum til 28° B. (= Vf. 1.23) og gaar da til Glycerinfabrikerne, hvor det renses paa forskellig Maade, bl. a. ved Filtrering gennem Benkul og Destillation med overhedet Vanddamp. I de første Forlag, som ikke afkøles, fortættes næsten vandfrit Glycerin. Kemisk rent Glycerin fremstilles heraf ved Fortynding, Filtrering gennem udvaskede Benkul og Inddampning i Vakuum.

Ogsaa ved Kogning af Fedtstoffer (Olivenolie) med Blyilte og Vand sønderdeles de til uopløselige Blysalte af Fedtsyrerne (Plastre) og Glycerin. Saaledes opdagede Scheele Glycerin (Oliesødt), men Methoden benyttes ikke mere til Fremstilling af Glycerin.

Glycerin kan fremstilles syntetisk af Acetone gennem følgende Mellemled:

$$\begin{array}{cccccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_2 & CH_2Cl & \\ | & | & | & | & | & \text{som ved Ophedning} \\ CO & CH.OH & CHJ & CH & CHCl & \text{med Chlorjod giver:} \\ | & | & | & | & | & \\ CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & \end{array} \quad \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{array},$$

hvilket sidste (Trichlorhydrin) ved Ophedning med Vand til 160° giver Chlorbrinte og Glycerin[1]).

Det rene Glycerin er en tyktflydende Vædske af Vf. 1,265 ved 15°. Det smager sødt, lader sig i alle Forhold blande med

[1]) Friedel og Silva. Bull. [2] 20, 98 (1873).

Vand og Vinaand, men er næppe opløseligt i Æther eller Chloroform. Ved — 40° bliver det næsten fast og gummiagtigt uden dog at fryse; men udsættes det i vandfri Tilstand i længere Tid for en Temp. af 0°, saa dannes, skønt noget uregelmæssigt, blanke Krystaller af rent Glycerin. Et Spor af disse fremkalder i afkølet Glycerin (0 til 5°) en forholdsvis hurtig Krystallisation; paa denne Maade kan Glycerin faas fuldkommen rent. Krystallerne smelter først ved 22°. Glycerin fordamper ikke kendeligt ved sædvanlig Temperatur. Det koger ved c. 290°, men destilleres bedst i Vakuum eller med overhedet Vanddamp. Rent Glycerin tændes ved at ophedes i Luften til 150° og brænder med blaa, svagt lysende Flamme. Glycerin opløser ligesom de monovalente Alkoholer Jod, Brom, mange Syrer, adskillige Alkaloider, Salte, Anilinfarver osv.

Glycerin anvendes som Sødme til Likører, Limonader og i stor Maalestok som Tilsætning til Vin og Øl. Som en Vædske, der ikke fordamper eller fryser, som ikke virker irriterende paa Huden, som selv i tynde Lag beskytter Metaller mod Iltning, og som virker vandtiltrækkende, finder det mangfoldig Anvendelse: til at holde Huden, Papir, Læder bløde og bøjelige, til Smørelse for Maskindele og fine Instrumenter, til Kopiblæk, som Vædske i Gasmaalere, til Konservering af anatomiske Præparater, til Trykfarver, Slette og Appretur, Modellerler. Af Glycerin og Lim bestaar Massen til Bogtrykkervalser og Hektografer. Endelig benyttes det i stor Maalestok til Nitroglycerin og desuden i Farveindustrien.

Af Glycerinets rationelle Formel, $\begin{matrix} CH_2.OH \\ \dot{C}H.OH \\ C_2H.OH \end{matrix}$, som bl. a. bevises ved dets ovennævnte Syntese, ses, at det er samtidig en primær og en sekundær Alkohol. Da det 2 Gange indeholder den primære Alkoholgruppe $-CH_2.OH$, maa det give baade en Monocarbonsyre og en Dicarbonsyre; de kendes i Virkeligheden begge:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ \dot{C}H.OH \\ \dot{C}O.OH \end{matrix} \quad \text{og} \quad \begin{matrix} CO.OH \\ \dot{C}H.OH \\ \dot{C}O.OH \end{matrix},$$

Glycerinsyre (S. 118) Tartronsyre (S. 118)

om end kun den første fremstilles ved Iltning af Glycerin. Af

de 2 mulige Aldehyder kendes Glycerinsyrens. Den til Glycerin som sekundær Alkohol svarende Keton $\begin{matrix}CH_2.OH\\ CO\\ CH_2.OH\end{matrix}$ kendes ogsaa.

Som trivalent Alkohol kan Glycerin med hver 1-bas. Syre danner 3 Alkylsalte (sml. S. 75). F. Eks.

$C_3H_5\begin{cases}O.C_2H_3O\\(OH_2\end{cases}$ Monoacetin $\quad C_3H_5\begin{cases}(O.C_2H_3O)_2\\OH\end{cases}$ Diacetin $\quad C_3H_5.(O.C_2H_3O)_3$ Triacetin

$C_3H_5\begin{cases}Cl\\(OH)_2\end{cases}$ Monochlorhydrin $\quad C_3H_5\begin{cases}Cl_2\\OH\end{cases}$ Dichlorhydrin $\quad C_3H_5Cl_3$ Trichlorhydrin

Af Anhydrider kendes et ufuldstændigt, Glycid, $C_3H_5\begin{cases}O\\OH\end{cases}$, et kondenseret, Diglycerin, $2\,C_3H_5(OH)_3 - H_2O$, og det fuldstændige, $(C_3H_5)_2O_3$. S. S. 166. De svarer ganske til Diaspor, Bauxit og Lerjord.

Natriumglycerinater kan ikke fremstilles ved Indvirkning af Natrium paa Glycerin, men ved Anvendelse af Natriumalkoholat dannes let i det mindste een saadan Forbindelse:

$$C_3H_5.(OH)_3 + Na.O.C_2H_5 = C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\ONa\end{cases} + H.O.C_2H_5.$$

Paa Dannelsen af et Natriumcupridglycerinat beror det, at Glycerin forhindrer Cupridsaltes Fældning med Natron under Dannelse af en mørkeblaa Opløsning.

Allylalkohol. Ved Indvirkning af Jod og Phosphor paa Glycerin dannes et Alkoholjodid, Jodallyl, $C_3H_5.J$, hvori Radikalet C_3H_5 optræder monovalent. Sandsynligvis dannes først Glycerinets Trijodhydrin, som ved at afgive J_2 gaar over til Jodallyl:

$$\begin{matrix}CH_2.OH\\CH.OH\\CH_2.OH\end{matrix} + 3\,HJ = 3H_2O + \begin{matrix}CH_2.J\\CH.J\\CH_2J\end{matrix} \xrightarrow{-2J} \begin{matrix}CH_2\\\|\\CH\\CH_2J\end{matrix}$$

Ved Tilstedeværelse af mere Vand dannes sek. Propyljodid (S. 84). Af Jodallyl og oxalsurt Sølv dannes let Jodsølv og oxalsurt Allyl, som ved Sønderdeling med Ammoniak giver Allylalkohol, $C_3H_5.OH$, og Oxamid (sml. Amider)[1]).

[1]) Cahours og A. W. Hofmann C. R. 42, 217 (1856).

Men langt lettere faas Allylalkohol af Glycerin ad en anden Vej. Ophedes nemlig Glycerin med Oxalsyre, kan man antage, at Oxalsyren spaltes til Kulsyre og Myresyre, hvilken sidste da in statu nascendi virker paa Glycerin under Dannelse af det basiske Alkylsalt Monoformin:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CO_2 \\ +HCO.OH \end{matrix} \quad \text{og} \quad C_3H_5\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + \underset{\text{Myresyre}}{HO.COH} = C_3H_5\begin{cases} O.COH \\ OH \\ OH \end{cases} + \underset{\text{Monoformin}}{H_2O}$$

Sættes nu Vand til, og ophedes, saa destillerer Myresyre over, medens Glycerin gendannes[1]):

$$C_3H_5\begin{cases} O.CHO \\ OH \\ OH \end{cases} + H_2O = C_3H_5\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + \underset{\text{Myresyre}}{CHO.OH}$$

Men destillerer man uden Tilsætning af Vand, saa dannes Allylalkohol[2]):

$$\begin{matrix} CH_2.|O.CO|H \\ CH.|OH \\ CH_2.OH \\ \text{Monoformin} \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{Allylalkohol} \end{matrix} \quad \begin{matrix} CO_2 \\ + H_2O \end{matrix}$$

Hertil kræves dog en meget højere Temp. (230—40°) end til Fremstilling af Myresyre (105°). Af Destillatet udsaltes den raa Allylalkohol med Potaske og renses derpaa yderligere. Allylalkohol er en tyndflydende Vædske (Kp. 97°) af en ejendommelig stikkende Lugt og kan i alle Forhold blandes med Vand, Vinaand og Æther. Sennepsolie (S. 189) og Løgolie (Allium, Løg, S. 199) er Derivater af den. Som primær Alkohol danner den ved Iltning et Aldehyd, CH_2=CH.CHO, det s. k. Acrolein (Acrylaldehyd), hvilket ogsaa kan fremstilles direkte af vandfri Glycerin ved Ophedning[3]), bedst med $2^1/_2$ D. Kaliumpyrosulfat og 1 D. tørt Kaliumsulfat[4]) [$C_3H_5.(OH)_3 - 2H_2O = C_3H_4O$] og ved denne Dannelsesmaade paa Grund af sin yderst irriterende Lugt (acer, skarp) bliver et vigtigt Kendetegn paa Glycerin[3]). Acrolein er en Vædske (Kp. 52°.5), der har Aldehydernes sædvanlige Egen-

[1]) Lorin. Bull. [2] 5, 7, 12 (1866). [2]) Tollens. A. 156, 134 (1870). [3]) Redtenbacher. A. 47, 113 (1843); Wøhlk. J. pr. ch. [2] 61, 200 (1900); Doebner. Ber. 35, 1137 (1902). [4]) Dupont og Freundler. Manuel opér. de ch. org., 127 Paris. 1898.

skaber (se Aldehyder). Ved Brintning giver det igen Allylalkohol, ved Iltning den tilsvarende Syre, Acrylsyre, $CH_2{=}CH.CO.OH$

Allylalkohol kan opfattes som Æthylen, hvori et Brintatom er ombyttet med den primære Alkoholgruppe $-CH_2.OH$. Den er iøvrigt det eneste vigtige Led af den primære Alkoholrække $C_nH_{2n-1}.OH$, hvortil derimod svarer en temmelig udstrakt enbasisk Syrerække $C_nH_{2n-3}O.OH$; i denne er, som det vil ses, den ovennævnte Oliesyre Leddet C_{18}.

Ligesom Allylalkohol afledes af Æthylen, saaledes afledes **Propargylalkohol**[1]), $\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ C.CH_2.OH \end{matrix}$, af Acetylen. Ogsaa for dens Fremstilling er Glycerin Udgangspunktet. Behandles nemlig Glycerinets Tribromhydrin i fugtig ætherisk Opløsning med Natrium, dannes kun α-Bromallylbromid, som med Vand ved 130° giver α-Bromallylalkohol[2]). Ved passende Behandling med Kaliumhydroxyd fraspaltes heraf Brombrinte og dannes Propargylalkohol. Man har altsaa:

$$\begin{matrix} CH_2.Br \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CH_2.Br \end{matrix} \div \begin{matrix} Br \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CBr \\ | \\ CH_2.Br \end{matrix}, \quad \text{der med Vand giver HBr og:} \quad \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CBr \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} \xrightarrow{-HBr} \begin{matrix} CH \\ \vdots \\ C \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$$

α-Bromallylbromid — α-Bromallylalkohol — Propargylalk.

Propargylalkohol er en Vædske (Kp. 114°), som opløses i Vand, og som med ammoniakalske Sølvnitrat- og Cuprochloridopløsninger giver resp. hvide og gule explosive Bundfald. Man kender baade det tillsvarende Aldehyd og den tilsvarende Syre (Propiolsyre S. 144), hvad der beviser, at Alkoholen er primær.

4. Tetravalente Alkoholer af Formlen $C_nH_{2n-2}.(OH)_4$.

Af disse er den vigtigste Erythrit, $C_4H_6.(OH)_4$, som vindes paa sædvanlig Maade, nemlig ved Sønderdeling af et i visse Lavarter forekommende Alkylsalt (basisk orsellinsurt Erythrit, Erythrin, s. d.) ved Kogning med Kalkmælk. Filtratet fra det uopløselige orsellins. Calcium inddampes til Syrup, der ved Tilsætning af stærk Vinaand efterhaanden udskiller Erythrit i store Krystaller[3]). Da Erythrit ved Opvarmning med konc. Jodbrinte giver sekundært Butyljodid (S. 84), indeholder den en normal Kulstofkæde, hvad der ogsaa fremgaar af, at den ved Destilla-

---

[1]) L. Henry. Ber. 5, 569 (1872). [2]) Det Kulstofatom, der i et Molekule er forbundet med en Carboxylgruppe (eller med $CH_2.OH$), kaldes α-Kulstofatomet. Se ogsaa S. 100. [3]) Stenhouse. Ph. Tr. 1848, 76. De Luynes, A. ch. ph. [4] 2, 385 (1864).

tion med Overskud af Myresyre giver Diolefinen Divinyl, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, (se dette), ganske som Glycerin giver Allylalkohol[1]):

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ CH.OH \\ CH.OH \\ CH_2.OH \end{array} + \begin{array}{l} HO.CHO \\ \\ \\ HO.CHO \end{array} = \begin{array}{l} H_2O \\ \\ \\ H_2O \end{array} + \begin{array}{l} CH_2.O.CHO \\ CH.OH \\ CH.OH \\ CH_2.O.CHO \end{array}$$

Erythrit — Myresyre — E.s Diformin

der ganske analogt med Glycerinets Monoformin giver:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CH \\ CH \\ CH_2 \end{array} + 2CO_2 + 2H_2O$$

Erythrit indeholder 2 asymmetriske Kulstofatomer (de fremhævede) og optræder derfor i stereoisomere Former. Den naturlige (Smp. 126°, Kp. 330°) er i-Erythrit. d-Erythrit (Smp. 88°) og l-Erythrit kan faas ved Brintning af tilsvarende Aldehydalkoholer (se Tetroser). Ved Kombination af begge faas r-Erythrit (Smp. 72°), der ogsaa kan fremstilles af Divinyl paa lignende Maade som Glykoler af Olefiner[2]). Ved Iltning med fortyndet Salpetersyre giver i-Erythrit en Blanding af 2 Tetroser. Med stærkere Salpetersyre giver d-, l- og i-Erythrit d-, l- og i-Vinsyre[3]). Se nærmere: Sukkerarternes Stereokemi.

5. Pentavalente Alkoholer af Formlen $C_nH_{2n-3}(OH)_5$ (Pentiter).

Man kender de 4 stereoisomere (S. 37) af Formlen $C_5H_7(OH)_5$, nemlig: d- og l-Arabit, Xylit og Adonit, der faas ved Brintning af de tilsvarende Aldehydalkoholer Arabinose, Xylose og Ribose (s. Pentoser). Adonit findes naturligt i Adonis vernalis. Xylit kendes kun som Syrup, de andre er krystallinske.

6. Hexavalente Alkoholer af Formlen $C_nH_{2n-4}(OH)_6$ (Hexiter).

Ogsaa af dem kendes et større Antal stereoisomere (S. 37) af Formlen $C_6H_8(OH)_6$, der ligeledes for største Delen faas ved Brintning af tilsvarende Aldehydalkoholer (se Hexoser) med Natriumamalgam og fortyndet Svovlsyre. Saaledes dannes d-, l- og r-Mannit af d-, l- og r-Mannose eller af d-, l- og r-Levulose, den inaktive Dulcit af d- og l-Galaktose, d-Sorbit af d-Glukose, l-Sorbit af l-Gulose, d- og l-Idit af de tilsvarende Idoser og Idonsyrer, d-Talit af d-Talonsyre, r-Talit

[1]) Henninger. Bull. [2] 19, 145 (1873). [2]) Griner. C. R. 116, 723; 117, 553 (1893). [3]) Maquenne og Bertrand. C. R. 132, 1419 (1901).

ved Iltning af Dulcit med Blyoverilte og Saltsyre og Brintning af den dannede Hexose. d-Mannit[1]) forekommer i mange Planter, især i Manna, den indtørrede Saft af Fraxinus Ornus, i-Dulcit[2]) i Melampyrum nemorosum og i en Manna fra Madagaskar; begge vindes af Mannaerne ved Udkogning med fortyndet Vinaand og Omkrystallisation. d-Sorbit vindes af Rønnebærsaft. Baade Mannit og Dulcit danner ved Ophedning Anhydrider (S. 166), dog er Mannit uforandret flygtigt i Vacuum. De penta- og hexavalente Alkoholers Iltningsprodukter skal omtales ved de tilsvarende Aldehydalkoholer (se Sukkerarter).

Af højere Alkoholer skal nævnes:

d-**Mannoheptit**, $C_7H_{16}O_7$, i Frugten af Laurus Persea (Perseit), der ligesom **Mannooktit**, $C_8H_{18}O_8$, **Glukononit**, $C_9H_{20}O_9$ o. fl. kan faas af tilsvarende Aldehydalkoholer ved Brintning (se ovenfor).

Fra Erythrit er de polyvalente Alkoholer næsten alle krystallinske, letopløselige i Vand, uopløselige eller tungtopløselige i stærk Alkohol, uopløselige i Æther. De smager sødt. De forhindrer flere tunge Metalsalte (især Cupridsalte) i at fældes ved Alkalier, idet der dannes Metalalkoholater. Ved Opvarmning med Jodbrinte giver de alle sekundære Jodider af den normale Alkoholrække, saa at de alle indeholder en normal Kulstofkæde f. Eks.:

$$\begin{array}{llll} CH_2.OH & 2HJ & CH_3 & H_2O + J_2 \\ CH.OH & 2HJ & CH_2 & H_2O + J_2 \\ CH.OH & HJ & CHJ & H_2O \\ CH_2.OH & 2HJ & CH_3 & H_2O + J_2 \end{array}$$

Jodatomet synes altid at træde ind ved α-Kulstofatomet.

II. Syrer.

Til enhver primær Alkohol svarer en Syre af samme Valens, og som i Stedet for $-CH_2.OH$ indeholder Carboxyl. Hvis Alkoholen indeholder Gruppen $-CH_2.OH$ p Gange, vil der af den kunne afledes p Syrer af Basiciteten 1, 2, 3, . . . p.

[1]) Proust. A. ch. 57, 143 (1806). [2]) Laurent. C. R. 30, 41 (1850).

I. Monovalente Syrer.

De fede Syrers Række, $C_nH_{2n}O_2 = C_mH_{2m+1}.CO.OH$.

Disse Syrer svarer til de monovalente primære Alkoholer $C_nH_{2n+1}.OH = C_mH_{2m+1}.CH_2OH$. At de vil frembyde ganske de samme Isomerier som disse Alkoholer, er allerede fremhævet S. 63 f. Radikalerne i disse Syrer er $C_mH_{2m+1}.CO = C_nH_{2n-1}O$.

De vigtigste Led i denne Syrerække er: C_1 Myre-, C_2 Eddike-, C_3 Propion-, C_4 Smør- og Isosmør-, C_5 Valeriane- og Isovaleriane-, C_6 Capron-, C_7 Ønanth-, C_8 Capryl-, C_9 Pelargon-, C_{10} Caprin-, C_{12} Laurin-, C_{14} Myristin-, C_{16} Palmitin-, C_{17} Margarin-, C_{18} Stearin-, C_{20} Arachin-, C_{22} Behen-, C_{24} Lignocerin-, C_{26} Cerotin- og C_{30} Melissinsyre.

De **forekommer** hyppigt som Bestanddele af Dyre og Plantestoffer. Saaledes findes C_1 rigelig i fri Tilstand i Myrer, ogsaa i mange Larver, i Grannaale og Brændenælder; C_2 dels fri, dels som Salte i mange Planter, især Træer; C_4 (Smørsyre), C_8 o. fl. i fri Tilstand i Sved, C_4 (Isosmørsyre) i Johannesbrød (Bælgfrugten af Ceratonia Siliqua), Isovalerianesyre i Rødderne af Valeriana- og Angelicaarter og i Frugterne af Viburnum opulus, C_9 i den flygtige Olie af Pelargonium roseum. De fleste forekomme som Glycerider, saaledes findes C_2 i Olien af Frøene af Euonymus europæus og i ringe Mængde i Levertran; C_5 (Isovalerianesyre) i Tran af Marsvin og Grinder; de lige Led fra C_4 (Smørsyre) til C_{20} i Smør, de lige Led fra C_6 til C_{16} i Kokosnødolie, C_{12} i den fede Laurbærolie (af Laurus nobilis), C_{14} i Muskatsmør (af Frugten af Myristica moschata), C_{16} og C_{18} i alle vigtigere Fedtstoffer, C_{20} i Kakaosmør og i Jordnødolie (af Arachis hypogæa), C_{22} i Nødderne af Moringa nux Behen, C_{24} i Jordnødolie. Nogle forekommer ogsaa som andre Alkylsalte, saaledes C_2, C_4 og C_6 i Heracleumolie (S. 64), C_4 og C_6 i romersk Chamilleolie (S. 133), C_{16} i visse fedtlignende Stoffer, saaledes som palmitinsurt Cetyl i Hvalrav, som palmitinsurt Myricyl i Bivoks. C_{26} forekommer fri i Bivoks, som cerotinsurt Ceryl i kinesisk Voks. Enkelte opstaar ved tør Destillation af organiske Stoffer, saaledes især C_2 ved Destillation af Træ, C_4 (Smørsyre) i Tobakssaft.

Dannelsemaade og Fremstilling. 1. Alle kan vindes ved Sønderdeling af deres Alkylsalte med Alkalier (Forsæbning, S. 77), hvorved dannes en Alkohol og Syrens Alkalisalt, hvilket dernæst sønderdeles med Svovlsyre. De lavere Led kan da ligefrem afdestilleres; de højere Led udskilles med varm fortyndet Syre, svømme op paa Vædskens Overflade i smeltet Tilstand og skilles mekanisk fra den vandige Vædske. Denne Metode har en meget udstrakt Anvendelse nemlig for alle dem, der forekomme som Glycerider (de lige Led fra C_4 til C_{24}), og ligeledes for C_{26} (s. S. 64). Hvorledes den Blanding af Palmitin- og Stearinsyre, der anvendes til Stearinlys, vindes i det store, skal neden for nærmere omtales; her skal kun bemærkes, at man af Glyceriderne altid faar en Blanding af flere Syrer, som det tidligere var meget besværligt at adskille. For Leddene C_6 til C_{12} anvendtes gentagen brudt Krystallisation af Baryumsaltene, idet de højeste Led giver de tungest opløselige Baryumsalte. For Leddene over C_{12} anvendtes, næst efter at vælge Fedtstoffet efter den ønskede Syre, gentagen brudt Fældning af de vinaandige Opløsninger af Natriumsaltene med en vinaandig Opløsning af eddikesurt Magnium, idet de højeste Led giver de tungest opløselige Magniumsalte. Ogsaa kan erindres, at naar man omkrystalliserer de frie Syrer af varm Vinaand, udkrystalliserer de højeste Led først. Nu anvender man med Held brudt Destillation i temmelig luftfortyndet Rum (100 mm. Kvægsølvtryk[1]). Kendetegn for de ublandede Syrer er, at de krystalliserer i Skæl, og at den vinaandige Opløsning af deres Natriumsalte ved brudt Fældning med vinaandigt eddikesurt Magnium giver Magniumsalte, hvis frigjorte Syrer viser et og samme Smeltepunkt.

2. Ved Iltning af de tilsvarende Alkoholer, idet disse afgive H_2 og optage O i Stedet. Denne Iltning kan ske ved under Luftens Adgang at dryppe Alkoholen paa Platinsort (C_1 til C_7) eller blot udsætte den for Luftens Adgang under passende Betingelser (s. neden for om Eddikesyre); eller ved at opvarme den med Kaliumdichromat, Vand og Svovlsyre (praktisk for Isovalerianesyre, C_5); eller ved at ophede Alkoholen stærkere eller svagere med Natronkalk (se S. 69), hvorved under Brintudvikling dannes Syrens Natriumsalt, der da sønderdeles ved

[1]) Krafft. Ber. 15, 1706 (1882).

en Syre. Ad sidstnævnte Vej fremstilles C_{30}, men Metoden[1]) er almindelig for hele Rækken.

3. Disse Syrer dannes ogsaa ved Iltning af de tilsvarende Aldehyder (S. 63), der da ligefrem optager Ilt, eller af Ketoner, der da ved Iltningen spaltes til 2 forskellige Syrer (se Ketoner). Saaledes vindes C_7 af Ønanthaldehyd, der faas ved tør Destillation af Ricinusolie (S. 138), og C_9 af Methylnonylketon, der udgør Hovedbestanddelen af den flygtige Olie i Ruta graveolens:

$$\underset{\text{Ønanthaldehyd}}{C_6H_{13}.COH} + O = \underset{\text{Ønanthsyre}}{C_6H_{13}.CO.OH}$$

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_9H_{19} \end{matrix}\right\rangle CO + 3O = \underset{\text{Eddikesyre}}{CH_3.CO.OH} + \underset{\text{Pelargonsyre}}{C_8H_{17}.CO.OH}$$

Methylnonylketon

Da enhver fed Syre ($C_nH_{2n}O_2 = C_mH_{2m+1}.CO.OH$), naar dens Baryumsalt ophedes med Baryumacetat, giver en methylholdig Keton (S. 93), idet

$$\begin{matrix} C_mH_{2m+1}.CO.OBa_{1/2} \\ + \quad CH_3.CO.OBa_{1/2} \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C_mH_{2m+1} \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle CO + CO_3Ba,$$

og da alle saadanne Ketoner iltes ganske analogt med Methylnonylketon, er man i Stand til af enhver Syre af denne Række at fremstille det nærmest lavere homologe Led. Paa denne Maade har Krafft[2]) ved at gaa ud fra C_{18}, Stearinsyre, fremstillet alle Led indtil C_9 og fundet dem identiske med de naturlig forekommende. Da nu C_9 fandtes identisk med den af n.Oktyljodid efter (4), fremstillede Pelargonsyre og følgelig var normal, maa ogsaa alle de naturligt forekommende Led fra C_9 til C_{18} være normale.

4. Alkoholradikalernes Cyanider (se S. 187), $C_nH_{2n+1}.\overset{V\ IV}{N}C$, gaar særdeles let over til de isomere Nitriler (S. 187-88) af de nærmest højere fede Syrer, nemlig $C_nH_{2n+1}.\overset{IV\ III}{C}N$, og disse giver ved Ophedning med stærk Saltsyre eller vinaandigt Kaliumhydroxyd den tilsvarende fede Syre og Ammoniak[3]). Saaledes fremstilles C_3, C_5 (n. Valerianesyre) og C_{17}, idet f. Eks. $C_2H_5.CN + 2H_2O = C_2H_5.CO.OH + NH_3$. Ganske analogt giver Cyanbrinte (som H.CN) Myresyre[4]) (se S. 43). Det vil indses, at man ad denne Vej af enhver monovalent Alkohol $C_nH_{2n+1}.OH$

[1]) Dumas og Stas. A. ch. ph. 73, 116 (1840). [2]) l. c. [3]) Frankland og Kolbe. A. 65, 288 (1848). [4]) Pelouze. A. ch. ph. 48, 395 (1831).

ligegyldigt om den er primær, sekundær eller tertiær, kan fremstille en Syre $C_nH_{2n+1}.CO.OH$, og man har i Virkeligheden saaledes fremstillet mange fede Syrer, der er isomere med de normale. Af den sekundære Propylalkohol, $(CH_3)_2.CH.OH$, faas saaledes $(CH_3)_2.CH.CN$ og deraf $(CH_3)_2.CH.CO.OH$, Isosmørsyre. Af Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3.C.OH$, dannes $CH_3)_3.C.CN$ og deraf en med Valerianesyre isomer Syre: $(CH_3)_3.C.CO.OH$; den kaldes Trimethyleddikesyre, idet den er at opfatte som en Eddikesyre $CH_3.CO.OH$, hvori Methylgruppens 3 Brintatomer er substituerede med Methyl.

Da nu enhver fed Syre kan omdannes til et Aldehyd (S. 93-94), dette til en primær Alkohol (S. 66) og dennes Alkylcyanid til den nærmest højere fede Syre, har man[1]) ved at gaa ud fra Methylalkohol, ad denne Vej kunnet fremstille alle normale fede Syrer fra C_2 til C_7.

5. Ved Aceteddikeæthersyntese (S. 146) og Malonæthersyntese (S. 149).

6. Ved at lede Kulsyre til Natriumalkyler, NaC_nH_{2n+1}[2]) dannes Syrernes Natriumsalte:

$$C_mH_{2m+1}.Na + CO_2 = C_mH_{2m+1}.CO.ONa.$$

Saaledes kan Myresyre dannes af Kaliumbrinte[3]), Eddikesyre af Natriummethyl[4]), Propionsyre af Natriumæthyl[5]). Men Metoden egner sig ikke til Fremstilling af Syrerne. Derimod giver Magniumalkylbromider (S. 153) i ætherisk Opløsning ved Tilledning af Kulsyre Forbindelser af Formlen: $R.CO.OMgBr$, som dekomponeres af Vand under Dannelse af fede Syrer og $Mg(OH)Br$, og hvoraf Syrerne let kan isoleres[6]).

7. Syrer af Oliesyrerækken, $C_nH_{2n-2}O_2$ (S. 82 og 135) spaltes ved Smeltning med Kaliumhydroxyd under Brintudvikling til Kaliumacetat og Kaliumsaltet af den fede Syre, som indeholder 2 At. Kulstof mindre end det Led af Oliesyrerækken, hvorfra man gik ud[7]). F. Eks.:

---

[1]) Lieben, Rossi og Janecek. A. **187**, 126 (1877). [2]) Saadanne Forbindelser dannes af Natrium og Zinkalkyler under Udskillelse af Zink, men kendes ikke i ren Tilstand. [3]) Moissan. C. R. **134**, 261 (1902). [4]) Wanklyn. Proc. R. Soc. **10**, 4 (1859). [5]) Id. J. ch. Soc. **11**, 103 (1859). [6]) Grignard. A. ch. ph. [7] **24**, 462 (1901). [7]) Chiozza. Ib. [3] **39**, 435 (1853).

$$\underset{\text{Oliesyre}}{C_{18}H_{34}O_2} + 2KOH = \underset{\text{Kaliumacetat}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Kaliumpalmitinat}}{C_{16}H_{31}KO_2} + 2H$$

Nærmere om Fremstilling af nogle af de vigtigste fede Syrer. — **Myresyre** kan fremstilles 1. ved Syntese a) af Kulilte og konc. Kalilud i tilsmeltede Rør[1]) ved 70° eller ved at lede Kulilte over Natronkalk ved 200°: $CO + HOK = H.CO.OK$. Omvendt spaltes Myresyre af konc. Svovlsyre til Kulilte og Vand: $HCO.OH = CO + H_2O$. Eller b) ved Indvirkning af fugtig Kulsyre paa Kalium ved svag Varme[2]):

$$\left.\begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\right\rangle + \begin{matrix} CO.O \\ CO.O \end{matrix} + \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} = \begin{matrix} H.CO.OK \\ HO.CO.OK \end{matrix}$$

Den opstaar ligeledes c) ved Opvarmning af Chloroform med vinaandige[3]) eller af Chloralhydrat med vandige Alkalier[4]):

$$HCCl_3 + 3KOH = 3KCl + H.C\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$$

$$CCl_3.CH\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + HOK = HCCl_3 + H.C\begin{matrix} OH \\ OH \\ OK \end{matrix}$$

som ved Fraspaltning af Vand giver: HCO.OH / HCO.OK

2. Ved Iltning af Sukker, Stivelse, Vinsyre[5]) og mangfoldige andre organiske Legemer med fortyndet Svovlsyre og Brunsten eller Kaliumdichromat. 3. Nu fremstilles den næsten udelukkende ved at ophede afvandet Glycerin med krystalliseret Oxalsyre til 105°, saalænge der udvikles Kulsyre, og derpaa tilsætte mere Oxalsyre, hvis Vand sønderdeler det først dannede Monoformin (S. 81), saa at der efterhaanden destillerer stærkere og stærkere Myresyre over[6]). Dog faas denne ikke vandfri, idet den forholder sig analogt med Saltsyre og Salpetersyre. Den vandige Opløsnings Kp. stiger ved sædvanligt Tryk til 107°, da der destillerer en Syre, som indeholder 77.5% vandfri Myresyre (omtr. $4CH_2O_2$, $3H_2O$). Men destillerer man tørt Natriumformiat med afvandet Oxalsyre i Vandbad, faas en Myresyre paa 99%, der kan afvandes med Borsyreanhydrid.

Eddikesyre er fremstillet syntetisk ved Indvirkning af Kulsyre paa Natriummethyl [se (6)] og ved at lede Kulilte over Natriummethylalkoholat ved 100°, idet $CH_2.ONa + CO =$

[1]) Berthelot. Ib. [3] 61, 463 (1861). [2]) Kolbe og Schmitt. A. 119, 251 (1861). [3]) Dumas. A. ch. ph. 56, 120 (1834). [4]) Liebig. A. 1, 198 (1832). [5]) Döbereiner. A. 3, 144 (1832). [6]) Lorin. Bull. [2] 24, 22 (1875).

$CH_3.CO.ONa$. I det store vindes den 1. ved Iltning af fortyndet Vinaand, gæret Ølurt eller Vin, idet man enten fylder store, liggende, for oven gennemhullede Egefade omtr. $^1/_3$ med varm Eddike og nu med otte Dages Mellemrum sætter Vin til (Orléansmetoden), eller lader Vinaand paa 6—10 %, blandet med Øl eller Maltudtræk, draabevis falde i Tønder, der er fyldte med Bøgespaaner og gennemhullede for Lufttrækkets Skyld, (Snareddikefabrikation; Schützenbach, 1823). Ved denne Iltning, der sker ved c. 30°, er flere Bakterier virksomme [1]). Paa denne Maade opnaas en Eddike paa 4—6 %, der dog ved Gentagelse af Processen kan forstærkes til 12 %. Af den vundne Eddike kan Natriumsaltet fremstilles og af dette ved Destillation med konc. Svovlsyre Eddikesyre. 2. Man destillerer Træ i Jernretorter, skiller det vandige eddikesure Destillat fra Tjæren, og destillerer det deraf vundne Kalciumacetat (s. S. 67), bedst i luftfortyndet Rum, med konc. Svovlsyre, hvorved faas en Eddikesyre paa c. 75 %. Ved gentagen Destillation af denne med konc. Svovlsyre under Tilsætning af lidt Kaliumpermanganat for at ilte Urenheder faas vandfri Eddikesyre, den s. k. Iseddike. Af Naaletræ faas 2—3, af Løvtræ c. 6 % Eddikesyre.

Smørsyre vindes i Almindelighed ved Gæring af Sukker under Tilsætning af Limburger Ost og Kridt ved en Temp. af 30 til 35°. Gæringen betinges af bestemte Bakterier og foregaar ikke i sur Vædske (derfor: Kridt). Efter 10—12 Dage stivner Massen til mælkesurt Calcium; snart bliver den dog igen flydende, idet Mælkesyren sønderdeles til Kulsyre, Brint og Smørsyre, hvis Calciumsalt er letopløseligt [2]). Ved andre Bakterier kan Mælkesyre spaltes til Propionsyre, Eddikesyre, Kulsyre og Vand.

$$\underset{\text{Sukker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 = \underset{\text{Mælkesyre}}{4C_3H_6O_3} = \underset{\text{Smørsyre}}{2C_4H_8O_2} + 4CO_2 + 8H$$

Anvendes til Smørsyregæringen en rendyrket Udsæd af Bacillus butyricus, dannes ingen Mælkesyre. Det smørsyre Calcium sønderdeles med Soda, Natriumsaltet inddampes til Tørhed; ved Tilsætning af Svovlsyre udskiller Smørsyren sig som et olieagtigt Lag, der tages af og destilleres over Chlorcalcium.

---

[1]) S. især E. Chr. Hansen. Carlsb. L. M. **3**, 265 (1894). [2]) Pelouze og Gélis. A. ch. ph. [3] **10**, 434 (1844). Bensch. A. **61**, 174 (1847).

Isovalerianesyre vindes til medicinsk Brug udelukkende ved Destillation af Rødderne af Valeriana officialis, Angelica officinalis o. a. Planter, til teknisk Brug ved Iltning af Isoamylalkohol (S. 66 og 86 n.). I begge Tilfælde indeholder den tillige den aktive Valerianesyre (Methylæthyleddikesyre, S. 64).

Palmitin- og Stearinsyre, der danner et vigtigt Belysningsmateriale (Stearinlys), vindes i det store af naturlige Fedtstoffer, især Tælle og Palmeolie, væsentlig efter to Metoder. 1) Fedtstofferne ophedes med noget Vand og 1—2 Proc. Kalk eller Magnesia i Autoklaver ved 10 Atmosfærers Tryk.[1]) 2) Man blander de til 115° ophedede Fedtstoffer med 3 Procent 100° varm konc. Svovlsyre, rører om og hælder Fedtstofferne fra den udskilte Tjære i $^2/_3$ Rumfang Vand og koger dem dermed. Den forholdsvis ringe Mængde Kalk og Svovlsyre, der anvendes, omdanner Fedtstofferne paa en saadan Maade, at de nu kan sønderdeles ved Vand[2]) (sml. S. 78). Ved Svovlsyremetoden sønderdeles dog næsten alt Glycerin, men man faar et større Udbytte af faste Fedtsyrer, idet en Del af Oliesyren omdannes til fast Isooliesyre (S. 137). Derfor kombineres nu begge Metoder. Man forsæber først med Vand og Kalk eller Magnesia i Autoklaver, hvorved næsten alt Glycerin bliver i Vandet, og opvarmer derpaa de fraskilte Fedtsyrer med 3 % konc. Svovlsyre til 130°, hvorefter de koges med Vand og destilleres med overhedet Vanddamp. De afkølede Syrer presses først koldt, derpaa varmt, for at fjærne Oliesyren. De saaledes erholdte faste fede Syrer skilles til teknisk Brug ikke.

Ren Palmitinsyre fremstilles bedst af Japantalg (af Frøene af Bassia Parkii), som ikke indeholder Stearinsyre; **ren Stearinsyre** bedst af Sheasmør (af Frøene af forskellige Rhusarter), som kun indeholder Stearinsyre og Oliesyre. De frigjorte Syrer rektificeres i luftfortyndet Rum.

De fede Syrers fysiske Egenskaber. C_1 og C_2 er tyndtflydende, farveløse Vædsker, C_3 er allerede olieagtig (*πρῶτος*, første — *πίων*, Fedt), og det samme er Tilfældet med de følgende indtil C_{10}, Caprinsyre, der ligesom alle højere Led, er fast ved almindelig Temperatur. C_1 fryser ved 8°.6, C_2 (Iseddike)

---

[1]) de Milly 1855 (C. R. 41, 973). [2]) Sml. J. C. A. Bock. Dingl. 208, 229 (1873)

ved 16°.8. De følgende Led kan afkøles langt under 0° uden at fryse indtil C_6, der fryser ved + 8°; herfra stiger Smeltepunkterne, dog ingenlunde jævnt. De ulige Led smelter lettere end de nærmest lavere lige Led. C_{16} smelter ved 62°, C_{17} ved 59°.8, C_{18} ved 69°.2. Blandinger har lavere Smeltepunkter end den lettest smeltelige Syre i Blandingen. Leddene fra C_{12} til C_{18} krystallisere i ren Tilstand i Skæl, Blandinger af omtrent lige Dele af to af disse Syrer (i det mindste af de lige Led) krystallisere derimod i store Blade. Afviger Blandingsforholdet betydeligt herfra, saa krystalliserer Blandingen i fine Naale eller slet ikke. Leddene under C_{10} (Kp. 270°) kan destilleres ved alm. Tryk. C_1 koger ved 101°, C_2 ved 118°, og herfra stiger Kogepunktet for de normale temmelig regelmæssigt 20 til 22° for hvert Led. Isosyrernes Kogepunkt ligger 8—10° under de isomere normales. Fra C_{11} kan de kun destilleres i luftfortyndet Rum eller med overhedet Vanddamp. C_{10} koger ved 100 mm Tryk ved 201°.5, og herfra stiger Kp. under samme Betingelser 10—12° for hvert Led. De lavere Led lugter skarpt og surt, ofte med en meget ubehagelig Bilugt — af harsk Smør [C_4], raadden Ost [C_5], Sved [C_6, C_8, C_{10}], — de højere Led har en svag Fedtlugt. For de flydende falder Vf. med stigende Kulstofatomer, dog ikke stærkt. Saaledes har ved 15° C_1 Vf. 1,23, C_2 1,05[1]) og C_8 0,91. De 3 første Leds Vf. er højere end Vandets, alle de øvriges (de faste i smeltet Tilstand) lavere. Leddene under C_5 er let letopløselige i Vand, men herfra aftager Opløseligheden rask: medens normal C_5 endnu er opløselig i 27 D. koldt Vand, behøver C_8 allerede 400 D. kogende Vand. Fra C_{12} er de uopløselige i Vand. Alle Led til og med C_{14} er opløselige i kold Vinaand og Æther, C_{16} og de følgende kun i varm Vinaand og Æther.

[1]) Eddikesyrens Vf. stiger ved Tilsætning af Vand til 1.075 (ved 15°, svarende til 77 % Eddikesyre) derpaa aftager den igen. Mollerat. A. ch. 68, 88 (1807). Dens Styrke kan derfor ikke bestemmes aræometrisk, men enten ved Titrering (med Phenolphtaleïn som Indikator) eller ved en Smeltepunktbestemmelse. Da nemlig MP (S. 22) for Iseddike som Opløsningsmiddel er 39°, vil en Opløsning af 1 Grammolekule Vand i 100 g Iseddike nedsætte dens Smp. 39°, 1 g altsaa 2°.17.

Kemiske Egenskaber. Disse Syrer er enbasiske og danner som Følge heraf normale Metalsalte og Alkylsalte ved Ombytning af 1 At. Brint med 1 Æqvivalent Metal eller Alkoholradikal. Myresyre er en betydelig stærkere Syre end dens højere homologe. Kaldes Dissociationsgraden α, og indeholdes 1 Grammolekule i V l. haves[1]):

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\ V} = K$$

Under Anvendelse af over 200 organiske Syrer har Ostwald[2]) ved at bestemme den elektriske Ledningsevne for forskellige Fortyndinger af samme Syre i Virkeligheden fundet dette Udtryk for en Syres Styrke konstant for samme Syre. Men da det drejer sig om meget smaa Størrelser, skal her angives 100 K for nogle normale Syrer af denne Række:

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
0,0214	0,0018	0,0013	0,0015	0,0016

Ligesom hos Alkoholerne kan Hydroxylgruppen ombyttes med de forskelligste Radikaler: Cl, Br, J, NH_2, C_nH_{2n+1} osv., men Syrerne adskille sig skarpt fra Alkoholerne derved, at deres Radikalers Chlor-, Brom- og Jodforbindelser sønderdeles af Vand og derfor ikke kan dannes ved Indvirkning af Haloidbrinter paa Syrerne. Ligesom Alkoholerne danner de fede Syrer Anhydrider, idet f. Eks. $C_2H_3O.Cl + C_2H_3O.O.Na = NaCl + C_2H_3O.O.C_2H_3O$. Mange af disse Forbindelser vil blive nærmere omtalte i det følgende. Nogle Reaktioner, der har særlig teoretisk Betydning, skal allerede her foreløbig nævnes, nemlig a) Calciumsaltenes Forhold ved Ophedning under forskellige Vilkaar, b) Kaliumsaltenes Sønderdeling ved den galvaniske Strøm og c) Ammoniumsaltenes Forhold ved Ophedning.

a) 1°. Ophedes et Calciumsalt af denne Række for sig, dannes en normal Keton f. Eks.

$$\left.\begin{matrix}CH_3.CO.O\\CH_3.CO.O\end{matrix}\right\rangle Ca = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CO + CO_3Ca.$$

2°. Ophedes en Blanding af lige Molekuler af 2 forskellige Calciumsalte, dannes en blandet Keton, f. Eks.

$$\begin{matrix}CH_3.CO.O.Ca^1/_2\\C_2H_5.CO.O.Ca^1/_2\end{matrix} = \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle CO + CO_3Ca.$$

3°. Er i Reaktionen (2) det ene Calciumsalt myresurt Calcium, dannes et Aldehyd, f. Eks.

---

[1]) Se Grundbegr. S. 165. [2]) Z. ph. Ch. 3, 170, 241, 369 (1889).

$$\begin{matrix} CH_3.CO.O.Ca^1/_2 \\ H.CO.O.Ca^1/_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \Big\} CO + CO_3Ca.$$

4°. Ophedes et Calciumsalt af disse Syrer med Calciumhydroxyd, dannes en Paraffin, f. Eks.:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.O.Ca^1/_2 \\ H.O.Ca^1/_2 \end{matrix} = CH_4 + CO_3Ca.$$

Dog er denne Reaktion langtfra ikke saa almindelig som de 3 første, idet der ved de højere Led finder Sidevirkninger Sted, men af eddikesurt Calcium dannes saaledes Methan, af myresurt Calcium Brint. I de aromatiske Forbindelsers Række spiller den tilsvarende Reaktion derimod en stor Rolle (se f. Eks. Benzol).

b) 1°. Ledes en galvanisk Strøm gennem koncentrerede Opløsninger af disse Syrers Kaliumsalte, saa dannes en Paraffin, Brint og surt kuls. Kalium[1]). Processen opfattes simplest saaledes:

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

Dimethyl
= Æthan

2°. Ved Ophedning af Syrernes Ammoniumsalte, især med Phosphorsyreanhydrid, dannes de tilsvarende Nitriler[2]). F. Eks.

$$CH_3.CO.ONH_4 = CH_3.CN + 2H_2O$$

Af a (1, 2, 3) fremgaar, at Eddikesyre maa indeholde en Carbonylgruppe, af b, at den indeholder en Methylgruppe, og da den nu som næsten alle iltholdige Syrer indeholder en Hydroxylgruppe, maa dens rationelle Formel være $CH_3.CO.OH$. Da de nævnte Reaktioner har en meget stor Almindelighed, gælder den analoge Bygning for hele denne Syregruppe.

De fede Syrer er alle brændbare. Men ellers iltes de vanskeligt, hvad der allerede vil skønnes af flere af deres Fremstillingsmaader (2, 3, 7). Ved stærke Iltningsmidler (f. Eks. lang Tids Opvarmning med Chromsyre) kan dog de højere Led iltes under Dannelse af Kulsyre, Vand og lavere Led af de fede Syrers Række. Som Slutningsprodukt faas da Eddikesyre, der viser en ualmindelig Modstandsevne overfor Iltningsmidler. I Modsætning til alle de øvrige Led iltes Myresyre under visse

[1]) Kolbe. A. 69, 279 (1849). Se nærmere ved Kulbrinter. [2]) Dumas, Malaguti og Leblanc. C. R. 25, 383, 442, 473, 656 (1847).

Forhold overmaade let. Opvarmet med Kvægsølvtveilte udvikler den straks Kulsyre under Udskillelse af metallisk Kvægsølv. (Sml. ogsaa S. 97). Paa lignende Maade forholder den sig ved Opvarmning med Kvægsølvchlorid:

$$HCO.OH + 2HgCl_2 = CO_2 + 2HCl + Hg_2Cl_2.$$

Dette Myresyrens ejendommelige Forhold ligger i, at den er det eneste Led i Rækken, som indeholder den for Aldehyderne karakteristiske Gruppe $-C\lessdot^{O}_{H}$. Alle Forbindelser, som indeholder denne, virker nemlig reducerende, idet Aldehydgruppen har særlig Tilbøjelighed til at gaa over til Carboxylgruppen $-C\lessdot^{O}_{OH}$. Dette vil for Myresyrens Vedkommende sige, at denne iltes til Kulsyre og Vand:

$$HO.C\lessdot^{O}_{H} + O = HO.C\lessdot^{O}_{OH} = \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C{=}O = H_2O + CO_2$$

Myresyren viser sig herved som Kulsyrens Aldehyd.

Disse Syrers Anvendelse. Iseddike benyttes jævnlig som Opløsningsmiddel. Saaledes opløser den Brom, faste Fedtsyrer, flygtige Olier, Campherarter, Ricinusolie, men ellers ikke Fedtstoffer i synderlig Mængde. Ogsaa anvendes den ligesom Smørsyre og Isovalerianesyre, men i langt større Maalestok end disse, til Alkylsalte. Blandingen af Stearin- og Palmitinsyre bruges til Lys.

Nogle **vigtigere Salte** af disse Syrer. — Kalium- og Natriumsalte. Af de lavere Led dannes disse ved Neutralisation af Syren med kulsurt Alkali. Kaliumsaltene krystallisere vanskelig. og mange ere henflydende. Ved Inddampning af Kaliumacetat med Eddikesyre faas surt Kaliumacetat, $K.C_2H_3O_2.H.C_2H_3O_2$, der ved c. 200° spaltes til normalt Kaliumacetat og Iseddike (Fremstilling af denne). Saadanne sure Salte af enbasiske Syrer sønderdeles af Vand. Konstitutionen er formodentlig f. Eks.

$$CH_3.C\lessdot^{O}_{O}\!>C.CH_3$$
$$\dot{O}K \quad \dot{O}H$$

Natriumacetat, $Na.C_2H_3O_2.3H_2O$, krystalliserer let og afgiver ved Opvarmning let sit Krystalvand under Smeltning. Det

vandfri Salt smelter ved c. 300° uden Sønderdeling og stivner pragtfuldt krystallinsk. De højere Leds Alkalisalte, Sæber, der vindes ved Forsæbning (S. 78) af naturlige Fedtstoffer, er altid Blandinger og indeholder altid meget oliesurt Alkali, ofte endog i overvejende Mængde (sml. S. 77). Kalisæberne er bløde, men giver ved Tilsætning af Kogsalt de haarde Natronsæber. Her har altsaa den S. 78 omtalte Udsaltning en dobbelt Betydning. Dog retter Sæbernes Haardhed sig ogsaa efter Indholdet af Palmitin- og Stearinsyre. Sæberne er opløselige i lidt Vand, men sønderdeles af meget til frit Alkali og sure Salte af de fede Syrer. Herpaa beror deres Anvendelse til Vask. Hydrolysen kan vises ved, at en konc. Sæbeopløsning næsten ikke farver en Phenolphtaleinopløsning, men efter Fortynding stærkt. Hele Rækkens Alkalisalte er opløselige i Vinaand.

Ammoniumsalte kendes især af de lavere Led. Ammoniumacetat kan kun faas i fast Form af Iseddike og tør Ammoniak eller tørt kuls. Ammoniak. Den ved Neutralisation af Eddikesyre med vandigt Ammoniak erholdte Vædske kan ikke bringes til at krystallisere ved Inddampning, da Saltet fordamper med Vanddampene. Formiatet krystalliserer derimod paa denne Maade. Ved Ophedning af de tørre Salte dannes Amider (S. 13 og 44), ved Ophedning med Phosphorsyreanhydrid de vedkommende Syrers Nitriler (sml. S. 94). F. Eks.:

$$CH_3.CO.ONH_4 - 2H_2O = \underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN}$$

Med Baryumgruppens Metaller danner de lavere Led letopløselige, de højere tungtopløselige Salte. Herpaa beror det, at haardt Vand ikke kan benyttes til Vask, idet Alkalisæberne sønderdeles under Udskillelse af uopløselige Kalksæber. Calciumbutyrat, $Ca(C_4H_7O_2)_2,H_2O$, er, i Modsætning til Isobutyratet, betydelig tungere opløseligt i varmt end i koldt Vand.

Aluminiumsalte og Ferridsalte. De eddikesure Salte, der næppe kendes i fast Tilstand (Ferridsaltets Opløsning er dybt rød) udskiller ved Opvarmning af deres Opløsninger alt Aluminium og Jern som Tveiltehydrater, især ved Nærværelse af smaa Mængder af Alkalisate. Derpaa beror deres Anvendelse i Farveriet. Hertil fremstilles Aluminiumacetat af (romersk) Alun og Blysukker, Ferridacetat sædvanlig ved Iltning af Ferroacetat.

Blysaltene af de lavere Led faas ved at digerere Syren med Blyilte, af de højere ved at ophede Fedtstofferne med Blyilte og Vand (Plastre, S. 78, om hvis Renhed altsaa gælder det samme som om Sæbernes). Blyformiat er vandfrit og mærkeligt nok tungtopløseligt i koldt Vand, uopløseligt i Vinaand; Blyacetat, $Pb.(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$, (Blysukker) er derimod letopløseligt i Vand og Vinaand. Begge krystalliserer let, smager sødt, og begges Opløsninger danner ved Digestion med 1 eller 2 Mol. Blyilte anhydrobasiske Salte; disse er opløselige i Vand, de myresure meget vanskeligere end de eddikesure, reagere alkalisk og kan krystallisere, de myresure vandfrit, de eddikesure med 1 Mol. Vand. Altsaa: $(Pb_2O).(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ og $(Pb_3O_2).(C_2H_3O_2)_2,H_2O$. Det første af disse krystalliserer med et Mol. Blysukker til et halvandetbasisk Salt, der ogsaa indeholder 1 Mol. Vand. Den vandige Opløsning af dette er Farmakopøens Blyeddike, som fortyndet med Vand og noget Vinaand danner Blyvand. Af de basiske Blyacetater udskiller Kulsyre Blyhvidt.

Kobbersalte. 2-basisk Cupridacetat, $(Cu_2O).(C_2H_3O_2)_2,6H_2O$, »blaat Spanskgrønt« faas i det store i Form af smaa, blaa Krystaller ved Indvirkning af udpressede Druer og Luft paa Kobberplader. De afkradsede Skorper formes med Vand til Kugler eller Tærninger. Ved 60° taber det Vand og omdannes til en grøn Blanding af det normale og 3-basiske Salt. Det normale Salt, $Cu.(C_2H_3O_2)_2,H_2O$, danner smukke, mørkegrønne Krystaller, og vindes ved Opløsning af de basiske Salte i Eddikesyre. Det pragtfulde, men yderst giftige »Schweinfurtergrønt« $Cu(C_2H_3O_2)_2,3Cu(AsO_2)_2$, faas ved Indvirkning af Eddikesyre paa arsensyrligt Kobber og er et Dobbeltsalt af begge Syrer.

Merkuro- og Sølvsalte. Baade de eddikesure og de myresure er temmelig tungtopløselige, farveløse, smukt krystallinske, vandfri Forbindelser. Fri Myresyre reducerer ved Opvarmning let Mercuro- og Sølvnitrat til Metallerne.

Halogensubstituter af de fede Syrer.

Monochlormyresyre, Cl.CO.OH, kendes ikke som saadan, men kun i Form af Alkylsalte, de s. k. Chlorkulsyreæthere (S. 176). Af Eddikesyre kendes derimod de 3 mulige Chlorsubstituter.

Monochloreddikesyre, $CH_2Cl.CO.OH$, fremstilles ved i længere Tid, bedst i Sollys, at lede Chlor i varm Iseddike, hvortil er sat noget rødt Phosphor[1]). Der dannes herved først Phosphorpentachlorid, som med Eddikesyren danner Chloracetyl, der selv virker paa Eddikesyren under Dannelse af Eddikesyreanhydrid. I dette substitueres nu Brint langt lettere end i Eddikesyren selv, men det saaledes dannede Monochloreddikesyreanhydrid omsætter sig straks med Chlorbrinte til Monochloreddikesyre og Chloracetyl, som paa ny med Eddikesyre danner Anhydrid osv. Processerne er følgende:

$$\begin{aligned} CH_3.CO.OH + PCl_5 &= CH_3.CO.Cl + POCl_3 + HCl \\ CH_3.CO.Cl + CH_3.CO.OH &= HCl + CH_3.CO.O.CO.CH_3 \\ CH_3.CO.O.CO.CH_3 + Cl_2 &= CH_2Cl.CO.O.CO.CH_3 + HCl \\ &= CH_2Cl.CO.OH + CH_3.CO.Cl \text{ osv.} \end{aligned}$$

Monochloreddikesyren renses ved brudt Destillation. Den danner farveløse Krystaller (Smp. 62°, Kp. 186°). Den virker stærkt ædsende paa Epidermis. Saltene krystalliserer godt. Ved Kogning med Alkalier giver den meget let Glykolsyre (S. 102 f.), idet den ombytter Chlor med Hydroxyl:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CO.ONa \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} CH_2.OH \\ CO.ONa \end{matrix} + NaCl$$

Med de divalente alkaliske Jordarter dannes derimod fortrinsvis den med Æblesyre (S. 119) isomere, krystallinske Diglykolsyre (S. 167):

$$\begin{matrix} Cl.CH_2.CO.O \\ Cl.CH_2.CO.O \end{matrix}\Big\rangle Ca + Ca(OH)_2 = O\Big\langle \begin{matrix} CH_2.CO.O \\ CH_2.CO.O \end{matrix}\Big\rangle Ca + CaCl_2 + H_2O.$$

Det ses let, at Diglykolsyre staar i et lignende Forhold til Glykolsyre, som f. Eks. rygende Svovlsyre til Svovlsyre eller Pyrophosphorsyre til Phosphorsyre. Den er Diæthylenalkoholens Syre og kan dannes af den ved Iltning.

Dichloreddikesyre, $CHCl_2.CO.OH$, fremstilles bedst[2]) ved længere Kogning af de blandede Opløsninger af Cyankalium (eller Ferrocyankalium) og Chloral, Trichloreddikesyrens Aldehyd, $CCl_3.CHO$.

$$CCl_3.C\lessdot^{O}_{H} + H_2O = CHCl_2.C\lessdot^{O}_{OH} + HCl$$

Processen gaar væsenlig ud paa, at den ene Halvdel af Chloralmolekulet brintes, den anden iltes paa Vandets Bekostning, medens Cyankaliumets

[1]) Russanow. Ber. 25 Ref. 334 (1892). [2]) Wallach. Ber. 10, 2120 (1877).

Rolle ikke er klar. Dichloreddikesyre er en stærkt ætsende Vædske (Kp. 191°). Opvarmes Sølvsaltet med Vand, dannes Glyoxylsyre, den simpleste Aldehydsyre:

$$\begin{matrix}CHCl_2\\ \dot{C}O.O.Ag\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CHO\\ \dot{C}OOH\end{matrix} + AgCl + HCl.$$

Trichloreddikesyre, $CCl_3.CO.OH$, blev først fremstillet af Dumas[1]) 1838 ved Indvirkning af Overskud af Chlor paa Eddikesyre i stærkt Sollys. Lettest faas den ved Iltning af sit Aldehyd (Chloralhydrat) med rygende Salpetersyre[2]):

$$CCl_3.CH\langle^{OH}_{OH} + O = CCl_3.C\langle^{OH}_{OH}, \text{ som ved Fraspaltning af Vand giver: } CCl_3.C\langle\!\!\langle^{O}_{OH}$$

Den danner farveløse Krystaller (Smp. 52°, Kp. 195°) og minder i sine Forhold meget om Eddikesyre. Ligesom denne ved Ophedning med Alkalier spaltes til Methan og Kulsyre (S. 94), giver Trichloreddikesyre Chloroform (Trichlormethan) og Kulsyre, og det allerede ved Kogning med Vand. Ligesom Eddikesyrens Amid, $CH_3.CO.NH_2$, ved Ophedning med Phosphorsyreanhydrid giver Eddikesyrens Nitril (S. 94), saaledes giver Trichloreddikesyrens Amid: Trichloracetonitril, hvoraf Syren kan genvindes paa sædvanlig Maade.

Derimod er alle Eddikesyrens Chlorsubstituter langt stærkere Syrer end Eddikesyren selv. For denne var 100 K = 0,0018 (S. 93); men for Monochloreddikesyre er 100 K = 0,155, for Dichloreddikesyre = 5,14 og for Trichloreddikesyre = 121.

Ingen af Eddikesyrens Chlorsubstituter udskiller Chlorsølv med Sølvnitrat. Med Brint in statu nascendi (Natriumamalgam og Vand) gaar de alle igen over til Eddikesyre (»omvendt Substitution«).

Trichloreddikesyrens Opdagelse og det Faktum, at Eddikesyrens Brint Atom for Atom kunde erstattes af Chlor, uden at dens Karakter af enbasisk Syre forandredes, gav Stødet til den Kamp, hvori Berzelius' elektrokemiske Dualisme omstyrtedes og gav Plads for Typeteorien. 1845 fremstillede Kolbe[2]) Trichloreddikesyre synthetisk ved at lade Tetrachloræthylen, C_2Cl_4, med Overskud af Chlor, altsaa C_2Cl_6, virke paa Vand i Sollys:

$$CCl_3.CCl_3 + 3H_2O = 3HCl + CCl_3.C\langle^{OH}_{OH}_{OH} \xrightarrow{-H_2O} CCl_3.C\langle\!\!\langle^{O}_{OH}$$

[1]) A. ch. ph. 73, 75. [2]) A. 54, 183.

Da Melsens[1]) kort før havde vist, at Trichloreddikesyren paa ovennævnte Maade kunde brintes til Eddikesyre, var denne Syres Syntese hermed for første Gang udført. Men de to Reaktioner bragte tillige Berzelius, der allerede tidligere havde betragtet Trichloreddikesyre som en med Chlorkulstof, CCl_3, koblet Oxalsyre, nemlig som: $CCl_3.CO.OH$ ($CO.OH = {}^1/_2$ Oxalsyre), til nu ogsaa at opfatte Eddikesyren selv som en med Kulbrinten CH_3 koblet Oxalsyre, hvad der i Forbindelse med Kolbe's Elektrolyse af Kaliumacetat (S. 94) har været Udgangspunktet for hele Fremtidens Opfattelse af de organiske Syrer som Carboxylforbindelser.

Lignende, men mere indviklede Forhold genfindes hos de højere fede Syrer. Det er saaledes klart, at Propionsyre vil kunne danne to Monobromsubstituter:

CH_3	CH_3	CH_2Br
CH_2	$CHBr$	CH_2
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Propionsyre	α-Brompropionsyre	β-Brompropionsyre

I α-Syrerne er Substitutionen sket ved det Kulstofatom, der ligger Carboxylgruppen nærmest, i β-Syrerne ved det næste osv. Ved direkte Substitution dannes altid α-Syrer[2]). I Syrer, der som Trimethyleddikesyre, $(CH_3)_3.C.CO.OH$, ikke indeholder Brint ved α-Kulstofatomet, sker overhovedet ingen Substitution.

α-Brompropionsyre dannes af Brom og Propionsyre. Tilsætning af rødt Phosphor fremskynder her, som overhovedet ved Halogensubstitution i alifatiske Mono- og Dicarbonsyrer, i høj Grad Processen, der først giver Syrehaloidet, f. Eks. $CH_3.CH_2.CO.Br$, som saa substitueres og ved Sønderdeling med Vand giver den substituerede Syre (Hell- Volhard's Metode[3]). Ved Ophedning med Alkalier ombytter Syren Brom med Hydroxyl og giver Mælkesyre, der er homolog med Glykolsyre:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CHBr \\ CO.ONa \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH.OH \\ CO.ONa \end{matrix} + NaBr.$$

Ved videre Indvirkning af Brom paa Propionsyre dannes α-Dibrompropionsyre, $CH_3.CBr_2.COOH$, som er krystallinsk.

β-Chlor-, Brom- og Jodpropionsyre dannes, idet Acrylsyre ligefrem forener sig med 1 Mol. Chlorbrinte, Brombrinte

---

[1]) A. ch. ph. [3] **10**, 233 (1844). [2]) Se Auwers og Bernhardi. Ber. **24**, 2208 (1891). [3]) Ber. **14**, 891 (1881); A. **242**, 141 (1887).

eller Jodbrinte; β-Jodpropionsyren ogsaa og lettest ved Indvirkning af Jodphosphor og lidt Vand paa Glycerinsyre:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{l} J \\ H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{l} HJ \\ 2HJ \end{array} = \begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{l} H_2O \\ H_2O + J_2 \end{array}$$

Acrylsyre β-Jodpropionsyre Glycerinsyre β-Jodpropionsyre

α-Syrerne er Vædsker, β-Syrerne faste, let krystalliserende Legemer.

Medens α-Brompropionsyre med Alkalier eller med Sølvilte og Vand (sml. S. 71) giver Mælkesyre, danner β-Jodpropionsyre under samme Forhold den med Mælkesyre isomere Hydracrylsyre:

$$\begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + AgOH = \begin{array}{l} CH_2.OH + JAg \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Hydracrylsyre

γ-Halogensubstituter af de fede Syrer faas ved Addition af Haloidbrinte til Led af Acrylsyrerækken, som har Dobbeltbinding mellem β- og γ-Kulstofatomet, eller af Haloidbrinter og γ-Lactoner (S. 168).

Det ses af denne Udvikling, at Glykolsyre, Mælkesyre, Hydracrylsyre (ligesom de øvrige Led af samme Syrerække) staar i et nært Forhold til de fede Syrer: de er disses Hydroxylsubstitutionsprodukter. Glykolsyre er Hydroxyleddikesyre; Mælkesyre er α-Hydroxylpropionsyre, Hydracrylsyre er β-Hydroxylpropionsyre osv. For Kortheds Skyld kaldes saadanne Syrer Oxysyrer (Oxyeddikesyre osv.), idet de jo i Virkeligheden er sammensatte som fede Syrer + 1 At. Ilt (OH — H). Saadanne Oxysyrer kendes i mange Syrerækker. Vi skal se, at Æblesyre er Ravsyrens Monoxysyre, Vinsyre dens Dioxysyre.

---

2. Divalente Syrer

svarer paa normal Maade til de divalente Alkoholer. De er enten 1-basiske (Monocarbonsyrer) eller 2-basiske (Dicarbonsyrer), alt efter som de indeholder 1 eller 2 Carboxylgrupper.

A. Divalente Monocarbonsyrer, $C_nH_{2n}O_3 = C_mH_{2m}\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$

(Glykolsyrerækken).

Disse Syrer afledes af de divalente Alkoholer, som indeholder mindst 1 primær Alkoholgruppe, idet denne iltes til Carboxyl. F. Eks.:

$$\underset{\text{Æthylenglykol}}{\overset{CH_2.OH}{\overset{|}{CH_2.OH}}} + O_2 = \underset{\text{Glykolsyre}}{\overset{CH_2.OH}{\overset{|}{CO.OH}}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Propylenglykol}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH.OH}}\\{\overset{|}{CH_2.OH}}} + O_2 = \overset{CH_3}{\overset{|}{CH.OH}}\\{\overset{|}{CO.OH}} + H_2O \quad \text{Mælkesyre}$$

Nogle af disse Syrer **forekommer** i Naturen, saaledes Glykolsyre i umodne Druer, Mælkesyre i Mavesaften og i tyrkisk Opium; Paramælkesyre, en med Mælkesyre stereoisomer Syre, findes i Kødvædsken (og derfor i Kødekstrakt); især dannes den ved Muskelarbejde, og naar Dødsstivheden indtræder.

Disse Syrer kan **fremstilles:** 1. ved forsigtig Iltning af de tilsvarende divalente Alkoholer med Platinsort og Luft eller med Salpetersyre[1]). Saaledes C_2 (Glykolsyre) og C_3 (Mælkesyre).

2. Ved Ophedning af de fede Syrers Monochlor-, Monobrom- eller Monojodsubstituter med vandige Alkalier eller ved at behandle dem med Sølvilte og Vand (sml. ovenfor[2])). Saaledes faas C_2 lettest.

3. Enkelte kan vindes ved Gæring; saaledes dannes Mælkesyre (C_3) ved Gæring af Sukker, Gummiarter og Stivelse Den findes derfor i sur Mælk[3]) (Mælkesukker), i surt Klister, i Garvernes Barkkuler; i den i Spiritusfabrikerne til Indledning af Gæringen fremstillede Gær, hvor Mælkesyren tjener som Gift for Bakterier; i Surdejg; i Grøngødning og Pressehø; i sure Agurker osv. Se videre nedenfor.

4. Baade Aldehyder[4]), Ketoner[5]) og de med disse isomere Æthere af divalente Alkoholer (Æthylenilte[6]) osv.) forener sig direkte med Cyanbrinte til Cyanhydriner, $C_nH_{2n}\langle^{OH}_{CN}$ (analoge med Chlorhydriner, S. 75), der, som saa hyp-

[1]) Wurtz. C. R. 44, 1307 (1857). [2]) Kekulé. A. 105, 286 (1858). [3]) Scheele, 1780. [4]) Wislicenus. A. 128, 22 (1863). [5]) Städeler. A. 111, 320 (1859). [6]) Erlenmeyer. A. 191, 270 (1878).

pigt, forholder sig som Nitriler, idet de ved Indvirkning af konc. Saltsyre giver de tilsvarende Syrer og Ammoniak. F. Eks.:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CH{=}O} + HCy = CH_3.CH\langle^{OH}_{CN} \; ; \quad \underset{\text{Acetone}}{(CH_3)_2C{=}O} + HCy = (CH_3)_2.C\langle^{OH}_{CN} \; ;$$

$$\underset{\text{Æthylenilte}}{\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}\rangle O} + HCy = \begin{matrix}CH_2.OH\\ \vdots\\ CH_2.CN\end{matrix} \qquad \text{og:}$$

$$CH_3.CH\langle^{OH}_{CN} + 2H_2O = \underset{\text{Mælkesyre}}{CH_3.CH\langle^{OH}_{CO.OH}} + NH_3 \; ;$$

$$(CH_3)_2.C\langle^{OH}_{CN} + 2H_2O = \underset{\alpha\text{-Oxyisosmørsyre.}}{(CH_3)_2.C\langle^{OH}_{CO.OH}} + NH_3 \; ;$$

$$\begin{matrix}CH_2.OH\\ \vdots\\ CH_2.CN\end{matrix} + 2H_2O = \underset{\text{Hydracrylsyre}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\ \vdots\\ CH_2.CO.OH\end{matrix}} + NH_3$$

Ganske analogt kan disse Syrers Aminsyrer dannes (S. 223), og deraf, ligesom af de ad anden Vej vundne Aminsyrer, kan da Oxysyrerne faas med Salpetersyrling. Sml. S. 67. Saaledes kan almindelig Mælkesyre faas af sin Aminsyre Alanin[1]); Leucinsyre, C_6, af Leucin:

$$\underset{\text{Alanin}}{CH_3.CH(NH_2).CO.OH} + HO.NO = \underset{\text{Mælkesyre}}{CH_3.CH(OH).CO.OH} + N_2 + H_2O$$

5. Af Oxalsyreæther ved Indvirkning af Zinkalkyler eller Magniumalkyljodider (se nærmere S. 153) ganske som tertiære Alkoholer, idet Virkningen her kun strækker sig til det ene -CO.OE.

6. Naar man i en alkylsubstitueret Malonsyreæther, $CRH(CO.OE)_2$, erstatter det enkeltstaaende Brintatom med Chlor og derpaa forsæber med Barymhydroxyd, dannes Oxysyrer af Formlen $CR(OH):(CO.OH)_2$ d. v. s. alkylsubstituerede Tartronsyrer (S. 118). Disse fraspalter ved Ophedning Kulsyre og gaar over til α-Oxysyrer af Glykolsyrerækken, $CHR(OH).CO.OH$[2]).

7. I fede Syrer, som indeholder en Methingruppe, f. Eks. Isomørsyre, $(CH_3)_2.CH.CO.OH$, kan Methingruppens Brintatom iltes til Hydroxyl ved Opvarmning med Kaliumpermanganat i alkalisk Opløsning[3]).

Nærmere om Fremstilling af nogle af de vigtigste. Glykolsyre, $CH_2OH.CO.OH$, fremstilles efter (2). Den svagt alkaliske Vædske gøres svagt sur med Svovlsyre. Ved Kobbervitriol udskilles da det tungtopløselige Kobbersalt, hvoraf Syren frigøres med Svovlbrinte.

---

[1]) Strecker. A. 75, 27 (1850). [2]) Conrad. Ber. 14, 617 (1880). [3]) R. Meyer. Ber. 11, 1788 (1878).

Hydracrylsyre, $CH_2OH.CH_2.CO.OH$, (β-Oxypropionsyre) fremstilles ligeledes efter (2), nemlig af β-Jodpropionsyre, Sølvilte og Vand[1]). Af det dannede hydracrylsure Sølv frigøres Syren ved Svovlbrinte.

Mælkesyre, $CH_3.CHOH.CO.OH$, (α-Oxypropionsyre) kendes i 3 optisk forskellige Modifikationer. a. Alm. Mælkesyre (r-Mælkesyre) fremstilles 1.° paa den ved Smørsyre (S. 90) nævnte Maade, dog benyttes til Neutralisation i Stedet for Kridt Zinkcarbonat, og man standser Processen efter 8 til 10 Dages Forløb, da der har dannet sig Krystalkager af mælkesurt Zink, som omkrystalliseres af kogende Vand og sønderdeles med Svovlbrinte. Af Filtratet fra Svovlzinket udrystes Mælkesyren med Æther og faas ved Fordampning af det ætheriske Lag[2]). 2.° Ved Indvirkning af 50 Procents Natronlud paa en stærk Opløsning af Invertsukker (se Sukkerarter) omdannes dette under stor Varmeudvikling til Mælkesyre: $C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$. Man tilsætter nu den til Neutralisation af Natronet beregnede Mængde middelstærk Svovlsyre (3 + 4), udskiller det dannede Gaubersalt først ved Krystallisation, derpaa med Alkohol, og digererer den vinaandige Mælkesyreopløsning med Zinkcarbonat[3]).

b. Paramælkesyre (d-Mælkesyre) fremstilles af Kødekstrakt, som blandes med lunkent Vand og fældes med Vinaand, hvorved uorganiske Salte og Kreatin (se dette) udskilles. Filtratet afdampes og udtrækkes med Vinaand, Udtrækket afdampes paa ny, gøres stærkt surt med Svovlsyre, og nu udrystes Paramælkesyren med Æther og faas ved Fordampning af det ætheriske Lag, men maa renses yderligere[4]). I en Opløsning af alm. mælkes. Ammoniak fortærer Skimmelsvampen Penicillium glaucum l-Syren og lader d-Syren blive tilbage.

c. Venstremælkesyre (l-Mælkesyre) dannes ved Gæring af en Rørsukkeropløsning, hvortil er sat Calciumcarbonat og forskellige Næringssalte, med Bacillus acidi lævolactici[5]).

Fysiske Egenskaber. Glykolsyren danner henflydende

---

[1]) Beilstein. A. 122, 366 (1862). Erlenmeyer. A. 191, 261 (1878). [2]) Pelouze og Gélis. A. ch. ph. [3] 10, 438 (1844). Bensch. A. 61, 174 (1874). Om Mælkesyregæring s. A. Mayer. Z. f. Spir. Ind. 14, 183, 191, 199 (1891). [3]) Kiliani. Ber. 15, 699 (1882). [4]) Liebig. A. 62, 257 (1847); Engelhardt. Ib. 65, 359 (1847); Heintz. Pogg. 75, 391 (1848). [5]) Schardinger. W. Ak. Ber. [II, b] 99, 569 (1890). S. ogsaa: Schmidt og Weis: Bakterier, Kbhvn. 1901, 186.

Krystaller, Hydracrylsyren og de 3 Mælkesyrer i Reglen kun Syruper. Dog kan alm. Mælkesyre ved Destillation i Vacuum faas som Krystaller, der i almindelig Luft flyder hen, i tør Luft danner Anhydrid. Alle er letopløselige i Vand, Vinaand og Æther. Af de højere Led krystalliserer mange smukt. Alm. Mælkesyre er noget flygtig med Vanddamp.

Af Salte mærkes især de letkrystalliserende Zinksalte af Hydracrylsyren og de 3 Mælkesyrer. Alm. mælkesurt Zink, $Zn(C_3H_5O_3)_2$, $3\,H_2O$ er først opløseligt i 60 D. Vand paa 20°, d- og l-Lactatet indeholder kun $2\,H_2O$ og opløses af 19 D. Vand paa 20°. d-Syrens Salte polariserer til venstre, l-Syrens til højre, Hydracrylsurt Zink krystalliserer i store Krystaller med $4\,H_2O$ og er meget letopløseligt.

Rækkens kemiske Egenskaber. Da disse Syrer er Paraffiner, hvori 1 Brintatom er erstattet af Carboxyl og 1 af Hydroxyl, er de baade Syrer og Alkoholer, og efter Omstændighederne primære, sekundære eller tertiære Alkoholer, og heraf kan deres vigtigste kemiske Egenskaber forklares. Vi skal omtale disse mærkelige Forhold udførligere, fordi de mere eller mindre fuldstændigt genfindes hos alle Oxysyrer.

En Følge af, at Syrerne i denne Række er halvt Alkoholer, halvt Syrer, er, at de kan danne Alkylsalte paa den Maade, at af 2 Mol. Oxysyre det ene virker som Alkohol, det andet som Syre. Dette Forhold viser α-Oxysyrerne ved Opvarmning, enkelte, som Mælkesyrerne, endog ved almindelig Temp. i tørt Vacuum. γ- og δ-Oxysyrerne kan end ikke frigøres af disse Salte, uden at Alkoholhydroxyl og Carboxyl i et og samme Molekule Syre paavirker hinanden under Udskillelse af Vand og Dannelse af særegne (»indre«) Anhydrider, de s. k. Lactoner (S. 168). β-Oxysyrerne fraspalter ligeledes let Vand, men paa en hel anden Maade, idet f. Eks.:

$$\begin{array}{lcl} CH_2.OH & & CH_2 \\ \dot{C}H_2 & \text{giver} & \ddot{C}H \\ \dot{C}O.OH & & \dot{C}O.OH \\ \text{Hydracrylsyre} & & \text{Acrylsyre} \end{array}$$

Se nærmere herom S. 146.

Af andre vigtige Forhold, der viser, at Oxysyrerne har en

dobbelt Funktion, idet de samtidig er Alkoholer og Syrer, mærkes følgende:

Alkoholer kan ombytte deres Hydroxylbrint med Alkoholradikal og danne Æthere (S. 11; 161), der udmærker sig ved deres store Bestandighed, eller med Syreradikal og danne Alkylsalte. Syrer kan ombytte deres Hydroxylbrint med Alkoholradikal og danne Alkylsalte. Oxysyrerne forholder sig paa begge Maader. F. Eks.:

CH_3	CH_3	CH_3
$CH.O.C_2H_5$ Æther	$CH.O.C_2H_3O$ Alkylsalt	$CH.OH$ Alkohol og
$CO.OH$ og Syre	$CO.OH$ og Syre	$CO.O.C_2H_5$ Alkylsalt
Æthylmælkesyre	Acetylmælkesyre	Mælkesurt Æthyl

Alkoholer ombytter ved Ophedning med vandige Haloidbrinter deres Hydroxyl med Halogen (S. 155) og danner Haloidalkyler, som ikke sønderdeles af Vand. Ved Ophedning med Brint gaar Virkningen dog let videre, idet Jodiderne ombytter Jod med Brint: $C_nH_{2n+1}J + HJ = C_nH_{2n+2} + J_2$. Syreradikaernes Haloidforbindelser kan ikke dannes af Syrerne og vandige Haloidbrinter, idet de sønderdeles af Vand ($C_2H_3O.Cl + H_2O = C_2H_3O.OH + HCl$). Derimod kan de fremstilles af Syrerne paa en Maade, som iøvrigt ogsaa kan tjene til Fremstilling af Haloidalkyler, nemlig ved Indvirkning af Phosphorhaloider ($C_2H_3O.OH + PCl_5 = C_2H_3O.Cl + HCl + POCl_3$). Oxysyrerne forholder sig ogsaa i disse Henseender baade som Alkoholer og Syrer. Ved Ophedning med Brombrintesyre ombytter de den alkoholiske Hydroxylgruppe med Brom og danner Bromider, der er identiske med Monobromsubstituterne af de fede Syrer og altsaa ikke sønderdeles af Vand. Ved Ophedning med Jodbrinte foregaar sikker den analoge Proces, men i Reglen gaar Virkningen videre, det Jodatomet ved Overskud af Jodbrinte ombyttes med Brint og begge Jodatomer udskilles[1]). F. Eks.:

CH_3		CH_3		CH_3		CH_3	
$CH.OH$	$+ HBr =$	$CHBr$	$+ H_2O;$	$CH.OH$	$+ 2HJ =$	CH_2	$+ H_2O + J_2$
$CO.OH$		$CO.OH$		$CO.OH$		$CO.OH$	
Mælkesyre		α-Brompropionsyre		Mælkesyre		Propionsyr	

[1]) Lautemann. A. 113, 217 (1860).

Over for Phosphorchlorid forholder Mælkesyre sig saaledes [1]):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH.OH \\ CO.OH \\ \text{Mælkesyre} \end{array} + 2PCl_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ COCl \\ \text{Mælkesyrens Chlorid} \end{array} + 2HCl + 2POCl_3;$$

Men det saaledes dannede Mælkesyrechlorid, der er halvt Alkohol-, halvt Syrechlorid, sønderdeles af Vand for Syrechloridgruppens Vedkommende, medens det for Alkoholchloridgruppens forbliver uforandret, saa at det i Virkeligheden er α-Chlorpropionsyrechlorid [2]):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ COCl \\ \text{Mælkesyrens Dichlorid} \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ CO.OH \\ \text{Monochlorpropionsyre} \end{array} + HCl$$

Fremdeles: Alkoholradikalernes Haloidforbindelser ombytter ved Indvirkning af Ammoniak let Halogen med Amid og danner Alkoholaminer (S. 13; 201). Syrernes Ammoniaksalte taber ved Ophedning Vand og danner Syreamider. Oxysyrerne viser begge Forhold.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CO.OH \\ \text{Monochloreddikesyre} \end{array} + NH_3 = HCl + \begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ CO.OH \\ \text{Glycin} \end{array} \begin{array}{l} \text{Amin} \\ \text{og Syre;} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ CO.ONH_4 \\ \text{Glykolsur Ammoniak} \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ CO.NH_2 \\ \text{Glykolamid} \end{array} \begin{array}{l} \text{Alkohol} \\ \text{og Amid} \end{array}$$

Er i Oxysyrerne det alkoholiske Hydroxyl bundet som i de primære Alkoholer, haves primære Oxysyrer; er det bundet som i de sekundære, haves sekundære, og er det bundet som i de tertiære Alkoholer, haves tertiære Oxysyrer:

$CH_2.OH$	CH_3	CH_3
CH_2	$CH.OH$	$CH_3\text{-}C.OH$
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Hydracrylsyre (primær)	Mælkesyre (sekundær)	α-Oxyisosmørsyre (tertiær)

[1]) Wurtz. C. R. 46, 1230 (1858). [2]) Ulrich. A. 109, 268 (1859).

De primære Oxysyrer opstaar efter Dannelsesmaade (1), nemlig af rent primære Glykoler, eller (2), nemlig af Halogensubstituter af fede Syrer, hvor Substitutionen er sket i den endestillede Methylgruppe. De sekundære Oxysyrer opstaar efter (1), nemlig af primær-sekundære Glykoler eller efter (2) nemlig af Halogensubstituter af fede Syrer, hvor Substitutionen er sket i i en Methylengruppe, eller efter (4), nemlig af Aldehyder, eller efter (6). De tertiære Oxysyrer opstaar efter (4), nemlig af Ketoner, eller efter (5) eller (7).

De primære Oxysyrer indeholder Gruppen $-CH_2.OH$, og kan ved dennes Iltning til Carboxyl danne Dicarbonsyrer. De vil fremdeles kunne danne Aldehyder paa forskellig Maade, enten ved Reduktion af Carboxyl, $-C\lessdot^{O}_{OH}$, til $-C\lessdot^{O}_{H}$, eller ved Iltning af $-CH_2OH$ til $-C\lessdot^{O}_{H}$, eller paa begge Maader samtidig. Saaledes vil:

$\begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$ kunne give: $\begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CHO\end{matrix}$ eller: $\begin{matrix}CHO\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$ eller: $\begin{matrix}CHO\\ |\\ CHO\end{matrix}$

Glykolsyre — Glykolsyrens Aldehyd — Glyoxylsyre — Glyoxal

Da de sekundære Oxysyrer indeholder den sekundære Alkoholgruppe $=CH.OH$, maa der til dem svare Forbindelser, som er halvt Ketoner, halvt Syrer, og som med Brint in statu nascendi igen maa kunne danne Oxysyrer. I denne Forstand er

$\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$ en Keton af: $\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$ og $\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ CH_2\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$ en Keton af: $\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CH_2\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$

Pyrodruesyre (se Ketonsyrer) — Mælkesyre — Aceteddikesyre (S. 144) — β-Oxysmørsyre

De sekundære α-Oxysyrer spaltes ved Opvarmning med fortyndet Svovlsyre til Myresyre og Aldehyder, de tertiære til Myresyre og Ketoner:

$\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CO.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ |\\ COH\end{matrix} + H.CO.OH$

Mælkesyre — Aldehyd — Myresyre

$\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH_3.C.OH\\ |\\ CO.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ CH_3\end{matrix} + HCO.OH$

α-Oxyisosmørsyre — Acetone — Myresyre

Er der samtidig Iltningsmidler til Stede, vil Aldehyderne naturligvis give den tilsvarende fede Syre, Myresyren Kulsyre og Vand.

B. Divalente Dicarbonsyrer $C_nH_{2n-2}O_4 = C_pH_{2p}(CO.OH)_2$.
(*Oxalsyrerækken*).

Disse Syrer afledes af de rent primære divalente Alkoholer, idet begge disses primære Alkoholgrupper iltes til Carboxyl. F. Eks.

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

Rækken har en temmelig stor Udstrækning, men kun faa af Leddene har en større Interesse. De vigtigste er C_2 Oxalsyre, C_3 Malonsyre, C_4 Ravsyre, C_5 Pyrovinsyre, C_6 Adipinsyre, C_7 Pimelinsyre, C_8 Korksyre, C_9 Azelainsyre, C_{10} Sebacinsyre. Da imidlertid Gruppen C_pH_{2p} kan have en meget forskellig Bygning, er mange Isomerier mulige. Kun Oxal-, Malon- og Ravsyre forekommer naturligt.

De vigtigste **Dannelsesmaader** er: 1. Iltning af de tilsvarende Alkoholer. Saaledes kan C_2 dannes[1]).

2. Opvarmning af Nitrilet eller Nitrilsyren med Alkali eller Saltsyre, idet som sædvanligt Gruppen -CN gaar over til -CO.OH. Saadanne Nitriler og Nitrilsyrer opstaar let af de isomere Cyanforbindelser; de første faas derfor ved Indvirkning af Cyankalium paa de divalente Alkoholers Bromider (altsaa af Æthylencyanid osv.[2]), de sidste ved Indvirkning af Cyankalium paa Monohaloidsubstituterne af de fede Syrer (altsaa af Cyaneddikesyre, Cyanpropionsyre osv.[3])). Denne Dannelsesmaade er af særlig Vigtighed med Hensyn til Bedømmelsen af Syrernes Konstitution. Saaledes faas:

Af Cyan	først	$\begin{matrix} CN \\ \vert \\ CN \end{matrix}$	og deraf	$\begin{matrix} CO.OH \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$	, Oxalsyre
- Cyanæthylen	-	$\begin{matrix} CH_2.CN \\ \vert \\ CH_2.CN \end{matrix}$	og deraf	$\begin{matrix} CH_2.CO.OH \\ \vert \\ CH_2.CO.OH \end{matrix}$	, Ravsyre
- alm. Cyanpropyl.	-	$\begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ CH.CN \\ \vert \\ CH_2.CN \end{matrix}$	og deraf	$\begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ CH.CO.OH \\ \vert \\ CH_2.CO.OH \end{matrix}$	, alm. Pyrovinsyre

[1]) Wurtz. C. R. 44, 1309 (1857). [2]) Simpson. Proc. R. Soc. 10, 574 (1860). [3]) Kolbe. A. 131, 348; H. Müller. ib. 360 (1864).

Af Trimethylencyanid	først	$CH_2.CN$ CH_2 $CH_2.CN$	og deraf	$CH_2.CO.OH$ CH_2 $CH_2.CO.OH$	normal Pyrovinsyre (Glutarsyre)
- Cyaneddikesyre	-	$CH_2.CN$ $CO.OH$	og deraf	$CH_2.CO.OH$ $CO.OH$	Malonsyre
- α-Cyanpropionsyre		CH_3 $CH.CN$ $CO.OH$	og deraf	CH_3 $CH.CO.OH$ $CO.OH$	Isoravsyre, som altsaa er Methylmalonsyre
- α-Cyansmørsyre	-	C_2H_5 $CH.CN$ $CO.OH$	og deraf	C_2H_5 $CH.CO.OH$ $CO.OH$	Æthylmalonsyre, (isomer med Pyrovinsyre)
- α-Cyanisosmørsyre	-	$(CH_3)_2.C.CN$ $CO.OH$	og deraf	$(CH_3)_2C.CO.OH$ $CO.OH$	Dimethylmalonsyre (isomer med Pyrovinsyre)

3. Ophedning af monohaloidsubstituerede fede Syrer med metallisk Sølv, hvorved Halogenet af 2 Mol. Syre træder i Forbindelse med Sølvet, medens Resterne af Molekulerne forener sig[1]). Saaledes giver

$$\begin{matrix} JCH_2.CH_2.CO.OH \\ JCH_2.CH_2.CO.OH \end{matrix} + 2Ag = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CO.OH \\ CH_2.CH_2.CO.OH \end{matrix} + 2AgJ$$

2 Mol. β-Jodpropionsyre — Adipinsyre

$$\begin{matrix} CH_3.CHBr.CO.OH \\ CH_3.CHBr.CO.OH \end{matrix} + 2Ag = \begin{matrix} CH_3.CH.CO.OH \\ CH_3.CH.CO.OH \end{matrix} + 2AgBr$$

2 Mol. α-Brompropionsyre — Dimethylravsyre

4. Som 2-basiske Syrer danner denne Række sure Alkylsalte (Ætersyrer). Ved Elektrolyse af disses Kaliumsalte i konc. Opløsning dannes Brint og Kulsyre, medens Resterne forener sig til normale Alkylsalte af et højere Led i samme Syrerække[2]), ganske som Kaliumacetat giver Dimethyl (S. 94). Malonsurt Æthylkalium giver saaledes ravsurt Æthyl (I); glutars. Æthylkalium korksurt Æthyl; sebacinsurt Æthylkalium det normale Æthylsalt af Syren C_{18} (II):

I: $\begin{matrix} EO.CO.CH_2.CO.O.H \\ EO.CO.CH_2.CO.O.H \end{matrix}$ II: $\begin{matrix} EO.CO.(CH_2)_7.CH_2.COO.H \\ EO.CO.(CH_2)_7.CH_2.COO.H \end{matrix}$

5. Alkylmalonsyrerne faas ligefrem af Natriummalonsyreæther, $EO.CO.CHNa.CO.OE$, og Jodalkyl (se S. 149), Dialkylmalon-

[1]) Wislicenus. ib. **149**, 220 (1868). [2]) Crum-Brown og Walker **A. 261**, 107 (1891). Et Apparat hertil s. Hofer. Ber. **27**, 465 (1894).

syrer af Natriumalkylmalonsyreæthere, EO.CO.CNaR.CO.OE, og Jodalkyl[1]).

6. Ogsaa ved Aceteddikeæthersyntese kan bl. a. Ravsyren og dens Alkylsubstituter fremstilles (S. 149).

7. Ved Iltning af højere Led af de fede Syrers Række, Oliesyre o. fl. a. med Salpetersyre dannes (ved Siden af fede Syrer) Ravsyre (C_4) og alle Leddene fra Adipinsyre (C_6) til og med Sebacinsyre (C_{10}), og de kan, skønt med Besvær, adskilles ved brudt Krystallisation af Æther[2]). Korksyre (C_8) kan vindes ved Kogning af Kork med konc. Salpetersyre, Sebacinsyre (C_{10}) ved tør Destillation af Oliesyre eller lettest ved Smeltning af Ricinusoliesyre med Kaliumhydroxyd (S. 138).

Af ovennævnte syntetiske Dannelsesmaader følger, at Malon-, Rav-, Glutar-, Adipin-, Kork- og Sebacinsyre ligesom den af denne sidste efter (4) dannede C_{18}, alle er normale, hvorimod Pyrovinsyre er et Methylsubstitut af Ravsyre; Isoravsyre, Æthyl- og Dimethylmalonsyre ligesom alle efter (5) fremstillede er Alkylmalonsyrer.

Alle Leddene er faste og krystallinske; ikke faa er flygtige, deriblandt Oxalsyre. Dog sønderdeles denne ved stærkere Opvarmning let til Kulsyre og Myresyre. Alle de, der har begge Carboxyler bundne til samme Kulstofatom (altsaa Malonsyre og alle Alkylmalonsyrerne), spaltes ved Ophedning til Kulsyre og en fed Syre f. Eks. $CH_2\langle\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}= CO_2 + CH_3.CO.OH$. — Ravsyre, og endnu lettere dens Alkylsubstituter (Pyrovinsyre, Dimethylravsyre), giver ved Ophedning Vand og Anhydrid. Saaledes ogsaa Glutarsyre og Alkylglutarsyrerne, hvorimod Adipinsyre sublimerer uforandret.

Dissociationskonstanten 100 K (S. 93) er for C_2 10, for C_3 0,163, for C_4 0.007, for C_5 0.005.

De ulige Led smelter og opløses lettere end de nærmest lavere lige Led.

Efter disse almindelige Bemærkninger om Rækken skal vi nærmere omtale nogle af de vigtigste af disse Syrer.

Oxalsyre, $C_2H_2O_4$, forekommer som surt Kaliumsalt i Oxalis-

---

[1]) Conrad og Bischoff. **A. 204**, 121 (1880). [2]) Laurent. **A.** ch. ph. **66**, 155 (1837).

og Rumexarter, som Natriumsalt i Salicornia og Salsola; som Calciumsalt i saare mange Planter, i hvis Væv det ofte udkrystalliserer, og jævnlig i den dyriske Organisme: de Blærestene, der kaldes Morbærstene, bestaar væsenlig af Calciumoxalat. Syntetisk kan Oxalsyre dannes 1) ved Ophedning af Kulsyre med Natrium til 440°; 2) ved Ophedning af myresurt Natrium; 3) ved Iltning af Acetylen med en alkalisk Opløsning af Kaliumpermanganat:

$$1)\ \begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix} + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix} = \begin{matrix}CO.ONa\\CO.ONa\end{matrix}$$

Oxalsurt Natrium

$$2)\ \begin{matrix}H.CO.ONa\\H.CO.ONa\end{matrix} = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}CO.ONa\\CO.ONa\end{matrix}$$

Myresurt Natrium

$$3)\ \begin{matrix}CH\\\vdots\\CH\end{matrix} + \begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix} = \begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$$

Acetylen Oxalsyre

Ved Iltning dannes den af Æthylenglykol paa normal Maade, men tillige af særdeles mange andre organiske Stoffer, næsten af alle, der hører til de fede Legemers Gruppe og dermed nær beslægtede. I Laboratoriet fremstilledes den tidligere 1) af det af Oxalis vundne sure Kaliumsalt ved Fældning med Blysukker, Udvaskning af det uopløselige oxalsure Bly og Sønderdeling med Svovlsyre eller Svovlbrinte, nu især 2) ved Iltning af Rørsukker med 8 D. Salpetersyre af Vf. 1.38 (sml. S. 131), Afdampning og Omkrystallisation af Vand[1]). I det store 3) ved Ophedning af Savsmul, især af Fyr og Gran, med 2 D. af en Blanding af omtr. lige Dele Kalium- og Natriumhydroxyd i tynde Lag til 220°[2]). Massen opløses i kogende Vand og inddampes, hvorved det temmelig tungtopløselige Natriumoxalat udkrystalliserer. Dette opløses i kogende Vand og sønderdeles med Kalkmælk; Calciumoxalatet dekomponeres med Svovlsyre, og ved Inddampning af Filtratet udkrystalliserer Oxalsyren. Handelssyren kan renses ved Omkrystallisation af Saltsyre og derpaa af Vand. — Den rene Syre danner farveløse Krystaller, som indeholder 2 Mol. Krystalvand, der gaar bort i tør Luft, lettere ved 100°. Ved Opvarmning af den vandfri Syre til 150° sublimerer den uforandret i fine Naale og giver Dampe, der fremkalder Hoste. Ved

[1]) Scheele 1776. [2]) Gay-Lussac. A. ch. ph. 41, 398 (1829).

rask Opvarmning spaltes den til Kulsyre og Myresyre: $C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2$, hvilken sidste igen for en stor Del sønderdeles til Kulilte og Vand. Ved svag Opvarmning med konc. Svovlsyre spaltes den direkte til Kulsyre, Kulilte og Vand. Om dens Forhold ved Opvarmning med Glycerin s. S. 81. Iltningsmidler ilte den let til Kulsyre og Vand, og den bliver derved selv et kraftigt Reduktionsmiddel. Brint in statu nascendi reducerer den til Glykolsyre. Krystalliseret Oxalsyre opløses i omtrent 10 D. koldt Vand og i omtrent 2 D. Vinaand, og meget lettere ved Opvarmning. I Æther er den derimod meget tungtopløselig. Den smager stærkt surt og er giftig (Modgift: slemmet Kridt). Den anvendes meget i Farveriet.

Oxalsure Salte. Med Alkalierne danner Oxalsyren 3 Slags Salte, normale, f. Eks. $K_2.C_2O_4,H_2O$, sure, f. Eks. $KH.C_2O_4$ og oversure f. Eks. $KH.C_2O_4,H_2C_2O_4,2H_2O$. De normale dannes ved at neutralisere Syren med kulsurt Alkali; sættes til deres Opløsning ligesaa megen Oxalsyre, som den indeholder, opstaar et surt, og tilsættes 3 Gange saa meget Syre, et oversurt Salt. Kun det normale Kaliumsalt er letopløseligt i Vand, alle de andre er mer eller mindre tungtopløselige, især de sure Salte. Med Undtagelse af det sure Kaliumsalt og det normale Natriumsalt, som er vandfri[1]), indeholder alle de andre 1 Mol. Vand paa hvert Mol. Oxalsyre. En Blanding af det sure og det oversure Kaliumsalt er det i Handelen gaaende »Syresalt«.

Næsten alle andre oxalsure Salte er tungt- eller uopløselige, dog danner nogle letopløselige Dobbeltsalte med oxalsure Alkalier. Saaledes er det smukt krystalliserende grønne Kaliumferridoxalat[2]) opløseligt, og Syresalt kan derfor benyttes til at borttage Rustpletter eller Pletter af Garvesyreblæk. Kaliumferridsaltet ligesom det ligeledes grønne, analogt sammensatte Kaliumkoboltidoxalat, $Co^{III}.(C_2O_4.K)_3,3H_2O$[3]), hører til de s. k. koblede eller komplekse Salte, hvori hverken Metallet eller Syren viser deres sædvanlige Reaktioner.

---

[1]) Om Natriumsaltets Fremstilling og Anvendelse i Titreranalysen se S. P. L. Sørensen. N. T. for Fys. og Kem. 1, 173 (1896); V. S. O. 1900, 189; Fr. 42, 333, 502 (1903). [2]) Wenzel 1782. [3]) S. P. L. Sørensen. Z. an. Ch. 11, 1 (1896). Id. Studier o. Koboltidoxalater. Kbhvn. 1889.

Calciumoxalat fældes af varme eller konc. Opløsninger af Chlorcalcium ved oxalsur Ammoniak som et hvidt Bundfald, $Ca.C_2O_4,H_2O$, der ikke taber Vand ved 100° og først fuldstændig afgiver det over 200°; fældet af fortyndede og kolde Opløsninger er Saltet $Ca.C_2O_4, 3H_2O$; denne Sammensætning har ogsaa de kvadratiske Krystaller af Saltet, der f. Eks. hyppig forekommer i Planter. Selv en Opløsning af Calciumsulfat fældes af fri Oxalsyre. Saltet opløser sig ikke i Eddikesyre, men vel i Salt- eller Salpetersyre.

Ferrooxalat, $Fe.C_2O_4,2H_2O$,er et smukt gult, krystallinsk og meget tungtopløseligt Bundfald, der faas af Ferrosalte og fri Oxalsyre eller oxalsure Alkalier ved svag Opvarmning eller Henstand. Ferrokaliumoxalat, $FeK_2.(C_2O_4)_2,H_2O$, benyttes som Fremkalder i Fotografien.

De oxalsure Salte forholder sig paa meget forskellig Maade ved Opvarmning uden Luftens Adgang. Saaledes giver Natriumoxalat ved Glødning Carbonat og Kulilte, Calciumoxalat ved svag Glødhede ligesaa, Mangano- og Ferrooxalat ved svag Glødhede uden Luftens Adgang Forilterne under Udvikling af lige Rf. Kulilte og Kulsyre, Blyoxalat ved højst 300° Blyunderilte, 3 Rf. Kulsyre og 1 Rf. Kulilte. Oxalaterne af Kobolt, Nikkel, Kobber og Sølv giver, det sidste under svag Forpufning, Metal og Kulsyre.

Malonsyre, $C_3H_4O_4 = CH_2.(CO.OH)_2$, forekommer i Sukkerroer og fremstilledes først ved Iltning af Æblesyre[1]) (deraf Navnet: Malum, Æble). Herved er Hydracrylsyre Overgangsleddet. Nu fremstilles den af monochloreddikesurt Natrium ved Opvarmning med Cyankalium, Sønderdeling af det dannede cyaneddikesure Salt med Saltsyre, Inddampning til Tørhed og Udtrækning med Æther[2]). Store Krystalblade, letopløselige baade i Vand, Vinaand og Æther. Calciumsaltet er meget tungtopløseligt, Blysaltet uopløseligt.

Monobrommalonsyre (flydende) faas let ved at sætte 1 Mol. Brom til en ætherisk Opløsning af 1 Mol. Malonsyre[3]); Dibrommalonsyre (fast) ved at sætte 2 Mol. Brom til en Opløsning af 1 Mol. Malonsyre i fortyndet Brombrinte[3]).

Ravsyre, $C_4H_6O_4 = C_2H_4(CO.OH)_2$, forekommer i Rav[4]), i

[1]) Dessaignes. C. R. 47, 76 (1858). [2]) Bourgoin. A. ch. ph. [5] 20, 271 (1880). [3]) Conrad og Reinbach. Ber. 35, 1816 (1902). [4]) Agricola 1550.

forskellige Planter (f. Eks. Lactuca sativa, Papaver somniferum) og i ringe Mængde i flere dyriske Vædsker. Den dannes ved forskellige Gæringer, saaledes ogsaa i ringe Mængde ved Vinaandsgæringen, og opstaar hyppig ved Iltning af organiske Stoffer (s. f. Eks. S. 111). Syntetisk kan den dannes af Æthylencyanid (S. 109). Ravsyren fremstilles 1) ved tør Destillation af Rav. Destillatet filtreres kogende; ved Afkøling af Filtratet krystalliserer Ravsyren, som delvis kan renses ved Omkrystallisation af varmt Vand, og i denne Tilstand benyttes den i Medicinen. For fuldstændig at befries for den empyreumatiske Ravolie koges den med middelstærk Salpetersyre og omkrystalliseres af Vand. 2) Ved Gæring af æblesurt Calcium [1]) eller vinsur Ammoniak [2]) med Gær eller raadden Ost ved c. 30°. Gæringerne varer flere Maaneder. Ved begge Processer dannes samtidig Eddikesyre og Kulsyre. Gæringsvækkeren er ikke isoleret for den sidste Proces, for den første er den Bacillus lactis aërogenes, og Processen [3]):

$$3C_4H_6O_5 = 2C_4H_6O_4 + C_2H_4O_2 + 2CO_2 + H_2O$$

Ravsyren danner temmelig store, farveløse Krystaller (Smp. 185°), der ved omtrent 230° sønderdeles under Kogning til Vand og Anhydrid. Allerede under Smeltepunktet begynder den at sublimere og kan til sidst fuldstændig fordampe, dog til Dels som Anhydrid. Dampene fremkalder Hoste Den opløses temmelig let i koldt, let i varmt Vand og i varm Vinaand, men vanskeligt i Æther. Ligesom en Opløsning af Kaliumacetat ved den galvaniske Strøm spaltes til Dimethyl (Æthan), Kulsyre og Brint, saaledes giver det ravsure Kalium under samme Forhold Æthylen, Kulsyre og Brint, hvad man ogsaa i Følge Syrens Konstitution skulde vente [4]):

$$\begin{matrix} CH_2.CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CH_2 \end{matrix} + 2CO_2 + H_2$$

Af de ravsure Salte (Succinater) er Alkalisaltene let opløselige, men mange andre tungtopløselige, f. Eks. det krystal-

[1]) Dessaignes. A. ch. ph. [3] 25, 253 (1849); Liebig. A. 70, 104 (1849). [2]) König. Ber. 15, 172 (1882). [3]) Emmerling. Ber. 32, 1915 (1899). [4]) Kekulé. A. 131, 79 (1864). Sml. J. Petersen. Elektrolyse af org. Syrers Alkalisalte II. 79. Kbhvn. 1899.

linske Baryumsalt, eller ganske uopløselige, f. Eks. det røde, geléagtige Ferridsalt.

Af Ravsyrens Haloidsubstituter har især Monobromravsyre og Dibromravsyre Interesse. De fremstilles efter Hell-Volhard's Metode (S. 100). Monobromravsyre er letopløselig, Dibromravsyre tungtopløselig i koldt Vand. Begge danner farveløse Krystaller. De er især vigtige, fordi Monobromravsyren allerede i Kulden med Sølvilte og Vand danner Æblesyre og Bromsølv[1]), Dibromravsyren paa samme Maade, men ved Opvarmning, Vinsyre og Bromsølv[2]).

$$\begin{array}{l} \mathrm{CO.OH} \\ \mathrm{CHBr} \\ \mathrm{CH_2} \\ \mathrm{CO.OH} \end{array} + \mathrm{AgOH} = \begin{array}{l} \mathrm{CO.OH} \\ \mathrm{CH(OH)} \\ \mathrm{CH_2} \\ \mathrm{CO.OH} \end{array} + \mathrm{AgBr}$$

Monobromravsyre — r-Æblesyre

og

$$\begin{array}{l} \mathrm{CO.OH} \\ \mathrm{CHBr} \\ \mathrm{CHBr} \\ \mathrm{CO.OH} \end{array} + 2\,\mathrm{AgOH} = \begin{array}{l} \mathrm{CO.OH} \\ \mathrm{CH(OH)} \\ \mathrm{CH(OH)} \\ \mathrm{CO.OH} \end{array} + 2\mathrm{AgBr}$$

Dibromravsyre — r-Vinsyre

Omvendt giver baade Æblesyre og Vinsyre ved Ophedning med Jodbrintesyre i lukket Rør Ravsyre under Udskillelse af Jod[3]). Æblesyre og Vinsyre viser sig herved som Ravsyrens Oxysyrer (sml. S. 106):

$C_4H_6O_4$	$C_4H_6O_5$	$C_4H_6O_6$
Ravsyre	Æblesyre	Vinsyre

Samtidig med Dibromravsyre dannes en anden isomer og krystallinsk, men letopløselig Syre Isodibromravsyre (NB. ikke: Dibromisoravsyre), en mærkelig Isomeri, som senere skal omtales nøjere (S. 141). Med Natriumamalgam og Vand giver alle 3 Bromravsyrer igen almindelig Ravsyre.

Isoravsyre, $CH_3.CH(CO.OH)_2$, (Methylmalonsyre) fremstilles af α-Brompropionsyre efter (2) eller af Natriummalonsyreæther efter (5). Farveløse Naale, som ved Ophedning ikke giver Anhydrid, men spaltes til Kulsyre og Propionsyre.

---

[1]) Kekulé. A. ch. ph. [3] **60**, 119 (1860). [2]) Perkin og Duppa. J. ch. soc. **13**, 102 (1861). [3]) Schmitt. A. **114**, 106 (1860); Dessaignes. C. R. **50**, 750; **51**, 372 (1860).

Glutarsyre, $COOH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.OH$, kan faas efter (2), men lettest efter (5) af Methylenchlorid, CH_2Cl_2, og Natriummalonsyreæther:

$$CH_2Cl_2 + 2NaCH(CO.OE)_2 = 2NaCl + CH_2\langle\begin{matrix}CH(CO.OE)_2\\CH(CO.OE)_2\end{matrix};$$

den frigjorte Propantetracarbonsyre ophedes til 170°, hvor 2 Mol. Kulsyre, et ved hvert Kulstofatom, gaar bort under Dannelse af $CH_2\langle\begin{matrix}CH_2.CO.OH\\CH_2.CO.OH\end{matrix}$. Store Krystaller, letopløselige baade i Vand, Vinaand og Æther. Zinksaltet er tungtopløseligt i koldt Vand og endnu tungere opløseligt i kogende. Se ogsaa Glutaminsyre.

Almindelig Pyrovinsyre, $C_5H_8O_4$, (Methylravsyre; sml. S. 109), fremstilles bedst ved at blande smeltet Vinsyre med Pimpstenspulver[1]) og ophede den knuste Masse langsomt til Destillation. Destillatet blandes med noget Vand, og deraf vindes Pyrovinsyren nøjagtig som Ravsyren af Destillatet af Rav og renses paa samme Maade som denne[2]). Farveløse Krystaller (Smp. 112°), der opløser sig let i Vand, Vinaand og Æther, koger ved henimod 200° og spaltes ved kun lidet højere Temp. til Vand og Anhydrid. Af Saltene er det krystallinske Calciumsalt og Blysaltet tungtopløselige, de fleste andre opløselige i Vand.

Symm. Dimethylravsyre, $\begin{matrix}CH(CH_3).CO.OH\\CH(CH_3).CO.OH\end{matrix}$, kan bl. a. dannes efter (3) (s. o.), men synes ved alle Dannelsesmaader at opstaa i 2 Former, en tungtopløselig og tungtsmeltelig, og en letopløselig og letsmeltelig. Dog er ingen af dem optisk aktiv eller har kunnet spaltes til aktive Former, skønt Syren, ligesom Vinsyre (S. 36), indeholder 2 asymmetriske Kulstofatomer.

3. Trivalente Syrer.

A. Trivalente Monocarbonsyrer, $C_nH_{2n}O_4 = C_mH_{2m-1}\begin{cases}(OH)_2\\CO.OH\end{cases}$.

Disse Syrer er de fede Syrers Dioxysyrer. Hertil hører mulig som laveste Led Glyoxylsyre, $\begin{matrix}CHO\\CO.OH\end{matrix}$, der baade selv og i sine Salte indeholde 1 Mol. Vand mere, end denne Formel angiver, og derfor kan opfattes som Dioxyeddikesyre, $CH(OH)_2.CO.OH$, ligesom den ogsaa kan dannes af Dichloreddikesyre (s. d.). Men dens hele Forhold betegner den dog nærmest som en Aldehydsyre.

---

[1]) Uden Pimpsten faas væsenlig Pyrodruesyre, $C_3H_4O_3$. [2]) Arppe. De acido pyrotart. Helsingfors. 1847 (A. 66, 73).

r-Glycerinsyre, $CH_2(OH).CH(OH).CO.OH$, (Dioxypropionsyre) faas paa normal Maade af sin tilsvarende Alkohol, nemlig ved forsigtig Iltning af fortyndet Glycerin med Salpetersyre[1]). Den frigøres af det tungtopløselige, krystallinske Blysalt med Svovlbrinte, men kendes kun som en sur Sirup. De fleste Salte er opløselige. Den er optisk neutral, men ved Henstand af Ammoniumsaltets Opløsning med Penicillium glaucum dannes l-Glycerinsyre. Ved Ophedning giver den bl. a. Pyrodruesyre, med conc. Jodbrinte β-Jodpropionsyre (S. 101).

Mange Led af denne Syreraekke dannes ved at ilte Led af Oliesyreraekken i neutral Opløsning med Kaliumpermanganat. Herved adderer den brintfattigere Syre $H_2O+O=2OH$. Glycerinsyre kan faas saaledes af Acrylsyre, Dioxystearinsyre af Oliesyre, se S. 136.

B. Trivalente Dicarbonsyrer, $C_nH_{2n-2}O_5=C_pH_{2p-1}\begin{cases}OH\\(CO.OH)_2\end{cases}$.

Disse Syrer er Oxalsyreraekkens Oxysyrer. C_3, Tartronsyre, er Malonsyrens Oxysyre; af C_4 kendes flere isomere, af hvilke den vigtigste er Æblesyre, der, som vi har set (S. 116), er Ravsyrens Oxysyre. Af C_5 kender man bl. a. 3 isomere Oxysyrer af den almindelige Pyrovinsyre. De kan tænkes dannede ved Addition af Vand (H+OH) til Dobbeltbindingen i Ita-, Citra- og Mesaconsyre (S. 142).

Tartronsyre, $C_3H_4O_5$, dannes paa normal Maade 1) af Monobrommalonsyre ved Sølvilte og Vand; 2) ved Reduktion af Mesoxalsyre (S. 121) med Natriumamalgam og Vand.

$$\underset{\text{Monobrom-malonsyre}}{\begin{matrix}CO.OH\\CHBr\\CO.OH\end{matrix}} + AgOH = \underset{\text{Tartronsyre}}{\begin{matrix}CO.OH\\CH.OH\\CO.OH\end{matrix}} + AgBr; \quad \underset{\text{Mesoxalsyre}}{\begin{matrix}CO.OH\\C(OH)_2\\CO.OH\end{matrix}} + H_2 = \underset{\text{Tartronsyre}}{\begin{matrix}CO.OH\\CH(OH)\\CO.OH\end{matrix}} + H_2O$$

3) Af Aldehydsyren Glyoxylsyre med Cyanbrinte og Saltsyre. Sml. 102 (4):

$$\begin{matrix}CHO\\CO.OH\end{matrix} + HCN = \begin{matrix}CN\\CH(OH)\\CO.OH\end{matrix}, \quad \text{som med Saltsyre } (2H_2O) \text{ giver: } \begin{matrix}CO.OH\\CH.OH\\CO.OH\end{matrix} + NH_3$$

[1]) Debus. Ph. M. [4] 15, 196 (1858).

Den opstaar ogsaa og fremstilledes først ved frivillig Sønderdeling af Salpetervinsyre[1]) (sml. S. 132; deraf Navnet) og danner store, farveløse, letopløselige Krystaller med $^1/_2H_2O$.

l-Æblesyre, $C_4H_6O_5$, forekommer overordenlig udbredt i Planteriget, især i sure Frugter. Umodne Æbler, Berberisser, Rønnebær, Slaaen, Blommer, Hyldebær indeholder fortrinsvis Æblesyre; Stikkelsbær, Ribs, Solbær, Kirsebær, Jordbær, Hindbær, Brombær omtrent lige megen Æblesyre og Citronsyre[2]).

Til Fremstilling af Æblesyre anvendes Saften af de ikke fuldmodne Rønnebær. Den koges, filtreres (Æggehvidestoffer), neutraliseres næsten, men ikke ganske fuldstændigt (Farvestof) med Kalkmælk og koges i længere Tid. Herved udskilles krystallinsk normalt æblesurt Calcium, som opløses i varm svag Salpetersyre. Ved Afkøling krystalliserer surt æblesurt Calcium i store Krystaller; dette Salt renses ved Omkrystallisation, opløses i Vand, fældes med eddikesurt Bly, og det udvaskede uopløselige Blysalt sønderdeles med Svovlbrinte[3]). Filtratet fra Svovlblyet giver ved Fordampning farveløse, utydelige Krystaltuer af Æblesyre, der er meget henflydende. Æblesyren smelter under 100° og sønderdeles ved 150° til Vand og Fumarsyre (S. 139), ganske som β-Oxysmørsyre (S 146) ved Opvarmning giver Crotonsyre, eller som Hydracrylsyre giver Acrylsyre:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH.OH \\ CHH \\ CO.OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ C \\ \| \\ CH \\ CO.OH \end{array} + H_2O \qquad \begin{array}{l} CO.OH \\ CH.OH \\ CHH \\ CO.OH \end{array} = \begin{array}{l} CO.OH \\ CH \\ \| \\ CH \\ CO.OH \end{array} + H_2O$$

β-Oxysmørsyre Crotonsyre Æblesyre Fumarsyre

Æblesyre er baade α- og β-Oxysyre, men viser sig ved denne Reaktion som β-Syre (S. 105). Som α-Oxysyre giver den ved Kogning med fort. Svovlsyre Myresyre og en ubestandig Aldehydsyre (Malonsyrens Halvaldehyd). Sml. Mælkesyre S. 108. Æblesyre opløses let i Vand og ligeledes, skønt vanskeligere, baade i Vinaand og Æther.

De fleste æblesure Salte (Malater) er opløselige. Det sure Ammoniumsalt, $NH_4.C_4H_5O_5$, og det sure Calciumsalt,

---

[1]) Dessaignes. C. R. 34, 731 (1852), 38, 44 (1854). Om en god Fremstillingsmaade se Pinner. Ber. 18, 752 (1885). [2]) Scheele 1785. [3]) Liebig A. 38, 259 (1841).

$Ca(C_4H_5O_5)_2$, $8H_2O$, krystalliserer villigt og smukt. Det normale Calciumsalt faas som et vandfrit og næsten uopløseligt Krystalsand ved længere Kogning af sin konc. Opløsning. Men i kolde og ikke ganske konc. Opløsninger fældes æblesure Alkalier ikke af Chlorcalcium før ved Tilsætning af Vinaand. Om det æblesure Calciums Forhold ved Gæring se S. 115. Det normale Blysalt er uopløseligt i koldt Vand og bliver ved Kogning med lidt Vand sejgt og klæbrigt, ved Afkøling sprødt og harpiksagtigt[1]).

Den naturlige Æblesyre er venstredrejende; den, man faar af d-Vinsyre ved Reduktion med Jodbrinte (S. 116), drejer til højre; den, man paa samme Maade faar af Druesyre (r-Vinsyre), er optisk neutral, og det samme er Tilfældet med den, der fremstilles af den sædvanlige Monobromravsyre med Sølvilte og Vand (S. 116). Det er nu i høj Grad mærkeligt, at den naturlige l-Æblesyre med Phosphorpentachlorid (om den kemiske Proces sml. S. 107) giver d-Chlorravsyre, og at denne med Sølvilte, Kvægsølvilte o. lign. give d-Æblesyre, med Alkalier derimod l-Æblesyre; samt at d-Æblesyre ligeledes med Phosphorchlorid give l-Chlorravsyre, der igen med Sølvilte og Vand danner l-Æblesyre, med Alkalier derimod d-Æblesyre[2]). Med Jodbrinte giver alle 3 Æblesyrer Ravsyre og er derfor alle dennes Oxysyre og følgelig strukturidentiske.

C. Trivalente Tricarbonsyrer, $C_nH_{2n-4}O_6 = C_qH_{2q-1}(CO.OH)_3$.

Mange Led af denne Række er bekendte og kan dannes ved Malonsyreæthersyntese (S. 150). Saaledes ogsaa det vigtigste og første:

Tricarballylsyre, $C_6H_8O_6$. Den fremstilles paa normal Maade af sit Nitril. Ved Opvarmning af Glycerinets Tribromhydrin med vinaandigt Cyankalium dannes nemlig Tricyanhydrin (= Tricarballylsyrens Nitril), som ved Kogning med vinaandigt Kaliumhydroxyd giver tricarballylsurt Kalium og Ammoniak[3]).

CH_2Br	CH_2CN	$CH_2.CO.OH$
$CHBr$	$CHCN$	$CH.CO.OH$
CH_2Br	CH_2CN	$CH_2.CO.OH$
Tribromhydrin	Nitril	Tricarballylsyre

[1]) Om Adskillelse af Æblesyre fra andre Syrer se Barfoed V. S. O. 1868, 114. [2]) Walden. Ber. 29, 133 (1896), 30, 3146, 32, 1833 (1899). [3]) Simpson Proc. R. Soc. 12, 236 (1863).

Af det uopløselige Blysalt frigøres Syren ved Svovlbrinte. Den er fast, krystallinsk, letopløselig i Vand, Vinaand og Æther. Tricarballylsyre staar ganske i samme Forhold til det trivalente Glycerin som Ravsyre til det divalente Æthylenglykol eller Eddikesyre til den monovalente Methylalkohol. Den forekommer i Sukkerroens Saft. En Oxysyre af den er Citronsyre (S. 128).

4. Tetravalente Syrer.

De normale tetravalente Alkoholer er dobbelt primære og vil derfor have to tilsvarende Syrer, en Mono- og en Dicarbonsyre, f. Eks.:

$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CO.OH$
$CH(OH)$	$CH(OH)$	$CH(OH)$
$CH(OH)$	$CH(OH)$	$CH(OH)$
$CH_2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Erythrit	Erythronsyre	Vinsyre

A. Tetravalente Monocarbonsyrer,

$$C_nH_{2n}O_5 = C_mH_{2m-2}\begin{cases}(OH)_3\\CO.OH\end{cases}$$

i-Erythronsyre, $C_4H_8O_5$, (Trioxysmørsyre) dannes paa normal Maade af Erythrit, nemlig ved Iltning med Platinsort og Luft eller med Salpetersyre og danner en henflydende, utydelig krystallinsk Masse. d- og l- Erythronsyre faas af resp. d- og l- Erythrose ved Iltning med Bromvand (se Aldehydalkoholer).

B. Tetravalente Dicarbonsyrer,

$$C_nH_{2n-2}O_6 = C_pH_{2p-2}\begin{cases}(OH)_2\\(CO.OH)_2\end{cases}$$

Disse Syrer er Oxalsyrerækkens Dioxysyrer. De vigtigste er: C_3 Mesoxalsyre, og C_4 Vinsyre i dens forskellige Modifikationer.

Mesoxalsyre, $C_3H_4O_6$, er Malonsyrens Dioxysyre, thi den dannes ved Kogning af dibrommalonsurt Baryum med Vand[1]).

$CO.OH$			$CO.OH$	
CBr_2	$+ Ba(OH)_2$	$=$	$C(OH)_2$	$+ BaBr_2$
$CO.OH$			$CO.OH$	
Dibrommalonsyre			Mesoxalsyre	

[1]) Petréef. Ber. 7, 402 (1874).

Den er ogsaa og tidligst bekendt som Spaltningsprodukt af Urinsyre og kan fremstilles af Alloxansyre ved Kogning med Barytvand[1]) (se Alloxansyre). Den opstaar i rigelig Mængde ved Iltning af Sukker med Kobberilte i alkalisk Vædske[2]). Mesoxalsyre danner farveløse, henflydende Krystaller, der smelter ved 118° uden at afgive Vand, og ved højere Temperatur sønderdeles til Vand, Kulsyre og Kulilte.

At Mesoxalsyren er bestandig, skønt den indeholder 2 Hydroxyler ved samme Kulstofatom, ligger i, at dette er forbundet med stærkt elektronegative Radikaler. Sml. Chloralhydrat, $CCl_3.CH(OH)_2$. Imidlertid viser den sig i flere Henseender som en Ketonsyre (se Ketonsyrer). Det nærmest højere Led af samme Bygning, og som skulde være isomer med Vinsyre, $COOH.C(OH)_2.CH_2.CO.OH$, kendes kun som Ketonsyren Oxaleddikesyre, $COOH.CO.CH_2.CO.OH$.

Vinsyre, $C_4H_6O_6$, kendes i 4 Modifikationer:

1. almindelig Vinsyre, der drejer Polarisationsplanet til højre (d-Vinsyre);
2. Antivinsyre, der drejer det lige saa stærkt til venstre (l-Vinsyre);
3. Druesyre, der er en Forbindelse af lige Mol. Højre- og Venstrevinsyre og derfor ikke drejer Polarisationsplanet (r-Vinsyre, Paravinsyre); den spaltes let til Højre- og Venstrevinsyre;
4. Optisk uvirksom Vinsyre, (i-Vinsyre, Mesovinsyre) der heller ikke drejer Polarisationsplanet, men ikke saaledes som Druesyren kan spaltes til Højre- og Venstrevinsyre.

Disse 4 Modifikationer af Vinsyre er dog ikke strukturisomere. De er nemlig alle Ravsyrens Dioxysyre, thi de giver alle paa sædvanlig Maade (sml. Mælkesyre og Æblesyre) ved Ophedning med Jodbrinte først Æblesyre og derpaa Ravsyre under Udskillelse af Jod. Da fremdeles Druesyren let spaltes til Højre- og Venstrevinsyre, og da den optisk uvirksomme Vinsyre ligeledes let kan omdannes til Druesyre, maa de syntetiske Metoder, hvorved man har dannet Druesyre og den optisk uvirksomme Syre, ogsaa være bestemmende for Højre-

[1]) Liebig og Wøhler. A. 26, 298 (1838). [2]) Kjeldahl. Carlsb. L. M. 4, 29 (1895).

og Venstrevinsyrens kemiske Konstitution, og de viser ligeledes, at disse Syrer er Ravsyrens Dioxysyre. Saaledes faar man ved Opvarmning af Dibromravsyre med Sølvilte og Vand paa sædvanlig Maade (S. 101; 116) dannet en Blanding af Druesyre og optisk uvirksom Vinsyre, og man har overført denne sidste saaledes fremstillede Syre til Druesyre (se nedenfor) og deraf fremstillet Højre- og Venstrevinsyre[1]). Endelig har vi set, at Oxysyrer dannes ved Behandling af Aldehyder med Cyanbrinte og Saltsyre (saaledes Mælkesyre af Aldehyd, S. 103). Ganske paa samme Maade kan Druesyre (og tillige den optisk uvirksomme Vinsyre) dannes af Oxalsyrens Aldehyd, Glyoxal[2]).

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} HCN \\ | \\ HCN \end{matrix} = \begin{matrix} CH(OH).CN \\ | \\ CH(OH).CN \end{matrix}, \quad \text{som paa sædvanlig Maade giver:} \quad \begin{matrix} CH(OH).CO.OH \\ | \\ CH(OH).CO.OH \end{matrix}$$

Glyoxal — Nitril — Druesyre

Følgelig staar Druesyre i samme Forhold til Oxalsyre som Mælkesyre til Eddikesyre, er altsaa Ravsyrens Dioxysyre.

1. Højrevinsyre forekommer dels som saadan, dels i Form af Salte overordenlig udbredt i Planteriget. I Druerne findes den baade fri og som surt Kaliumsalt. Da dette er uopløseligt i Vinaand, udskiller det sig efter Druesaftens Gæring i Skorper (raa Vinsten, rød og hvid efter Vinens Farve), der tillige indeholder vinsurt Calcium, Gær og mange andre Urenheder. Ogsaa »Vingær«, det Slam, der bliver tilbage, naar den unge Vin trækkes af Fadene, indeholder en betydelig Mængde Vinsyre. Til Fremstilling af Syren koges disse Raastoffer med Kridt og Chlorcalcium, hvorved al Vinsyre omdanne til Calciumsalt[3]):

$$2KH.C_4H_4O_6 + CaCO_3 = Ca.C_4H_4O_6 + K_2.C_4H_4O_6 + H_2O + CO_2$$
$$\text{og: } K_2.C_4H_4O_6 + CaCl_2 = CaC_4H_4O_6 + 2KCl$$

Bundfaldet vaskes ved Dekantation, steriliseres med Damp og sønderdeles med Svovlsyre. Gips og Gær skilles fra i Filterpresser. Filtratet inddampes til Krystallisation. Den raa Vinsyre renses ved Affarvning med Benkul og Omkrystallisation. Af Handelssyren vindes den ren ved Omkrystallisation af Vin-

[1]) Jungfleisch. Bull. (2) 19, 194 (1873). [2]) Strecker. Z. Ch. 1868, 216. [3]) Scheele 1769.

aand. Vinsyren danner store, klare Krystaller, der smager stærkt surt og smelter ved omtrent 170°. Ved denne Temp. afgiver den Vand og omdannes til forskellige Anhydrider af den Slags, Oxysyrerne saa ofte danne, og som er Alkylsalte, hvori Oxysyren virker baade som Syre og som Alkohol (sml. S. 105). Ved højere Temp. lider den dybere gaaende Omdannelse, giver Lugt som brændt Sukker, udvikler Damp af Kulsyre, Eddikesyre, Pyrodruesyre (og under visse Omstændigheder Pyrovinsyre S. 117) og efterlader blæret Kul. Vinsyren er opløselig i $^3/_4$ koldt Vand ved 15°, den er temmelig letopløselig i Vinaand, men meget tungtopløselig i Æther. Den vandige Opløsning drejer Polarisationsplanet til højre. I kemisk Henseende viser Vinsyren Oxysyrernes sædvanlige Forhold. Vinsyren anvendes navnlig i Farveriet.

Vinsure Salte (Tartrater). De normale Alkalisalte, af kvilke normalt Kaliumtartrat, $K_2.C_4H_4O_6,{}^1/_2H_2O$, anvendes i Medicinen, er letopløselige, og det samme er Tilfældet med det sure Natriumsalt. Derimod er det sure Ammoniumsalt og især det sure Kaliumsalt (Vinsten, Cremor tartari), $HK.C_4H_4O_6$, tungtopløselige. Det sidste opløses i omtr. 250 D. koldt og 14 D. kogende Vand. Det er uopløseligt i Vinaand; det opløses vel af stærkere Syrer, men ikke af Eddikesyre; i Alkalier opløses det let. I en neutral Opløsning er Tilsætning af Kaliumacetat, Eddikesyre og Vinaand det bedste Middel til Eftervisning af Vinsyre, idet denne da udskilles som Vinsten. — Kalium-Natriumtartrat (Seignette's Salt[1]), $KNa.C_4H_4O_6,4H_2O$, fremstilles ved Kogning af Vinsten med Soda, danner store, letopløselige Krystaller og anvendes i Medicinen. — Calciumtartrat, $Ca.C_4H_4O_6,4H_2O$, findes i mange Planter, er meget tungtopløseligt i Vand og udskilles derfor af normale vinsure Salte (men ikke af fri Vinsyre) ved Chlorcalcium. I frisk fældet (amorf) Tilstand opløses det let af Salmiakopløsning og Eddikesyre, men udskilles snart igen krystallinsk og er nu ikke opløseligt i disse Vædsker. Det opløses i kold Natronlud til et Dobbeltsalt, men ved Opvarmning gelatinerer Opløsningen. — Kaliumantimonyltartrat (Brækvinsten[2]), $K(SbO).C_4H_4O_6,{}^1/_2H_2O$, faas ved

[1]) Seignette. 1692. [2]) Adrian van Mynsicht 1631; Bergman 1773.

Kogning af Vinsten med Antimonilte og udskilles ved Afkøling af Filtratet i smukke Krystaller, der er temmelig tungtopløselige i koldt, letopløselige i kogende Vand. Saltet smager metallisk. Det taber sit Krystalvand ved 100°. Ved 200° afgiver det 1 Mol. Vand og bliver til $KSb.C_4H_2O_6$, hvori alle 4 Hydroxylgruppers Brint er ombyttet med Metal. Det anvendes i Medicinen og Farveriet. En lignende Forbindelse faas ved at opløse Vinsten i en Boraxopløsning og afdampe Vædsken som en amorf, henflydende Masse (Boraxvinsten), der anvendes i Medicinen. — Blysaltet er amorft og uopløseligt i Vand men opløseligt i Ammoniak. — Cupridsaltet dannesved Dobbeltdekomposition som et grønt, krystallinsk Bundfald, der er opløseligt i Natronlud med blaa Farve. En saadan Opløsning, tilberedt ved at opløse 34.6 gr. Kobbervitriol, 173 g. Seignettesalt og 60 g. Natriumhydroxyd i Vand til 1 l, anvendes meget under Navn af Fehlings Vædske[1]). Den reduceres, især ved Opvarmning, af mange Sukkerarter under Udskillelse af rødt Kobberforilte (se Sukkerarterne). Paa lignende Maade hindrer Vinsyre mange Metalhydroxyders Udfældning ved Alkalier. — Sølvsaltet udskiller ved Opvarmning let metallisk Sølv, under passende Betingelser som et Spejl.

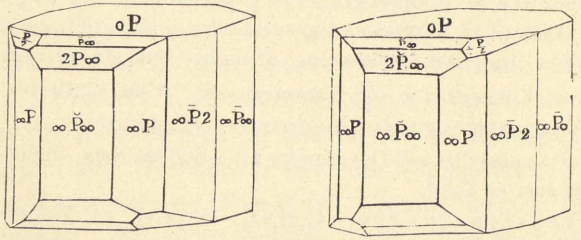
2. Venstrevinsyre, $C_4H_6O_6$, dannes af Druesyre paa den nedenfor angivne Maade. Den drejer Polarisationsplanet til venstre, men ligner ellers i fri Tilstand og i sine Salte fuldkommen Højrevinsyre. Med optisk virksomme Stoffer (f. Eks. Asparagin, Cinchonin, Chinin o. fl.) danner Højre- og Venstrevinsyre derimod Forbindelser af forskellig Sammensætning, Opløselighed og Egenskaber. Af Cinchoninsaltet fremstilles l-Vinsyre lettest[2]). Lige Mol. Højre- og Venstrevinsyre forener sig til Druesyre under en ret betydelig Varmeudvikling, der dog for Størstedelen hidrører fra Druesyrens Udkrystallisation.

3. Druesyre[3]) (r-Vinsyre), $C_4H_6O_6,C_4H_6O_6,H_2O$, synes ikke at forekomme i Naturen, men dannes undertiden under Fabrikationen af Vinsyre. Den fremstilles let ved et Par Dages Opvarmning af Højre- eller Venstrevinsyre med $^1/_6$ Vand i tilsmeltede Rør til 175°. Samtidig dannes en Del optisk uvirksom Vinsyre[4]). Ved Nærværelse af Aluminiumtartrat sker Omdannelsen allerede ved

---

[1]) Fehling. A. 72, 106 (1849). [2]) Marckwald Ber. 29, 42 (1896). [3]) Kestner 1822. Se C. R. 29, 526, 557. [4]) Jungfleisch C. R. 75, 439 (1872) 85, 805 (1877).

140°, med rigelig Natronlud sker den ved almindeligt Tryk. Ved Afkøling udkrystalliserer Druesyren og renses ved Omkrystallisation. Den danner smukke Krystaller, der opløses meget vanskeligere i Vand (i omtr. 6 Dele koldt) og Vinaand end Vinsyren. Ved Opvarmning giver den de samme Destruktionsprodukter som denne. Neutraliseres dens Opløsning halvt med Natron, halvt med Ammoniak, og inddampes, saa udkrystalliserer over 28° Natrium-Ammoniumracemat, $2NaNH_4.C_4H_4O_6,8H_2O$[1]), men under 28° to Slags Krystaller, som ikke ere kongruente, men symmetriske, saa at den ene Slags har Form som den andens Spejlbillede:

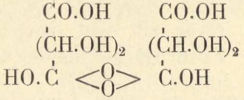


Den ene Slags Krystaller bestaar af højrevins. Natrium-Ammonium, $Na(NH_4).C_4H_4O_6,4H_2O$; den anden Slags har samme Sammensætning, men bestaar af Venstrevinsyrens Dobbeltsalt. De kan skilles mekanisk og overføres til Blysalte, hvoraf da Syrerne kan frigøres med Svovlbrinte[2]). Lettere faas hver Slags Krystaller for sig ved i den overmættede Opløsning at lægge en Krystal af et af Dobbeltsaltene. Er dette f. Eks. Højrevinsyrens, saa udkrystalliserer kun denne Syres Dobbeltsalt; af det inddampede Filtrat faas da Venstrevinsyrens Dobbeltsalt ved at lægge en Krystal af dette deri. At Druesyren ligeledes spaltes til d- og l- Vinsyre, naar man fremstiller Salte af den med optisk virksomme Baser f. Eks. Cinchonin, og at visse Mikroorganismer i Opløsninger af druesure Salte sønderdeler den ene Form, men ikke paavirker den anden (i en Opløsning af drue-

[1]) Wyroubоff. Bull. [2] 45, 52 (1886). [2]) Pasteur A. ch. ph. [3] 24, 442 (1849) 28, 56 (1850). Biot C. R. 29, 433 (1849).

sur Ammoniak sønderdeler Penicillium glaucum d-Syren, men paavirker ikke l-Syren), er ogsaa Iagttagelser, som skyldes Pasteur[1]). Disse tre Metoder er fremdeles de vigtigste til Spaltning af en racemisk Forbindelse i dens Komponenter.

Hvorledes Druesyrens Konstitution skal opfattes, er tvivlsomt. Man kunde tænke sig de to Vinsyremolekuler saaledes kombinerede:



I alt Fald er de to Molekulers Forbindelse løs og spaltes ved Opløsning eller Fordampning. Saaledes viser fortyndede Opløsninger af Vinsyre og Druesyre samme Frysepunkt, samme elektriske Ledningsevne, samme Vf., og deres Alkylsalte samme Damptæthed.

Af Druesyrens Salte (Racemater) mærkes især det tungtopløselige Calciumsalt, der er sammensat som Tartratet, altsaa $2Ca.C_4H_4O_6,8H_2O$ og forholder sig som dette overfor Natronlud, men er saa tungtopløseligt, at en Opløsning af Druesyre fælder Chlorcalcium og selv Calciumsulfat; det er uopløseligt i Eddikesyre. Selv en ganske svag Opløsning af Vinsyre, hvortil er sat Calciumacetat, fældes af l-Vinsyre[2]). Det sure Kaliumsalt er ligesaa tungtopløseligt som Vinsten.

4. Optisk uvirksom Vinsyre, (Mesovinsyre) $C_4H_6O_6,H_2O$, opdagedes af Pasteur[3]) ved Ophedning af druesurt Cinchonin og fremstilles ved et Par Dages Ophedning af en af de 3 andre Modifikationer med $^1/_6$ Vand til 160° i tilsmeltet Rør. Den skilles fra lidt samtidig dannet Druesyre ved, at man lader denne udkrystallisere. Derpaa mættes Opløsningen halvt med Kaliumcarbonat, hvorved de sure Kaliumsalte af de andre Vinsyrer udkrystalliserer, medens den optisk uvirksomme Syres tilsvarende Salt, der er meget letopløseligt, forbliver opløst. Denne Syre er lige saa letopløselig som Vinsyre. Ved Opvarmning med $^1/_6$ Vand til 175° gaar den over til Druesyre.

---

[1]) C. R. 35, 176 (1852); 51, 298 (1860). [2]) Brønsted. Fr. 42, 15 (1903). [3]) C. R. 37, 162 (1853).

Disse Syrers Stereoisomeri kan i Planet gengives ved følgende Formler:

I	II	III
CO.OH	CO.OH	CO.OH
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
H.O.C.H	H.C.OH	H.C.OH
CO.OH	CO.OH	CO.OH

Af disse er I og II tydelig nok hinandens Spejlbilleder, medens III ved simpel Drejning i Planet giver sit eget Spejlbillede. III svarer derfor (se S. 36) til den inaktive Form (Mesovinsyre), medens I og II repræsenterer d- og l- Syren. Lægges en krum Linie gennem $\overset{1}{H}$, $\overset{2}{OH}$, $\overset{3}{CO.OH}$ og Resten $\begin{matrix}\overset{4}{CH.OH}\\ CO.OH\end{matrix}$, som er de 4 forskellige Radikaler, hvormed de asymmetriske Kulstofatomer er forbundne, faas for det øverste asymmetriske Kulstofatom i I en Spiral i den Retning, Pilen angiver, og for nederste en Spiral i samme Retning. I II gaar de to Spiraler begge i modsat Retning af den i I; i III gaar den ene i samme, den anden i modsat Retning. Her kan man altsaa tænke sig, at to Virkninger hæve hinanden, medens i I og II det ene Kulstofatoms Asymmetri forstærker det andets. Efter et Ræsonnement, som her ikke kan gengives, antog E. Fischer[1]) at I repræsenterer d- Syren, II l- Syren, og dette er senere blevet stadfæstet (se Sukkerarternes Stereokemi).

C. Tetravalente Tricarbonsyrer, $C_nH_{2n-4}O_7 = C_qH_{2q-2}\begin{matrix}OH\\(CO.OH)_3\end{matrix}$.

Kun en er bekendt, nemlig Citronsyre, C_6, der vel ikke er fremstillet af Tricarballylsyre, men dog ved sine Forhold viser sig som denne Syres Oxysyre (S. 143).

Citronsyre, $C_6H_8O_7, H_2O$, forekommer hyppigt i Planteriget, især i Frugter; se S. 119. Citroner, Tyttebær og Ægebær indeholde næsten alene Citronsyre. Ogsaa i Komæk findes den. Syren fremstilles altid af Citronsaft, som indeholder 5—6% Citronsyre. Man lader Saften staa hen til begyndende Gæring, giver derpaa et Opkog for at fjerne de slimede Dele, filtrerer, bringer i Kog og neutraliserer under Kogninger næsten fuldstændig med Kridt. Derpaa sies det udskilte citronsure Calcium fra, vaskes med kogende Vand og sønderdeles med Svovlsyre[2]).

---

[1]) Ber. 29, 1377 (1896). [2]) Scheele, 1784.

Af Filtratet fra Gipsen udkrystalliserer Citronsyren i store farveløse Krystaller, der smager behagelig surt. Sædvanlig indeholder den 1 Mol. Vand, som gaar bort ved 100°, men inddampes Opløsningen ved Koghede, udskilles vandfri Syre i Krystaller af Smp. 153°, og som mærkeligt nok selv af koldt Vand stadig krystalliserer vandfrit. Ophedes den til omtrent 170°, afgiver den som saa mange Oxysyrer (jfr. Hydracrylsyre, Æblesyre) 1 Mol. Vand og gaar over til Aconitsyre (S. 142). Citronsyre opløses meget let i Vand og Vinaand og er ligeledes ret letopløselig i Æther. Den anvendes i Farveriet, til Limonader og i Husholdningen.

At Citronsyrens Strukturformel er:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ | \\ C<^{OH}_{CO.OH} \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array},$$

bevises ved dens Syntese[1]) af Glycerinets symmetriske Dichlorhydrin gennem følgende Mellemled, hvor Processerne alle vil være forstaaelige af det foregaaende:

CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2CN	$CH_2.CO.OH$
$CH.OH$	CO	$C<^{OH}_{CN}$	$C<^{OH}_{CO.OH}$	$C<^{OH}_{CO.OH}$	$C<^{OH}_{CO.OH}$
CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2CN	$CH_2CO.OH$
Symm. Dichlorhydrin	Dichloracetone		Dichlor-α-Oxyisosmørsyre		Citronsyre

Ligesom tertiære α-Oxysyrer ved Opvarmning med fortyndet Svovlsyre spaltes til Myresyre og Ketoner (S. 108), sønderdeles Citronsyre med konc. Svovlsyre til Myresyre og Acetondicarbonsyre[2]) (se Ketonsyrer):

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ | \\ C<^{OH}_{CO.OH} \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array} = HCOOH + \begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array}$$

Dog spaltes Myresyren under disse Forhold naturligvis til Kulilte og Vand (S. 89). Omvendt giver Acetondicarbonsyreæther ved Addition af Cyanbrinte osv. igen Citronsyre. Ogsaa ved Stahre's Reaktion paa Citronsyre, hvor man ved at tilsætte fortyndet Kaliumper-

[1]) Grimaux og Adam. A. ch, ph. [5] 23, 356 (1881). [2]) v. Pechmann. Ber. 17, 2542 (1884); A. 273, 211 (1893).

manganatopløsning og derpaa Bromvand faar dannet Pentabromacetone, danner Acetondicarbonsyre Overgangsleddet[1]):

$$\begin{matrix} CH_2.CO.OH \\ | \\ C{<}^{OH}_{CO.OH} \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_2.CO.OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix} + H_2O + CO_2 ,$$

og

$$\begin{matrix} CH_2.CO.OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix} + 10\ Br = \begin{matrix} CHBr_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CBr_3 \end{matrix} + 5HBr + 2CO_2$$

Citronsure Salte (Citrater). Som 3-basisk Syre danner Citronsyren 3 Salte af mange Metaller. Alkalisaltene (ogsaa de sure Kaliumsalte) er letopløselige i Vand. Normalt Calciumcitrat, $Ca_3.(C_6H_5O_7)_2,4H_2O$, fældes af en alkalisk Opløsning af citronsurt Kalium eller Natrium med Chlorcalcium som et hvidt amorft Bundfald, af en ammoniakalsk Opløsning af citronsur Ammoniak derimod først ved Kogning, og da krystallinsk. Det amorfe Bundfald opløses let i Salmiakopløsning og udskilles da ved Kogning krystallinsk. Saltet er lettere opløseligt i koldt end i varmt Vand. Magniumcitrat har ikke saa bitter en Smag som Magniumsulfat og anvendes derfor noget i Medicinen i Stedet for dette.

Pentavalente Syrer

(*Pentonsyrer*)

svarer til de pentavalente Alkoholer. Af dem skal her kun nævnes Monocarbonsyrerne $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.OH$, som altsaa er Tetraoxyvaleriansyrer. De 4 stereoisomere: Arabonsyre, Ribonsyre, Xylonsyre og Lyxonsyre kendes kun i Form af Syruper og faas af deres tilsvarende Aldehydalkoholer, Pentoserne (se disse), ved Iltning med Bromvand, idet

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CHO + O = CH_2OH.(CHOH)_3.CO.OH$$

Da de indeholde Hydroxyl i γ-Stillingen, danne de let Lactoner (S. 168), som krystallisere. Med Salpetersyre iltes Pentoserne til stereoisomere, krystallinske Trioxyglutarsyrer, $COOH.(CHOH)_3.COOH$.

Hexavalente Syrer.

Her er Forholdene ganske de samme. Monocarbonsyrerne (Pentaoxycapronsyrer) er sammensatte $CH_2OH.(CHOH)_4.CO.OH$ og dannes

[1]) Wøhlk. V. S. O. 1900, 445.

af Hexoser (se disse) ved Iltning med Bromvand; eller af Pentoser ved Cyanbrinteaddition (S. 103) og Behandling af de dannede Nitriler med Saltsyre:

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CHO + HCN = CH_2OH.(CHOH)_3.CHOH.CN$$
$$\text{og } CH_2OH.(CHOH)_3.CHOH.CN + 2H_2O = CH_2OH.(CHOH)_4.CO.OH + NH_3;$$

eller ved Reduktion af tilsvarende Dicarbonsyrer (se nedenfor):

$$COOH.(CHOH)_4.CO.OH + 2H_2 = CH_2OH.(CHOH)_4.CO.OH + H_2O$$

Man kender en hel Række, Glukonsyre, Mannonsyre, Galaktonsyre, Gulonsyre o. fl., som alle er stereoisomere, men strukturidentiske. Ogsaa de kendes i Reglen kun som Syruper, men danner krystallinske Lactoner. Disse er særlig interessante ved, at de med Natriumamalgam og fortyndet Svovlsyre brintes først til Aldehydalkoholer (Hexoser) og derpaa til de tilsvarende hexavalente Alkoholer (Hexiter), F. Eks.:

$$\underset{\text{d-Mannonsyre}}{C_6H_{12}O_7} - H_2O = \underset{\text{Lacton}}{C_6H_{10}O_6} \text{ og } C_6H_{10}O_6 + H_2 = C_6H_{12}O_6 \text{ (d-Mannose)}$$
$$+2H_2 = C_6H_{14}O_6 \text{ (d-Mannit).}$$

Af Dicarbonsyrerne (Tetraoxyadipinsyrer), som er sammensatte: $COOH.(CHOH)_4.CO.OH$, kendes ligeledes flere stereoisomere. De vigtigste og de længst bekendte er Sukkersyre og Slimsyre. De fremstilles af de tilsvarende hexavalente Alkoholer eller Aldehydalkoholer eller Monocarbonsyrer ved Iltning med Salpetersyre. Sukkersyre dannes af Rørsukker[1]), Glucose og Gluconsyre, Gulose og Gulonsyre, Sorbit, Stivelse[2]) og eksisterer i 3 forskellige Modifikationer, d-, l- og r-Sukkersyre. d-Sukkersyre er den almindelige og giver ved Brintning Aldehydsyren Glucuronsyre, $CHO.(CHOH)_4.COOH$, ved Iltning først d-Vinsyre, derpaa Oxalsyre. Den er amorf, henflydende og meget letopløselig i Vand og Vinaand. Dens normale Kaliumsalt er letopløseligt, det sure tungtopløseligt. — Slimsyren dannes af Dulcit, Galaktose, Mælkesukker[3]), visse Slags Gummi, Traganth og Planteslim (deraf Navnet) ved Iltning med Salpetersyre. Den er krystallinsk og næsten uopløselig i Vand og Vinaand. Den er inaktiv og giver ved Iltning først Druesyre, derpaa Oxalsyre. Dens normale Kaliumsalt er tungere opløseligt end det sure.

Dioxyvinsyre, $COOH.C(OH)_2.C(OH)_2.CO.OH$, er en egen hexavalent Dicarbonsyre, der af samme Grund som Mesoxalsyren er holdbar, skønt den

[1]) Scheele, 1785. Hess. Pogg. 42, 347 (1837). [2]) Sohst og Tollens. A. 245, 3 (1888). [3]) Scheele, 1780. Kent og Tollens. A. 227, 222 (1885).

indeholder 2 Hydroxyler ved hvert af de to Kulstofatome Den dannes under visse Forhold af Nitrovinsyre (S. 172) i ætherisk Opløsning[1]):

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ CHO.NO_2 \\ CHO.NO_2 \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{l} \\ H_2O \\ H_2O \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} CO.OH \\ C(OH)_2 \\ C(OH)_2 \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{l} \\ HNO_2 \\ HNO_2 \\ \\ \end{array}$$

Lettere faas den ved at ilte Dioxymaleinsyre (S. 141) i Iseddikeopløsning med Brom[2]):

$$COOH.C(OH):C(OH).CO.OH + 2H_2O + 2Br = 2HBr + COOH.C(OH)_2.C(OH)_2.CO.OH$$

Syren frigøres af det meget tungtopløselige Natriumsalt ved at overhelde det med vandfri Æther og tillede den beregnede Mængde Clorbrinte. Den kan krystallisere og er i ren Tilstand holdbar[3]). Natrimsaltets store Tungtopløselighed gør det brugeligt som Reaktion paa Natrum. Opvarmes det med Vand til 50°, udvikles Kulsyre og dannes Tartronsyre: $COOH.C(OH)_2.C(OH)_2.CO.OH - CO_2 - 2H_2O = COH.CO.CO.OH$ (Mesoxalsyrealdehyd), som med Vand kan give Tartronsyre: COOH.CHOH.CO.OH. Opvarmes Natriumsaltet med en conc. Natriumbisulfitopløsning, faas Glyoxal-Natriumbisulfit (se Aldehyder): $COOH.CO.CO.CO.OH - 2CO_2 = CHOCHO$[4]).

Brintfattigere Syrer.

Alle i det foregaaende behandlede Syrer afleles af Paraffiner ved Substitution af Brintatomer med Carboxyl eller samtidig med Hydroxyl. I det nærmest følgende skal omtalesen Del Syrer, der paa samme Maade afledes af Olefiner og Acetylener og ligesom disse Kulbrinter indeholder resp. en dobbelt eller tredobbelt Binding, hvorfor de benævnes Olefinsyrer og Acetylensyrer. Ogsaa her har man ikke blot Monocarbonsyrer, Dicarbonsyrer osv., men ogsaa Oxysyrer.

1. Olefinmonocarbonsyrer, $C_nH_{2n-2}O_2 = C_mH_{2m-1}.CO.OH$.

Acrylsyrerækken.

Vigtigere Led er: C_3 Acrylsyre, C_4 Crotonsyre, der kjendes i 4 Isomerier, men ikke, som man tidligere troede, forekommer i Crotonolie; C_5, hvoraf kjendes flere isomre, deriblandt

[1]) Kekulé. A. 221, 230 (1883). [2]) Fenton. J. ch. sc. 67, 48 (1895).
[3]) Miller Ber. 22, 2015 (1889). [4]) Hinsberg. Ber24, 3235 (1891).

Methylcrotonsyre (som Glycerid i Crotonolie, Olien af Frøene af Croton Tiglium) og Angelicasyre (ved Siden af Isovalerianesyre i Rødderne af Angelica Archangelica; som Isobutyl- og Amylæther i Romersk Chamilleolie, den flygtige Olie af Anthemis nobilis); C_9 Nonylensyre, C_{11} Undecylensyre, C_{16}, Hypogæasyre (sammen med Arachinsyre som Glycerid i Jordnødolie, af Arachis Hypogæa); C_{18} Oliesyre (som Glycerid i næsten alle Fedtstoffer, især de flydende) og Elaidinsyre; C_{19} Døglingsyre (som Glycerid i Døglingtran[1]); C_{22} Erucasyre (i Stedet for Oliesyre i de fede Olier af Sennepsfrø, Raps og Druekerner) og Brassidinsyre.

Af Formlen $C_nH_{2n-2}O_2$ ses, at disse Syrer indeholder 2 At. Brint mindre end de fede Syrer, og de kan i Virkeligheden ogsaa **fremstilles** af disse ved at berøve dem 2 At. Brint. Dette sker især paa to Maader:

1. Ved at substituere 1 At. Brint i en fed Syre med Halogen og nu spalte Haloidbrinte fra, f. Eks. med alkoholisk Kalilud. Særlig let sønderdeles β-Substituter saaledes: F. Eks.:

$$\underset{\beta\text{-Jodpropionsyre}}{CH_2J.CH_2.CO.OH} - HJ = \underset{\text{Acrylsyre}}{CH_2{:}CH.CO.OH}$$

2. Ved at spalte Vand fra de fede Syrers β-Oxysyrer. Ved simpel Ophedning giver Hydracrylsyre Acrylsyre (S. 105), β-Oxysmørsyre (S. 168) Crotonsyre. Ogsaa tertiære α-Oxysyrer kan afgive 1 Mol. Vand under Dannelse af Syrer af denne Række, men paa en egen Maade, nemlig ved Opvarmning af deres Alkylsalte med Phosphortrichlorid[2]). F. Eks.

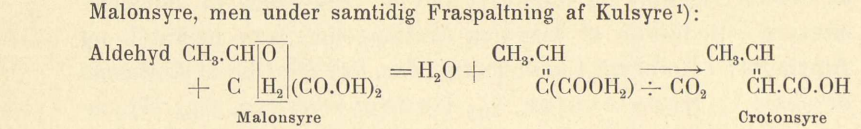
$$\underset{\alpha\text{-Oxyisosmørs. Æthyl}}{3\,CH_3.\overset{CH_2H}{\overset{|}{C}}.\overset{CO.OE}{\overset{|}{OH}}} + 3PCl_3 = 3\,\underset{\text{Methacryls. Æthyl}}{CH_3.\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}.\overset{CO.OE}{\overset{|}{}}} + P(OH)_3 + 3\,HCl$$

3. Enkelte kan dannes ved Ophedning af Aldehyder med Natriumacetat og med Eddikesyreanhydrid som Afvandingsmiddel[3]). F. Eks.

$$\text{Ønanthaldehyd: } C_6H_{13},CH\boxed{O} + CH\boxed{H_2}.CO.ONa = H_2O + \underset{\text{Nonylensyre}}{C_6H_{13}.\overset{CH.CO.ONa}{\overset{\|}{CH}}}$$

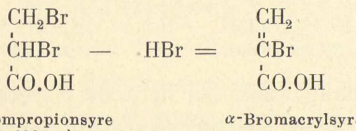
[1]) E. A. Scharling. V. S. Skr. [5] m. n. 4, 169 (1859). [2]) Frankland og Duppa. J. ch. soc. 18, 133 (1865). [3]) Perkin. Ib. 31, 388 (1877).

Denne Methode anvendes dog især i den aromatiske Række (se Kanelsyre) Paa lignende Maade faas Crotonsyre af Paraldehyd (se Aldehyd) og Malonsyre, men under samtidig Fraspaltning af Kulsyre[1]):



Malonsyre — Crotonsyre

Den dobbelte Binding i disse Syrer karakteriserer dem som Olefiner, hvori et Brintatom er ombyttet med Carboxyl, og hermed stemmer saavel deres Dannelsesmaade som deres Egenskaber. Saaledes svarer Dannelsesmaaderne (1) og (2) ganske til Fremstilling af Olefiner C_nH_{2n} af Alkylhaloiderne $C_nH_{2n+1}X$ og af Alkoholerne $C_nH_{2n+1}.OH$ Og som Olefinerne viser de dels mange Isomerier, dels forener de sig direkte med 1 Mol. Cl_2, Br_2, J_2, HCl, HBr, HJ til Di- eller Monosubstituter af de fede Syrer eller med H_2 til selve de fede Syrer. Og ligesom f. Eks. Æthylenbromid $C_2H_4.Br_2$ ved Kogning med alkoholisk Kaliumhydroxyd giver C_2H_3Br, saaledes giver især Disubstituterne af de fede Syrers højere Led ved samme Behandling Monosubstituter af Acrylsyrerækken:



αβ-Dibrompropionsyre (S. 136, ø.) — α-Bromacrylsyre[2])

medens Monosubstituterne af de fede Syrer ligefrem giver Syrer af Acrylsyrerækken. Sml. ovenfor (1).

Fremdeles: ligesom Monobromæthylen, C_2H_3Br, ved fortsat Kogning med alkoholisk Kaliumhydroxyd giver Acetylen, C_2H_2, saaledes giver hine Monobromsubstituter af Acrylsyrerækkens højere Led ved samme Behandling en endnu brintfattigere Syrerække, $C_nH_{2n-4}O_2$, som indeholder en 3-dobbelt Binding og er at omfatte som Acetylener, hvori et Brintatom er ombyttet med Carboxyl. Saaledes giver Oliesyre, $C_{18}H_{34}O_2$, med Brom en Dibromstearinsyre, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, og denne med vinaandigt Kaliumhydroxyd først en Monobromoliesyre, $C_{18}H_{33}BrO_2$, og derpaa Acetylensyren Stearolsyre, $C_{18}H_{32}O_2$. Se S. 143.

[1]) Komnenos. A. 218, 145 (1883). [2]) Biilmann, Org. Svovlforb. Kbhvn., 1904, 59.

Om Acrylsyrerækkens Led maa endnu fremhæves den mærkelige Spaltning, de lider ved Indvirkning af smeltende Kaliumhydroxyd. Herved sønderdeles de nemlig under Brintudvikling til Kaliumsalte af de fede Syrers Række.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ H_2 \end{matrix}\Big\} + H_2O = \begin{matrix} CH_2O_2 \\ CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \begin{matrix} \text{(Myresyre)} \\ \\ \text{(Eddikesyre} \end{matrix} + H_2$$

Acrylsyre

$$\underset{\text{Oliesyre}}{C_{18}H_{34}O_2} + 2KHO = \underset{\text{Eddikes. Kalium}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Palmitins. Kalium}}{C_{16}H_{31}KO_2} + H_2$$

Dog synes Spaltningen ingenlunde altid at foregaa der, hvor Kulstofatomerne er dobbeltbundne, idet Dobbeltbindingen under Indvirkning af Alkalier synes at forskydes henimod Carboxylgruppen. Bl. a. har Fittig[1]) vist, at Oliesyrer med Dobbeltbindingen mellem β- og γ- Kulstofatomet uden Undtagelse ved Kogning med 10 Procents Natronlud omdannes til isomere med Dobbeltbindingen mellem α- og β- Kulstofatomet, og at herved samtidig opstaar en β-Oxysyre. Der adderes m. a. O. Vand (H + OH) til γ- og β Kulstofatomet, og den saaledes dannede β-Oxysyre fraspalter igen OH og H ved β- og α-Kulstofatomet. Man har:

$$R.\overset{\gamma}{C}H{=}\overset{\beta}{C}H.CH_2.CO.OH \rightleftarrows R.CH_2.CHOH.CH_2.CO.OH \rightleftarrows R.CH_2.\overset{\beta}{C}H{=}\overset{\alpha}{C}H.CO.OH$$

altsaa en Ligevægtstilstand, idet det er ganske ligegyldigt, fra hvilken af de 3 Syrer man gaar ud.

Fremdeles har Oliesyre, C_{18}, skønt den spaltes som ovenfor nævnt af smeltende Alkali, sikkert sin Dobbeltbinding midt i Molekulet, altsaa: $CH_3.(CH_2)_7.CH{=}CH.(CH_2)_7.CO.OH$. Thi den heraf paa normal Maade vundne Stearolsyre (S. 134), der herefter er $CH_3.(CH_2)_7.C{\equiv}C.(CH_2)_7.CO.OH$, spaltes i Overensstemmelse hermed ved Iltning med Salpetersyre til Pelargonsyre (C_9 i de fede Syrers Række) og Azelainsyre (C_9 i Oxalsyrerækken[2]).

Efter denne almindelige Karakteristik af denne Syrerække skal vi nærmere omtale de to vigtigste Led, Acrylsyre og Oliesyre.

Acrylsyre, $C_3H_4O_2$, kan dannes ved Iltning af sit Aldehyd, Acrolein (S. 81) med frisk fældet Sølvilte[3]) eller ved tør Destillation af Hydracrylsyre (S. 105). Men den fremstilles 1) af β-Jodpropionsyre med Natriumcarbonat[4]) eller bekvemmere 2) ved

---

[1]) Ber. 27, 2676 (1894); A. 283, 47 (1895). [2]) Limpach. A. 190, 297 (1877). Sml. Baruch. Ber. 27, 172 (1894). [3]) Redtenbacher. A. 47, 125 (1843). [4]) Wøhlk. J. pr. Ch. [2] 61, 200 (1900).

at bromere Allylalkohol til $\alpha\beta$-Dibrompropylalkohol, ilte denne med Salpetersyre til $\alpha\beta$- Dibrompropionsyre og berøve denne sidste Brom med Zink eller (til fuldstændig vandfri Syre) med reduceret jernholdigt Kobber[1]). Acrylsyren er en farveløs, stærk sur Vædske (Smp. 10°.1, Kp. 141°). Den blander sig i alle Forhold med Vand. Med Brint forener den sig til Propionsyre; med Chlorbrinte, Brombrinte og Jodbrinte til β-Chlor-, Brom- og Jodpropionsyre; med Brom til $\alpha\beta$- Dibrompropionsyre. Saltene er alle opløselige i Vand, Sølvsaltet dog temmelig tungtopløseligt.

Oliesyre, $C_{18}H_{34}O_2$, vindes i uren Tilstand som Biprodukt ved Fabrikationen af Palmitin- og Stearinsyre. Den indeholder da endnu faste Fedtsyrer opløste og tillige et ikke nøjere bekendt Iltningsprodukt af Oliesyren, Oxyoliesyre. For at skille den fra disse kan man udsætte den for en Temperatur af omtrent 0°, hvorved de faste Fedtsyrer for Størstedelen udkrystalliserer, og dernæst afkøle den flydende Del til ÷ 10°, hvorved Oliesyren med Spor af endnu tilstedeværende faste Syrer udkrystalliserer, medens Oxyoliesyren forbliver flydende. I det mindre vindes den ved ufuldstændig Forsæbning af Olivenolie eller Mandelolie, idet Palmitin og Stearin forsæbes lettere end Olein. Det fraskilte Olein forsæbes, fældes med Blyacetat, og Blysaltet behandles med Æther, hvori det oliesure Bly opløser sig, medens Blysaltene af de faste Syrer er uopløselige deri[2]). Af den ætheriske Opløsning af Blysaltet frigøres Oliesyren med Saltsyre og faas ved Fordampning af det ætheriske Lag i Kulsyre. I ren Tilstand er Oliesyren en farveløs Olie, der fryser ved 4° til en hvid Krystalmasse, som først smelter ved 14°. Den er uopløselig i Vand, letopløselig i Vinaand og Æther. Den kan destilleres med overhedet Vanddamp eller i Vacuum. Ophedes den for sig under almindelig Tryk, sønderdeles den bl. a. under Dannelse af Sebacinsyre (S. 111). Brintet ved Elektrolyse i vinaandig, svagt svovlsur Opløsning, giver den Stearinsyre[3]). Især i uren Tilstand og ved Opvarmning iltes den let i Luften (sml. ovenfor). I alkalisk Vædske iltes den af fortyndet Kaliumpermanganatopløsning til Dioxystearinsyre af Smp. 134°. Ved Opvarmning med Salpetersyre giver den fede Syrer og Syrer af

[1]) Biilmann. J. pr. Ch. [2] 61, 215, 491 (1900). [2]) Gottlieb. A. 57, 38, (1846). [3]) Jul. Petersen. V. S. O. 1905, 137.

Oxalsyrerækken (S. 111). Oliesyrens Alkalisalte anvendes som Sæber; dens Blysalt er Hovedbestanddelen af almindeligt Plaster, som faas ved længere Tids Opvarmning af Olivenolie med Blyilte og Vand (sml. S. 78).

Ved Indvirkning af Salpetersyrling omdannes Oliesyre efter nogen Henstand til fast Elaidinsyre[1]) af samme Sammensætning, men af Smp. 45°. Elaidinsyre iltes af fortyndet alkalisk Kaliumpermanganatopløsning til en Dioxystearinsyre af Smp. 100°, men maa dog være strukturidentisk med Oliesyre. Thi de brintes begge af Jodbrinte til samme Stearinsyre og forener sig med Brom til samme Dibromstearinsyre, der paa sædvanlig Maade giver samme Stearolsyre. Man antager derfor, at deres Isomeri er af samme Art som Fumar- og Maleinsyrens (S. 38 og 140), idet f. Eks.

Oliesyre er: $\begin{matrix} CH_3.(CH_2)_7.CH \\ \| \\ HC.(CH_2)_7.CO.OH \end{matrix}$ men Elaidinsyre: $\begin{matrix} HC.(CH_2)_7.CH_3 \\ \| \\ HC.(CH_2)_7.CO.OH \end{matrix}$

En 3die isomer, Isooliesyre, der ligesom Elaidinsyre smelter ved 44 til 45°, opstaar ved at addere Jodbrinte til Oliesyre og behandle den dannede Monojodstearinsyre med alkoholisk Kali; eller ved at behandle Oliesyre med konc. Svovlsyre, dekomponere Produktet med Isvand og destillere den dannede Oxystearinsyre under formindsket Tryk, hvorved den fraspalter Vand:

$$C_{17}H_{33}.CO.OH + H_2SO_4 = C_{17}H_{34}\begin{cases} SO_4H \\ CO.OH \end{cases}$$

$$\text{og } C_{17}H_{34}\begin{cases} SO_4H \\ CO.OH \end{cases} + H_2O = C_{17}H_{34}\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases} + H_2SO_4$$

$$C_{17}H_{34}(OH).CO.OH - H_2O = \underset{\text{Isooliesyre}}{C_{17}H_{33}.CO.OH} =$$

$$CH_3(CH_2)_8.CH{=}CH(CH_2)_6.CO.OH \text{ eller } (CH_3)(CH_2)_6.CH{=}CH.(CH_2)_8.CO.OH$$

Isooliesyre iltes af fortyndet alkalisk Permanganatopløsning til en Dioxystearinsyre af Smp. 78° og er sikkert strukturisomer med de andre[2]).

I de tørrende Olier (S. 185) forekommer en anden Syre, **Linolsyre**, der er isomer med Stearolsyre (S. 143), hvad der godtgøres ved, at den med fortyndet alkalisk Permanganatopløsning iltes til en Tetraoxystearinsyre. Den vindes af Linolie ved Forsæbning med Alkali, Fældning med Chlorcalcium og Udtrækning af Kalksæben med Æther, hvori linolsurt Calcium

[1]) Boudet. A. ch. **50**, 391 (1832). Om Processen s. Egoroff. C. C. 1904, I, 260. [2]) Om disse Forhold s. især Saytzeff. J. pr. Ch. [2] **33**, 300 (1886); **37**, 269 (1888).

er opløseligt. Linolsyren er en gul Olie, der let tiltrækker Ilt af Luften og derved bliver fast og harpixagtig. Den samme Egenskab har dens Glycerid, som forekommer i de tørrende Olier, og derpaa beror disses Anvendelse til Malerfarver. Den adskiller sig bl. a. fra Oliesyre ved ikke at paavirkes af Salpetersyrling. Det samme Forhold genfindes hos dens Glycerider og tjener til at skelne mellem tørrende og ikke tørrende Olier.

Ricinolsyre, $C_{17}H_{32}(OH).CO.OH$, er sammensat som en Oxysyre af Oliesyre, men har dog en lidt anden Bygning. Den findes som Glycerid i Ricinusolie og kan fremstilles deraf paa lignende Maade som Oliesyre, bl. a. er ogsaa Blysaltet opløseligt i Æther. Den er krystallinsk, men smelter allerede ved 16—17°. Af Salpetersyrling omdannes den til den isomere Ricinelaidinsyre (Smp. 53°). Ved Brintning med Jodbrinte gver den Stearinsyre. Den danner Udgangspunktet for flere vigtige Stoffer. Ved tør Destillation i luftfortyndet Rum giver allerede selve Ricnusolien, som nemlig derved delvis afgiver Ricinolsyre, et farveløst Destillat, hvoraf ved brudt Destillation kan vindes Ønanthaldehyd (Kp. 155°) og Undecylensyre (C_{11} i Acrylsyrerækken, Kp. ved 15 mm. 165°) i rigelig Mængde. Ved Smeltning med Kaliumhydroxyd ved 200° spaltes Ricinolsyren til Sebacinsyre (S. 111) og Methylhexylcarbinol. Ved Iltning med Salpetersyre giver den Azelainsyre (C_9 i Oxalsyrerrækken), Oxalsyre og n-Heptylsyre. Alt dette forklares ved følgende Formel[1]):

$$\underset{\text{Ricinolsyre}}{CH_3.(CH_2)_5.CHO|H.CH:CH.(CH_2)_8.CO.OH} = \underset{\text{Ønanthol}}{CH_3.(CH_2)_5.CHO} +$$

$$\underset{\text{Undecylensyre}}{CH_2:CH.(CH_2)_8.CO.OH}$$

$$CH_3.(CH_2)_5.CHOH.CH:|CH.(CH_2)_8.CO.OH = \underset{\text{Methylhexylcarbinol}}{CH_3.(CH_2)_5.CHOH.CH_3} +$$
$$+ H_2|O_2 \quad H_2$$

$$\underset{\text{Sebacinsyre}}{COOH.(CH_2)_8.CO.OH} + H_2$$

2. Olefindicarbonsyrer, $C_nH_{2n-4}O_4 = C_pH_{2p-2}.(CO.OH)_2$.

Fumarsyrerækken.

Nøjagtig i samme Forhold som Acrylsyrerækken staar til de fede Syrers Række, staar Fumarsyrerækken til Oxal-

[1]) Krafft. Ber. 21, 2730 (1888); 29, 2232 (1896). Sml. Goldsobel Ber. 27, 3121 (1894) og Kasansky. J. pr. Ch. [2] 62, 363 (1900).

syrerækken. Leddene i Fumarsyrerækken er Dicarbonsyrer og indeholder 2 At. Brint mindre end de tilsvarende Led i Oxalsyrerækken.

De vigtigste Led er C_4, hvoraf kendes 2 isomere, Fumarsyre og Maleïnsyre, og C_5, hvoraf mærkes 3 isomere, Mesaconsyre, Citraconsyre og Itaconsyre. De første to forholde sig til Ravsyre, de sidste tre til almindelig Pyrovinsyre ganske som Acrylsyre til Propionsyre.

Fumarsyre, $C_4H_4O_4$, findes naturligt i Fumaria- og Corydalisarter, i islandsk Mos og flere Svampe (f. Eks. Tuber cibarium, Morchella esculenta). Den kan dannes ganske analogt med Acrylsyrerækken, nemlig 1) ved at berøve Monobromravsyre Brombrinte; 2) ved at berøve Ravsyrens Oxysyre, Æblesyre, Vand. Den fremstilles ad begge Veje, enten ved gentagen Afdampning af Monobromravsyre med Vand[1]), eller ved længere Ophedning af Æblesyre til 150°.

Maleinsyre er ikke funden i Naturen, men faas af Fumarsyre ved Destillation med Phosphorsyreanhydrid. Destillatet bestaar af Maleinsyreanhydrid (Smp. 53°, Kp. 202°), som forener sig med Vand til Maleinsyre. Ved Ophedning for sig i lukket Rør til 200° eller i Kulden ved Indvirkning af Haloidbrinter eller ved Kogning med fortyndet Salpetersyre gaar Maleinsyre over til Fumarsyre.

Begge Syrer er iagttagne allerede 1819 af Lassaigne[2]), men først nøjere studerede 1834 af Pelouze[3]). Begge kan fremstilles syntetisk.

Begge er farveløse, krystallinske og letopløselige i absolut Alkohol og Æther. Men Fumarsyre er tungtopløselig i Vand og dens fleste Salte, selv Natriumsaltet, ligeledes. Maleinsyre er meget letopløselig, smager modbydeligt og danner i Reglen letopløselige Salte. Fumarsyre kan ved henimod 200° fordampe næsten uforandret, ved højere Temp. spaltes den under delvis Sønderdeling til Vand og Maleinsyreanhydrid. Maleinsyre smelter ved 132° og gaar ved at holdes smeltet i længere Tid over til Fumarsyre. Ved c. 160° spaltes den til Vand og Anhydrid.

Begge Syrer maa aabenbart opfattes som Æthylen, hvori to Brintatomer er ombyttede med Carboxyl (sml. S. 134). Ved

[1]) Volhard. A. 268, 256 (1892). [2]) A. ch. ph. 11, 93. [3]) Ib. 56, 72.

Elektrolyse af Kaliumsaltene (sml. S. 94 og 115) spaltes ogsaa begge til Acetylen, Kulsyre og Brint[1]).

$$\begin{matrix} CH.CO.OH \\ \vdots \\ CH.CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH \\ \vdots \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

Acetylen

Med Natriumamalgam og Vand giver de begge almindelig Ravsyre, med Brombrinte samme Monobromravsyre og ved Ophedning med Vand i lukket Rør samme r-Æblesyre. Deres Isomeri kan derfor ikke bero paa, at den ene er $\begin{matrix} C(CO.OH)_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix}$, den anden $\begin{matrix} CH.CO.OH \\ \vdots \\ CH.CO.OH \end{matrix}$. De maa begge have den sidst anførte Formel. Derimod giver Fumarsyren ved Iltning med Kaliumpermanganat Druesyre, men Maleinsyre inaktiv Vinsyre[2]). Herpaa baserede Wislicenus 1887 sin geometriske Opfattelse af Syrernes Isomeri (S. 38), hvorefter Formlerne er:

$$\begin{matrix} HO.CO.CH \\ \vdots \\ HC.CO.OH \end{matrix} \quad \text{og} \quad \begin{matrix} H.C.CO.OH \\ \vdots \\ H.C.CO.OH \end{matrix}$$

Fumarsyre — Maleinsyre

Hermed stemmer unægtelig fortræffeligt de nævnte Iltningsprodukter. Idet Iltningen kan opfattes som en Addition af 2OH, vil Fumarsyre som

$$\begin{matrix} CO_2H \\ H.C \\ \vdots \\ C.H \\ CO_2H \end{matrix}$$ eller, hvad der er det samme: $\begin{matrix} CO_2H \\ C.H \\ \vdots \\ H.C \\ CO_2H \end{matrix}$ give: $\begin{matrix} CO_2H \\ H.C.OH \\ HOC.H \\ CO_2H \end{matrix}$ eller: $\begin{matrix} CO_2H \\ HO.C.H \\ H.C.OH \\ CO_2H \end{matrix}$,

d-Vinsyre — l-Vinsyre

og da Chancerne er lige store, faas Druesyre. Maleinsyren vil derimod som

$$\begin{matrix} CO_2H \\ H.C \\ \vdots \\ H.C \\ CO_2H \end{matrix}$$ eller, hvad der er det samme: $\begin{matrix} CO_2H \\ C.H \\ \vdots \\ C.H \\ CO_2H \end{matrix}$ give: $\begin{matrix} CO_2H \\ H.C.OH \\ H.C.OH \\ CO_2H \end{matrix}$ eller: $\begin{matrix} CO_2H \\ HO.C.H \\ HO.C.H \\ CO_2H \end{matrix}$

altsaa i begge Tilfælde Mesovinsyre. Denne Opfattelse støttes desuden ved, at alene Maleinsyre danner et Anhydrid. Thi af to Syrer, hvis Formler er:

$$\begin{matrix} H.C.CO.OH \\ \vdots \\ HO.CO.CH \end{matrix} \quad \text{og} \quad \begin{matrix} HC.CO.OH \\ \vdots \\ HC.CO.OH \end{matrix}$$

---

[1]) Kekulé. A. **131**, 85 (1864). [2]) Kekulé og Anschütz. Ber. **14**, 713 (1881); A. **226**, 191 (1884).

maa den sidste vistnok antages mere tilbøjelig til Anhydriddannelse end den første. Hermed stemmer ligeledes, at Fumar- og Maleinsyre med Brom danner 2 forskellige Dibromravsyrer, Fumarsyre nemlig den tungtopløselige Dibromravsyre og Maleinsyre den letopløselige Isodibromravsyre, hvilke sikkert begge har samme Strukturformel. Thi de dannes begge ved direkte Bromering af Ravsyre, giver begge med Brint samme Ravsyre, med vinaandigt Kali samme Acetylendicarbonsyre (S. 144) og med Sølvilte og Vand Vinsyremodifikationer. Af disse to Dibromravsyrer er efter Wislicenus

den, der faas af Fumarsyre:

$$\begin{array}{l} CO_2H \\ H.C.Br \\ Br.C.H \\ CO_2H \end{array}$$

den, der faas af Maleinsyre:

$$\begin{array}{l} CO_2H \\ H.C.Br \\ H.C.Br \\ CO_2H \end{array}$$

og hermed stemmer ogsaa eller er idetmindste forstaaeligt, at den første ved længere Kogning med Vand giver Brommaleinsyre ved Tab af Brombrinte, den sidste paa samme Maade Bromfumarsyre, samt at begge disse med Brom giver samme Tribromravsyre. Imidlertid er der dog adskilligt, som ikke vel lader sig forene med Wislicenus' Formler. Saaledes giver baade Dibromravsyreæther og Isodibromravsyreæther med Zink Fumarsyreæther, medens Isodibromravsyreæther skulde give Maleinsyreæther. Desuden skulde Dibromravsyre med Sølvilte og Vand give Druesyre, men den giver en Blanding af Druesyre og inaktiv Vinsyre. Isodibromravsyre skulde alene give inaktiv Vinsyre, men den giver alene Druesyre. Paa lignende Maade forholder de to Syrer sig ved Kogning med Vand. Endelig, og det er vel den vægtigste Indvending mod Wislicenus' Formler, kendes Dibromravsyren ikke i optisk isomere Former (Isodibromravsyren er en i-Form). Til Trods for disse og flere Vanskeligheder anvendes nu almindeligt Wislicenus' Formler, især fordi man i dem har et bekvemt Udtryk for en hyppig forekommende Slags Isomerier, som de sædvanlige Strukturformler ikke kan gøre Rede for.

Om de forskellige Forklaringsmaaders Historie se især Anschütz. A. **239**, 161 (1887). V. Meyer. Ber. **23**, 586 (1890). Fittig A. **259**, 30 (1890). Skraup. W. Ak. B. [II. b] **100**, 103 (1891).

Dioxymaleinsyre, $COOH.C(OH):C(OH).CO.OH, 2H_2O$, faas ved Iltning af Vinsyre med Brintoverilte i Nærværelse af lidt reduceret Jern og bedst i Sollys. Temmelig tungtopløselige Krystaller, som i tørt Vacuum tabe $2H_2O$ [1]) og ved Opvarmning med Vand til 50°, rimeligvis med Oxyoxaleddikesyre som Overgangsled, taber 2 Mol. Kulsyre og danner Glykolsyrens Aldehyd, der lettest fremstilles saaledes [2]):

---

[1]) Fenton. J. ch. soc. **65**, 899 (1894), **69**, 546 (1896). [2]) Id. ib. **67**, 774 (1895), **75**, 575 (1899).

$$\begin{array}{l} COOH \\ C.OH \\ \| \\ C.OH \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} COOH - CO_2 \\ CO \\ CHOH \\ COOH - CO_2 \\ \text{Oxyleddikesyre} \end{array} = \begin{array}{l} COH \\ CH_2OH \\ \text{Glykolsyrens Aldehyd} \end{array}$$

Ved Iltning med Brom og Vand giver Dioxymaleinsyre Dioxyvinsyre (S. 131), som lettest fremstilles saaledes [1]).

Fumar- og Maleinsyrens nærmest højere homologe er den ikke anhydriddannende Methylfumarsyre, $\begin{array}{l} CH_3.C.CO.OH \\ \| \\ HO.CO\,C.H \end{array}$ (Mesaconsyre) og den anhydriddannende Methylmaleinsyre, $\begin{array}{l} CH_3.C.CO.OH \\ \| \\ H.C.CO.OH \end{array}$ (Citraconsyre). De kan under visse Betingelser omdannes til hinanden. Under andre Betingelser forskydes Dobbeltbindingen, saa at der dannes Itaconsyre, $\begin{array}{l} CH_2{=}C.CO.OH \\ CH_2.CO.OH \end{array}$. Disse 3 faas paa forskellig Maade af Citronsyrens Destillationsprodukter og giver alle med Brint in statu nascendi almindelig Pyrovinsyre. Ved højere homologe f. Eks. Methylitaconsyre, $\begin{array}{l} CH_3.CH{=}C.CO.OH \\ CH_2.CO.OH \end{array}$, kan Dobbeltbindingen forskydes endnu videre, saa at man faar de s. k. Aticonsyrer, f. Eks. $\begin{array}{l} CH_2{=}CH\text{-}CH.CO.OH \\ CH_2.CO.OH \end{array}$ [2]).

3. Olefintricarbonsyrer $C_nH_{2n-6}O_6{=}C_qH_{2q-3}.(CO.OH)_3$.

Det vigtigste Led i denne Række er Propylenets Tricarbonsyre:

Aconitsyre, $C_6H_6O_6$, der forekommer som Calcium- og Kaliumsalt i Aconitum Napellus, Delphinium Consolida og forskellige Eqvisetumarter. Den fremstilles bedst ved Ophedning af Citronsyre til 175°, hvorved denne afgiver Vand [3]),

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ C{<}\begin{array}{l} OH \\ CO.OH \end{array} \\ CH_2.CO.OH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH.CO.OH \\ \| \\ C.CO.OH \\ CH_2.CO.OH \end{array} \text{ Aconitsyre}$$

og Omkrystallisation af den tilbageblivende Aconitsyre af Æther. Aconitsyren danner farveløse Krystaller (Smp. 191°). Den giver

[1]) Id. ib. 66, 48. [2]) Om disse mærkelige Forhold s. især Fittig. A. 304, 117 (1898), 305, 1 (1899). [3]) Dahlstrøm. J. pr. Ch. 14, 355 (1839).

ved tør Destillation Itaconsyreanhydrid, idet den taber 1 Mol. Kulsyre og 1 Mol. Vand.

$$\begin{matrix} CH.CO.OH \\ \| \\ C.CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix} \begin{matrix} - CO_2 \\ \\ \\ - H_2O \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix} > O$$

Itaconsyreanhydrid

Den er letopløselig i Vand, Vinaand og Æther. Aconitsyren staar i samme Forhold til Tricarballylsyre som Acrylsyre til Propionsyre eller som Fumar- og Maleinsyre til Ravsyre. Med Brint in statu nascendi (Natriumamalgam og Vand) giver den Tricarballylsyre.

$$\begin{matrix} CH.CO.OH \\ \| \\ C.CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.CO.OH \\ | \\ CH.CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix}$$

Aconitsyre — Tricarballylsyre

Af Aconitsyrens Dannelse af Citronsyre og Omdannelse til Tricarballylsyre følger, at Citronsyren er Tricarballylsyrens Oxysyre.

4. Acetylenmonocarbonsyrer, $C_nH_{2n-4}O_2 = C_mH_{2m-3}.CO.OH$.

Propiolsyrerækken.

Disse Syrer kan, som allerede nævnt S. 134, faas 1) ved fortsat Kogning af Acrylsyrerækkens Dibromadditionsprodukter eller af samme Rækkes Monobromsubstituter med vinaandigt Kaliumhydroxyd[1]). F. Eks.:

$$\left.\begin{matrix} CH_3(CH_2)_7.CHBr.CHBr.(CH_2)_7.COOH - 2HBr \\ \text{Dibromstearinsyre} \\ CH_3.(CH_2)_7.CH{=}CBr.(CH_2)_7.COOH - HBr \\ \text{Monobromoliesyre} \end{matrix}\right\} = CH_3.(CH_2)_7.C{\equiv}C.(CH_2)_7.COOH$$

Stearolsyre

Paa lignende Maade faas Palmitolsyre, C_{16}, af Bromhypogæasyre og Behenolsyre, C_{22}, af Bromerucasyre. — 2) Ved at lede Kulsyre til Alkylacetyleners Natriumforbindelser[2]). F. Eks.:

$$\begin{matrix} CH_3.C{\equiv}CNa \\ \text{Allylennatrium} \end{matrix} + CO_2 = \begin{matrix} CH_3.C{\equiv}C.CO.ONa \\ \text{Tetrolsyre} \end{matrix}$$

De er alle krystallinske og flygtige, i det mindste i luftfortyndet Rum, og minder i deres Forhold meget om Acetylenerne. Især gælder dette om det laveste Led.

---

[1]) Overbeck. A. **140**, 49 (1866). [2]) Lagermark. Ber. **12**, 853 (1879). Faworsky. J. pr. Ch. [2] **37**, 417 (1888).

Propiolsyre, CH≡C.CO.OH (Smp. 6°, Kp. 144°), der svarer til Propargylalkohol (S. 82) og faas ved at koge Acetylendicarbonsyrens sure Kaliumsalt (se nedenfor) med Vand[1]):

$$\begin{matrix} C.CO.OH \\ \vdots \\ C.CO.OH \end{matrix} - CO_2 = \begin{matrix} CH \\ \vdots \\ C.CO.OH \end{matrix}$$

Af Kaliumsaltets Opløsning udskiller ammoniakalske Cuprochlorid- og Sølvopløsninger eksplosive Bundfald, hvori Acetylenbrinten er erstattet med Metal. Med Natriumamalgam og Vand brintes Propiolsyre til Propionsyre, med Brombrinte giver den β-Bromacrylsyre, med Brom $\alpha\beta$-Dibromacrylsyre.

Den nævnte Acetylendicarbonsyre, $C_4H_2O_4,2H_2O$, faas af Dibromravsyre eller Isodibromravsyre med vinaandigt Kalihydrat[2]) og danner letopløselige, forvitrende Naale. Koges det tungtopløselige sure Kaliumsalt med Vand til neutral Reaktion, dannes propiols. Kalium. Med Brint in statu nascendi giver Acetylendicarbonsyre: Ravsyre, med 1 Mol. Brombrinte: Bromfumarsyre, med 1 Mol. Brom: Dibromfumarsyre.

Synteser af Syrer og Alkoholer.

I. Aceteddikeæther-Synteser.

Aceteddikeæther[3]) er Eddikeæther, hvori et af Acetylets Brintatomer er ombyttet med Acetyl, altsaa $CH_3.CO.CH_2.CO.OE$ (Acetonmonocarbonsyreæther). Denne ejendommelige Bygning og den Omstændighed, at i Methylengruppea et Brintatom kan ombyttes med Natrium og dette igen med Alkyl, har givet den en overordentlig Betydning med Hensyn til Synteser af organiske Syrer.

Aceteddikeæther fremstilles ved at opløse Natrium i Overskud af Eddikeæther, tilsidst ved svag Opvarmning, i en Kolbe med lodret Svalerør. Naar alt Natrium er opløst under Dannelse af Natriumaceteddikeæther, gøres den endnu flydende Masse svagt sur med Eddikesyre, hvorved dannes Natriumacetat og Aceteddikeæther. Ved Tilsætning af en mættet Kogsaltopløsning samler Aceteddikeæther og Overskud af Eddikeæther sig som en Olie over Saltopløsningen, skilles derfra, tørres og destilleres brudt i Vacuum. Aceteddikeæther er en farveløs Vædske af Frugtlugt, koger ved 181° og sønderdeles i ringe Grad ved Destillation. Den er kun lidet opløselig i Vand og farves violet med Jernchlorid.

Hvorledes Natriumet virker ved dens Dannelse, er ikke sikkert. Sædvanlig antager man, bl. a. fordi den fuldkommen alkoholfri Eddikeæther ikke angribes af Natrium, at Processen er følgende[4]):

---

[1]) Bandrowski. Ber. 13, 2340 (1880). [2]) Id. ib. 10, 838 (1877). [3]) Geuther. Arch. Pharm. [2] 116, 97; C. C. 1364, 230. Jenaische Zeitschr. 2, 387 (1865). [4]) Claisen og Lowmann. Ber. 20, 651 (1887).

I. $Na + HOE = H$ [1]$) + NaOE$ II. $CH_3.CO\langle\begin{matrix}O\\OE\end{matrix} + NaOE = CH_3.C\langle\begin{matrix}ONa\\OE\\OE\end{matrix}$

Eddikeæther

og III. $CH_3.C\langle\begin{matrix}ONa & H\\ \overline{OE + H}\\ OE & H\end{matrix}\rangle C.CO.OE = CH_3.C(ONa)=CH.CO.OE + 2EOH$

Den dannede Natriumaceteddikeæther sønderdeles da af Eddikesyren under Dannelse af Natriumacetat og $CH_3.C(OH)=CH.CO.OE$, der straks omsætter sig til $CH_3.CO.CH_2.CO.OE$.

Efter andre[2]) virker Natrium direkte paa Eddikeætheren: $CH_3.CO.OE + Na = CH_2Na.CO.OE + H$[1]). Under denne Forudsætning har man ligefrem:

$$CH_3.CO.\overline{OE + H}|CHNa.CO.OE = OEH + CH_3.CO.CHNa.CO.OE,$$

og Natriumaceteddikeætheren omsætter sig da ligefrem med Eddikesyre til $CH_3.CO.CH_2.CO.OE$ og Natriumacetat.

I Aceteddikeæther kan eet Brintatom ombyttes med Natrium; lettest ved at sætte Aceteddikeæther til den beregnede Mængde Natrium, opløst i 10 D. absolut Alkohol. Tilsættes nu lidt efter lidt den med Natriumet ækvivalente Mængde Haloidalkyl, og opvarmes til neutral Reaktion, dannes Haloidnatrium og en alkylsubstitueret Aceteddikeæther: $CH_3.CO.CHR.CO.OE$.

Nu kan ogsaa det andet Methylenbrintatom erstattes med Natrium og derpaa med Alkyl ganske som før, saa at man faar en dialkylsubstitueret Aceteddikeæther, $CH_3.CO.CR'R.CO.OE$. Efter Afdestillation af Størstedelen af Alkoholen, Tilsætning af Vand, Udrystning med Æther og Fordampning af denne faas de alkylsubstituerede Forbindelser.

Ved Forsæbning af disse foregaar altid to Spaltningsprocesser samtidig: Ketonspaltning og Syrespaltning, idet

I. $CH_3.CO.CHR.|CO.O|E = CH_3.CO.CH_2R + CO_2 + EOH$
$\quad\quad + H|\quad\quad|OH$

eller: $CH_3.CO.CRR'.|CO.O|E = CH_3.CO.CHRR' + CO_2 + EOH$
$\quad\quad + H|\quad\quad|OH$

} Ketonspaltning

II. $CH_3.CO.|CHR.CO.O|E = CH_3.CO.OK + CH_2R.CO.OK + EOH$
$\quad + KO.|H + K|OH$

eller: $CH_3.CO.|CRR'CO.O|E = CH_3.CO.OK + CHRR'CO.OK + EOH$
$\quad + KO|H + K|OH$

} Syrespaltning

Jo mere koncentreret Alkaliet er, desto mere foregaar Processen efter II; dog spiller ogsaa Radikalernes forskellige Beskaffenhed herved en Rolle. Ønsker man derfor, at Processen skal forløbe efter II, anvendes konc. alkoholisk Kali; ønsker man, at den skal forløbe efter I, anvendes Barytvand

---

[1]) Brinten bliver ikke fri, men virker tillige med Natrium paa en anden Del af Eddikeætheren: $CH_3.CO.OC_2H_5 + 2Na + 2H = 2Na.O.C_2H_5$.

[2]) Michael. Ber. 33, 3736 (1900); 38, 1922 (1905).

eller endog bedre Kogning med fortyndet Svovl- eller Saltsyre. Efter I faas som Hovedprodukt alkylsubstituerede Methylketoner, der ved Brintning giver sekundære Alkoholer, ved Iltning Eddikesyre og højere Led af de fede Syrers Række (sml. S. 87 [3]). Efter II faas mono- eller dialkylsubstituerede Eddikesyrer[1]).

Som Ketoner giver Aceteddikeæther og dens Mono- og Dialkylsubstituter med Brint in statu nasc. (Natriumamalgam og Vand) sekundære Alkoholer, det vil her sige β-Oxysmørsyrer med R og R' i α-Stilling:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CRR'.CO.O|E \\ + \quad H_2 \qquad\quad +Na|OH \end{array} = CH_3.CH(OH).CRR'.CO.ONa + EOH$$

Disse β-Oxysmørsyrer sønderdeles i fri Tilstand paa forskellig Maade ved Ophedning, alt efter Beskaffenheden af R og R'.

Er R og R' begge Alkyl, spaltes Syrerne til Aldehyd og dialkylsubstituerede Eddikesyrer:

$$CH_3.CH.O|H.CRR'.CO.OH = CH_3.CHO + CHRR'CO.OH$$

Er derimod R = H, R' = Alkyl, saa afgiver de Vand og danner alkylsubstituerede Crotonsyrer:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH\,|\,OH \\ CR'|H \\ CO.OH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH \\ \| \\ CR' \\ CO.OH \end{array}$$

Ligeledes som Ketoner forener Aceteddikeæther og dens Monoalkylsubstituter sig med Cyanbrinte til Nitriler af højere Led af Æblesyrerækken:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CRH \\ CO.OE \end{array} + HCN = \begin{array}{l} CH_3 \\ C{<}^{OH}_{CN} \\ CRH \\ CO.OE \end{array} \longleftarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ C{<}^{OH}_{CO.OH} \\ CRH \\ CO.OE \end{array}$$

Men hermed er Aceteddikeæthersynteserne ikke udtømte. Lader man i Stedet for Haloidalkylet f. Eks. Monochloreddikeæther, $Cl.CH_2.CO.OE$, eller lignende Forbindelser virke paa Natriumaceteddikeæther, saa faar man, idet R=H, R'=$CH_2.CO.OE$ e. l., dannet Acetravsyreæther e. l., som ved Syrespaltning giver Ravsyre eller højere Led af Ravsyrerækken, ved Ketonspaltning derimod Acetylpropionsyre (Lævulinsyre) eller højere Ketonsyrer f. Eks.:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO| \\ \quad + \quad HO| \end{array} \begin{array}{l} CH_2.CO.OE + H_2O \\ CH.CO.OE + H_2O \\ H \end{array} = \underset{\text{Ravsyre}}{\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ CH_2.CO.OH \end{array}} + CH_3.CO.OH + 2EOH$$

[1]) Wislicenus. A. **186**, 161 (1877). Om Undtagelser se A. **190**, 257 (1877), **206**, 308 (1881).

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.OE + H_2O \\ CH_3.CO.CH.\overline{CO.O}\overline{E} \\ \quad + H \quad\quad \overline{OH} \end{array} = \underset{\text{Lævulinsyre}}{CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH} + CO_2 + 2EOH$$

Og substituerer man det andet Brintatom i Acetravsyreæther, hvad der nu lader sig gøre, med Natrium ved Hjælp af Natriumalkoholat, saa faas en Natriumacetravsyreæther, der ved paa ny at behandles med Monochloreddikeæther e. l. giver Acettricarballylsyreæthere, som ved Syrespaltning giver Tricarballylsyre eller højere Led af denne Række.

Ved alle disse og endnu flere Forhold (s. Ketonsyrer) viser Aceteddikeæther sig afgjort som Acetonmonocarbonsyreæther, men den danner dog ogsaa Derivater, der synes at karakterisere den som β-Oxycrotonsyreæther:

$\underset{\substack{\text{Acetonmonocarbons. Æthyl.}\\ \text{Ketonform}}}{CH_3.CO.CH_2.CO\,OE}$ $\underset{\substack{\beta\text{-Oxycrotons. Æthyl.}\\ \text{Enolform}^*)}}{CH_3.C(OH)=CH.CO.OE}$

Saaledes giver den med Syrechlorider i Nærværelse af Pyridin (se dette), et Amin, der binder Saltsyren, de s. k. O-Acylaceteddikeæthere, hvor Syreradikalet er bundet til Ilt, ikke til Kulstof[1]), medens Natriumaceteddikeæther forholder sig mod Syrechlorider som mod Alkoholchlorider og altsaa giver C-Acylaceteddikeæthere, hvis Syreradikal er bundet til Kulstof, f. Eks.:

$\underset{\substack{\text{C-Acylaceteddikeæther}\\ \text{(Diacetyleddikeæther)}}}{\begin{array}{c} CO.CH_3 \\ CH_3.CO.\dot{C}H.CO.OE \end{array}}$ $\underset{\text{O-Acylaceteddikeæther}}{\begin{array}{c} O.CO.CH_3 \\ CH_3.\dot{C}=CH.CO.OE \end{array}}$

Og med Chlorkulsyreæther, Cl.CO.OE, giver Natriumaceteddikeæther vel en ringe Mængde af Forbindelsen $\begin{array}{c} CO.OE \\ CH_3.CO.\dot{C}H.CO.OE \end{array}$, der ogsaa faas af Chloracetyl og Natriummalonsyreæther (S. 149), men Hovedproduktet er dog den isomere $\begin{array}{c} O.CO.OE \\ CH_3.\dot{C}=CH.CO.OE \end{array}$[2]).

Ganske analogt er Forholdet med Acetylacetone, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ (s. Ketoner), der har en lignende Bygning som Aceteddikeæther og ligesom denne giver en Natriumforbindelse $CH_3.CO.CHNa.CO.CH_3$. Med Chlorkulsyreæther danner denne 2 isomere Forbindelser[2]).

I. $\begin{array}{c} CO.OE \\ CH_3.CO.\dot{C}H.CO.CH_3 \end{array}$ og II. $\begin{array}{c} O.CO.OE \\ CH_3.\dot{C}=CH.CO.CH_3 \end{array}$

*) I den internationale Registernomenklatur hedder Æthylen Æthen og den ubekendte Vinylalkohol, $CH_2=CH(OH)$, som skulde indeholde Gruppen -C(OH)=, Æthenol. Deraf Navnet Enol. Brühl. J. pr. Ch. [2] 50, 123 (1894). [1]) Claisen og Haase. Ber. 33, 1242, 3779 (1900). [2]) Zedel og Claisen. Ber. 25, 1761 (1892). A. 277, 164 (1894).

Den første opstaar kun i ringe Mængde, er identisk med ovennævnte Diacetyleddikeæther, opløses i vandige Alkalier og spaltes ved Opvarmning med 1 Ækv. Natriumhydroxyd til Natriumacetat og Aceteddikeæther. Den anden Forbindelse er Hovedproduktet, opløses ikke i vandige Alkalier, men sønderdeles let deraf allerede i Kulden til Acetylacetone, Kulsyre og Alkohol:

$$CH_3.CO.\overset{\overset{CO.OE}{|}}{CH}.\overset{\overset{CO.CH_3}{|}}{H.} + ONa = CH_3.CO.CH_2.CO.OE + NaO.CO.CH_3$$

$$CH_3.\underset{\underset{CO_2}{|}}{CO}=CH.CO.CH_3 + \overset{\overset{OH}{|}}{E}_{H} = CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + CO_2 + EOH$$

Hverken Aceteddikeæther eller Acetylacetone kendes som saadanne i mere end een Form (Ketonformen), men giver, som paavist, Derivater af to. De er derfor begge udprægede Eksempler paa det, man kalder Tautomeri[1]) (Pseudomeri, Desmotropi). Dette Begreb er allerede tidligere (S. 33) flygtigt omtalt. Det vil her være Stedet til at definere det nøjere. Dette er allerede sket 1876 af Butlerow[2]), altsaa længe før Navnet Tautomeri foresloges[3]). Han fremhævede nemlig, at de fleste flydende [og opløste] Stoffer er i kemisk Ligevægt, naar Antallet af een Slags Molekuler er overordenlig stort, Antallet af isomere Molekuler overordenlig lille. Men der maa rimeligvis ogsaa være Tilfælde, hvor Antallet af en af de isomeres Molekuler ikke er minimalt, og hvor der altsaa er en bevægelig Ligevægtstilstand, idet de to Former stadig gaar over til hinanden. Under saadanne Forhold vil de kemiske Omdannelser kunne gaa i forskellig Retning efter Reagensets Natur og Forsøgsbetingelserne i det hele. Som Eksempler anfører han Cyansyre og Cyanbrinte. Ved denne Betragtningsmaade synes det overflødigt at diskutere, om Cyansyre er Carbimid, $\overset{IV\ V}{O}:C:NH$, eller Cyanhydroxyd, $\overset{IV\ V}{C}N.OH$, om Blaasyre er et Nitril, $H\overset{IV\ III}{C}N$ eller en Syre $\overset{IV\ V}{C}NH$.

For Aceteddikeæther og Acetylacetone er der nu en særegen Grund, hvorfor Enolformen er lidet sandsynlig. Det er nemlig, hvad først Erlenmeyer[4]) bemærkede, en almindelig Regel, hvorfra der kun er faa Undtagelser[5]), at sekundære Alkoholer, i hvilke de to Valenser i $\equiv CHOH$ er bundne til eet Kulstofatom, i Dannelsesøjeblikket gaar over til Aldehyder, og at paa samme Maade tertiære Alkoholer, hvori 2 af de 3 Valenser i $\equiv COH$ er bundne til eet Kulstofatom, (dog med Undtagelse af Phenoler) straks gaar over til Ketoner. Saaledes skulde Æthylenglykol, $\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix}$ ved at afgive et Mol. Vand give Vinylalkohol, $\begin{matrix}CH_2\\||\\CH.OH\end{matrix}$, men man

[1]) Wislicenus: Ueber Tautomerie. Stuttgart. 1897. (A. S.). [2]) A. 189, 77. Se ogsaa Knorr. A. 306, 332 (1899); Rabe A. 313, 129 (1900). [3]) Laar. Ber. 19, 731 (1886). [4]) Ber. 13, 309 (1880). [5]) Se Claisen. Ber. 25, 1781 (1892). v. Pechmann. Ib. 25, 1040.

faar Aldehyd $\begin{matrix}CH_3\\|\\CHO\end{matrix}$. β-Brompropylen, $CH_2{=}CBr.CH_3$, ombytter ved Ophedning med Vand Brom med Hydroxyl, men der dannes ikke β-Allylalkohol, $CH_2{=}C(OH).CH_3$, men Acetone osv. Det er derfor rimeligt, at ogsaa Enolformerne af Aceteddikeæther og Acetylacetone, hvis de ad en eller anden Vej dannedes, straks vilde gaa over til Ketonformerne.

2. Malonsyreæthersynteser.

Disse er især udviklede af Conrad[1]) fra 1879. De lader sig anvende i endnu flere Retninger end Aceteddikeæthersynteserne og fører jævnlig lettere til Maalet end disse.

I malonsurt Æthyl kan man ved Tilsætning af en 10 Procents Opløsning af 1 eller 2 Ækvivalenter Natrium i absolut Alkohol, ombytte 1 eller 2 At. Brint med Natrium:

$$CH_2(CO.OE)_2 \qquad CHNa(CO.OE)_2 \qquad CNa_2(CO.OE)_2$$

Grunden er vel den samme som ved Aceteddikeæther, nemlig at de bevægelige Brintatomer er bundne til et Kulstofatom, som ligger mellem to stærkt elektronegative Grupper. Men medens i Aceteddikeæther kun det ene, og først naar dette var erstattet med Alkyl eller Acyl, ogsaa det andet af de to Brintatomer kunde erstattes med Natrium, kan det i malons. Æthyl ske med dem begge. Ganske paa samme Maade som ved Aceteddikeæther, kan nu Natriumatomerne ombyttes med Alkyl, hvorved efter Forsæbning af de substituerede Ætherarter, faas Mono- eller Dialkylmalonsyrer.

Disse isoleres lettest af deres tungtopløselige Calciumsalte. Ved Ophedning af de frie Syrer til 160-180°, eller ofte til en lavere Temp., fraspalter de ligesom Malonsyren selv (S. 111) et Mol. Kulsyre og giver højere Led af de fede Syrers Række (Mono- eller Dialkyleddikesyrer):

$$CRR'.(CO.OH)_2 - CO_2 = CRR'H.CO.OH$$

Behandles Opløsningen af Mononatriummalonsyreæther i Stedet for med Haloidalkyler med Alkylsalte af α-chlor- eller bromsubstituerede fede Syrer, faas Alkylsalte af Tricarbonsyrer, som i fri Tilstand ved Ophedning fraspalter Kulsyre og giver Monoalkylravsyrer. F. Eks.:

$$\underset{\alpha\text{-Brompropions. Æthyl}}{CH_3.CHBr.CO.OE} + NaCH(CO.OE)_2 = NaBr + \begin{matrix}CH_3.CH.CO.OE\\|\\CH(CO.OE)_2\end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}CH_3.CH.CO.OH\\|\\CH(CO.OH)_2\end{matrix} = \underset{\text{Monomethylravsyre}}{\begin{matrix}CH_3.CH.CO.OH\\|\\CH_2.CO.OH\end{matrix}} + CO_2$$

[1]) A. 204, 121 (1880).

Alkylnatriummalonsyreæthere giver med de beregnede Mængde Jod i ætherisk Opløsning Dialkyl-Æthantetracarbonsyreæthere, hvis frie Syrer fraspalter 2 Mol. Kulsyre og giver symmetrisk Dialkylravsyrer:

$$J_2 + \begin{matrix}NaCR(CO.OE)_2\\NaCR(CO.OE)_2\end{matrix} = 2NaJ + \begin{matrix}CR(CO.OE)\\CR(CO.OE)\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CRH.CO.OH\\CRH.CO.OH\end{matrix}$$

Dinatriummalonsyreæther giver med 2 Mol. Monochloreddikesyreæther: Propantetracarbonsyreæther, hvis frie Syre uner Afgivelse af Kulsyre danner Tricarballylsyre.

$$\begin{matrix}ClCH_2.CO.OE\\+\ Na_2C(CO.OE)_2\\+\ Cl.CH_2.CO.OE\end{matrix} = 2\ NaCl + \begin{matrix}CH_2.CO.OE\\C.(CO.OE)_2\\CH_2.CO.OE\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2.CO.OH\\CH.CO.OH\\CH_2.CO.OH\end{matrix}$$

Tricarballylsyre

Anvender man i Stedet for Chloreddikesyreæther α-Brompropionsyreæther, faas symmetrisk Dimethyltricarballylsyre

En anden Propantetracarbonsyreæther, hvis frie Syre ved Fraspaltning af 2 Mol. Kulsyre giver Glutarsyre, faas af Natriummalonsyreæther og Methylenchlorid:

$$CH_2Cl_2 + 2NaCH(CO.OE)_2 = 2NaCl + CH_2\begin{matrix}CH(CO.OE)_2\\CH(CO.OE)_2\end{matrix} \longrightarrow CH_2\begin{matrix}CH_2CO.OH\\CH_2CO.OH\end{matrix}$$

Det ses, at man ved at anvende Natriumalkylmalonsyreæthere paa samme Maade faar symmetriske Dialkylglutarsyrer. Trimethylenbromid o. l. giver cykliske Forbindelser (se Cykloparaffiner).

Substitueres i en Monoalkylmalonsyreæther det resterende Methylenbrintatom med Chlor eller Brom, faas ved Forsæbning med Barytvand Baryumsalte af Alkyltartronsyrer[1]), der ved Opvarmning i fri Tilstand afgiver 1 Mol. Kulsyre og danner α-Oxysyrer af de fede Syrer:

$$\begin{matrix}CO.OE\\CRH\\CO.OE\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CO.OE\\CRCl\\CO.OE\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CO.OH\\CR.OH\\CO.OH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}\\CRH(OH)\\COOH\end{matrix}$$

Desuden kan man kombinere Monochlormalonsyreæther med Mononatriummalonsyreæther og saaledes faa en Æthantetracarbonsyreæther[2]).

$$ClCH(CO.OE)_2 + NaCH(CO.OE)_2 = NaCl + \begin{matrix}CH(CO.OE)_2\\CH(CO.OE)_2\end{matrix}$$

Da Brintatomet i Gruppen - $CH(COOE)_2$ kan ombyttes enten med Chlor eller Natrium og de saaledes dannede Forbindelser kan kombineres, indses Muligheden af Syntese af Syrer med megen høj Basicitet. Ved Kombination af de nævnte Metoder har man endog fremstillet en Forbindelse:

---

[1]) Conrad og Gutzeit. A. 209, 233 (1881). [2]) Conrad og Bischoff. A. 214, 68 (1882).

$$\begin{matrix} CH_2.CO.OE \\ [C.(CO.OE)_2]_6, \\ CH_2.CO.OE \end{matrix}$$

altsaa Æthylsaltet af en fjortenbasisk Syre[1]).

3. Synteser ved Metalalkylforbindelser.

Medens Aceteddikeæther- og Malonsyreæthersynteserne især fører til Syrer (dog ogsaa ofte til andre Forbindelser, hvorfor de jævnlig vil blive omtalte i det følgende), er der en anden Række syntetiske Metoder, som fortrinsvis fører til Alkoholer. De beror paa, at Metalalkylforbindelser (se disse), især Zinkalkyler, ZnR_2, og Magniumalkyljodider eller-Bromider, MgRJ eller MgRBr, forener sig med Forbindelser af den almindelige Formel $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O$ saaledes, at Dobbeltbindingen mellem Kulstof- og Iltatomet hæves. De herved opstaaende Forbindelser sønderdeles af Vand paa en saadan Maade, at Zinkalkylets halve, Magniumalkylhaloidets hele Alkylmængde forbliver bundet til Kulstofatomet. Processerne forløber derfor i Reglen først saaledes:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} Y \\ X \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O + ZnR_2 = \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O.ZnR \\ R \end{matrix}, \quad \begin{matrix}\text{som med} \\ \text{Vand giver:}\end{matrix} \quad \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ R \end{matrix} + Zn(OH)_2 + RH$$

$$\text{eller:}\quad \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O + MgRBr = \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O.MgBr \\ R \end{matrix}, \quad \begin{matrix}\text{som med} \\ \text{Vand giver:}\end{matrix} \quad \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ R \end{matrix} + MgBr(OH).$$

Men ikke sjælden paavirkes 1 Mol. $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O$ af to Mol. Zinkalkyl eller Magniumalkylbromid, saa at ogsaa Y ombyttes med R, hvorved da:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O.ZnR \\ R \end{matrix} + 2\,ZnR_2 = \begin{matrix} X \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O.ZnR \\ R \end{matrix} + ZnRY, \quad \begin{matrix}\text{som med} \\ \text{Vand giver:}\end{matrix}$$

$$\begin{matrix} X \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ R \end{matrix} + 2Zn(OH)_2 + 2RH + YH$$

$$\text{eller:}\quad \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O.MgBr \\ R \end{matrix} + 2\,MgRBr = \begin{matrix} X \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O.MgBr \\ R \end{matrix} + MgBrY, \quad \begin{matrix}\text{som med} \\ \text{Vand giver:}\end{matrix}$$

$$\begin{matrix} X \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ R \end{matrix} + 2MgBr(OH) + YH$$

Da Zinkalkylerne er Vædsker, som er selvantændelige i Luften, maa man, naar de anvendes, udelukke denne ved tør Kulsyre, og dryppe Forbindelserne $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O$, der i Reglen er flydende, til Zinkalkylet. Processen foregaar

---

[1]) Bischoff. Ber. 21, 2116 (1888). [2]) En Paraffin.

ved almindelig Temp., men det varer længe, ofte flere Uger, før alt Zinkalkyl er dekomponeret. Efter Sønderdeling med Vand og Tilsætning af fortyndet Svovlsyre for at opløse Zinkiltet, kan den nye Forbindelse i Reglen udrystes med Æther. Undertiden kan i Steden for Zinkalkyl bruges Zink og Brom- eller Jodalkyl (derunder ogsaa halogensubstituerede fede Syrers Ætherarter[1]).

Magniumalkylhaloider faas let ved at lade en Opløsning af Alkylhaloider i vandfri Æther flyde til tynde Magniumspaaner. Naar alt Metal er opløst, tildryppes en Opløsning af $\overset{X}{Y}\!>\!C\!=\!O$ i vandfri Æther (sjældent omvendt). Processen, som ogsaa her foregaar ved almindelig Temp., er i Reglen forbi efter nogle Timer. Da heldes Opløsningen paa stødt Is. Det basiske Magniumsalt opløses i lidt Eddikesyre, og det ætheriske Lag, som indeholde de nye Produkter, destilleres brudt. Metoden, som skyldes Grignard[2]), er meget bekvemmere end Zinkalkylmetoden, der især er udviklet af russiske Kemikere (se nedenfor).

Vi skal nu kort gennemgaa de vigtigste Tilfælde:

Er $\overset{X}{Y}\!>\!C\!=\!O$ et Aldehyd, $\overset{R'}{H}\!>\!C\!=\!O$, foregaar Processen efter I, og Produktet, $\overset{R'}{H}\!>\!C\!<\!\overset{OH}{R}$, er, som det vil ses, en sekundær Alkohol. Zinkalkylmetoden lader sig anvende paa alle Aldehyder, men kun med Zinkmethyl og Zinkæthyl forløber den rent[3]). Højere Zinkalkyler reducerer Aldehydet til en primær Alkohol under samtidig Dannelse af en Olefin ($C_nH_{2n+1}\!=\!C_nH_{2n}\!+\!H$). Derimod kan mindst $MgC_5H_{11}Br$ anvendes, uden at dette indtræder.

Er $\overset{X}{Y}\!>\!C\!=\!O$ en Keton, $\overset{R'}{R''}\!>\!C\!=\!O$, foregaar Processen ogsaa efter I, og Produktet $\overset{R'}{R''}\!>\!C\!<\!\overset{OH}{R}$ bliver en tertiær Alkohol. Zinkalkylmetoden lader sig dog i Reglen ikke anvende paa Ketoner, hvor $R'\!=\!CH_3$[4]), men Magniummetoden ogsaa paa saadanne[2]).

Er $\overset{X}{Y}\!>\!C\!=\!O$ et Syrechlorid, $\overset{R'}{Cl}\!>\!C\!=\!O$, foregaar Processen efter I og II, og Produktet $\overset{R'}{R}\!>\!C\!<\!\overset{OH}{R}$ bliver en tertiær Alkohol. Paa denne Maade fremstillede Butlerow[5]) den første tertiære Alkohol, Trimethylcarbinol, af Zinkmethyl og Chloracetyl.

Er $\overset{X}{Y}\!>\!C\!=\!O$ Myresyreæther, $\overset{H}{EO}\!>\!C\!=\!O$, foregaar Processen efter I og II baade med Zinkalkyler[6]) og med Magniumalkylhaloider[2]), og Produktet bliver en sekundær Alkohol $\overset{H}{R}\!>\!C\!<\!\overset{OH}{R}$.

---

[1]) Reformatsky. Ber. **20**, 1210 (1887), **28**, 2842 (1895). [2]) A. ch. ph. [7], 24, 433 (1901), **27**, 548 (1902). [3]) Wagner Ber. **17** Ref. 314 (1884). [4]) Saytzeff. J. pr. Ch. [2] **31**, 319 (1885). [5]) Butlerow. Se S. 72 n. og A. **144**, 1 (1867). [6]) Wagner og Saytzeff. A. **175**, 360 (1875).

En $\overset{X}{Y}\!>\!C{=}O$ Alkylsaltet af en anden fed Syre, $\overset{R'}{EO}\!>\!C{=}O$, foregaar Processen ligeledes efter I og II. Dog synes Zinkalkylmetoden kun at kunne anvendes med Zinkallyl. Derimod synes Magniummetoden at have en ganske almindelig Anvendelighed[1]). Produktet er $\overset{R'}{R}\!>\!C\!<\!\overset{OH}{R}$, altsaa en tertiær Alkohol.

Er $\overset{X}{Y}\!>\!C{=}O$ Oxalsyreæther, altsaa $\overset{EO.CO}{EO}\!>\!C{=}O$, foregaar Processen tilsyneladende ligeledes efter I og II, idet Produktet, med Zinkalkyl (eller Zink og Jodalkyl) bliver $\overset{EO.CO}{R}\!>\!C\!<\!\overset{OH}{R}$, altsaa tertiære Oxysyreæthere[2]), som ved Forsæbning med Baryumhydroxyd giver Syrernes Barytsalte, hvoraf da Syrerne selv let vindes. Men i Virkeligheden bruger man kun 1 Mol. Zinkalkyl. Men antager derfor, at der vel først dannes $\overset{EO.CO}{EO}\!>\!C\!<\!\overset{O.ZnR}{R}$, men at dette ved en Omlejring indenfor Molekulet omsætter sig til $\overset{EO.CO}{R}\!>\!C\!<\!\overset{O.Zn.OE}{R}$, som saa med Vand giver $\overset{EO.CO}{R}\!>\!C\!<\!\overset{OH}{R} + Zn(OH)_2 +$ EOH. Ved Anvendelsen af Magniummetoden paa Oxalæther strækker Virkningen sig ogsaa til den anden Carbonylgruppe, saa at der dannes ditertiære Glykoler[3]) (S. 76). Derimod kan man ved at gaa ud fra den usymmetriske Oxalsyreforbindelse $\overset{EO.CO}{Cl}\!>\!C{=}O$ (Æthyloxalylchlorid; S. 160) ogsaa ved Magniummetoden faa tertiære Oxysyreæthere[4]).

Er $\overset{X}{Y}\!>\!C{=}O$ Phosgen, $\overset{Cl}{Cl}\!>\!C{=}O$, som anvendes i Form af den i Handelen gaaende Toluolopløsning, faas ved lav Temp. med Magniumalkylbromid sandsynligvis først dannet en Keton: $Cl_2CO + 2RMgBr = R_2CO + 2MgBrCl$, og Ketonen paavirkes da videre som ovenfor under Dannelse af en tertiær Alkohol. Men ved Sidevirkninger opstaar tillige let sekundære Alkoholer og forskellige Olefiner[5]).

Er $\overset{X}{Y}\!>\!C{=}O = O{=}C{=}O$, altsaa Kulsyre, som ligefrem i tør Tilstand ledes i den ætheriske Opløsning af Magniumalkylbromidet, saa dannes $O{=}C\!<\!\overset{O.MgBr}{R}$, som med Vand give MgBr(OH) og $O{:}C\!<\!\overset{OH}{R}$, altsaa en fed Syre[6]) (sml. S. 88, 6°).

Det er interessant og mærkeligt, at baade Aceteddikeæther[7]) og Acetylacetone[8]) overfor Magniumalkylhaloider ikke virker som Ketoner, men som Enoler.

En Sammenstilling af Magniumalkylsynteserne med Literaturfortegnelse er givet i Jul. Schmidt: Die org. Magnesiumverb. u. ihre Anwend. z. Synth. Stuttgart. 1905. (A. S.)

---

[1]) Grignard. A. ch. ph. [7] 24, 474 (1901). Masson. C. R. 132, 483 (1901). [2]) Frankland og Duppa. Proc. R. S. 13, 140, 14, 17 (1864). [3]) Valeur C. A. 132, 833 (1901). [4]) Grignard. C. A. 136, 1200 (1903). [5]) Id. ib. 815. [6]) Grignard. A. ch. ph. [7] 24, 433 (1901). [7]) Id. ib. 27, 564 (1902). [8]) Zelinsky. Ber. 35, 2138 (1901).

III. Anhydrider.

I. Alkohol- og Syreradikalernes Haloidforbindelser.

Disse Forbindelser tjener paa mange Maader til Fremstilling af andre Anhydrider og skal derfor omtales først. De er Anhydrider af Alkoholer eller Syrer med Haloidbrinter. Alkoholradikalernes Haloidforbindelser dannes endog hyppigst af Alkohol og Haloidbrinte under Udskillelse af Vand, medens Syreradikalernes Haloidforbindelser viser sig som Anhydrider derved, at de sønderdeles under Optagelse af Vand til vedkommende Syre og Haloidbrinte. F. Eks.:

$$\underset{\text{Æthylalkohol}}{C_2H_5.OH} + HCl = \underset{\text{Chloræthyl}}{C_2H_5.Cl} + H.OH$$

$$\text{og } \underset{\text{Chloracetyl}}{C_2H_3O.Cl} + H.OH = \underset{\text{Eddikesyre}}{C_2H_3O.OH} + HCl$$

Ligesom for polyvalente Metaller har man for polyvalente Alkyler normale og basiske Haloidsalte, de s. k. Chlorhydriner, Bromhydriner osv. f. Eks.:

$$\begin{array}{lll} CH_2.OH & CH_2.OH & CH_2.Cl \\ \dot{C}H_2.OH & \dot{C}H_2.Cl & \dot{C}H_2.Cl \\ & \text{Æthylenchlorhydrin} & \text{Æthylenchlorid} \end{array}$$

For de højere Glykoler, der hyppigt, og for Glycerin og Alkoholer af endnu højere Valens, der saa at sige altid er primær-sekundære, har de tilsvarende Haloidsalte naturligvis en tilsvarende Bygning. Man plejer da at kalde de primære Chlorider α-Chlorhydriner, de sekundære β-Chlorhydriner f. Eks.:

$$\begin{array}{llll} CH_2.OH & CH_2.OH & CH_2.Cl & CH_2.OH \\ \dot{C}H.OH & \dot{C}H.Cl & \dot{C}H.OH & \dot{C}H.Cl \\ \dot{C}H_2.Cl & \dot{C}H_2.OH & \dot{C}H_2.Cl & \dot{C}H_2.Cl \\ \alpha\text{-Monochlorhydrin} & \beta\text{-Monochlorhydrin} & \alpha\text{-Dichlorhydrin} & \alpha\beta\text{-Dichlorhydrin} \end{array}$$

Syreradikalernes Haloidforbindelser er langt mindre bestandige end Alkoholradikalernes. De sønderdeles f. Eks. alle af Vand (paa ovennævnte Maade). I denne Ubestandighed maa ses Grunden til, at de ere langt mindre fuldstændigt repræsenterede end Alkoholradikalernes.

Glykolsyrerækken skulde kunne danne 3 Slags Chlorider, Bromider osv.), idet enten den alkoholiske Hydroxylgruppe eller Carboxylets Hydroxylgruppe eller begge ombyttedes med Chlor:

$CH_2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$	$CH_2\begin{cases}Cl\\CO.OH\end{cases}$	$CH_2\begin{cases}OH\\CO.Cl\end{cases}$	$CH_2\begin{cases}Cl\\CO.Cl\end{cases}$
Glykolsyre	Glykolsyrens Alkoholchlorid	Glykolsyrens Syrechlorid	Glykolsyrens Alkohol- og Syrechlorid

Af disse har vi allerede omtalt den første Slags Chlorider, der ere halvt Syrer, halvt Alkylchlorider; de er (S. 106) identiske med Monochlorsubstituterne af de fede Syrer. Den anden Slags Chlorider, der skulde være halvt Syrechlorider, halvt Alkoholer, kendes ikke og vil sandsynligvis ikke kunne fremstilles, netop fordi Syrechloriderne er saa meget mindre bestandige end Alkoholchloriderne. De fuldstændige Chlorider kendes derimod, men de sønderdeles delvis af Vand under Dannelse af Chlorbrinte og Monochlorsubstituter af de fede Syrer (s. S. 107).

Af Dicarbonsyrer kendes næsten kun fuldstændige Chlorider.

A. Alkoholradikalernes Haloidforbindelser.

1. $C_nH_{2n+1}X$ (X = F,Cl,Br,J). De primære Forbindelser fremstilles næsten altid af Alkoholer ved Ombytning af Hydroxyl med Halogen. Dette kan ske 1) ved Indvirkning af Haloidbrinte paa Alkoholerne; 2) ved Indvirkning af sure Alkylsulfater paa Haloidsalte af Alkalimetaller:

$$ROH + H_2SO_4 = H_2O + RSO_4H \quad \text{og} \quad RSO_4H + NaX = RX + NaSO_4H$$

3) Ved Indvirkning af Phosphorets Halogenforbindelser paa Alkoholer, men her dannes samtidig Alkylsalte af Phosphorsyrling eller Phosphorsyre:

$$3ROH + PX_3 = 3RX + P(OH)_3$$
$$\text{eller: } 5ROH + PX_5 = 5RX + H_3PO_4 + H_2O$$

Hvilken af de 3 Metoder man vil anvende, beror for en stor Del paa Udgangsmaterialernes Tilgængelighed: (1) kræver størst Overskud af HX og bruges derfor sjældnere ved Jodbrinte, hyppigst ved Chlorbrinte; (2) kan anvendes baade ved Fluorbrinte Chlorbrinte og Brombrinte, men ikke ved Jodbrinte, da der her let udskilles Jod; (3) giver bedst Udbytte af det anvendte Halogen og anvendes derfor især til Jodalkyler, dog ogsaa til Bromalkyler.

Med Hensyn til Enkeltheder ved Fremstillingen mærkes, at Chlormethyl og Chloræthyl sædvanlig fremstilles ved at lede tør Chlorbrinte til Alkoholen, bedst i Nærværelse af Chlorzink[1]). For de højere Ledfremkalder Chlorzink let Dannelse af Olefiner og derved af sekundære Chlorider f. Eks. $CH_3.CH:CH_2 + HCl = CH_3.CHCl.CH_3$. Phosphorets Halogenforbindelser anvendes i Reglen ikke som saadanne, men man lader Brom eller Jod og rødt Phosphor[2]) virke paa Alkoholen ved lavere eller højere Temperatur[3]).

Sekundære og tertiære Bromider og Jodider faas hyppig af Olefiner, som direkte forener sig med Brom- eller Jodbrinte. Sml. S. 71 og 73. Sekundære Jodider vindes hyppig af polyvalente Alkoholer og Jodbrinte (S. 84). Saaledes faas sek. Propyljodid ved Opvarmning af Glycerin med gult Phosphor, Jod og Vand. Sandsynligvis dannes først Glycerinets Trijodhydrin, der straks fraspalter Jod under Dannelse af Allyljodid (S. 80). Dette hrintes af Jodbrinte under Udskillelse af Jod til Propylen, der da som sædvanligt forener sig med Jodbrinte til sek. Propyljodid:

$$CH_2:CH.CH_2J + HJ = CH_2:CH.CH_3 + J_2$$
$$\text{og: } CH_2:CH.CH_3 + HJ = CH_3.CHJ.CH_3.$$

Alle renses ved Rystning med Vand eller med Sodaopløsning og derpaa med Vand, tørres med Chlorcalcium og destilleres ved deres bestemte Kogepunkter.

I det store vindes Chlormethyl ved Ophedning af saltsurt Trimethylamin (S. 207):

$$3\,N(CH_3)_3HCl = 3\,CH_3Cl + 2\,N(CH_3)_3 + NH_3$$

Ammoniak og Trimethylamin absorberes af Saltsyre, Chlormethyle fordraabes og kommer i Handelen i Metalcylindre. Det anvendes til at frembringe Kulde (Kp. — 23°), som lokalt Anæstheticum, til Fremsilling af Chloroform og til Farvestoffer. Ogsaa Chloræthyl fremstilles i det store og anvendes til Fremstilling af Mercaptan (S. 196).

Egenskaber. Chlormethyl og Chloræthyl er (ligesom Fluoriderne af C_1, C_2, C_3) Luftarter ved almindelig Temp. Kun de højeste Led er faste. Alle de øvrige er farveløse, hyppig stærkt lysbrydende Vædsker af en i Almindelighed ret behagelig Lugt. Bromidernes Kp. ligger højere end Chloridernes, Jodidernes højere end Bromidernes. Saaledes koger:

CH_3Cl ved — 23°	CH_3Br ved + 4°.5	CH_3J ved 45°
C_2H_5Cl » + 12°	C_2H_5Br » 39°	C_2H_5J » 72°

[1]) Grove. J. ch. soc. [2] 12, 636 (1874). [2]) Personne. C. R. 52, 468 (1861). [3]) Om CH_3Br s. Steinkopf og Frommel. Ber. 38, 1865 (1905).

Kogepunktsdifferensen mellem 2 paa hinanden følgende normale Led begynder altsaa for Chloriderne med 35° og synker derpaa jævnt, indtil den mellem C_7 og C_8 er omtrent 20°. Kp.diff. mellem normale Bromider og Chlorider begynder med 28° og synker derpaa jævnt til 19° (for C_8). Kp. diff. mellem normale Jodider og Bromider synker fra 33° (for C_2) jævnt til 22° (for C_8). I alle 3 Rækker koger de sekundære Forbindelser 10—12° under de primære, de tertiære ved endnu lavere Temp.

Chloridernes Vf. er lavere end Vandets (for $C_2 = 0{,}92$), Bromidernes højere (for $C_1 = 1{,}73$) og Jodidernes endnu højere (for $C_1 = 2{,}79$). I alle 3 Rækker synker Vf. med stigende n. De to laveste Chlorider er noget opløselige i Vand, de øvrige ligesom alle Bromider og Jodider kan betragtes som uopløselige. Alle opløses let af Vinaand og Æther. Ved Kogning med vinaandige Alkalier danner de Olefiner. Med Brint in statu nascendi giver de Haloidbrinte og Paraffiner. Jodiderne bliver i Lyset hurtigt brune under Dannelse af frit Jod: $2C_nH_{2n+1}J = J_2 + (C_nH_{2n+1})_2$. Ved Rystning med Kvægsølv gaar denne Virkning hurtigere for sig. De finder overordentlig stor Anvendelse i Laboratoriet til Fremstilling af allehaande Alkylforbindelser.

2. $C_nH_{2n}X_2$. Saadanne Forbindelser faas sædvanligt ved at forene Olefiner med Chlor, Brom eller Jod, Chlorforbindelserne bedst i Sollys eller i Nærværelse af Antimonpentachlorid, som afgiver Chlor til Kulbrinten, men stadig gendannes. Med Undtagelse af Æthylenforbindelserne, som er dobbelt primære, dannes ad denne Vej næsten altid primær-sekundære Forbindelser f. Eks. alm. Propylenbromid, $CH_3.CHBr.CH_2Br$. Det dobbeltprimære Propylenbromid (Trimethylenbromid), $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$, vindes ved at mætte iskoldt Allylbromid (af Alkoholen og Phosphortribromid[1]) med Brombrinte, lade staa hen ved 30—40°, paany mætte med Brombrinte ved 0° osv.[2]). Ved Blanding af Bromidet med Kvægsølvchlorid faas Chloridet, med Jodkalium Jodidet. Tetramethylenbromid, $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2Br$., fremstilles af Æthylenbromid gennem følgende Mellemled[3]):

$CH_2.Br$	$CH_2.CN$	$CH_2.CH_2.NH_2$	$CH_2.CH_2.OH$	$CH_2.CH_2.Br$
$CH_2.Br$	$CH_2.CN$	$CH_2.CH_2.NH_2$	$CH_2.CH_2.OH$	$CH_2.CH_2.Br$

og paa analog Maade dannes flere højere Led.

---

[1]) Ikke af Alkoholen, Brom og Phosphor. [2]) Reboul. A. ch. ph. [5] 14, 470 (1878). [3]) Gustavson og Demjanoff. J. pr. Ch. [2] 39, 542 (1889).

Med Undtagelse af Æthylenjodid, der danner farveløse Krystaller (Smp. 82°), som meget let dekomponeres, er de øvrige farveløse, stærkt lysbrydende Vædsker. $C_2H_4Cl_2$ koger ved 84° $C_2H_4Br_2$ ved 132°. Sidstnævnte smelter ved 9°.4. Trimethylenbromid koger ved 165°, Propylenbromid ved 97°. Alle kan betragtes som uopløselige i Vand, derimod opløses de let af Vinaaand og Æther. Alle sønderdeles ved Kogning med vinaandigt Kaliumhydroxyd og giver først $C_nH_{2n-1}X$, de lavere Led dernæst: C_nH_{2n-2}.

3. $C_nH_{2n-1}X_3$. Trichlorhydrinet $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ faas ved først at lede Chlorbrinte i Glycerin, hvorved bl. a. dannes α-Dichlorhydrin (S. 154), og dernæst ombytte det resterende Hydroxyl med Chlor ved Opvarmning med Phosphorpentachlorid:

$$C_3H_5\begin{cases}Cl_2\\OH\end{cases} + PCl_5 = C_3H_5Cl_3 + HCl + POCl_3$$

Tribromhydrinet fremstilles paa samme Maade eller af Allylbromid og Brom. Trijodhydrinet eksisterer ikke. Trichlorhydrinet er en farveløs, tung Vædske (Kp. 155°), Tribromhydrinet er krystallinsk (Smp. 16°). De er næsten uopløselige i Vand.

4. **Basiske Haloidhydriner** faas 1. ved Indvirkning af tørre Haloidbrinter paa polyvalente Alkoholer. Saaledes giver Æthylenglykol Chlorhydrinet[1]) $CH_2OH.CH_2Cl$ (Kp. 128°) og et analogt Bromhydrin (Kp. 147°). Af Glycerin dannes paa denne Maade α-Monochlorhydrin og noget α-Dichlorhydrin[2]) (S. 154). — 2. Ved Addition af Chlorundersyrling til Allylalkohol faas Glycerinets β-Monochlorhydrin, af Chlorundersyrling og Allylchlorid eller af Chlor og Allylalkohol faas αβ-Dichlorhydrin. De her nævnte er alle Vædsker og opløselige i Vand, Dichlorhydrinerne dog temmelig tungtopløselige. Alkalier fraspalte HX. Saaledes giver:

Æthylenchlorhydrin $\overset{CH_2.Cl}{\underset{CH_2.OH}{|}} - ClH = \overset{CH_2}{\underset{CH_2}{|}}>O$ (Æthylenæther. S. 165).

Glycerinets α-og β-Monochlorhydrin: $\overset{CH_2.Cl}{\underset{CH_2.OH}{|}}\overset{CH.OH}{|} \text{ og } \overset{CH_2.OH}{\underset{CH_2.OH}{|}}\overset{CH.Cl}{|}$ giver begge: $\overset{CH_2}{\underset{CH_2.OH}{|}}\overset{CH}{|}>O$ (Glycid. S. 166)

---

[1]) Wurtz. A. ch. ph. [3] 55, 400 (1859). Ladenburg. Ber. 16, 1407 (1883). [2]) Berthelot. A. ch. ph, [3] 41, 296 (1854).

Glycerinets Dichlorhydriner: $\begin{matrix}CH_2.Cl\\CH.OH\\CH_2.Cl\end{matrix}$ og $\begin{matrix}CH_2.Cl\\CH.Cl\\CH_2.OH\end{matrix}$ giver begge: $\begin{matrix}CH_2.Cl\\CH\\CH_2\end{matrix}>O$ (Epichlorhydrin).

Epichlorhydrin er en farveløs, i Vand uopløselig Olie (Kp. 118°), som med Vand ved 120° giver α-Chlorhydrin, med rygende Saltsyre α-Dichlorhydrin, og dette er den bedste Fremstillingsmaade for disse Forbindelser. Epichlorhydrin og α-Dichlorhydrin anvendes som Opløsningsmidler for Harpikser, Farvestoffer, Nitrocellulose osv.

Det vil ses, at Æthylenchlorhydrin er Monochloræthylalkohol, Monochloreddikesyrens Alkohol, og i Overensstemmelse hermed giver det med Brint in statu nascendi Æthylalkohol. Paa lignende Maade er $\alpha\beta$-Dichlorhydrin = $\alpha\beta$-Dichlorpropylalkohol og giver ved Brintning primær Propylalkohol osv.

B. Syreradikalernes Chlorider.

Acylchlorider.

Disse **fremstilles** paa følgende Maader:

1. Ved Indvirkning af Phosphorpentachlorid paa Syrerne dannes straks og under stærk Varmeudvikling Chlorbrinte, Syreradikalchlorid og Phosphoroxychlorid, der skilles ved brudt Destillation[1]). Fra Chlorider af de højere fede Syrer kan Phosphoroxychloridet ligefrem afdampes i luftfortyndet Rum[2]). I Tilfælde, hvor det dannede Syrechlorids Flygtighed ikke er væsenlig forskellig fra Phosphoroxychloridets, anvendes i Steden for Phosphorchlorid Thionylchlorid[3]).

$$\underset{\text{Fede Syrer}}{C_nH_{2n+1}.CO.OH} + PCl_5 = C_nH_{2n+1}.CO.Cl + HCl + POCl_3$$

$$\underset{\text{Glykolsyrerækken}}{C_nH_{2n}\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}} + 2PCl_5 = C_nH_{2n}\begin{cases}Cl\\CO.Cl\end{cases} + 2HCl + 2POCl_3 \text{ (s. S. 107)}$$

$$\underset{\text{Ravsyre}}{C_2H_4.(CO.OH)_2} + 2PCl_5 = C_2H_4.(CO.Cl)_2 + 2HCl + 2POCl_3$$

$$\underset{\text{Fumarsyre}}{C_2H_2.(CO.OH)_2} + 2PCl_5 = C_2H_2.(CO.Cl)_2 + 2HCl + 2POCl_3$$

$$\underset{\text{Malonsyre}}{CH_2.(CO.OH)_2} + 2SOCl_2 = CH_2.(CO.Cl)_2 + 2HCl + 2SO_2$$

2. Ved Opvarmning af Syren med Phosphortrichlorid[4]). Denne Methode anvendes fortrinsvis for de

[1]) Cahours. A. ch. ph. [3] 23, 327 (1848). [2]) Krafft og Bürger Ber. 17. 1378 (1884). [3]) Auger. A. ch. ph. [6] 22, 289 (1891). [4]) Béchamp. C. R. 40, 944 (1855).

lavere Led af de fede Syrers Række: $3C_nH_{2n+1}.CO.OH + PCl_3 = 3C_nH_{2n+1}.CO.Cl + P(OH)_3$[1]). Ved Anvendelse af monochlorsubstituerede fede Syrer faas saaledes Glykolsyrerækkens fuldstændige Chlorider.

3. Ved Indvirkning af Phosphoroxychlorid paa de fede Syrers Natriumsalte[2]):

$$2\,C_nH_{2n+1}.CO.ONa + POCl_3 = 2\,C_nH_{2n+1}.CO.Cl + NaCl + NaPO_3$$

Metoden anvendes næppe mere til Fremstilling af Syrechlorider, men indirekte til Fremstilling af Syreanhydrider (S. 164).

4. Ved Indvirkning af Phosphorpentachlorid paa Syreanhydridet[3]) (sml. S. 168). F. Eks.

$$C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + PCl_5 = C_2H_4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases} + POCl_3$$

Ravsyreanhydrid

Paa lignende Maade dannes de lidet bestandige Jodider, hvoraf dog kun faa kendes. F. Eks.

$$3\,\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O + 2PJ_3 = 6\,C_2H_3O.J + P_2O_3$$

Egenskaber. Af de fede Syrers Chlorider er Leddene indtil C_{16} (Smp. 12°) Vædsker, der ryge i Luften og sønderdeles af Vand under Gendannelse af Syren ($C_2H_3O.Cl + H_2O = HCl + C_2H_3O.OH$). Med Alkoholer giver de ganske analogt et Alkylsalt: $C_2H_3O.Cl + HO.C_2H_5 = HCl + C_2H_3O.O.C_2H_5$; med Ammoniak paa lignende Maade et Syreamid f. Eks. $C_2H_3O.Cl + NH_3 = HCl + C_2H_3O.NH_2$ (S. 166); med Syrer paa lignende Maade et Syreanhydrid (S. 164). Vf. er for de lavere Led lidt over, for de højere lidt under Vandets. C_2 koger ved 55°. Kp. stiger for de normale c. 25° for hvert Led. Myresyrens Chlorid kendes ikke; det spaltes straks til Kulilte og Chlorbrinte: $HCO.Cl = HCl + CO$, men en Blanding af Kulilte og Chlorbrinte virker undertiden i Nærværelse af Cuprochlorid som Myresyrechlorid[4]). Oxalylchlorid, Cl.CO.COCl, dannes vel af oxalsurt Æthyl og Phosphorchlorid: $EO.CO.CO.OE + 2PCl_5 = Cl.CO.CO.Cl + 2ECl + 2POCl_3$, men kendes ikke i ren Tilstand. Æthyloxalylchlorid, EO.CO.CO.Cl, kan faas ved Indvirkning af Phosphoroxychlorid paa Kaliumæthyloxalat, K.OCO.CO.OE, som en ubestandig Vædske.

Chlor-, Brom- og Jodforbindelser af Alkohol- og Syre-

[1]) Se dog Thorpe J. ch. soc. 37, 186 (1880). [2]) Gerhardt. A. ch. ph. [3] 37, 291 (1853). [3]) Gerhardt og Chiozza C. R. 36, 1050 (1853). [4]) Gattermann og Koch. Ber. 30, 1622; 31, 1149 (1898).

radikaler omsætter sig paa mange mærkelige Maader med andre Forbindelser. De fleste af disse vigtige Processer skal omtales i det nærmest følgende.

2. Alkoholanhydrider (Æthere) og Syreanhydrider.

A. Æthere (Alkylilter) af monovalente Alkoholer.

Af de almindelige monovalente Alkoholer afledes Anhydrider (Æthere), idet

$$C_nH_{2n+1}.OH + C_pH_{2p+1}OH - H_2O = C_nH_{2n+1}.O.C_pH_{2p+1},$$

hvor n og p kan være identiske eller forskellige. I sidste Tilfælde haves de s. k. blandede Æthere, som er Anhydrider af 2 forskellige Alkoholer. Alle Æthere, hvori n + p = konst., er isomere og isomere med Alkoholerne $C_{n+p}H_{2(n+p)+1}.OH$.

Æthere af monovalente Alkoholer **fremstilles**: 1. Ved Indvirkning af Alkyljodider paa Natriumalkoholater, idet man lader Alkyljodidet flyde langsomt til Natriumalkoholatet i en Kolbe[1]). F. Eks.:

$$C_2H_5J + Na.O.C_2H_5 = NaJ + C_2H_5.O.C_2H_5 \text{ (alm. Æther)}$$

Anvendes Jodidet af een Alkohol og Natriumalkoholatet af en anden, dannes en blandet Æther. F. Eks.:

$$CH_3J + Na.O.C_3H_7 \text{ eller } C_3H_7J + Na.O.CH_3 = NaJ + CH_3.O.C_3H_7$$

Den herved dannede Methylpropylæther er isomer med Diæthylæther.

2. Ved paa passende Maade at destillere en passende Blanding af Alkoholen og konc. Svovlsyre[2]). Herved gaar en Blanding af Æther og Vand over. F. Eks.

$$2\ C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$$

Svovlsyren kan altsaa ikke virke som vandtiltrækkende, men hvad der virkelig skete, var uklart[3]), indtil Williamson[2]) 1850 viste, at Processen kunde opfattes saaledes, at der først dannes Alkylsvovlsyre, som virker paa Alkoholen under Dan-

[1]) Williamson. J. ch. soc. 4, 102, 229 (1850). Chancel (C. R. 31, 521 [1850]) anvendte Natriumalkoholat og Kaliumalkylsulfat. [2]) Valerius Cordus 1540. [3]) Se L. Gmelin: Handb. d. org. Ch. 1, 576.

nelse af Æther og Gendannelse af Svovlsyre. Denne sidste giver atter Alkylsvovlsyre med en ny Mængde Alkohol osv. F. Eks.:

$$C_2H_5.OH + HSO_4H = C_2H_5.SO_4H + H_2O$$
$$C_2H_5.SO_4H + C_2H_5.OH = HSO_4H + C_2H_5.O.C_2H_5 \text{ osv.}$$

Da den første Proces sker ved betydelig lavere Temp. end den sidste, kan man ogsaa efter (2) faa blandede Æthere ved at lade een Alkohol dryppe til Alkylsvovlsyren af en anden. Derimod kan (2) kun anvendes til Æthere af primære Alkoholer, de sekundære og tertiære danner for let Olefiner.

Da Claesson[1]) har vist, at idetmindste Æthylsvovlsyre allerede ved 100°, og altsaa endnu lettere ved Ætherdannelsens Temperatur (130—140°), dissocieres til normalt Æthylsulfat og Svovlsyre, og da normalt Æthylsulfat med Alkohol omsætter sig til Æther og Æthylsvovlsyre, er (2) sikkert egenlig at opfatte saaledes:

I. $ROH + HSO_4H = RSO_4H + H_2O$;
II. $2\ RSO_4H = RSO_4R + HSO_4H$ (som igen virker efter I).
III. $RSO_4R + ROH = ROR + RSO_4H$ (som igen virker efter II) osv.

Ætherdannelsen og især (1) har spillet en vigtig Rolle i Kemiens Historie, idet Eksistensen af blandede Æthere beviste, at ogsaa de enkelte Æthere, hvad Laurent[2]) allerede tidligere havde gjort sandsynligt, indeholder 2 Alkyler, og at Iltatomet altsaa er divalent.

Nærmere om Fremstillingen af de tovigtigste, Dimethyl- og Diæthylæther.

Dimethylæther, $(CH_3)_2O$, faas ved langsomt at opvarme 1.3 D. Methylalkohol med 2 D. konc. Svovlsyre i en Kolbe med omvendt Svalerør til 140°. Herved udvikles Ætheren som en Luftart, der opsamles i konc. Svovlsyre, som udsuger 600 Rf. deraf og igen afgiver den, naar Vædsken drypps i Vand.

Til Diæthylæther, $(C_2H_5)_2O$, (almindelig Æther) blander man 5 D. Vinaand af 90 % Tr. med 9 D. konc. Svovlsyre og holder Blandingen ved 140°, idet man tilsætter Vinaand, der ved et Glasrør (og bedst i Dampform) føres ned i Blandingen, i et saadant Forhold, at dennes Rumfang holdes konstant. Ved et godt afkølet Svalerør fordraabes Æther- og Vandlamp og danner i Forlaget to Lag, Æther øverst og Vand nederst[3]). Det æthe-

[1]) J. pr. Ch. (2) 19, 231 (1879). [2]) A. ch. ph. [3] 18, 276 (1846). [3]) Den tilsidst optrædende »tunge Vinolie« er en Blandng af Æthylsulfat og Olefiner.

riske Lag skilles fra og rystes med alkalisk Vand (for at fjerne Svovlsyrling og Vinaand), tørres derpaa med brændt Kalk og destilleres ved Ætherens Kp. 34.°9. Fra et Spor af Vinaand befries Ætheren ved Natrium eller ved Aluminiumamalgam og gentagen Destillation.

Den Proces, hvorved Æther dannes efter (2), standser efterhaanden. En Del af Svovlsyren sønderdeles under Dannelse af Svovlsyrling. Resten bliver, naar der i alt er tilsat omtr. 40 D. Vinaand, saa fortyndet, at Virkningen ikke mere foregaar normalt. I begge Henseender har en Metode, som Krafft[1]) har udarbejdet, store Fortrin. Herefter lader man Alkoholen flyde gennem et Lag af Benzolsulfonsyre, som er opvarmet til 135—145°. De Processer, her foregaar, er ganske analoge med (2):

$$C_6H_5.SO_2.OH + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + H_2O$$
$$C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + C_2H_5.OH = C_2H_5.O.C_2H_5 + C_6H_5.SO_2.OH \text{ osv.}$$

Da Benzolsulfonsyren ikke dekomponeres og ikke tiltrækker Vand, kan man med den omdanne flere Tusinde Gange dens Vægt Alkohol til Æther og Vand. Ved Anvendelse af en Blanding af to Alkoholer kan faas blandede Æthere.

Egenskaber. C_1C_1 er luftformig (Kp.—23°), de højere Led farveløse Vædsker, de højeste faste Legemer (C_2C_{16} Smp. 20°). De koger ved meget lavere Temperatur end de tilsvarende Alkoholer. Vf. er 0.7 til 0.8. De er tungtopløselige i Vand, men kan blandes med Alkohol og Æther. Med andre Forbindelser omsætter de sig vanskeligt. Dog paavirkes de af Jodbrinte allerede ved 0° under Dannelse af et Alkyljodid og en Alkohol. F. Eks.: $CH_3.O.C_2H_5 + HJ = CH_3J + C_2H_5.OH$. Jodet gaar overhovedet til det kulstoffattigste Alkyl[2]). Det vigtigste Led, **Diæthylæther**, er en tyndtflydende Vædske af en egen, stærk Lugt. (Kp. 35°, Vf. 0,720 v. 15°). Den virker berusende og anæsthetisk. Den brænder med lysende Flamme, er yderst brandfarlig, og dens Damp, blandet med Luft, eksploderer ved Antændelse. Dampens Vf. er over $2^1/_2$ Gange større end Luftens. Ved Indvirkning af Luft kommer Æther til at indeholde Iltningsprodukter, der gør, at Kvægsølv rystet dermed bliver mat, og at den kan eksplodere ved Afdampning[3]). Ved 22° opløser 100 cm.³ Vand 8 cm.³ Æther, 100 cm.³ Æther 3 cm.³ Vand. Et Indhold af Vand viser sig ved

[1]) Ber. 26, 2829 (1893). [2]) Silva. C. R. 81, 323 (1875). [3]) S. Poleck og Thümmel. Ber. 22, 2863 (1889); König. Ib. 23 Ref. 88. Baeyer og Villiger. Ib. 34, 738 (1901).

Rystning af Ætheren med samme Rf. Svovlkulstof (hvormed vandfri Æther blander sig), et Indhold af Vinaand med Fuchsin, som i saa Fald farver den rød. Æther virker opløsende paa en Mængde Stoffer af uorganiske især Brom, Jod og mange Haloidsalte, med hvilke den ikke sjælden danner krystallinske Forbindelser; af organiske især Fedtstoffer, Harpikser, Alkoholer, mange Syrer, Alkylsalte, flygtige Olier og flere Alkaloider. Med Chlor danne den en Række Substitionsprodukter, af hvilke det højeste, Perchloræther, $(C_2Cl_5)_2O$, er fast og krystallinsk.

B. Anhydrider af monovalente Syrer.

De fede Syrers Anhydrider er sammensatte $C_pH_{2p+1}O.O.C_mH_{2m-1}O$, hvor p er lig med eller forskellig fra m. I sidste Tilfælde haves blandede Syreanhydrider. For $p + m =$ konst. er de indbyrdes isomere.

De fremstilles ganske analogt med Alkylilteme, nemlig ved at lade Syrechloridet langsomt flyde til Syrens vandfri Natriumsalt og destillere; f. Eks.:

$$CH_3.CO.Cl + Na.O.CO.CH_3 = NaCl + CH_3.CO.O.CO.CH_3.$$

Men da Syrechloriderne selv kan fremstilles ved Indvirkning af Phosphoroxychlorid paa Syrens vandfri Natriumsalt (S. 160), kan man lade begge Processer foregaa samtidig, idet man anvender et Overskud af Natriumsaltet. Produktet maa dog omdestilleres over mere Natriumsalt[1]). F. Eks.:

$$4\,CH_3.CO.ONa + POCl_3 = 2\,CH_3.CO.O.CO.CH_3 + 3\,NaCl + NaPO_3.$$

I det store anvendes i Stedet for Phosphoroxychlorid Carbonylchlorid[2]). F. Eks.:

$$2CH_3.CO.O.Na + COCl_2 = (CH_3.CO)_2O + 2NaCl + CO_2.$$

Ogsaa her er gentagen Destillation over mere Natriumsalt nødvendig.

De lavere Led er farveløse, fuldt neutrale Vædsker, Leddene over C_8C_8 er faste, krystallinske Legemer. De fleste har en stærk, ofte ubehagelig Lugt. Myresyrens Anhydrid eksisterer ikke, men C_1C_2 kan fremstilles af Myresyre og Eddikesyreanhydrid i Kulden. C_2C_2, Eddikesyreanhydrid koger ved 138°. Kogepunkts-

[1]) Gerhardt. A. ch. ph. [3] 37, 285 (1853). [2]) Hentschel. Ber. 17, 1285 (1887).

diff. er c. 12 til 13° for en Sammensætningsdifferens af CH_2. De blandede Anhydrider spaltes ved Destillation. Vf. er for C_2C_2 lidt højere end Vandets; den aftager langsomt opad i Rækken. I Modsætning til de monovalente Alkoholanhydrider omsætter de sig meget let med andre Forbindelser. Med Vand giver de langsomt Syrer, med Kalilud hurtigt Kaliumsalte; med Alkoholer giver de samtidig en Syre og et Alkylsalt, f. Eks.:

$$C_2H_3O.O.C_2H_3O + C_2H_5.OH = C_2H_3O.OH + C_2H_5.O.C_2H_3O.$$

Med Ammoniak giver de samtidig et Ammoniumsalt og et Amid:

$$(C_2H_3O)_2O + 2NH_3 = C_2H_3O.ONH_4 + C_2H_3O.NH_2.$$

Med tør Chlorbrinte giver de samtidig Syren og Syreradikalets Chlorid (sml. Æthere):

$$(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3O.OH + C_2H_3O.Cl.$$

Med Chlor giver de samtidig Chloridet af Syreradikalet og Monochlorsubstitutionsproduktet af Syren, en Proces, der benyttes til Fremstilling af Monochloreddikesyre i det store, idet man samtidig lader Iseddike flyde til, hvorved Anhydridet stadig gendannes[1]) (s. S. 98).

C. Æthere af polyvalente Alkoholer.

Eksempler paa ufuldstændige Anhydrider af divalente Alkoholer (Diæthylenalkohol, Triæthylenalkohol osv.) er nævnte i det foregaaende (S. 76). De fuldstændige Anhydrider dannes ved Indvirkning af Kaliumhydroxyd paa Chlorhydrinerne[2]), f. Eks.:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\Big\rangle O + KCl + H_2O.$$

De er isomere med de fede Syrers Aldehyder og Ketoner, der indeholder samme Antal Kulstofatomer. For saa vidt de kendes, er de flygtige Vædsker af lave Kp. Æthylenæther koger saaledes ved 13°.5. De forholder sig i mange Henseender ganske forskelligt fra de monovalente Alkoholers Æthere. Eksempelvis skal nævnes, at Æthylenæther lader sig blande med Vand i alle Forhold, at den ved Opvarmning forener sig med Vand til Æthylenalkohol, med Syrer til basiske Alkylsalte, med Syreanhydrider derimod til normale Alkylsalte, f. Eks.:

[1]) Hentschel. Ber. 17, 1285 (1887). [2]) Wurtz. C. R. 48, 101 (1859).

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\Big\rangle O + C_2H_3O.OH = \begin{matrix} CH_2.O.C_2H_3O \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$$

og $$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\Big\rangle O + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big\rangle O = \begin{matrix} CH_2.O.C_2H_3O \\ | \\ CH_2.O.C_2H_3O \end{matrix}.$$

Med Chlorbrinte danner den Æthylenchlorhydrin (S 158), med Brint in statu nascendi Æthylalkohol:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\Big\rangle O + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}.$$

Den forholder sig i vandig Opløsning som en Base, idet den af Metalsalte (f. Eks. Magnium-, Aluminium- og Cuprdsalte) udskiller Hydroxyderne, alt ganske ejendommelige og, sælænge man kun kendte Æthere af monovalente Alkoholer, garske uforudseelige Egenskaber.

Aldeles analogt med Æthylenæther dannes Glycid), $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\rangle O$,

Glycerinets første Anhydrid, ved Indvirkning af Baryumhydroxyd paa en ætherisk Opløsning af Glycerinets Monochlorhydriner (S. 158), Udtrækning med Æther og Fradestillation af denne. Det er en Vædske (Kp. 162°), der omtrent har samme Egenskaber som Æthylenilte; saaledes er den opløselig i Vand og ligeledes i Vinaand og Æther, forener sig direkte med Vand til Glycerin og med Syrer til basiske Glycerider.

Glycerinets fuldstændige Anhydrid, Glycerinæther, $(C_3H_5)_2^{III}O_3$, kan faas ved Destillation af Glycerin med Chlorcalcium som en Vædske (Kp. 172°), der kan blandes med Vand, Vinaand og Æther. Samtidig dannes Phenol, $C_6H_6O = C_6H_{10}O_3 - 2H_2O$ [2]).

Ogsaa af Mannit og Dulcit kendes de første Anhydrider, Mannitan og Dulcitan, $C_6H_{12}O_5$. De dannes allerede ved Ophedning af Alkoholerne til 200°.

D. Anhydrider af polyvalente Syrer.

Oxysyrernes Anhydrider kan efter Omstændighederne have en meget forskellig Beskaffenhed (se S. 105 og desuden ved Diglykolsyre, Æblesyre, Citronsyre, Acrylsyre- og Fumarsyrerækken). Her skal kun Glykolsyrens Forhold omtales lidt nøjere.

---

[1]) Berthelot og Luca. A. ch. ph. [3] 43, 281 (1855). [2]) Zotta. A. 174, 87 (1874).

Ved Ophedning af Syren ($C_2H_4O_3$) til 100° dannes dens første Anhydrid, $C_4H_6O_5$, idet 2 Mol. Syre forener sig under Udskillelse af 1 Mol. Vand, og saaledes, at det ene Mol. Syre virker som Syre, det andet som Alkohol. Ved c. 250° afgives paa samme Maade endnu et Mol. Vand, men samtidig polymeriseres det dannede fuldstændige Anhydrid til et Polyglykolid, $(C_4H_4O_4)_n$, som er amorft, uopløseligt i Vand og Chloroform, smelter ved 223° og ved Destillation i Vacuum give Glykolid, $C_4H_4O_4$. Dette er krystallinsk, opløseligt i Vand og Chloroform og smelter ved 87°. Altsaa:

$$\left.\begin{array}{l} HO.CH_2.CO.O|\overline{H} \\ +\ HO.CO.CH_2.|\overline{OH} \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} HO.CH_2.CO \\ HO.CO.CH_2 \end{array}\!\!>\!O : \text{første Anhydrid} \\ \begin{array}{l} HO|.CH_2.CO.O|\overline{H} \\ +\ H|O.CO.CH_2.|\overline{OH} \end{array} - 2H_2O = O\!<\!\begin{array}{l} CH_2.CO \\ CO.CH_2 \end{array}\!\!>\!O : \text{Glykolid (Dt.} = 58) \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{forener sig} \\ \text{med Vand} \\ \text{til Glykol-} \\ \text{syre.}\end{array}$$

Polyglykolidet dannes ogsaa ved Ophedning af Natriummonochloracetat til 150°:

$$\begin{array}{l} \overline{Cl.}|CH_2.CO.O|\overline{Na} \\ \underline{Na.}|O.CO.CH_2|\underline{Cl} \end{array} = 2NaCl + O\!<\!\begin{array}{l} CH_2.CO \\ CO.CH_2 \end{array}\!\!>\!O$$

Men ogsaa som Alkohol kan Glykolsyren danne et Anhydrid, Diglykolsyre, $C_4H_6O_5$, der faas af Monochloreddikesyre ved Opvarmning med Calciumhydroxyd[1]) (S. 98) eller ved Iltning af Diæthylenalkohol[2]) (S. 64). Den krystalliserer med Vand i store Krystaller og giver ved Destillation i luftfortyndet Rum Diglykolsyreanhydrid, $C_4H_4O_4$, der krystalliserer af Chloroform og smelter ved 97°. Her haves altsaa:

$$\left.\begin{array}{l} +\ \begin{array}{l} \overline{HO.}|CH_2.CO.OH \\ \underline{H}|O.CH_2.CO,OH \end{array} - H_2O = O\!<\!\begin{array}{l} CH_2.CO,OH \\ CH_2.CO.OH \end{array} : \text{Diglykolsyre} \\ \text{og } O\!<\!\begin{array}{l} CH_2.CO.|\overline{OH} \\ CH_2.CO.O|\underline{H} \end{array} - H_2O = O\!<\!\begin{array}{l} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{array}\!\!>\!O : \text{Diglykolsyre-anhydrid} \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{forener sig ikke} \\ \text{med Vand til} \\ \text{Glykolsyre.}\end{array}$$

Paa lignende Maade danner Mælkesyre et amorft første Anhydrid, et krystallinsk Lactid og en Dimælkesyre. Dette synes overhovedet at være det almindelige Forhold ved sekundære α-Oxysyrer, hvorimod tertiære α-Oxysyrer ofte sublimerer uforandret.

---

[1]) Heintz. Pogg. **109**, 482 (1860). [2]) Wurtz. A. ch. ph. [3] **69**, **342** (1863).

Hvad β-Oxysyrerne angaar, danner de ved Opvarmning Olefinsyrer, naar der findes Brint ved α-Kulstofatomet. Ellers spaltes de til et Aldehyd og en fed Syre. F. Eks.:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH|OH \\ CX|H \\ CO.OH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH \\ \| \\ CX \\ CO.OH \end{array}$$

Alkylcrotonsyre

, men:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH.O|H \\ CXY \\ CO.OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CHO \\ CXYH \\ + \\ CO.OH \end{array}$$

γ-Oxysyrer af Glykolsyrerækken danner, saasnart de fri gøres af deres Salte, ved Anhydriddannelse indenfor Molekulet, de s. k. Lactoner. F. Eks.:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO.OH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO \end{array} \Big\rangle O$$

γ-Lactonerne er fuldstændig neutrale, meget bestandige Vædsker af bestemte Kogepunkter. De er opløselige i Vand, hvoraf de med Kaliumcarbonat udsaltes uden Forandring. Ved Kogning med Alkalier giver de Alkalisaltene af de tilsvarende Oxysyrer. I vinaandig Opløsning giver de med Chlor- eller Brombrinte let Alkylsalte af γ-halogensubstituerede fede Syrer. Ogsaa δ- og ε-Oxysyrer danner Lactoner[1]).

Af Dicarbonsyrernes Anhydrider er kun Ravsyreis Anhydrid, $C_4H_4O_3$, vigtigt. Det dannes ved gentagen Destillation af Ravsyre, ved Ophedning af Ravsyre med Phosphorsyreanhydrid, men endnu lettere ved Opvarmning af Ravsyre med 1 Mol. Phosphorchlorid. Sandsynligvis dannes herved først Ravsyrens ufuldstændige Chlorid:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ CH_2.CO.OH \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} CH_2.CO.Cl \\ CH_2.CO.OH \end{array} + HCl + POCl_3 \text{ (sml. S. 129)},$$

men paa Grund af Syrechloridernes Ubestandighed omdannes denne Forbindelse straks videre:

---

[1]) Om Lactoner s. Fittig og Medarbejdere. A. **200**, 62, (1879); 208, 67, 86, 92, 111 (1881), **216**, 133 (1882). Baeyer og Seuffert. Ber. 32, 3619 (1899). Hjelt. Ueber die Lactone. Stuttgart. 1903 (A. S.).

$$\begin{matrix} CH_2.CO.Cl \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\Big\rangle O + HCl$$ (sml. Æthylenæther og Glykolid).

Ravsyreanhydrid danner farveløse, flygtige Krystaller, der ved Kogning med Vand efterhaanden omdannes til Ravsyre. Oxalsyre- og Malonsyreanhydrid kendes ikke. Om denne Syrerækkes Forhold ved Opvarmning s. S. 111.

Om Maleinsyreanhydrid s. S. 139.

3. Anhydrider af Alkoholer med Syrer.

(Alkylsalte, sammensatte Ætherarter).

Disse kan i Almindelighed betragtes som Alkohol + Syre ÷ Vand, eller som Alkoholer, hvis Hydroxylgruppers Brint fuldstændig eller delvis er substitueret af Syreradikal, eller som Syrer, hvis basiske Brint fuldstændig eller delvis er ombyttet med Alkyl. Som Følge heraf skelner man mellem sure Alkylsalte (Æthersyrer, Alkylsyrer), normale og basiske Alkylsalte.

A. Alkylsyrerne svarer ganske til de sure Salte; de opstaar derfor af flerbasiske Syrer, idet en Del af disses basiske Brint ombyttes med Alkyl. De er altsaa endnu Syrer og sædvanlig ikke flygtige. Surt oxals. Æthyl og enkelte andre destillerer dog uforandret ved stærkt formindsket Tryk (S. 175).

B. Normale Alkylsalte dannes baade af 1- og flerbasiske Syrer, naar alle Syrens basiske Brintatomer ombyttes med Alkoholradikal. De fleste er flygtige uden Sønderdeling.

C. Basiske Alkylsalte dannes alene af polyvalente Alkoholer, idet kun en Del af disses Hydroxylbrint ombyttes med Syreradikal. F. Eks.:

$$\begin{matrix} HO \\ | \\ C_2H_5.O \end{matrix}\Big\rangle SO_2 \qquad C_2H_5.O.C_2H_3O \qquad C_3H_5\Big\langle \begin{matrix} (OH)_2 \\ | \\ O.C_2H_3O \end{matrix}$$

Æthylsvovlsyre — Eddikesurt Æthyl — Glycerinmonoacetin.

Flerbasiske Syrer kan med polyvalente Alkoholer danne Alkylsalte, som samtidig er sure og basiske, f. Eks. Glycerinphosphorsyre (S. 171), og dette Forhold er hyppigere her end i den uorganiske Kemi (Kieserit, Tyrkis, Liebethenit osv.).

Ligesom Metalsaltene i Reglen sønderdeles af stærke Baser under Dannelse af et Metalhydroxyd, sønderdeles de fleste Alkylsalte ved Opvarmning med stærke Baser under Dannelse af et Alkylhydroxyd d. v. s. en Alkohol (Forsæbning). Imidlertid

vil det fra den uorganiske Kemi erindres, at mindre elektropositive Metaller undertiden danner Salte, som (i det mindste i Kulden) ikke sønderdeles af Alkalier f. Eks. $HgCy_2$, HgJ_3K, $Hg(SO_2.OK)_2$, $Pt(SO_2.OK)_2$, og dette Tilfælde er hyppigere hos Alkylsalte. Det er i Virkeligheden kun Alkylsalte af Iltsyrer, som forsæbes af Alkalier. Andre Alkylsalte f. Eks. af Svovlbrinte, Haloidbrinter, Cyanbrinte forsæbes ikke. Denne Forskel træder frem paa en iøjnefaldende Maade ved Alkylsalte af den asymmetriske Svovlsyrling. Af en Forbindelse som $E.SO_2.OE$ (S. 146) udskiller Alkalier kun det ene Alkyl som Alkohol; det andet, der ikke er bundet til Ilt, paavirkes ikke.

Antallet af bekendte sammensatte Ætherarter er overordenlig stort. Kun nogle af dem, der i praktisk eller teoretisk Henseende frembyder størst Interesse kan her omtales lidt udførligere.

A. Sure Alkylsalte.

De dannes hyppigt direkte af Syren og Alkoholen. Natriumalkylsalte af Dicarbonsyrer kan faas af Syreanhydridet og 1 Ækv. Natriumalkoholat[1]). F. Eks. $C_2H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle O + NaOE = C_2H_4\langle^{COOE}_{COONa}$. Flere f. Eks. de sure kulsure Alkylsalte kendes ikke i fri Tilstand, men kun som Salte.

Sure Alkylsulfater vindes nu kvantitativt ved at opløse Alkoholen i konc. Svovlsyre og under Afkøling tilsætte rygende Svovlsyre[2]): $2\,ROH + O(SO_2.OH)_2 = H_2O + 2\,RO.SO_2.OH$. Det vigtigste er: Surt Æthylsulfat, $C_2H_5SO_4H$ (Æthersvovlsyre, Æthylsvovlsyre), der sædvanlig fremstilles ved Indvirkning af konc. Svovlsyre paa Æthylalkohol, med bedst Udbytte ved Anvendelse af 1 Mol. Svovlsyre paa 3 Mol. absolut Alkohol. Efter kort Opvarmning fortyndes den afkølede Vædske først med Is, saa med Vand; derpaa neutraliseres med Baryumcarbonat, hvormed den endnu tilstedeværende fri Svovlsyre danner uopløseligt $BaSO_4$, Æthylsvovlsyren derimod opløseligt $(C_2H_5.SO_4)_2Ba$[3]). Filtratet, der altsaa indeholder æthylsvovlsurt Baryum, dekomponeres med den netop nødvendige Mængde Svovlsyre, og Filtratet fra det herved

[1]) Brühl. Ber. 26, 285, 339 (1893). Auwers. A. 292, 178 (1896).
[2]) Merck. Ber. 28 Ref. 31 (1895). [3]) Allerede kendt 1802 af Dabit. A. ch. 43, 110.

udskilte Baryumsulfat inddampes i Vakuum, hvorved Syren faas som en sur Sirup. Kaliumsaltet, $C_2H_5.SO_4.K$, der vindes ved Neutralisation af Syren med Kaliumcarbonat eller ved at fælde Baryumsaltet dermed, krystalliserer vandfrit og er letopløseligt. Æthylsvovlsyre dannes ogsaa, naar Æthylen absorberes af Svovlsyre (S. 72). Baade den selv og dens Salte sønderdeles ved Opvarmning med Vand: $C_2H_5.SO_4H + H_2O = H_2SO_4 + C_2H_5.OH$. I vandfri Tilstand sønderdeles den let ved Opvarmning til normalt svovlsurt Æthyl og Svovlsyre (sml. S. 162).

Sure Sulfater af polyvalente Alkoholer kan dannes paa lignende Maade, saaledes Æthylenmonosvovlsyre $C_2H_4\begin{cases}OH\\O.SO_2.OH\end{cases}$, Glycerinmonosvovlsyre $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.SO_2.OH\end{cases}$. Disse er, som det vil ses, samtidig Alkoholer og Alkylsyrer. De fuldstændige Alkylsyrer faas derimod ved langsom Tilsætning af Alkoholen til Chlorsulfonsyre, $Cl.SO_2.OH$.[1]). Saaledes giver

$C_2H_4(OH)_2$	+	$2\,Cl.SO_2.OH$	=	$C_2H_4.(O.SO_2.OH)_2$	+	$2HCl$
Æthylenglykol				Æthylendisvovlsyre		
$C_3H_5.(OH)_3$	+	$3\,Cl.SO_2.OH$	=	$C_3H_5.(O.SO_2.OH_3$	+	$3HCl$
Glycerin				Glycerintrisvovlsyre		
$C_4H_6.(OH)_4$	+	$4\,Cl.SO_2.OH$	=	$C_4H_6.(O.SO_2.OH)_4$	+	$4HCl$
Erythrit				Erythrittetrasvovlsyre		
$C_6H_8(OH)_6$	+	$6\,Cl.SO_2.OH$	=	$C_6H_8.(O.SO_2.OH)_6$	+	$6HCl$
Mannit				Mannithexasvovlsyre		

Glycerin- og Erythritforbindelserne er krystallinske. De sønderdeles alle ved længere Kogning med Vand til vedkommende Alkohol og fri Svovlsyre.

Glycerinphosphorsyre, $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.PO(OH)_2\end{cases}$, der i Form af Lecithin (S. 211) forekommer udbredt i den dyriske Organisme[2]), dannes let ved at opløse Metaphosphorsyre i Glycerin, neutralisere den fortyndede Opløsning med Baryumcarbonat og af Filtratet udfælde det glycerinphosphorsure Baryum med Vinaand. Af Baryumsaltet faas Syren ligesom Æthylsvovlsyre som en sur Sirup.

Surt vinsurt Æthyl, $C_2H_2(OH)_2\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.OH\end{cases}$, dannes ganske som Æthylsvovlsyre; det krystalliserer i Vakuum og sønderdeles ved Kogning med Vand til Alkohol og Vinsyre.

En egen Art af sure Alkylsalte danner Oxysyrerne, idet de kan ombytte Brinten i de alkoholiske Hydroxylgrupper med

---

[1]) Claesson. J. pr. Ch. [2] **20**, 1 (1879). [2]) Sml. dog Willstätter og Lüdeche. Ber. **37**, 3753 (1904).

Syreradikal. Saaledes giver Mælkesyre ved Indvirkningaf Chloracetyl[1]) Acetylmælkesyre, der kan faas krystallinsk og har Formlen

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.O.C_2H_3O. \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Ganske lignende Forbindelser danner Æblesyre og Visyre. — Opløses Vinsyren i konc. Salpetersyre under Tilsætning af Svovlsyre, faar man hvide Naale af Nitrovinsyre (Salpetervinsyre) o: Vinsyre, hvis to alkoholiske Brintatomer er ombyttede med Salpetersyrens Radikal. Den danner Salte, men er overordentlig ubestandig. I vandig Opløsning sønderdeles den allerede nogle Grader over 0° under Dannelse af Tartronsyre (S. 19, 132). Enkelte andre sure Alkylsalte skal omtales nedenfor i n anden Sammenhæng.

B. Normale Alkylsalte.

Mange af disse forekommer i Naturen (se f. Eks. S. 8[2] og 133).

Fremstillingsmaader. 1. Simplest dannes de ved Opheding af Syren med Alkoholen, som da ligefrem forener sig under Udskillelse af Vand, og Destillation af Produket under almindeligt eller formindsket Tryk. Saaledes kan mange Alkylsalte fremstilles f. Eks. mælkesurt Æthyl, $CH_3.CHOH.CO.OC_2H_5$[4]), oxals. Æthyl[3]), oxals. Methyl[4]), flere salpetersure Ætherarter og de fede Syrers Glycerider.

Til Fremstilling af salpetersurt Æthyl blandes Alkohol med stærk Salpetersyre, begge i stærkt afkølet Tilstand, og for at undgaa, at der ved Alkoholens reducerende Virking paa Salpetersyren skal dannes Salpetersyrling og derved alpetersyrligt Æthyl (S. 191), tilsætter man en Amidforbindelse (S. 221), i Almindelighed Urinstof, der straks sønderdeler Salpetersyrlingen, saasnart den opstaar[5]):

---

[1]) Auger. C. R. 140, 938 (1905). [2]) Wurtz og Friedel. . ch. ph. (3) 63. 101 (1861). [3]) Løwig. J. pr. Ch. 83, 129 (1861). [4]) Erlenmeyer. Buchn. R. 23, 624 (1874). [5]) Millon. A. ch. ph. 3) 8. 233 (1843). S. ogsaa Bertoni. J. B. 1876, 333.

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

Glyceriderne af de fede Syrer dannes ved Ophedning af Syrer med Glycerin i tilsmeltede Rør. Produktet befries for Overskud af Glycerin med varmt Vand, for Overskud af Syre ved fortyndet Natronlud eller Natriumcarbonat. Paa denne Maade har man fremstillet de naturlige Fedtstoffer. Temperaturen og Tiden har stor Indflydelse paa, hvilket Produkt der skal dannes. Saaledes faas med Iseddike efter Omstændighederne Monoacetin, $C_3H_5(OH)_2.O.C_2H_3O$, Diacetin, $C_3H_5(OH)(O.C_2H_3O)_2$, og Triacetin, $C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$[1]).

Mange andre Alkylsalte kan fremstilles ad denne Vej. Dog naaer Processen efter kortere eller længere Tid en Grænse, hvor lige mange Molekuler Alkylsalt dannes og sønderdeles (af det samtidig dannede Vand). Her foreligger et af de simpleste Eksempler paa reciproke Processer.

De Undersøgelser, Berthelot og Péan de Saint-Gilles[2]) foretog herover 1862, bidrog væsenlig til, at Guldberg og Waage[3]) kunde opstille Massevirkningsloven[4]).

Blandes lige Mol. Æthylalkohol og Eddikesyre, vil man have:

$$C_2H_5.OH + CH_3.CO.OH \rightleftarrows CH_3.CO.OC_2H_5 + H_2O.$$

Opvarmes Blandingen til 100° i lukket Rør, vil Ligevægtstilstanden være naaet, idet $1-\alpha$ Mol. Eddikesyre har omsat sig med $1-\alpha$ Mol. Alkohol til α Mol. Eddikeæther og α Mol. Vand. Da Rumfanget kan betragtes som konstant (V), vil man efter Massevirkningsloven have[5]):

$$\frac{1-\alpha}{V} \cdot \frac{1-\alpha}{V} k = \frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V} k^1 \text{ eller: } (1-\alpha)^2 k = \alpha^2 k^1,$$

$$\text{hvoraf: } \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = \frac{k}{k^1} = K \text{ eller: } \frac{\alpha}{1-\alpha} = \sqrt{K}$$

Da nu mange Forsøg gav $K = 4$, bliver $\alpha = {}^2/_3$ d. v. s., at naar Ligevægtstilstanden er naaet, har ${}^2/_3$ af Eddikesyren og Alkoholen omsat sig til Eddikeæther og Vand. Navnlig Menschutkin[6]) har 1879 foretaget omfattende Undersøgelser over disse Forhold. Han skelner mellem Grænseværdien, den Mængde af Blandingen, der overhovedet træder i Reaktion ved 154°, altsaa i lukket Rør, i 120 Timer, og Begyndelseshastigheden, der angiver den i den første Time dannede Mængde Alkylsalt.

---

[1]) Berthelot. A. ch. ph. [3] **41**, 216 (1854). Seelig. Ber. **24**, 3466 (1891). Scheij. R. P. B. **18**, 169 (1899). [2]) A. ch. ph. [3] **65**, 385, **66**, 5. [3]) Chra. V. Selsk. Forh. 1864; Etudes sur les affinités chim. Christiania. 1867. [4]) S. ogsaa: van't Hoff. Ber. **10**, 669 og Jul. Thomsen ib. 1023 (1877). [5]) Grundbegr. 165. [6]) A. **195**, 334; **197**, 193.

Ved Anvendelse af Eddikesyre fandt han, at Begyndelseshastigheden, som er den Størrelse, der varierer stærkest, for normale primære Alkoholer $C_nH_{2n+1}.OH$ er 46.9 %; for Isoalkoholer $C_nH_{2n+1}.OH$ 44,4 %; derimod for sekundære Alkoholer af samme almindelige Formel kun 17-26.5 %, og for tertiære kun 1—2 %. Man kan altsaa ad denne Vej skeln mellem primære, sekundære og tertiære Alkoholer $C_nH_{2n+1}.OH$. Lignende Forhold genfindes hos divalente Alkoholer[1]). Disse Angivelser gælder all for Eddikesyre. Men ogsaa Syrerne har deres Betydning. Begyndelseshastigheden er størst for Syrer af Formlen $R.CH_2.CO.OH$, mindre for $R_2.CH.CO.OH$ og mindst for $R_3.C.CO.OH$.

Den store Indflydelse, det dannede Vand saaledes har paa Reaktionens Fuldstændighed, søger man at imødegaa paa forskellig Maade. Saaledes:

a. Ved at opvarme Alkoholen med Syren eller dens Alkalisalt og konc. Svovlsyre. I de forskellge Tilfælde varieres Metoden meget. For de lavere Led af de fede Syrer kan Processen ledes omtrent som Ætherprocessen. Saaledes kan man opvarme konc. Svovlsyre i en Retort til 130° og lade en Blanding af lige Mol. Eddikesyre og absolut Alkohol flyde til, efterhaanden som Eddikeætheren destillerer af[2]). Processen kan tydelig nok opfattes ganske analogt med Williamson's Forklaring af Ætherdannelsen (S. 162). Ogsaa Krafft's Ætherproces (S. 163) lader sig anvende[3]), idet man lader en Blanding af ækvivalente Mængde Syre og Alkohol flyde til β-Naphtalinsulfonsyre ved 130°. Til malonsurt Æthyl destilleres fordelagtigt Natrium-Kalium-Malonat med Alkohol og Svovlsyre[4]). Til ravsurt Æthyl koges 20 D. Ravsyre, 8 D. absolut Alkohol og 1 D. konc. Svovlsyre 2 Timer med omvendt Svaler, og det afkølede Produkt fældes med Vand[1]). Til pyrodruesurt Æthyl blandes lige Rf. Pyrodruesyre og Alkohol; der tilsættes ½ Rf. konc. Svovlsyre, og efter fuldstændig Afkøling hældes Blandingen i Æther, der svømmer paa Vand[5]). Til Nitroglycerin dryppes 10 D. Glycerin i en Blanding af 30 D. Salpetersyre af Vf. 1.5 og 60 D. konc. Svovlsyre af Vf. 1.84 ved 0° (Temp. maa ikke overstige 10°), Syreblandingen skilles fra, og Nitroglycerinet vaskes med koldt Vand[6]). Til Nitroerythrit og Nitromannit opløses Alkoholerne i rygende Salpetersyre; ved Tilsætning af konc. Svovlsyre udskilles da Nitraterne i krystallinsk Form[7]).

b. Ved at lede tør Chlorbrinte i en Blanding af Alkohol og Syre. Erfaringen er gammel, men kvantitative Forsøg udførtes først 1879 af Berthelot[8]). I den nyere Tid er Metoden anvendt

---

[1]) Menschutkin. Ber. 13, 1812 (1880). [2]) Markownikow. Ber. 6, 1177 (1873). [3]) Krafft og Roos. Ber. 27 Ref. 955 (1893). [4]) Noyes. J. Am. ch. soc. 18, 1105 (1897). [5]) Böttinger. Ber. 14, 316 (1881). [6]) Hay. J. B. 1885, 1175. [7]) Domonte og Ménard. C. R. 24, 390 (1847). Sobrero. C. R. 25, 121 (1847). [8]) Bull. 31, 341 (1879).

og varieret meget. Man kan mætte Alkoholopløsningen af Syren eller i alt Fald Blandingen af den fint pulveriserede Syre og Alkoholen med tør Chlorbrinte (citronsurt Æthyl[1]), æblesurt Æthyl[2]), vinsurt Methyl, Æthyl og Propyl og druesurt Methyl[3]). Eller man anvender absolut Alkohol, som indeholder 1—3 % tør Chlorbrinte[4]) (glykols., lævulins., fumars., citrons., æbles., vins., slims. Æthyl). Med absolut Alkohol, som indeholder 0,5 % Chlorbrinte, faas Dicarbonsyrernes sure og normale Alkylsalte i een Operation, og de kan skilles ved Destillation under stærkt formindsket Tryk[5]).

Den Omstændighed, at man opnaar et større Udbytte selv ved Anvendelse af meget lidt Chlorbrinte, viser, at Chlorbrinten virker paa en anden Maade end blot vandbindende. Man har opstillet flere Forklaringer[6]). Sandsynligst er det vel, at den virker katalytisk[7]).

Istedenfor Syren anvendes ogsaa dens Alkalisalt, f. Eks. til malonsurt Æthyl[8]).

Fremstillingsmaader for normale Alkylsalte, hvor man ganske undgaar Dannelsen af Vand, er følgende:

2. Destillation af Syrens Kaliumsalt med Kaliumalkylsulfat. F. Eks. mælkesurt Æthyl[9]):

$$CH_3.CHOH.CO.OK + C_2H_5.SO_4.K = CH_3.CHOH.CO.OC_2H_5 + KSO_4K$$

3. Opvarmning af Alkyljodidet, -Bromidet eller -Chloridet med Syrens Sølv- eller Kaliumsalt, bedst i Nærværelse af noget af den Syre, hvis Alkylsalt skal fremstilles. Til Jodiderne anvendes bedst Sølvsaltet[10]), til Bromider eller Chlorider bedst Kaliumsaltet. Ad denne Vej er fremstillet oxals. Allyl o. m. a. Allylsalte[11]), fumars. og maleins. Æthyl[12]), Kulsyrens normale Alkylsalte[13]), Æthylenacetat[14]), salpeterundersyrligt Æthyl, EO.N:N.OE (efter Damptætheden[15]), ortho- og pyrophosphors.

---

[1]) Conen. Ber. 12, 1653 (1879). [2]) Anschütz. Ber. 18, 1952 (1885). [3]) Anschütz og Pictet. Ber. 13, 1175 (1880). [4]) Fischer og Speyer. Ber. 28, 3252 (1895). [5]) Anschütz og Drugmann. Ber. 30, 2649 (1897). [6]) Se især: Friedel. C. R. 68, 1557 (1869) og Henry. Ber. 10, 2041 (1877). [7]) Se Goldschmidt. Ber. 28, 3218 (1895). [8]) Venable. Ber. 13, 1651 Anm. (1880). Claisen og Crismer. A. 218, 131 Note (1883). [9]) Strecker. A. 81, 247 (1852), 91, 355 (1854). [10]) Wurtz. A. ch. ph. [3] 42, 153 (1854). [11]) Zinin. Bull. St. P. 13, 360 (1855). Cahours og Hofmann C. R. 42, 217 (1856). [12]) Anschütz. Ber. 12, 2280 (1879). [13]) Clermont. C. R. 39, 338 (1854). [14]) Wurtz. C. R. 43, 199 (1856). [15]) Zorn. Ber. 11, 1630 (1878)

Æthyl[1]). I adskillige Tilfælde kan ogsaa i Stedet for Jodalkyl anvendes Dialkylsulfat og Syrens Natriumsalt[2]), idet f. Eks.:

$$CH_3.SO_4.CH_3 + R.CO.ONa = CH_3.SO_4Na + R.CO.OCH_3$$

I denne Form er Metoden allerede anvendt af Dumas og Peligot i deres berømte Afhandling om Methylalkohol[3]).

4. Ogsaa den omvendte Proces, Indvirkning af Syreradikalets Chlorid paa Alkoholen eller Natriumalkoholatet, er meget almindelig (Sml. S. 160). Den er først benyttet af Liebig og Wøhler[4]) 1832; den er anvendt til Fremstilling af Palmitinsyreæthere af højere Alkoholer (C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}[5]) og jævnlig til Fremstilling af Alkylsalte af uorganiske Syrer. Saaledes dannes Borsyreæther[6]) ved at lede Borchlorid i Alkohol: $BCl_3 + 3\,C_2H_5O.H = B(OC_2H_5)_3 + 3HCl$, og Kiselsyreæther[7]) ved at blande Siliciumchlorid med absolut Alkohol: $SiCl_4 + 4\,C_2H_5O.H = Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl$. Samtidig dannes dog andre, mindre flygtige Ætherarter. Kulstofoxychlorid $COCl_2$ giver vel med Alkoholer en Del Kulsyreæther og Chlorbrinte, men Hovedproduktet er dog de s. k. Chlorkulsyreæthere[8]), der egenlig er Chlormyresyreæthere, idet f. Eks. $COCl_2 + C_2H_5.OH = Cl.CO.OC_2H_5 + HCl$. Kulsyrens normale Alkylsalte faas sikrest ved Indvirkning af Chlorkulsyreæther paa Natriumalkoholater[9]). Fremdeles faas svovlsyrligt Æthyl (som senere skal omtales nøjere) af Thionylchlorid, $SOCl_2$, og Alkohol; Phosphorsyreæther af Phosphoroxychlorid og Natriumalkoholat, og saaledes flere.

5. Sjældnere dannes Alkylsalte ved længere Opvarmning af Syreanhydridet med Alkoholen eller Natriumalkoholatet. Saaledes mælkesurt Æthyl, borsurt Æthyl. Normale Eddikeæthere af polyvalente Alkoholer dannes dog hyppigt saaledes, bedst i Nærværelse af afvandet Natriumacetat. Metoden anvendes ganske almindeligt til at indføre Acetyl istedenfor Hydroxylbrint, ja selv til Dannelse af Acetater af Alkoholer, som kun kendes i Form af Anhydrider (se Aldehyder). Endnu sjældnere ved Indvirkning af Syreanhydrid paa Alkoholanhydrid. Eksempler er: $3\,(C_2H_5)_2.O + P_2O_5 = 2(C_2H_5)_3PO_4$ (phosphorsurt Æthyl). $C_2H_4.O + (C_2H_3O)_2O = C_2H_4.(O.C_2H_3O)_2$ (eddikesurt Æthylen). Saaledes fremstilles bedst normalt svovlsurt Æthyl, idet man leder Dampe af Svovlsyreanhydrid i vandfri, afkølet Æther, fortynder

---

[1]) Clermont l. c. [2]) Ullmann og Werner. Ber. 33, 2476 (1900) Ullmann. A. 327, 104 (1903). [3]) A. ch. ph. 58, 36 (1835). [4]) A. 3, 274. [5]) Krafft. Ber. 16, 3018 (1883). [6]) Ebelmen og Bouquet. A. ch. ph. [3] 17, 55 (1846). [7]) Ebelmen. Ibid. 16, 144 (1846). [8]) Dumas. A. ch. ph. 54, 226 (1833). Röse. A. 205, 229 (1880). [9]) Schreiner. J. pr. Ch. [2] 22, 353 (1880); Röse. A. 205, 230 (1080).

den dannede tyktflydende Vædske med Vand, udryster det svovlsure Æthyl med Æther og lader denne fordampe i Vakuum[1]). Dimethylsulfat fremstilles ved at blande Methylalkohol med 4 D. rygende Svovlsyre (med 25% Anhydrid) saaledes, at Temp. ikke overstiger 35°, og destillere ved 20 mm. Tryk.

6. Enkelte fremstilles ved Iltning af primære Alkoholer med Kaliumdichromat og Svovlsyre, idet en Del af Alkoholen iltes til en fed Syre, der da forener sig med en anden Del af Alkoholen til et Alkylsalt under Udskillelse af Vand. Samtidig dannes gerne Aldehydet og den frie Syre. Saaledes kan isosmørsurt Isobutyl, isovalerianesurt Isoamyl o. fl. a. fremstilles.

Alle ovennævnte sammensatte Ætherarter udmærke sig ved, at de ved Forsæbning med Kalilud spaltes til Syrens Kaliumsalt og vedkommende Alkohol. I denne Henseende adskiller de sig paafaldende fra Haloidalkylerne, der meget vanskeligt eller slet ikke paavirkes af Kalilud og med vinaandigt Kaliumhydroxyd sønderdeles paa en ganske anden Maade (s. S. 158).

En lignende Forskel viser sig overfor vinaandigt Ammoniak, hvormed Haloidalkylerne danner Alkoholaminer (S. 201) og Haloidbrinter, men de her omtalte Alkylsalte Syreamider og Alkoholer f. Eks.:

$$\begin{array}{r|l} C_2H_5.O. & C_2H_3O \\ H & NH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{r|l} C_2H_5 & J \\ NH_2 & H \end{array}$$

Alkohol Acetamid — Æthylamin

Dog giver Alkylnitrater og -Sulfater ogsaa under visse Forhold Aminer.

Vi skal nu noget nærmere omtale de ovennævnte normale Alkylsalte og, paa Grund af deres ofte meget forskellige Forhold, behandle dem i forskellige Grupper.

Alkylsalte af uorganiske Syrer. a. Svovlsurt, kulsurt, chlorkulsurt, kiselsurt, borsurt og phosphorsurt Æthyl er alle farveløse Vædsker, af hvilke borsurt og phosphorsurt Æthyl er opløselige i Vand, de øvrige uopløselige. Borsurt Æthyl sønderdeles næsten øjeblikkeligt af Vand til Borsyre og Alkohol, phosphorsurt Æthyl meget hurtigt til Alkohol og Diæthylphosphorsyre; ogsaa chlorkulsurt Æthyl sønderdeles temme-

[1]) Wetherill. A. 66, 117 (1848).

lig hurtigt af Vand til Alkohol, Kulsyre og Chlorbrinte; svovlsurt og kiselsurt Æthyl derimod meget langsomt, det første til Alkohol og Æthylsvovlsyre, det sidste til Alkohol og haardt, glasagtigt Kiselsyrehydrat.

$$B.(O.C_2H_5)_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3\,C_2H_5.OH$$

$$PO.(O.C_2H_5)_3 + H_2O = PO\begin{cases}OH\\(O.C_2H_5)_2\end{cases} + C_2H_5.OH$$

$$Cl.CO.OC_2H_5 + H_2O = HCl + CO_2 + C_2H_5.OH$$

$$SO_2.(O.C_2H_5)_2 + H_2O = SO_2\begin{cases}OH\\O.C_2H_5\end{cases} + C_2H_5.OH$$

$$Si.(O.C_2H_5)_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4\,C_2H_5.OH$$

Dimethylsulfat koger ved 188° under ringe Sønderdeling og er meget giftigt. Diæthylsulfat er olieagtigt og lugter som Pebermynte. Det koger ved 208°, dog under delvis Sønderdeling; derimod kan det uden Forandring destilleres i Vakuum. Ved Destillation med Alkohol giver det Æther og Æthylsvovlsyre (S. 162).

b. De bekendte **Alkylnitrater** er næsten alle Vædsker undtagen Nitroerythrit og Nitromannit, der er krystallinske. De er alle uopløselige i Vand og eksploderer ved Ophedning eller Slag. — Salpetersurt Æthyl, $C_2H_5.NO_3$, koger ved 85° og har en behagelig Lugt. Ved Overhedning af Dampen eksploderer den; derfor tør Forbindelsen aldrig fremstilles i større Mængder ad Gangen. — Nitroglycerin, $C_3H_5.(NO_3)_3$, fryser ved + 8°, smager brændende sødt og er giftigt. 1 g opløses i 4 cm^3 absolut Alkohol, i 18 cm^3 Methylalkohol, i alle Forhold i Æther, Chloroform og Iseddike. Ved Slag, Rystning eller pludselig Ophedning (over 240°) eksploderer det med yderste Voldsomhed: $2\,C_3H_5(NO_3)_3 = 6\,CO_2 + 5\,H_2O + 6\,N + O$. Det anvendes noget i Medicinen og i stor Maalestok som Sprængmiddel. Det forsendes da, opløst i Methylalkohol, og kan udskilles af denne Opløsning ved Fortynding med Vand. Dynamit er en Blanding af Nitroglycerin med 25 % Infusoriejord. Dynamit brænder roligt ved Antændelse, men eksploderer, naar den tændes ved Hjælp af en Patron. Sprænggelatine (røgfrit Krudt) er en Blanding af c. 93 % Nitroglycerin med c. 7 % Collodiumbomuld (se Cellulose). Det ligner Lim og er elastisk[1]). Ogsaa Nitroerythrit,

[1]) Nærmere om nitroglycerinholdige Sprængstoffer s. S. P. L. Sørensen: Sprængstoffer. Orlogsværftet, 1900, og Will. Ber. 37, 268 (1904).

$C_4H_6.(NO_3)_4$, og Nitromannit, $C_6H_8.(NO_3)_6$, eksploderer ved Stød eller Slag med stor Voldsomhed.

Mælkesurt Æthyl, $C_2H_4\begin{cases}OH\\CO.OC_2H_5\end{cases}$, skal her omtales særligt som Repræsentant for Oxysyrernes Alkylsalte. Det er ligesom flere andre Oxysyreæthere (f. Eks. glykolsurt, æblesurt, vinsurt, citronsurt Æthyl) en i Vand, Vinaand og Æther opløselig, farveløs Vædske, der let sønderdeles af Vand. Som halv Alkohol opløser mælkesurt Æthyl Natrium under Brintudvikling og Dannelse af natriummælkesurt Æthyl, $C_2H_4\begin{cases}O.Na\\CO.OC_2H_5\end{cases}$, et fast Legeme, der straks sønderdeles af fortyndede Syrer under Gendannelse af mælkesurt Æthyl, og som med Jodæthyl omsætter sig til æthylmælkesurt Æthyl, $C_2H_4\begin{cases}O.C_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases}$ [1]). Dette, der samtidig er Alkoholanhydrid og sammensat Ætherart, giver ved Forsæbning paa sædvanlig Maade æthylmælkesurt Natrium, $C_2H_4\begin{cases}O.C_2H_5\\CO.ONa\end{cases}$, ganske forskelligt fra det isomere natriummælkesure Æthyl, bl. a. derved, at det ved Destillation med Svovlsyre giver Æthylmælkesyre, $C_2H_4\begin{cases}O.C_2H_5\\CO.OH\end{cases}$, en flydende, stærk Syre, der altsaa ligeledes er ganske forskellig fra det neutrale mælkesure Æthyl.

Oxalsure Ætherarter. Oxalsurt Æthyl, $C_2O_2.(O.C_2H_5)_2$, er en farveløs Vædske (Kp. 186°), der er noget opløselig i Vand og let sønderdeles deraf til Alkohol og Oxalsyre, især ved Opvarmning. Oxalsurt Methyl, $C_2O_2.(O.CH_3)_2$, forholder sig paa samme Maade, men er, mærkelig nok, krystallinsk (Smp. 54°, Kp. 163°). Oxalsurt Allyl, $C_2O_2.(O.C_3H_5)_2$, er en farveløs Vædske, hvis Lugt minder om Sennep. Det vil erindres, at den har tjent til Fremstilling af Allylalkohol (S. 80), ligesom oxalsurt Methyl tjener til Renfremstilling af Methylalkohol (S. 67), og at oxalsurt Æthyl ved en mærkelig Proces giver Oxysyrer af Glykolsyrerækken (S. 103 og 153).

---

[1]) Wurtz og Friedel. A. ch. ph. (3) **63**, 101 (1861); Kolbe. A. **109**, 257 (1859), **113**, 223 (1860).

De fede Syrers Alkylsalte.

a. *Alkylsalte af Formlen* $C_nH_{2n+1}O.C_pH_{2p-1}O$.

Mellem disse optræde en stor Mængde Isomerier. Først vil alle Led, hvori n + p = Const., være indbyrdes isomere (og isomere med den fede Syre $C_{n+p}H_{2(n+p)}O_2$), men dernæst vil Radikalerne C_nH_{2n+1} jo kunne være Radikaler af normale, Iso-, sekundære og tertiære Alkoholer, og lignende Isomerier vil Syreradikalerne $C_pH_{2p-1}O$ kunne vise (sml. S. 63 og 64). Vi kan her ikke gaa nærmere ind paa de Forskelligheder, disse Isomerier betinger, men maa nøjes med et kort Overblik over Rækkens Forhold i Almindelighed.

Leddene under C_5C_5 er tyndtflydende, farveløse, flygtige Vædsker, derpaa blive de olieagtige, de højeste Led er faste Legemer (det første faste Led er C_2C_{14} myristinsurt Æthyl), Det laveste Led C_1C_1 koger ved 32°, C_1C_2 eddikesurt Methyl ved 57°.5, C_2C_1 myresurt Æthyl ved 55°, C_2C_2 ved 77°, C_1C_3 ved 79°.5; en saadan nær Overensstemmelse i Kogepunkt for de isomere findes jævnlig, men ingenlunde altid selv i den normale Række. For enkelte Rækker kan der findes Regelmæssighed i Kogepunktsdifferensen mellem to paa hinanden følgende Led. Denne er saaledes for Eddikeæthere af normale Alkoholer og for Æthylsalte af normale Syrer tilnærmelsesvis 19—23°. Alkylsalte af sekundære eller Iso-Alkoholer koger ved betydelig lavere Temp. end Alkylsalte af de isomere primære og Alkylsalte af tertiære ved endnu lavere Temp. Ligeledes koger Alkylsalte af Isosyrer o. l. ved lavere Temp. end Alkylsalte af normale Syrer. Det højeste Led, der kan destilleres ved alm. Tryk, er C_8C_8, der koger ved omtrent 300°, men flere af de højere (maaske alle) kan destilleres i Vakuum. Vf. er altid lavere end Vandets, ved sædvanlig Temp. omtrent 0,9 for alle de flydende. Mange af disse har i fortyndet Tilstand, f. Eks. opløste i en stor Mængde Vinaand, en behagelig Lugt, hyppig som forskellige Frugter; de bruges derfor som Aroma og fremstilles i det store. C_2C_1, Myresurt Æthyl, lugter saaledes som Ferskener, C_2C_2 meget forfriskende (Vinaigre), C_1C_4, smørsurt Methyl, som Reinetter, C_2C_4, smørsurt Æthyl som Annanas, C_5C_2, eddikesurt Isoamyl, som Bergamotter (blandet med eddikesurt Æthyl og smørsurt Æthyl som Jordbær), C_5C_5, isovalerianesurt Isoamyl, som Æbler, C_2C_7, ønanthsurt

Æthyl, har Vinlugt, C_2C_9, pelargonsurt Æthyl, lugter som Pelargonium roseum. — De laveste Led er temmelig opløselige i Vand (saaledes opløser C_2C_2 sig i 11 D. Vand) og letopløselige i Vinaand og Æther; fra C_5C_5 er de uopløselige i Vand, men endnu opløselige i Vinaand og Æther; $C_{16}C_{16}$ er opløselig i kogende Vinaand og i Æther; $C_{30}C_{16}$ er uopløselig i kogende Vinaand, men opløselig i kogende Æther, $C_{26}C_{26}$ er meget tungtopløselig selv i kogende Æther.

De laveste Led, bl. a. ogsaa C_2C_2, sønderdeles efterhaanden allerede af Vand til Alkohol og Syre. Af Kalilud sønderdeles de næsten alle; til $C_{16}C_{16}$ maa dog allerede anvendes vinaandigt Kaliumhydroxyd; de højeste bekendte Led, $C_{30}C_{16}$ og $C_{26}C_{26}$, maa smeltes med Kaliumhydroxyd, men Processen er i alle Tilfælde den samme. — Det eddikesure Æthyls mærkelige Forhold overfor metallisk Natrium er omtalt S. 145.

Voksarterne, der forekommer meget udbredte baade i Dyre- og Planteriget, bestaar for en stor Del af de højeste Led af denne Række.

Hvalrav (Sperma ceti) findes i Hulheder i Kaskelottens Hovedskal, opløst i den saakaldte Hvalravolie, hvoraf det ved Dyrets Død udkrystalliserer. Renset ved Presning og Omkrystallisation af kogende Vinaand, danner det en farveløs, bladet krystallinsk Masse, der smelter ved 45-49° og væsenlig bestaar af palmitinsurt Cetyl, $C_{16}C_{16}$[1]) (Smp. 55°) Sml. S. 64.

Bivoks er, som det afsondres af Bierne, mere eller mindre farvet, indeholder Pollenkorn og har en egen Lugt. Udsættes det i tynde Lag (bændlet) for Luft og Lys, taber det baade Farve og Lugt. Vox har Vf. 0,96 og smelter ved 63 til 64°. Det er væsenlig en Blanding af fri Cerotinsyre og Myricin (palmitinsurt Myricyl, $C_{30}C_{16}$)[2]). Dog indeholder det ogsaa højere Paraffiner og Olefiner og mulig andre Kulbrinter. Kold Vinaand opløser ikke Voks, kogende udtrækker Cerotinsyren, hvorefter Myricinet (Smp. 72°) kan omkrystalliseres af varm Æther.

---

[1]) Chevreul. Rech. sur les corps gras. Paris. 1823. Smith. A. ch. ph. [3] 6, 40 (1842). Heintz. Pogg. 92, 429, 588 (1854). [2]) Brodie. Ph. M. [3] 23, 217 (1846), 35, 244 (1849).

Chinesisk Voks udsveder af en Ask, Fraxinus chinensis, ved Stikket af Coccus ceriferus Fabr., der opdrættes med samme Omhu som Silkeorme. Hovedmængden af Vokset skilles fra Grenene ved Afkradsning, Resten ved Kogning med Vand. Det ligner Hvalrav, men smelter ved 81-83°. Det bestaar overvejende af cerotinsurt Ceryl, $C_{26}C_{26}$ [1]). Det er næsten uopløseligt i Alkohol og Æther, men kan omkrystalliseres af kogende Benzol eller Chloroform eller Petroleumsæther (af Kp. 115-35°). Det anvendes i China og Japan til Lys.

Carnaubavoks[2]) udskilles paa Bladene af den brasilianske Vokspalme, Corypha cerifera Arr., og løsnes let ved Bladenes Tørring. Det bestaar væsenlig af cerotinsurt Myricyl, $C_{30}C_{26}$, som kan omkrystalliseres af kogende Alkohol og derefter smelter ved 105°.

Foruden disse forekommer i Planterne mange, vistnok forskellige Voksarter. Flere, der kaldes saaledes, f. Eks. Myrtevoks (af Bærrene af Myricaarter) og Japanvoks (af Frugten af Rhusarter), er dog ikke Voksarter, men Glycerider; Japanvoks er f. Eks. næsten rent Tripalmitin. Paa den anden Side er Spermacetolie[3]) og Døglingtran[4]) flydende Voksarter, der saavidt vides, væsenlig bestaar af Alkylsalte af Olefinalkoholer og Olefinsyrer. Deres Vf. (0.83 v. 15°) er lavere end Fedtstoffernes.

b. *Alkylsalte af fede Syrer og polyvalente Alkoholer.*

Æthylenglykolets, Glycerinets og Erythritens normale Eddikeæthere er Vædsker af høje Kp., Mannitens er fast og krystallinsk. Æthylendiacetin, $C_2H_4.O_2(C_2H_3O)_2$, er opløselig i 7 D. Vand, de øvrige er tungtopløselige i Vand, opløselige i Vinaand og Æther. Glycerider af de lige Led af de fede Syrers Række fra C_4 til og med C_{20} udgør i Forbindelse med Triolein Hovedbestanddelene af de naturlige Fedtstoffer (se S. 85, 133 og nedenfor). Af disse er Tripalmitin, Tristearin og Triolein uden Sammenligning de hyppigste. Tripalmitin, $C_3H_5.O_3.(C_{16}H_{31}O)_3$, har man dannet af Glycerin og Palmitinsyre (S. 173). Det kan vindes ved at afkøle Olivenolie til 0°, hvorved det udskiller sig; ved Presning og Omkrystallisation af en Blanding af Alkohol

[1]) Brodie. Ph. M. [3] 33, 378 (1848). [2]) Story Maskelyne. J. ch. soc. 7. 192 (1855). [3]) Hofstädter. W. Ak. B. 12, 765 (1854). [4]) Scharling V. S. Skr. [5] n. m. 4, 169 (1855).

og Æther kan det faas rent. Smp. 65°,1 (46°). Tristearin, $C_3H_5.O_3.(C_{18}H_{35}O)_3$, er ligeledes dannet af Bestanddelene (S. 173); det vindes bedst af Oxetælle, som tillige indeholder Tripalmitin og forholdsvis lidet Triolein. Behandles Tællen gentagne Gange med kold Æther, opløses disse tilligemed en Del af Tristearinet; det tilbageblivende omkrystalliseres af varm Æther. Smp. 71°.5 (55°). Baade Palmitinet og Stearinet krystalliserer i hvide perlemorglindsende Skæl. De krystallinske har kun eet Smp. De smeltede og hurtig afkølede smelter ved en lavere, ovenfor i Parentes anført Temp., bliver derpaa igen faste og viser da det virkelige Smp.[1]). Tripalmitin er tungtopløseligt, Tristearin næsten uopløseligt i kold Vinaand, det sidstnævnte er ogsaa tungtopløseligt i kold Æther. I kogende Æther opløses begge med Lethed. Triolein, $C_3H_5.O_3.(C_{18}H_{33}O)_3$, er en farveløs Vædske, der fryser ved ÷ 6°, og som endnu næppe kendes i fuldkommen ren Tilstand. Det er tungtopløseligt i Vinaand, letopløseligt i Æther, og ilter sig let i Luften. Af Salpetersyrling omdannes det til det isomere Elaidin, der er fast, krystallinsk og først smelter ved 36° (sml. S. 137). Vægtfylden er for dem alle i flydende Tilstand mindre end Vandets, men det faste Stearins Vf. er lidt højere end 1. Ved Opvarmning med vandige Alkalier forsæbes de langsomt — Oleinet vanskeligere end de andre — med vinaandige Alkalier derimod hurtigt.

Fedtstofferne bestaar hyppigst af en Blanding i vekslende Forhold af Tripalmitin, Tristearin og Triolein. Men i de senere Aar har man i flere naturlige Fedtstoffer fundet »blandede« Fedtstoffer d. v. s. saadanne, hvor flere forskellige Syrerester er traadt ind i samme Glycerinmolekule. Saaledes $C_3H_5(C_4H_7O_2)(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{33}O_2)$ i Smør, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)(C_{17}H_{33}O_2)_2$, Oleodimargarin, i Olivenolie, flere lignende i Tælle, og man har ogsaa syntetisk fremstillet saadanne. Herved forklares, at to Fedtstoffer kan have samme Sammensætning, men forskellige Egenskaber. Fedtstoffer forekomme overordenlig udbredte i alle dyriske Væv og ligeledes i Planteriget, her dog især i Frøerne, af hvis Vægt de ikke sjældent udgør Halvdelen; sjældnere vindes de af Frugtens bløde

[1]) Guth. Z. Biol. 44. 78 (1902). Sml. Kreis og Hafner Ber. 36, 1123 (1903).

Dele (Palmeolie af Elæis guineensis fra Tropelandene; Olivenolie, Laurbærolie). Af de dyriske Væv vindes de især ved Udsmeltning, af Frøene ved Presning[1]) eller Udtrækning med Petroleumsæther eller Svovlkulstof. De dyriske Fedtstoffer er sædvanlig faste (dog er Tran, Levertran, Marvolie flydende); de mangfoldige Plantefedtstoffer er sædvanlig flydende, dog er Palmeolie, Palmekærneolie, Cocosolie, Cacaosmør, Sheasmør (af Frøene af Bassia Parkii D. C.), forskellige Sorter vegetabilsk Tælle, Laurbærolie og Muskatsmør faste. Alle de faste smelter dog let, Tælle og Muskatsmør f. Eks. ved 42°-49°, Svinefedt ved 36°-46°, Cacaosmør ved 28°-33°, Smør ved 29°.5 til 33°, de øvrige endnu lettere, men de stivner først igen ved omtrent 10° lavere Temp. Omvendt bliver de flydende let faste ved lav Temp., Olivenolie allerede over 0°, næsten alle de øvrige i en Blanding af Is og Kogsalt, dog bliver Linolie og Hampeolie her kun tyktflydende og kræver en Kulde af ÷ 27° for at stivne helt. I smeltet Tilstand frembringer alle en blivende Fedtplet paa Papir og har alle en lavere Vf. end 1, nemlig fra 0,9 til 0,96. De er alle uopløselige i Vand, opløselige i Æther, Benzol, Chloroform, Petroleum og Petroleumsæther og Svovlkulstof. Overfor Vinaand forholder de sig noget forskelligt; Ricinusolie, Crotonolie, og Olivenkærneolie er letopløselige deri, ligeledes renset Cocosolie (Vegetaline) ved svag Varme, Levertran kræver 30 til 40 D. absolut Alkohol til sin Opløsning, mange andre er meget tungtopløselige deri. I Æther er kun Tristearin tungtopløseligt, i Petroleum og Petroleumsæther er Ricinusolie ikke opløselig. Kun de Fedtstoffer, der indeholder fede Syrer under C_{14}, er flygtige uden Sønderdeling[2]). Da de alle er Glycerider, giver de ved Ophedning Lugt af Acrolein (S. 81). Ved Ophedning under Luftens Adgang brænder de med sodende Flamme. Sammensætningen er forskellig. Om end det langt overvejende Antal som sagt bestaar af Blandinger af Palmitin, Stearin og Olein i forskellige Forhold, saa indeholde mange ved Siden af disse eller i Stedet for Olein andre Glycerider (S. 85, 133, 137-138). Flere indeholder helt andre, for vedkommende Fedtstof karak-

[1]) De udpressede Frø (Oliekager), der er rige paa Proteinstoffer, anvendes meget som Foderstoffer. [2]) Krafft. Ber. 36, 4344 (1903).

teristiske Stoffer. Levertran indeholder saaledes et Spor af Jod; Sesamolie (af Frøene af Sesamum orientale og S. indicum) en i Vinaand opløselig Olie, som gør, at Sesamolie ved Rystning med stærk Saltsyre og lidt Sukker giver en rød Farve. Ved Forsæbning efterlader vegetabilske Fedtstoffer hyppig Phytosterin, de animalske jævnlig Cholesteriu (s. disse) Om de Syrer, Tranarterne indeholder i Form af Triglycerider, ved man kun lidet[1]). Fedtstoffernes Anvendelse til Belysning, nu især til Stearinlys (S. 91), til Sæber og Plastre (S. 96, 97), som Næringsmidler og som Smørelse er bekendt. I første og sidstnævnte Henseende er de dog forlængst overfløjede af Kulbrinter. (Se Petroleum).

Man skelner mellem ikke tørrende Olier og tørrende Olier (Linolie, Hampeolie, Valmueolie, Valnødolie, Solsikolie o. fl.). De første optager vel Ilt af Luften og bliver harske (sure; især ved Tilstedeværelse af Proteinstoffer). Ved de sidste, som indeholder Linolsyre (S. 137) i Stedet for Oliesyre, er dog denne Iltabsorbtion meget rigeligere; de tørrer herved ind til harpiksagtige Legemer, især naar de i Forvejen er kogte med Blyilte eller lign. (Linoliefernis), og benyttes derfor til Udrivning af Malerfarver (Oliefarve), til Bogtrykkersværte, Kit m. m. Medens de ikke tørrende Olier med Salpetersyrling[2]) efter faa Timers Forløb stivner mere eller mindre fuldstændig paa Grund af Elaidindannelse (s. ovenfor og S. 137), saa forbliver de tørrende Olier flydende. Tran (ogsaa Levertran), der ellers ikke kan regnes til de tørrende Olier, forholder sig i denne Henseende som disse.

Nogle af de vigtigste Konstanter, der tjener til Diagnose af Fedtstofferne er:

1° Syretallet d. e. det Antal mg. Kaliumhydroxyd, som neutraliserer de i 1 g Fedt tilstedeværende frie Fedtsyre.

2° Forsæbningstallet (Köttstorfer's Tal) d. e. det Antal mg. Kaliumhydroxyd, der neutraliserer baade de frie og de som Alkylsalte tilstedeværende Fedtsyrer i 1 g Fedt.

3° Æthertallet d. e. det Antal mg. Kaliumhydroxyd, der neutraliserer de som Alkylsalte (sammensatte Ætherarter) tilstedeværende Fedtsyrer i 1 g Fedt. 3° er Differensen mellem 2° og 1°.

---

[1]) Se Peckel-Møller: Cod liver oil and chemistry. London og Christiania. 1895. [2]) Man ryster Olien med 1 Rf. Salpetersyre af Vf. 1,2, tilsætter Kobberdrejespaaner og henstiller Blandingen.

4° Reichert-Meissl's Tal d. e. det Antal cm. $\frac{n}{10}$ Kalioplosning, som neutraliserer de i 5 g Fedtstof tilstedeværende flygtige Fedtsyrer.
5° Hehner's Tal d. e. Procent i Vand uopløselige Fedtsyrer i et Fedtstof.
6° Jodtallet d. e. det Antal Procent Jod, et Fedtstof kan optage, er et Maal for den Mængde Olefinsyrer, Fedtstoffet indeholder.
Se nærmere herom og om Fedtstoffer og Voksarter: Benedikt-Ulzer: Analyse der Fette. 4. Udg. Berlin. 1904, og: Lewkowitsch: Chem. technology a. anal. of fats a. waxes. 3. Udg. London. 1904.

C. Basiske Alkylsalte

kan selvfølgelig kun dannes af polyvalente Alkoholer. De fremstilles sædvanlig direkte. Saaledes giver Æthylenglykol ved Opvarmning med Eddikesyre Æthylenmonoacetin, $\begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CH_2.O.C_2H_3O\end{matrix}$, og Glycerin paa samme Maade efter Omstændighederne (s. S. 173) Monoacetin og Diacetin $C_3H_5\begin{matrix}(OH)_2\\ O.C_2H_3O\end{matrix}$ og $C_3H_5\begin{matrix}OH\\ (O.C_2H_3O)_2\end{matrix}$. Om Dannelsen af Glycerinmonoformin s. S. 81; Forbindelsen kan udtrækkes af Massen med Æther. De her nævnte er alle farveløse Vædsker af høje Kp.; de opløses af Vand og sønderdeles tildels deraf. De to teoretisk mulige Distearíner, Dipalmitiner o. fl. lign. kendes. De kan faas af de fede Syrers Natriumsalte og de tilsvarende Dichlor- eller Dibromhydriner[1]) (S. 159). Med Haloidbrinter forener de nævnte Acetiner sig let til Haloidacetiner, f. Eks. $\begin{matrix}CH_2.Cl\\ |\\ CH_2.O.C_2H_3O\end{matrix}$, som danner et Modstykke til f. Eks. de chlorkulsure Ætherarter. Medens disse sidste er halvt Syrechlorid, halv Alkylsalt, er f. Eks. Æthylenchloracetin halvt Alkoholchlorid, halvt Alkylsalt. — Glycerinphosphorsyre og Glycerinmonosvovlsyre (S. 171) er, som det ses af Formlen og desuden nærmere vil blive eftervist i det følgende, samtidig sure og basiske Alkylsalte.

Før vi forlader Alkylsaltene, maa vi omtale A. nogle, der er mærkelige ved deres Isomerier, og B. en Række Thioforbindelser, der vel i mange Maader kan betragtes som Anhydrider af Alkoholer, Syrer eller sammensatte Ætherarter med Svovlbrinte, men dog har en egen Karakter, idet deres hele Forhold viser, at de er virkelige Alkoholer, Syrer og Alkylsalte, hvis Ilt delvis eller fuldstændigt er ombyttet med Svovl.

---

[1]) Guth. Z. Biol. 44, 78 (1902).

A. Mærkelige Isomerier.

I. Alkoholradikalernes Cyanider og de fede Syrers Nitriler.

a. *Cyanider af Alkoholradikalerne* C_nH_{2n+1} (Isonitriler, Carbylaminer); $C_nH_{2n+1}.\overset{V}{N}C$. De dannes 1) paa normal Maade nemlig ved Indvirkning af Alkoholradikalernes Jodider paa Cyansølv. Herved opstaar Dobbeltsalte af Alkylcyanid og Cyansølv, som sønderdeles ved Destillation med Cyankalium[1]). F. Eks.:

$$C_2H_5J + 2AgCy = AgJ + C_2H_5Cy,AgCy$$
$$C_2H_5Cy,AgCy + KCy = AgCy,KCy + C_2H_5Cy$$

2) Ved Opvarmning af Chloroform og et primært Amin (sml. S. 42) med en alkoholisk Kaliumhydroxydopløsning[2]). F. Eks.:

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + \underset{\text{Æthylamin}}{C_2H_5.NH_2} + 3KOH = 3KCl + 3H_2O + \underset{\text{Cyanæthyl}}{C_2H_5,NC}$$

Alkylcyaniderne er flygtige, i Vand tungtopløselige Vædsker af en forfærdelig Lugt. C_1 koger ved 59°, C_2 ved 79°. Ligesom Cyankalium forener de sig med Cyansølv til krystallinske Dobbeltsalte. Af Alkalier paavirkes de (ligesom andre Haloidalkyler) kun i ringe Grad, men ved svage Syrer spaltes de meget let til et primært Amin og Myresyre. F. Eks.:

$$C_2H_5.NC + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + CH_2O_2$$

Heraf og af Fremstillingsmaade (2) ses, at Alkoholradikalet er og bliver forbundet med Kvælstofatomet.

Paa Grund af deres selv ved yderst smaa Mængder stærkt fremtrædende og let kendelige Lugt tjener deres Dannelse som Prøve baade for Chloroform og for primære Aminer.

b. *De fede Syrers Nitriler,* $C_nN_{2n+1}.\overset{IV}{C}\overset{III}{N}$, dannes 1) paa en Maade, hvoraf man egenlig skulde vente sig de foregaaende Forbindelser, nemlig ved tør Destillation af alkylsvovlsure Salte og Cyankalium[3]) (sml. S. 175 [2]), f. Eks.:

$$KNC + K(C_2H_5)SO_4 = \underset{\text{Propionsyrens Nitril}}{C_2H_5.CN} + K_2SO_4.$$

---

[1]) Gautier. C. R. 65, 468 (1867). [2]) A. W. Hofmann. A. 144, 115 (1867). [3]) Pelouze. J. pharm. 20, 399 (1834).

I Virkeligheden opstaar altid samtidig en ringe Mængde Alkylcyanid, og det er ikke umuligt, at denne Forbindelse først dannes, men hurtigt omdannes til det isomere Nitril. Ved 230-250° omdannes virkelig $C_2H_5.NC$ til $C_2H_5.CN$.

2) En anden Fremstillingsmaade er at ophede de fede Syrers Amider med Phosphorsyreanhydrid[1]) (sml. S. 94) f. Eks.:

$$\underset{\text{Propionamid}}{C_2H_5.CO.NH_2} = C_2H_5.CN + H_2O$$

Disse Forbindelser er ligesom de isomere Cyanider sædvanlig flygtige Vædsker, men af en ret behagelig Lugt. Kp. ligger omtr. 20° højere end de isomere Cyaniders. De højeste Led er faste. Ved Opvarmning med Alkalier eller stærke Syrer spaltes de let til Ammoniak og en fed Syre, der indeholder alle Kulstofatomerne, f. Eks.:

$$C_2H_5.CN + 2H_2O = C_2H_5.CO.OH + NH_3$$

Det ses heraf (ligesom af 2den Fremstillingsmaade), at Alkoholradikalet er og bliver forbundet med Kulstofatomet. Nærmere om deres Omsætninger med andre Stoffer s. S. 233.

Til Forklaring af Isomerien mellem $C_nH_{2n+1}.NC$ og $C_nH_{2n+1}.CN$, maa man antage, at Gruppen NC i Cyaniderne er enten $-\overset{V\ IV}{N}C$, eller $-\overset{III\ II}{N}C$[2]), hvorimod der ingen Tvivl kan være om, at den i Nitrilerne er $-\overset{IV\ III}{C}N$. For ikke uden Nødvendighed at antage divalent Kulstof slutter vi os her til den første Opfattelse (Sml. S. 44).

2. Cyansure Alkylsalte og Carbimider.

a. *Cyansure Alkylsalte*, $C_nH_{2n+1}.O.NC$, kendes ikke. Dog dannes de muligvis af Chlorcyan og Natriumalkoholater, thi af Produktet har man isoleret cyanursure Alkylsalte[3]).

b. *Carbimider*, $C_nH_{2n+1}.N.CO$, (Carbonylaminer, isocyansure Alkylsalte) dannes let ved en Reaktion, der skulde ventes at give cyansure Alkylsalte, nemlig tør Destillation af alkylsvovlsure Salte med Kaliumcyanat[4]). Sandsynligvis dannes ogsaa

[1]) Buckton og Hofmann. J. ch. soc. 9, 241 (1857). [2]) Se især Nef. A. 270, 267 (1892), 280, 291 (1894), 287, 265 (1895). [3]) Hofmann og Olshausen. Ber. 3, 269 (1870). Nef. A. 287, 310 (1895). [4]) Wurtz. C. R. 27, 241 (1848).

her først de cyansure Alkylsalte, som først ved Opvarmning omsætter sig til de isomere Carbimider (sml. nedenfor Sennepsolie). Carbimiderne er let flygtige Vædsker af ubehagelig Lugt, C_1 koger ved 45°, C_2 ved 60°. Ved Henstand polymeriseres de let til krystallinske Tricarbimider. Ved Destillation med Alkalier giver de Kulsyre og primære Aminer, f. Eks.:

$$C_2H_5.\overset{III}{N}(CO) + H_2O = \underset{\text{Æthylamin.}}{C_2H_5NH_2} + CO_2,$$

saa at Kvælstoffet er og bliver forbundet med Alkoholradikalet. Med Ammoniak eller Amider forener de sig let til alkylsubstituerede Urinstoffer:

$$CO.NR + HNH_2 = CO\langle\begin{matrix}NRH\\NH_2\end{matrix} \text{ eller } CO.NR + HNRH = CO\langle\begin{matrix}NRH\\NRH\end{matrix}$$

Ligesom med Alkalier giver de ved Opvarmning med Vand Kulsyre og et primært Amin, hvilket sidste dog i dette Tilfælde straks forener sig med en anden Del af Carbimidet til et symmetrisk dialkylsubstitueret Urinstof.

3. Thiocyansure Alkylsalte og Sennepsolier.

a. *Thiocyansure Alkylsalte*, $C_nH_{2n+1}.S.NC$, dannes paa normal Maade af Alkylbromider og Rhodankalium i vinaandig Opløsning eller ved Destillation af koncentrede vandige Opløsninger af Rhodankalium og alkylsvovlsurt Calcium[1]). Ogsaa Thiocyanallyl, $C_3H_5.S.NC$, dannes af Bromallyl og vinaandigt Rhodankalium ved 0° og kan udskilles af Vædsken med Vand, men naar man destillerer Forbindelsen, gaar den hurtigt over til den isomere Sennepsolie, $C_3H_5.N(CS)$. Gaar man derfor frem som sædvanlig til Fremstilling af thiocyansure Alkylsalte, faas ikke Thiocyanallyl, men straks Allylsennepsolie[2]). De thiocyansure Alkylsalte kan ogsaa dannes af Chlorcyan og Natriummercaptider (S. 196): $CNCl + NaS.C_nH_{2n+1} = NaCl + CN.S.C_nH_{2n+1}$. De er flygtige Vædsker af ubehagelig Lugt. C_1 koger ved 133°, C_2 ved 142°. Af vinaandigt Kaliumsulfhydrat sønderdeles de til Rhodankalium og Mercaptan, med Brint in statu nascendi giver de Cyanbrinte og Mercaptan. F. Eks.:

---

[1]) Cahours. A. ch. ph. [3] 18, 264 (1846). [2]) Gerlich. Ber. 8, 650 (1875).

$$C_2H_5.S.Cy + KSH = C_2H_5.SH + KSCy$$
$$C_2H_5.S.Cy + 2H = C_2H_5.SH + CyH$$

Heraf ses, at Alkylet er og bliver forbundet med Svovlatomet.

b. *Sennepsolier, Sulfocarbimider,* $C_nH_{2n+1}.\overset{III}{N}(CS)$, svarer ganske til Carbimiderne, kun indeholder de Svovl istedetfor Ilt. De kan ogsaa dannes af Carbimider og Phosphorpentasulfid. Til denne Gruppe af Forbindelser hører den egentlige Sennepsolie, Allylsennepsolie, $C_3H_5.N(CS)$. Det er den, Sennep skylder sin skarpe Smag og Lugt; dog findes den ikke som saadan i Sennepsfrøene, men dannes ved en Gæringsproces af de knuste og med Vand udrørte Frø, idet et Glykosid deri, myronsurt Kalium (s. Glykosider) spaltes til Sennepsolie, Sukker og surt Kaliumsulfat. Den flygtige Olie i Cochlearia officinalis er væsenlig en Butylsennepsolie, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\rangle CH.N.CS$. At Allylsennepsolien kan fremstilles af Bromallyl paa en Maade, som ellers giver thiocyansure Alkylsalte, er nævnt ovenfor. Ved omtr. 180° gaar Rhodanmethyl over til Methylsennepsolie. De øvrige Sennepsolier maa derimod fremstilles ad en mere vidtløftig Vej.

Blandes et primært Amin, bedst i afkølet, ætherisk Opløsning, med Svovlkulstof, forener de sig let, ligesom tør Ammoniak forener sig med tør Kulsyre. F. Eks.:

$$CS_2 + 2NEH_2 = CS\langle\begin{matrix}NEH\\S.NEH_3\end{matrix}$$: Æthylsulfocarbaminsurt Æthylammonium.

Forbindelserne, der sædvanlig straks udskilles krystallinsk af den ætheriske Vædske, kan paa forskellig Maade give Sennepsolier. I vandig Opløsning fældes de i Kulden af Metalsalte f. Eks. Sølvnitrat, men ved Kogning spaltes det dannede Sølvsalt til en Sennepsolie, Svovlsølv og Svovlbrinte. F. Eks.:

$$CS\langle\begin{matrix}NEH\\S.NEH_3\end{matrix} + AgNO_3 = CS\langle\begin{matrix}NEH\\SAg\end{matrix} + NEH_3.NO_3$$

og $CS\langle\begin{matrix}NE\\|SAg\end{matrix}|H = CS.NE + AgSH$ [$2AgSH = Ag_2S + H_2S$]

Sædvanlig anvendes Kvægsølvchlorid, og Processen benyttes baade til Fremstilling af Sennepsolier og, da disses Lugt er saa let kendelig, til Prøve paa primære Aminer[1]).

Sennepsolierne er farveløse Vædsker. Methylsennepsolien er dog mærkeligt nok fast og krystallinsk med Smp. 34, Kp. 119° (sml. Methyloxalat og Trimethylcarbinol). Æthylsennepsolie koger ved 134°, Allylsennepsolie ved 150°. De har en højst irriterende Lugt og trækker Blærer paa Huden. De er uopløselige i Vand, opløselige i Vinaand og Æther. Med Ammoniak forener de sig direkte til alkylsubstituerede Sulfourinstoffer, f. Eks.:

Allylsennepsolie $CS.N.C_3H_5 + HNH_2 = CS\langle^{N(C_3H_5)H}_{NH_2}$: (Thiosinnamin).

Med Vand spaltes de ved 200° under Dannelse af en primær Amin, Svovlbrinte og Kulsyre. Den oprindelige Proces er sikkert ligesom med Ammoniak:

$$CS.NR + HOH = CS\langle^{NRH}_{OH} = CSO + NRH_2 \quad [CSO + H_2O = CO_2 + H_2S]$$

Med Kaliumsulfhydrat forener de sig direkte til alkylsulfocarbaminsurt Kalium:

$$CS.NR + HSK = CS\langle^{NRH}_{SK}$$

Af alle Forhold ser man, at Alkoholradikalet er og bliver forbundet med Kvælstofatomet.

4. Salpetersyrlige Alkylsalte og Nitroparaffiner.

a. *Salpetersyrlige Alkylsalte*, $C_nH_{2n+1}.O.\overset{III}{N}O$, dannes paa normal Maade, nemlig ved at lede Salpetersyrlingdampe i den afkølede Alkohol eller ved at destillere Alkoholen med Kaliumnitrit og Svovlsyre. Det er meget letflygtige Forbindelser; Methylnitrit er endog en Luftart, Æthylnitrit, $C_2H_5.O.NO$, koger allerede ved 17°. Æthylnitrit sønderdeles af Kalilud paa normal Maade til Kaliumnitrit og Alkohol. Med Brint in statu nascendi (Tin og Saltsyre) giver det Alkohol, Ammoniak og Vand:

$$C_2H_5.O.NO + 3H_2 = C_2H_5.OH + NH_3 + H_2O.$$

[1]) A. W. Hofmann. Ber. 1, 25, 170 (1868). Hecht. Ib. 23, 282, (1890). Ponzio. Ib. 29, Ref. 651 (1896).

Isoamylnitrit (Kp. 96°) anvendes i Medicinen og til Fremstilling af flere Nitroso- og Diazoforbindelser.

b. *Nitroparaffiner*, $C_nH_{2n+1}.\overset{V}{N}O_2$, dannes (samtidig med en Del salpetersyrligt Alkylsalt) ved Destillation af Alkyljodider med Sølvnitrit og renses ved brudt Destillation[1]). Nitroparaffinerne er Vædsker, der er meget mere bestandige og meget mindre flygtige end de salpetersyrlige Alkylsalte. Saaledes koger Nitroæthan ved 113°. De har Karakter af svage, enbasiske Syrer og opløses i Natronlud, idet f. Eks.:

$$CH_3.CH_2(NO_2) + NaOH = CH_3.CHNa(NO_2) + H_2O \text{ [2])}$$
$$\text{eller} = CH_3.CH{=}NO.ONa + H_2O \text{ [3])}$$

men udskilles uforandret ved Overmætning med en Syre. Herved gaar RCH=NO.OH igen over til $RCH_2.NO_2$, hvad der kan paavises ved hurtig paa hinanden følgende Ledningsevnebestemmelser[4]), idet RCH=NO.OH er en Elektrolyt (en Syre), $RCH_2.NO_2$ ikke. Af Phenylnitromethan(s. aromatiske Forb.) kendes begge Former. Saadanne Forbindelser, der først efter Omlejning optræder som Syrer, kaldes Pseudosyrer[5]).

Med Brint in statu nascendi (Tin og Saltsyre) giver Nitroparaffinerne en primær Amin og Vand f. Eks.:

$$C_2H_5.NO_2 + 3H_2 = C_2H_5.NH_2 + 2H_2O.$$

Som det ses, er og bliver Alkoholradikalet forbundet med Kvælstofatomet.

Sætter man Natriumnitrit og derpaa svag Svovlsyre til en Natronopløsning af Nitroæthan, saa farves Vædsken blodrød, saalænge den endnu er alkalisk, men bliver farveløs ved Overskud af Svovlsyre, uden at der udskilles Nitroæthan. Ved Udrystning med Æther og frivillig Fordampning af Ætheren faas nu en lysegul, smukt krystalliserende Syre, Æthylnitrolsyre, hvis Alkalisalte er smukt røde. F. Eks.:

$$\underset{\text{Nitroæthan.}}{CH_3.C\left\langle\begin{matrix}\boxed{H_2 + O}\\ NO_2\end{matrix}\right.N.OH} = \underset{\text{Æthylnitrolsyre.}}{CH_3.C\left\langle\begin{matrix}N.OH\\ NO_2\end{matrix}\right.} + H_2O$$

Som Nitroæthan forholder sig de tilsvarende Forbindelser af primære Alkoholer (indtil C_8). De sekundære Nitroparaffiner derimod giver, naar

---

[1]) V. Meyer. A. 171, 1 (1874). [2]) V. Meyer l. c. [3]) Michael. J. pr. Ch. [2] 37, 507 (1888). Nef. A. 280, 263 (1894). [4]) Hollemann Ber. 33, 2913 (1900). [5]) Hantzsch Ber. 32, 577 (1899).

de opløses i Natronlud og der nu tilsættes Natriumnitrit og svag Svovlsyre, en blaa Vædske, som ved Overmætning med Svovlsyre bliver farveløs under Udskillelse af f. Eks. sekundært Propylnitrol, et farveløst, ildelugtende Krystalpulver, der i smeltet Tilstand (Smp. 76°) er dybt blaat og ligeledes opløser sig i Alkohol, Æther eller Chloroform med blaa Farve:

$$(CH_3)_2{=}C\langle\begin{matrix}H + HO\\NO_2\end{matrix}\rangle NO = (CH_3)_2{=}C\langle\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix} + H_2O$$

Sek. Nitropropan. Sek. Propylnitrol.

Som sekundært Niropropan forholder sig de tilsvarende Forbindelser af de nærmest højere sekundære Alkoholer (indtil C_5). Behandles derimod en tertiær Nitroforbindelse, f. Eks. det tertiære Nitrobutan, $(CH_3)_3.C.NO_2$, paa samme Maade, saa kan der ingen Substitution finde Sted, da der ingen Brintatomer er at substituere, og her indtræder derfor ingen Farveforandring. Dette tjener som et let Skelnemiddel mellem de lavere primære, sekundære og tertiære Alkoholer af Rækken $C_nH_{2n+1}.OH$.

5. Svovlsyrlige Alkylsalte og Sulfonsyreforbindelser.

Af disse maa vi nøjes med at omtale de allervigtigste.

a. *Svovlsyrligt Æthyl*, $C_2H_5.O.\overset{IV}{S}O.O.C_2H_5$, dannes paa normal Maade (S. 176), nemlig af Thionylchlorid, $\overset{IV}{S}OCl_2$, og Alkohol[1]):

$$SOCl_2 + 2C_2H_5.OH = SO(OC_2H_5)_2 + 2HCl$$

eller ved en mere indviklet Proces af Chlorsvovl og Alkohol[2]), idet disse kan antages først at danne Thionylchlorid, der da virker som før, og Mercaptan (S. 196):

$$S_2Cl_2 + C_2H_5.OH = SOCl_2 + C_2H_5.SH$$

I begge Tilfælde vindes svovlsyrligt Æthyl ved brudt Destillation som en Vædske (Kp. 161°), der lugter som Pebermynte og er uopløselig i Vand, men efterhaanden sønderdeles deraf til Alkohol og Svovlsyrling. Ved 200° spaltes Forbindelsen til Svovlsyrlinganhydrid og Æther[3]), hvad der turde være enestaaende hos Alkylsalte. Af Alkalier sønderdeles den meget langsomt til æthylsulfonsure Alkalier (se nedenfor). Æthylsvovlsyrligt Natrium kan kun faas ved at lede 1 Mol. tør Svovlsyrling i en Opløsning af Natrium i absolut Alkohol ($EONa + SO_2 = EO.SO.ONa$)

[1]) Carius. A. 111, 95 (1859). [2]) Ebelmen og Bouquet. A. ch. ph. [3] 17, 66 (1845). [3]) Michaëlis. A. 241, 150 (1887).

og sønderdeles overordenlig let[1]). Med Phosphorchlorid giver svovlsyrligt Æthyl først chlorsvovlsyrligt Æthyl, $Cl.SO.O.C_2H_5$ (Kp. 122°), der let sønderdeles af Vand til Svovlsyrling, Alkohol og Chlorbrinte[2]):

$$Cl.SO.O.C_2H_5 + H_2O = SO_2 + HCl + C_2H_5.OH,$$

b. *Æthylsulfonsurt Æthyl*, $C_2H_5.\overset{VI}{S}O_2.OC_2H_5$, dannes paa en Maade, der skulde ventes at give svovlsyrligt Æthyl, nemlig af Jodæthyl og Sølvsulfit[3]). Æthylsulfonsurt Æthyl koger først ved 207° og giver med Phosphorchlorid Æthylsulfonchlorid, $C_2H_5.SO_2.Cl$ (Kp. 171°), der vanskeligt sønderdeles af Vand, let af Alkalier, men paa en ganske anden Maade end det isomere chlorsvovlsyrlige Æthyl, nemlig:

$$C_2H_5.SO_2.Cl + 2KOH = C_2H_5.\overset{VI}{S}O_2.OK + KCl + H_2O.$$

Æthylsulfonsurt Kalium

Det saaledes dannede æthylsulfonsure Kalium, der simplere faas af Jodæthyl eller æthylsvovlsurt Kalium og svovlsyrlige Alkalier[4]), er meget bestandigt og sønderdeles ikke ved Kogning med Alkalier. Alkoholradikalet kan altsaa ikke være tilstede som $-O.C_2H_5$, men maa være forbundet med Svovlatomet. Dette fremgaar ogsaa af, at den frie Æthylsulfonsyre dannes ved Iltning af Mercaptan:

$$C_2H_5.SH + 3O = C_2H_5.SO_2.OH.$$

samt af, at omvendt Æthylsulfonchlorid med Brint in statu nasc. (Zink og Svovlsyre) giver Mercaptan:

$$C_2H_5.SO_2.Cl + 6H = C_2H_5.SH + HCl + 2H_2O.$$

Opløsningen af Æthylsulfonsyren taaler, i Modsætning til Æthylsvovlsyrlingen, Inddampning, hvorved Syren faas som henflydende Krystaller, der kun vanskelig iltes, selv af rygende Salpetersyre.

Lignende Sulfonsyrer, der især i de aromatiske Forbindelsers Kemi spiller en meget vigtig Rolle, kendes ogsaa af divalente Alkoholer f. Eks.:

---

[1]) Rosenheim og Liebknecht. Ber. 31, 405 (1898). Se ogsaa Ber. 38, 1298 (1905). [2]) Michaelis. Ber. 7, 1073 (1874). [3]) Kurbatow. A. 173, 7 (1874). [4]) Fr. Meyer. Ber. 23, 908 (1890).

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.SO_2.OH \end{matrix} \quad \text{og} \quad \begin{matrix} CH_2.SO_2.OH \\ | \\ CH_2.SO_2.OH \end{matrix}$$

Æthylenhydrinsulfonsyre — Æthylendisulfonsyre

Æthylenhydrinsulfonsyre (Isæthionsyre), dannes aldeles analogt med Æthylsulfonsyre ved Iltning af Æthylenthioglykol (S. 197) med Salpetersyre og ved Opvarmning af Æthylenchlorhydrin med Kaliumsulfit, men fremstilles ved at mætte absolut Alkohol med Damp af Svovlsyreanhydrid, hvorved dannes Æthylen, der straks forener sig med Svovlsyreanhydrid til Carbylsulfat, $C_2H_4,2SO_3 = \begin{matrix} CH_2.O.SO_2 \\ | \\ CH_2.SO_2.O \end{matrix}$, en straalet Krystalmasse, som ogsaa opstaar direkte af Æthylen og Svovlsyreanhydrid[1]). Carbylsulfat er Anhydridet af Æthionsyre (Æthylensulfonsvovlsyre), $\begin{matrix} CH_2.O.SO_2.OH \\ | \\ CH_2.SO_2.OH \end{matrix}$, som ogsaa dannes ved at opløse Carbylsulfat i koldt Vand, men kun kendes i Opløsning og som Salte[2]). Det ses, at Æthionsyre er den sure Svovlsyreæther af Isæthionsyre, betragtet som Alkohol. Opvarmes dens vandige Opløsning, spaltes Forbindelsen til Svovlsyre og Isæthionsyre[3]):

$$\begin{matrix} CH_2.O.SO_2.OH \\ | \\ CH_2.SO_2.OH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.SO_2.OH \end{matrix} + HO.SO_2.OH$$

Af Opløsningen faas Isæthionsyren paa samme Maade som Æthylsvovlsyre (S. 170). Den danner henflydende Krystaller og er meget bestandig. Herved adskiller den sig fra den isomere Æthylsvovlsyre. Tørt isæthionsurt Kalium giver med Phosphorchlorid paa sædvanlig Maade et Chlorid, $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2.SO_2Cl \end{matrix}$, der er halvt Alkoholchlorid, halvt Syrechlorid (sml. Mælkesyrens Chlorid) og kun for Syrechloridets Vedkommende sønderdeles af Vand til Chlorbrinte og Chloræthylensulfonsyre, $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2.SO_2.OH \end{matrix}$. Taurin, Isæthionsyrens Aminsyre (S. 227), kan fremstilles heraf.

Æthylendisulfonsyre (Disulfætholsyre), $C_2H_4(SO_2.OH)_2$, fremstilles aldeles analogt med Monosulfonsyren nemlig ved Iltning af Æthylendithioglykol (S. 197) eller ved Opvarmning af Bromæthylen med Kaliumsulfit. Den faas i fri Tilstand af Blysaltet med Svovlbrinte og danner letopløselige Krystaller.

Det vil ses, at disse Sulfonsyrer staar i et ejendommeligt Forhold til de tidligere omtalte Syrer. Saaledes er Æthylsulfonsyre = Propionsyre, hvis CO.OH er ombyttet med $SO_2.OH$, og i samme Forhold staar Isæthionsyre til Hydracrylsyre, Chloræthylensulfonsyre til β-Chlorpropionsyre og Disulfætholsyre til Ravsyre.

---

[1]) Regnault. A. ch. ph. 65, 98 (1837). [2]) Magnus. Pogg. 27, 378 (1833); 47, 514 (1839). [3]) Id. A. 6, 163 (1833).

B. Thioforbindelser.

1. Thioalkoholer (Thioler)

er i flere Henseender at betragte som Svovlbrintens sure Alkylsalte, saaledes dels i Følge deres Dannelsesmaade, dels fordi de som indeholdende -SH istedetfor -OH har en langt mere sur Karakter end Alkoholerne. Paa den anden Side svarer de ganske til Alkoholer og kan faas af disse ved Destillation med Phosphorpentasulfid, hvorved Ilt og Svovl ligefrem bytter Plads. Det samme er Tilfældet med flere af deres Afledningsprodukter. Saaledes kan Svovlæthyl, $(C_2H_5)_2S$, faas af Æther; Thiacetsyre, $CH_3.CO.SH$, af Eddikesyre osv., men Metoden egner sig kun undtagelsesvis til Fremstillingsmaade.

a. *Thioalkoholer af Formlen* $C_nH_{2n+1}.SH$ (Mercaptaner) dannes bedst ved Destillation af æthersvovlsure Kalium- eller Calciumsalte med Kaliumsulfhydrat, begge i konc. Opløsning[1]). Destillatet skilles fra Vand og tørres ved Destillation med Chlorcalcium. — Mercaptanerne er farveløse, flygtige Vædsker af højst ubehagelig og gennemtrængende Lugt (som Kaal eller Løg). Som Eksempel fremhæves Æthylmercaptan, Æthylsulfhydrat, $C_2H_5.SH$, hvis Egenskaber i alt væsenligt genfindes hos alle. Det fremstilles i det store (til Sulfonal S. 259) af fordraabet Chloræthyl og vinaandigt Kaliumsulfhydrat i stærke Autoklaver. Det koger ved 36°, kan blandes med Vinaand og er ogsaa noget opløseligt i Vand. Natrium opløser sig deri under Brintudvikling, hvorved dannes det krystallinske Natriummercaptid, $C_2H_5.SNa$, der er uopløseligt i Æther, letopløseligt i Vand og Vinaand. Med de fleste Metalsalte danner Mercaptanet saadanne Mercaptider af Formlen $\overset{n}{R}(S.C_2H_5)_n$. Især mærkes Kvægsølvmercaptid, $(C_2H_5.S)_2Hg$, der krystalliserer af Vinaand, dannes af Mercaptan og Kvægsølvilte [$HgO + 2C_2H_5.SH = H_2O + (C_2H_5.S)_2Hg$], eller endnu lettere af Mercaptan og Kvægsølvcyanid, og som har gvet Thioalkoholen dens Navn (mercurium captans). Med Svovlbrnte giver Kvægsølvmercaptid Svovlkvægsølv og Mercaptan. Ved Iltning med

[1]) Zeise. V. S. S. [4] m.n. 6, 1 (1833).

Salpetersyre danner Mercaptan Æthylsulfonsyre (S. 194). Ganske de samme Forhold viser Allylmercaptan, $C_3H_5.SH$, der lettest faas af Jodallyl og vinaandigt Kaliumsulfhydrat. Af Jod afbrintes Mercaptanerne til Disulfider, f. Eks. Allyldisulfid (S. 199).

b. *Divalente Thioalkoholer*. Heraf kan tænkes 2 Slags, f. Eks. Æthylenthioglykol, $\begin{matrix}CH_2.OH\\CH_2.SH\end{matrix}$, og Æthylendithioglykol, $\begin{matrix}CH_2.SH\\CH_2.SH\end{matrix}$, der begge kendes. De fremstilles ganske analogt med Mercaptan af Kaliumsulfhydrat og Æthylenchlorhydrin eller Æthylenbromid; de er begge flygtige Vædsker af højst modbydelig Lugt. Thioglykol ombytter med Lethed 1, Dithioglykol 2 Brintatomer med Metal under Dannelse af Forbindelser, der ganske svarer til Mercaptiderne. De iltes, som nævnt ovenfor S. 195, paa normal Maade, Thioglykol til Isæthionsyre, Dithioglykol til Disulfæthol-syre.

c. *Trivalente Thioalkoholer* dannes aldeles analogt med de divalente af Kaliumsulfhydrat og Glycerinets Mono-, Di- eller Trichlorhydrin og har aldeles tilsvarende Egenskaber.

2. Thiosyrer.

Da selv de monovalente Syrer, f. Eks. Eddikesyre, $CH_3.CO.OH$, indeholde to Iltatomer, vil man her kunne tænke sig 3 Slags Thiosyrer, f. Eks. $CH_3.CO.SH$, $CH_3.CS.OH$ og $CH_3.CS.SH$. Dog kendes kun de første[1]).

a. *Thiosyrer af Formlen* $C_nH_{2n-1}O.SH$ kan dannes dels ved Indvirkning af Phosphorsulfid paa Syrerne[2]), dels ved Omsætning af Syrechlorider med Kaliumsulfhydrat[3]) f. Eks.:

$$5\,C_2H_3O.OH + P_2S_5 = 5\,C_2H_3O.SH + P_2O_5$$
$$C_2H_3O.Cl + K.SH = C_2H_3O.SH + KCl.$$

Den saaledes fremstillede og ved Destillation rensede Thioeddikesyre (Thiacetsyre) er en farveløs Vædske (Kp. 93°), der lugter baade som Eddikesyre og som Svovlbrinte, lader sig blande med Vinaand og Æther, men er tungere opløselig i Vand. Med Phosphorchlorid giver den Chloracetyl, Chlorbrinte og Phosphorsulfochlorid (sml. S. 159):

$$C_2H_3O.SH + PCl_5 = C_2H_3O.Cl + HCl + PSCl_3$$

Af Salpetersyre iltes den til Svovlsyre og Eddikesyre.

---

[1]) C. V. Jørgensen. J. pr. Ch. [2] 66, 28 (1902). [2]) Kekulé. A. 90, 309 (1854). [3]) Jacquemin og Vosselmann. C. R. 49, 371 (1859).

b. *Thiosyrer af Glykolsyrerækken* er halvt Mercaptaner, halvt Carbonsyrer. Den bedst kendte er Thioglykolsyre (Thioleddikesyre), $\begin{matrix}CH_2.SH\\CO.OH\end{matrix}$, der kan dannes 1) i Analogi med Mercaptanerne ved at sætte Monochloreddikesyre til en konc. Opløsning af Kaliumsulfhydrat[1]):

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CO.OH\end{matrix} + K.SH = \begin{matrix}CH_2.SH\\CO.OH\end{matrix} + KCl$$

Samtidig dannes dog meget Sulfideddikesyre, $S(CH_2.CO.OH)_2$ (sml. S. 98). 2) I ren Tilstand faas disse Syrer ved Spaltning af xanthogenatsubstituerede fede Syrer (S. 201) og brudt Destillation i Vakuum. C_2 er en farveløs Olie, de højere Led er krystallinske[2]). Da de samtidig er Mercaptaner og Syrer, kan f. Eks. Thioglykolsyre danne 3 forskellige Slags Salte, nemlig (naar M = 1 Ækv. Metal):

$$\begin{matrix}CH_2.SH\\CO.OM\end{matrix}, \quad \begin{matrix}CH_2SM\\CO.OH\end{matrix} \quad \text{og} \quad \begin{matrix}CH_2.SM\\CO.OM\end{matrix}.$$

3. Thioæthere og Thiosyreanhydrosulfider.

a. *Thioæthere* staar i et ganske tilsvarende Forhold til Thioalkoholerne som Æthere til de almindelige Alkoholer, f. Eks.:

$$2C_2H_5.SH - H_2S = (C_2H_5)_2S$$
$$2C_2H_5.OH - H_2O = (C_2H_5)_2O$$

De dannes 1) ved Indvirkning af Alkoholradikalernes Haloidforbindelser paa en vinaandig Opløsning af Kaliumsulfid, K_2S, (de kan da udskilles af Destillatet med Vand) og 2) ved tør Destillation af Kvægsølvmercaptiderne f. Eks. $(C_2H_5S)_2Hg = (C_2H_5)_2S + SHg$. Det er farveløse, højst ildelugtende Vædsker, der ikke opløses af Vand, men let af Vinaand og Æther. I een Henseende adskiller de sig væsenlig fra de almindelige Æthere. Da de indeholder divalent Svovl og dette saa let antager en højere Valens, saa kan de forene sig direkte med Alkoholradikalernes Jodider og med flere Salte. De minder i saa Henseende om

[1]) Claesson. A. 187, 113 (1877). [2]) Biilmann. Org. Svovlforb. Kjøbenhavn, 1904, 65. V. S. O. 1905, 211.

Ammoniak eller især om de tertiære Aminer; denne Analogi skal omtales nærmere ved disse (S. 214). Æthylsulfid (Kp. 92°) iltes af varm fortyndet Salpetersyre til en neutral Vædske, der ikke kan destilleres, nemlig $(C_2H_5)_2\overset{IV}{S}O$, det s. k. Diæthylsulfinilte[1]). Af rygende Salpetersyre derimod til Diæthylsulfon[2]), $(C_2H_5)_2SO_2$, der krystalliserer i store, flygtige Tavler.

Nøjagtigt i samme Forhold som Æthylsulfid staar til Mercaptan, staar Allylsulfid, $(C_3H_5)_2S$, til Allylmercaptan. Allylsulfid udgør Hovedbestanddelen af Løgolien[3]), som faas ved Destillation af Hvidløg med Vand og renses ved brudt Destillation, tilsidst over Kalium. Det findes ogsaa i flere Korsblomster og fremstilles let af Jodallyl og Svovlkalium i vinaandig Opløsning. Det er en farveløs Vædske af intensiv Løglugt; det koger ved 140°.

b. *Thiosyreanhydrosulfider* (*Acylsulfider*) dannes ved Indvirkning af Phosphorpentasulfid paa de fede Syrers Anhydrider (sml. S. 196) og Destillation af Produktet. Saaledes dannes f. Eks. Acetylsulfid, idet

$$5\,(C_2H_3O)_2O + P_2S_5 = 5\,(C_2H_3O)_2S + P_2O_5;$$

men det kan ogsaa dannes ganske analogt med Svovlæthyl, nemlig ved Behandling af Chloracetyl med Svovlkalium. Det er en farveløs Vædske, der af Vand langsomt sønderdeles til Thiacetsyre og Eddikesyre:

$$(C_2H_3O)_2S + H_2O = C_2H_3O.SH + C_2H_3O.OH.$$

4. Alkylsalte af Thioalkoholer og Thiosyrer.

Af Alkoholerne $C_nH_{2n+1}.SH$ og Syrerne $C_pH_{2p-1}O.SH$ kan Alkylsalte dannes ved Indvirkning enten af Syreradikalernes Chlorider paa Natriummercaptider eller af Alkylhaloider paa Thiosyrernes Natriumsalte. F. Eks.:

$$C_2H_5.S.Na + C_2H_3O.Cl = C_2H_5.S.C_2H_3O + NaCl$$
$$C_2H_3O.S.Na + C_2H_5.J = C_2H_3O.S.C_2H_5 + NaJ.$$

---

[1]) Saytzeff. A. 144, 153 (1867). [2]) v. Oefele. A. 132, 86 (1864). [3]) Wertheim. A. 51, 289 (1844). Efter Semmler (Arch. Pharm. 230, 434 [1892]) indeholder Løgolie ikke $(C_3H_5)_2S$, men væsenlig $(C_3H_5)_2S_2$ og højere Sulfider.

I begge Tilfælde faas identiske Forbindelser. Ved Iltning med Salpetersyre giver saadanne Alkylsalte en fed Syre og Sulfonsyren af Alkoholradikalet, f. Eks.:

$$C_2H_5.S.C_2H_3O + H_2O + 3\,O = C_2H_5SO_2.OH + C_2H_3O.OH.$$

Af andre Alkylsalte, som hører herhen, skal vi kun omtale nogle Forbindelser af Sulfokulsyre (Svovlkulstof). De fuldtsvovlede Forbindelser, trithiokulsure Alkylsalte, RS.CS.SR, kan fremstilles paa lignende Maade som saa mange andre Alkylsalte, nemlig ved Indvirkning af Alkyljodider paa Kaliumtrithiocarbonat, K_2CS_3, i vinaandig Opløsning. Efter kort Tids Forløb er Indvirkningen forbi, Alkylsaltet udskilles med Vand og destilleres over Chlorcalcium. Det er alle gule Vædsker af ubehagelig Lugt og høje Kp. (over 200°). Imellem disse og de svovlfrie kulsure Alkylsalte (S. 176) kendes en hel Del Forbindelser, der samtidig indeholde Ilt og Svovl, og dette sidste snart i Stedet for Carbonylets, snart i Stedet for Hydroxylets Ilt. Af disse er der en sur Ætherart, Xanthogensyre, $C_2H_5O.CS.SH$, som har en større Interesse. Dens Kaliumsalt dannes let, naar man blander Svovlkulstof med en Opløsning af Kaliumhydroxyd i stærk Vinaand[1]) (hvad der væsenlig er det samme som Kaliumalkoholat):

$$CS_2 + C_2H_5.O.K = C_2H_5.O.CS.SK$$

Ved Afkøling udskilles Xanthogensyrens Kaliumsalt i farveløse Naale, som vaskes med Æther. Den vandige Opløsning giver med forskellige Metalsalte tungtopløselige xanthogensure Salte; med Cupridsalte dannes et mørkt Bundfald, sikkert Cupridxanthogenat, som imidlertid meget hurtigt omdannes til det smukt gule Cuprosalt, hvis Dannelse tjener som Reaktion paa Vinaand, og som har givet Syren Navn (ξανθός, gul; γεννάω, frembringer). Med Jod danner Kaliumxanthogenat et ejendommeligt Disulfid, idet

$$\begin{matrix} EO.CS.SK \\ + EO.CS.SK \end{matrix} + \begin{matrix} J \\ J \end{matrix} = \underset{\text{Xanthogendisulfid}}{\begin{matrix} EO.CS.S \\ EO.CS.\dot{S} \end{matrix}} + 2\,KJ, \text{ ganske som:}$$

$$\begin{matrix} Na.O.SO_2.S.Na \\ + Na.O.SO_2.S.Na \end{matrix} + \begin{matrix} J \\ J \end{matrix} = \underset{\text{Natriumtetrathionat}}{\begin{matrix} Na.O.SO_2.S \\ Na.O.SO_2.\dot{S} \end{matrix}} + 2\,NaJ$$

[1]) Zeise. V. S. S. [4] m. n. 1, 219 (1822).

Det er paa Dannelsen af denne Forbindelse, som er meget let smeltelig og opløselig i Æther, at det beror, at xanthogensure Alkalier med Cupridsulfat danner Cuprosalt[1]), idet:

$$\begin{array}{r|l} \text{EO.CS.S.} & \text{Cu.S.CS.OE} \\ + \text{EO.CS.S.} & \text{Cu.S.CS.OE} \end{array} = \begin{array}{l} \text{EO.CS.S} \\ \text{EO.CS.S} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Cu.S.CS.OE} \\ \text{Cu.S.CS.OE} \end{array}$$

Med stærk Saltsyre udskiller Kaliumxanthogenat i Kulden den frie Xanthogensyre, $C_2H_5.O.CS.SH$, som en farveløs Olie, der ved en ganske ringe Forøgelse af Temperaturen sønderdeles til Alkohol og Svovlkulstof.

Ved Indvirkning af Kaliumxanthogenat paa Alkalisalte af monohalogensubstituerede fede Syrer erstattes Halogenet af Xanthogensyreresten EO.CS.S-, og med Saltsyre kan derpaa udfældes krystallinske xanthogenatsubstituerede fede Syrer. Disse sønderdeles af Ammoniak til Xanthogenamid (S. 238) og Thioglykolsyrernes Ammoniumsalte, der kan skilles ved Æther, som opløser Xanthogenamid[2]). F. Eks.:

$$\underset{\text{Xanthogenateddikesyre}}{C_2H_5.O.CS.S.CH_2.CO.OH} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Xanthogenamid}}{C_2H_5.O.CS.NH_2} + \underset{\text{Thioglykols. Ammon.}}{HS.CH_2.CO.O.NH_4}$$

Af Ammoniumsaltene kan da Syrerne frigøres med Saltsyre og udrystes med Æther.

4. Anhydrider af Alkoholer med Ammoniak.

(*Aminer*).

Saadanne Forbindelser kan vel undertiden dannes direkte: $ROH + NH_3 - H_2O = RNH_2$, (f. Eks. af Alkoholer og Chlorzinkammoniak ved 250°), men i Reglen erstattes Alkoholhydroxylet først med Halogen (X), saa at Anhydriddannelsen er indirekte:

$$\begin{array}{llll} ROH + HX = RX + H_2O & & [R^{II}(OH)_2 + 2\,HX = R^{II}X_2 + 2\,H_2O] \\ RX + NH_3 = HX + NH_2R & & R^{II}X_2 + 2\,NH_3 = 2\,HX + N_2H_4R^{II}, \end{array}$$

og her kan den sidste Proces gentage sig, saa at tilsidst al Ammoniakens Brint træder ud i Form af Haloidbrinte. Man har da:

$$\begin{array}{llll} RX + NH_3 = HX + NH_2R & & R^{II}X_2 + 2\,NH_3 = 2\,HX + N_2H_4R^{II} \\ RX + NH_2R = HX + NHR_2 & & R^{II}X_2 + N_2H_4R^{II} = 2\,HX + N_2H_2R^{II}{}_2 \\ RX + NHR_2 = HX + NR_3 & & R^{II}X_2 + N_2H_2R^{II}{}_2 = 2\,HX + N_2R^{II}{}_3 \end{array}$$

[1]) Biilmann. V.S.O. 1900, 179. [2]) Id. Org. Svovlforb. 67. V.S.O. 1905, 211.

Aminer, som afledes af 1 Mol. Anmoniak, og som i Reglen indeholder monovalente Alkyler, kaldes Monaminer, Aminer, som afledes af 2 Mol. Ammoniak, og som i Reglen indeholder divalente Alkyler, kaldes Diaminer. Sml. S. 12-13. Ligesom vi skelnede mellem primære, sekundære og tertiære Alkoholer, efter som i $HO.CH_3$ 1, 2 eller 3 Methylbrintatomer var ombyttede med Alkyl (S. 61), saaledes skelner vi her mellem primære, sekundære og tertiære Aminer, efter som $^1/_3$, $^2/_3$ af eller al Ammoniakbrinten er ombyttet med Alkyl (S. 13). Aminerne kan herefter ogsaa opfattes som alkylsubstituerede Ammoniaker, og de har i Overensstemmelse hermed fuldstændig Ammoniakens Karakter, ja denne skærpes endog sædvanlig ved Indtrædelse af alifatiske Alkyler. Aminerne er hyppig opløselige i Vand med stærk alkalisk Reaktion. De forener sig direkte med Syrer uden Udskillelse af Vand til krystallinske Salte, der som oftest er opløselige i Vand og Vinaand, men uopløselige i Æther, og de giver med Brintplatinchlorid gule, krystallinske Chloroplatinater, der dog sædvanlig er lettere opløselige end Platinsalmiak.

En almindelig Metode til Fremstilling af Aminer er at opvarme Haloidalkyler i kortere eller længere Tid med vinaandigt eller konc. vandigt Ammoniak ved almindeligt Tryk eller hyppig i lukkede Kar[1]). I det store anvendes i Almindelighed Alkylbromider. Sædvanlig dannes, som ovenfor antydet, flere Forbindelser samtidig, f. Eks., idet $E = C_2H_5$, $En = C_2H_4$ (Æthylen):

$$\begin{aligned}
EJ + NH_3 &= NH_2E,HJ \\
2\,EJ + 2\,NH_3 &= NHE_2,HJ + NH_4J \\
3\,EJ + 3\,NH_3 &= NE_3,HJ + 2\,NH_4J \\
4\,EJ + 4\,NH_3 &= NE_4J + 3\,NH_4J
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
EnBr_2 + 2\,NH_3 &= N_2H_4En,2\,HBr \\
2\,EnBr_2 + 4\,NH_3 &= N_2H_2En_2,2\,HBr + 2\,NH_4Br \\
3\,EnBr_2 + 6\,NH_3 &= N_2En_3,2\,HBr + 4\,NH_4Br \\
4\,EnBr_2 + 8\,NH_3 &= N_2En_4Br_2 + 6\,NH_4Br
\end{aligned}$$

Vinaand og Overskud af Ammoniak fjernes ved Destillation. I Resten sønderdeles de jod- eller brombrintesure Salte af de primære, sekundære og tertiære Aminer og Ammoniak ved Op-

[1]) A. W. Hofmann. Ph. Tr. 1850, I, 93.

hedning med Kaliumhydroxyd til Jod- eller Bromkalium, Vand, Ammoniak og de frie Aminer, som da de er flygtige (se dog nedenfor) kan afdestilleres. Derimod sønderdeles de kvaternære Jodider og Bromider, NE_4J og $N_2En_4Br_2$, ikke af Alkalier, men udskilles, da de er uopløselige i stærk Kalilud. Hvorledes man af disse Forbindelser kan faa de kvaternære Ammoniumhydroxyder, skal nedenfor omtales. Den afdestillerede Blanding af de primære, sekundære og tertiære Aminer kan vel for Diaminernes, men ikke for Monaminernes Vedkommende skilles ved brudt Destillation. Monaminernes Adskillelse maa i de enkelte Tilfælde udføres efter særegne Metoder.

Saaledes kan man for Methyl- og Æthylaminer dryppe Blandingen af NH_2R, NHR_2 og NR_3 i afkølet Æthyloxalat. Herved paavirkes kun NH_2R og NHR_2, idet

$$\begin{matrix} CO.OE \\ | \\ CO.OE \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2R \\ | \\ NH_2R \end{matrix} = \underset{\text{Symm. Dialkyl-oxamid}}{\begin{matrix} CO.NHR \\ | \\ CO.NHR \end{matrix}} + 2\,HOE \quad \text{og:} \quad \begin{matrix} CO.OE \\ | \\ CO.OE \end{matrix} + NHR_2 = \underset{\text{Dialkyloxamids. Æthyl}}{\begin{matrix} CO.NR_2 \\ | \\ CO.OE \end{matrix}} + HOE$$

Det tertiære Amin destilleres af. Af Resten frasuges det flydende dialkyloxamidsure Æthyl, som efter Vaskning med Vand ved Destillation med Kalilud giver NHR_2. Den faste Rest af Dialkyloxamid giver paa samme Maade NH_2R.

I det følgende skal beskrives Metoder, som alene giver det primære eller det sekundære eller det tertiære Amin.

Primære Aminer er først fremstillede af Wurtz 1848 [se nedenfor (1)]; 1850 opdagede A. W. Hofmann den ovennævnte almindelige Metode til Fremstilling af primære, sekundære og tertiære Aminer samt kvaternære Ammoniumbaser. Dette blev Grundlaget for Gerhardt's Typeteori.

A. Monaminer.

I. Primære Monaminer, RNH_2, fremstilles:

1) Ved Sønderdeling af visse Forbindelser, som indeholder eet Alkyl, bundet til Kvælstof, især Alkylcarbimider, Alkylphtalimider og Nitroparaffiner.

a. Alkylcarbimider (S. 188) spaltes paa denne Maade ved Destillation med Kalilud[1]). F. Eks.:

$$CO.N.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + H_2N.C_2H_5$$

Carbimidmetoden ligger ogsaa til Grund for Fremstillingsmaade (3).

[1]) Wurtz. C. R. 28, 223, 323 (1848), 29, 169.

b. Alkylphtalimider, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NR$, (se Ptalsyre) sønderdeles ved Ophedning med rygende Saltsyre eller med Kalilud[1]). F. Eks.:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>NC_2H_5 + 2\,H_2O = C_6H_4<^{CO.OI}_{CO.OI} + H_2N.C_2H_5$$

Phtalsyre

Denne Metode har en meget udstrakt Anvendelighed, bl. a. til Fremstilling af Aminoalkoholer og Aminosyrer, og vil derfor ofte blive omtalt.

c. Nitroparaffiner (S. 192) reduceres med Brint in statu nasc. (især Tin og Saltsyre) til primære Monaniner. F. Eks.:

$$C_2H_5.NO_2 + 6\,H = C_2H_5.NH_2 + 2\,H_2O$$

Ad denne Vej fremstillede Zinin[2]) 1841 den vgtige aromatiske Amin Anilin (s. dette). 1872 viste V. Meyer, at Metoden ogsaa er anvendelig paa Nitroparaffiner.

Ogsaa Alkylcyanider (S. 187) og Sennepsolier (S. 191), der ligeledes indeholder Alkyl, bundet til Kvælstof, spaltes ved Opvarmning med fortyndede Syrer eller Vand under Dannelse a primære Aminer, men benyttes ikke til Fremstilling af disse.

2) Ved Brintning af Nitrilerne RCN (S. 187 og 233) dannes primære Monaminer, som indeholder 1 At. Kulstof mere end Nitrilets Alkyl[3]). Sml. S. 67. F. Eks.:

$$\underset{\text{Propionitril}}{C_2H_5.CN} + 4\,H = \underset{\text{n. Propylamin}}{C_2H_5.CH_2.NH_2}$$

Metoden er især anvendelig paa de højere Led, idet man opløser Nitrilet i absolut Alkohol og tilsætter Natrium[4]).

Ogsaa Syreamider[5]) (S. 218), Aldoximer og Ketoximer[6]) og Phenylhydrazoner[7]) af Aldehyder og Ketoner (S. 258) lader sig brinte (især med Natriumamalgam og Iseddike) under Dannelse af primære Aminer, der indeholder et Kulstofatom mere end Akylet i den oprindelige Forbindelse. F. Eks.:

$$\underset{\text{Acetamid}}{CH_3.CO.NH_2} + 4\,H = \underset{\text{Æthylamin}}{CH_3.CH_2.NH_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aldoxim}}{CH_3.CH{=}N.OH} + 4\,H = CH_3.CH_2.NH_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{Acetoxim}}{(CH_3)_2C{=}N.OH} + 4\,H = \underset{\text{Isopropylamin}}{(CH_3)_2.CH.NH_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aldehyd-Phenylhydrazon}}{CH_3.CH{=}N.NHC_6H_5} + 4\,H = \underset{\text{Æthylamin}}{CH_3.CH_2.NH} + \underset{\text{Anilin}}{NH_2C_6H_5}$$

---

[1]) Gabriel. Ber. **20**, 2224 (1887), **24**, 3104. [2]) **A. 44**, 283. [3]) Mendius. A. **121**, 129 (1862), [4]) Ladenburg Ber. **18**, 2956 (1885). Krafft. Ib. **22**, 811 (1889). [5]) Guerbet. Bull. [3] **21**, 778 (1899). [6]) Goldschmidt. Ber. **19**, 3232 (1886). Wislicenus og Hentzschel. A. **275**, 325 (1893). [7]) Tafel. Ber. **19**, 1924 (1886), **22**, 1854.

3) Af de fede Syrers Amider (S. 218), som blandes med Brom, hvorpaa der tilsættes kold Kalilud; f. Eks.:

$$CH_3.CO.NH_2 + 2\,Br + KOH = CH_3.CO.NHBr + KBr + H_2O$$

Monobromamiderne kan krystallisere af Æther (men isoleres ikke). Opvarmes de til 70° med Kalilud paa 30%, fraspaltes Brombrinte, og der dannes et Carbimid, som saa sønderdeles af Alkaliet efter (1) til Kulsyre og et primært Amin[1]). Ved Processen maa der antages en s. k. Beckmannsk Omlejring[2]) (sml. S. 265 n.). F. Eks.:

$$\begin{matrix} CH_3.CO \\ Br.\dot{N}H \end{matrix} = \begin{matrix} Br.CO \\ CH_3.\dot{N}H \end{matrix} - HBr \rightarrow \begin{matrix} CO \\ CH_3.\ddot{N} \end{matrix} + H_2O \rightarrow \begin{matrix} CO_2 \\ + CH_3.NH_2 \end{matrix}$$

Fra C_5 dannes dog i stigende Mængde Nitriler, idet det dannede Amin angribes af Bromet:

$$R.CH_2.NH_2 + 4\,Br = R.CN + 4\,HBr.$$

Opløses derimod de højere Amider i Methylalkohol, og tilsættes Brom og Natriummethylalkoholat, dannes alkylcarbaminsurt Methyl, hvoraf Aminet kan faas ved Destillation med læsket Kalk[3]):

$$R.CO.NH_2 + Na.O.CH_3 + 2\,Br = HBr + NaBr + RNH.CO.O.CH_3$$

og

$$RNH.CO.O.CH_3 + Ca(OH)_2 = RNH_2 + CaCO_3 + HO.CH_3$$

Saaledes er f. Eks. C_{17} fremstillet af Stearinsyrens Amid.

Egenskaber. C_1 (der i Form af Salte forekommer i Mercurialisarter) er en Luftart, som dog let fordraabes (Kp.— 6°). C_2 koger ved 18°. Ogsaa de højere Led er Vædsker indtil C_{12} (Smp. 37°). De sekundære Alkoholers primære Aminer koger ved lavere Temp. end de isomere primæres. De lavere Led er opløselige i Vand (af C_1 opløser 1 Rf. Vand 1150 Rf. ved 12°.5), har en stærk, om Ammoniak mindende Lugt, reagerer stærkt alkalisk og viser næsten i alle Forhold den største Lighed med Ammoniak. De højeste Led har ingen Lugt og er uopløselige i Vand. Karakteristisk for de primære Aminer er deres Overgang til Alkylcyanider (S. 187) og Sulfocarbimider (S. 190), ligesom at deres saltsure Opløsninger med Kaliumnitrit give den til Alkoholradikalet svarende Alkohol: $C_nH_{2n+1}.NH_2 + NHO_2 = C_nH_{2n+1}.OH + N_2 + H_2O$ (s. S. 67).

---

[1]) A. W. Hofmann. Ber. 15, 762 (1882), 19, 1822 (1886). [2]) Hoogewerff og van Dorp. R. P. B. 6, 376 (1888). [3]) Ber. 30, 898 (1899).

2. Sekundære Monaminer, R_2NH, dannes 1) paa ovennævnte almindelige Maade; 2) ved at forene de primære Aminer med Alkyljodider ($RNH_2 + RJ = NHR_2,HJ$) og destillere det dannede jodbrintesure Salt med Kalilud. Anvendes her Jodidet af et Alkyl, der er forskelligt fra det i det primære Amin, faas blandede sekundære Aminer, der samtidig indeholder 2 forskellige Alkyler. De sekundære Aminer koger ved lavere Temp. end de isomere primære (C_1C_1 Kp. 7°, C_2C_2 Kp. 56°). De laveste Led er letopløselige i Vand, de højere tungtopløselige Olier. De danner hverken Alkylcyanider eller Sennepsolier. Ogsaa overfor Salpetersyrling forholder de sig ganske anderledes end de primære, idet de dermed danner de s. k. Nitrosaminer[1]) (Nitrosodialkyliner), $R_2N.NO$. F. Eks.:

$$\underset{\text{Diæthylamin}}{(C_2H_5)_2N\boxed{H + HO}NO} = \underset{\text{Nitrosodiæthylin}}{(C_2H_5)_2N,NO} + H_2O$$

Herpaa grunder sig en Maade til Isolering af sekundære Aminer, idet Nitrosaminerne ved Kogning med konc. Saltsyre gendanner de sekundære Aminer ($R_2N.NO + H_2O = R_2NH + NO.OH$). Man opløser Blandingen af primære, sekundære og tertiære Aminer (S. 203) i fortyndet Saltsyre, opvarmer svagt med en konc. Opløsning af Natriumnitrit, hvorved den primære Amin dekomponeres, den sekundære danner en Nitrosamin, som enten udskiller sig eller destilleres af med Vanddamp, og vinder det tertiære ved Destillation af Resten med et Alkali[2]). Se ogsaa Dialkylaniliner hvoraf Dialkylaminer let vindes[3]). Sml. S. 209.

Nitrosaminerne er gule, alkaliske Olier, uopløselige i Vand og af høje Kp. (for C_1C_1 148°). I vinaandig Opløsning giver de med Brint in statu nascendi (Zinkstøv og Eddikesyre) de s. k. Hydraziner[4]). F. Eks.:

$$(CH_3)_2N.NO + 4H = (CH_3)_2N.NH_2 + H_2O$$

Saadanne Hydraziner er flygtige (C_1C_1 Kp. 87°), stærkt alkaliske Olier, som er letopløselige i Vand og Vinaand. Man kender flere Slags: $RHN.NH_2$, $R_2.N.NH_2$ og RHN.NHR, der alle afledes af $H_2N.NH_2$ (S. 231, 242). Det vigtigste er Phenylhydrazin, $H_2N.NHC_6H_5$ (s. aromat. Forb.).

Med Alkyljodider forener de sekundære Aminer sig til jodbrintesure Salte af:

---

[1]) Geuther. A. 128, 151 (1863). [2]) Heintz. A. 138, 319 (1866). [3]) Baeyer og Caro. Ber. 7, 964 (1874), 8, 616. [4]) E. Fischer. Ib. 8, 1587 (1875).

3. Tertiære Aminer, R_3N, der da faas ved Destillation med Kalilud. Ogsaa her dannes selvfølgelig let blandede Forbindelser f. Eks.:

$(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})N$: Methyl-Æthyl-Isoamylamin

Hvorledes de isoleres af Blandinger med primære og sekundære Aminer, er omtalt ovenfor. I ren Tilstand kan de faas ved Ophedning af de kvaternære Ammoniumhydroxyder (S. 208). I Bærmen fra Spiritusfabrikation af Roesukkermelasse findes et krystallinsk Stof, Betain (S. 228), som ved tør Destillation af den inddampede Bærme sønderdeles under Dannelse af Trimethylamin, hvis saltsure Salt ved 300° fraspalter Chlormethyl (S. 156), der vindes saaledes i det store.

Trimethylamin forekommer i Chenopodium vulvaria, i Slaaenblomster og i Sildelage, koger ved 3°.5, lugter modbydeligt som Sildelage og er letopløseligt i Vand. Triæthylamin (Kp. 89°) er tungere opløseligt i varmt end i koldt Vand, saa at en ved 20° mættet Opløsning allerede ved Haandens Varme deler sig i to Lag. De højere Led er næsten uopløselige; Tricetylamin, $(C_{16}H_{33})_3N$, er fast og krystallinsk.

De tertiære Aminer paavirkes ikke af Salpetersyrling. Med Brintoverilte forener de sig til henflydende Hydroxyder $NR_3(OH)_2$, som ikke afgiver Vand uden Sønderdeling[1]). Sml. PR_3O S. 212.

4. Kvaternære Ammoniumbaser. De tertiære Aminer forener sig let ved Opvarmning med Alkyljodider til krystallinske Forbindelser, der er sammensatte som Jodammonium, hvori alle 4 Brintatomer er ombyttede med Alkyl, og saadanne Forbindelser faas ligeledes ved fortsat Behandling af de primære og sekundære Aminer med Alkyljodider. Ved højere Temp. spaltes de kvaternære Jodider igen til Alkyljodid og tertiære Aminer, f. Eks.:

$$\underset{\text{Tetræthylammonium-jodid}}{N(C_2H_5)_4J} = \underset{\text{Triæthylamin}}{N(C_2H_5)_3} + C_2H_5J.$$

Af saadanne kvaternære Ammoniumjodider, hvoraf man kender en Mængde blandede (ɔ: som samtidig indeholde forskellige Alkyler), kan de tilsvarende Hydroxyder, f. Eks. $N(C_2H_5)_4.OH$, ikke faas ved Behandling med Kaliumhydroxyd, men kun ved Indvirkning af Sølvilte og Vand. Disse kvaternære Ammonium-

[1]) Mamlock og Wolffenstein. Ber. 34, 2499 (1901).

hydroxyder kan hyppigt krystallisere; de er meget letopløselige i Vand og viser sig som meget stærke laser, der fuldkomment kan maale sig med Kalium- og Natriumhydroxyd. De reagerer stærkt alkalisk, tiltrækker Kulsyre af Luften, uddriver Ammoniak af dets Salte, fælder Metalsalte under Udskillelse af Hydroxyder, opløser, naar de tilsættes i Overskud, Aluminium- og Zinkhydroxyd, forsæber Fedtstofferne og virker ætsende paa Huden. De er ikke flygtige. Ved Ophedning sønderdeles de til tertiære Aminer, Olefiner og Vand f. Eks.:

$$N(C_2H_5)_4.OH = N(C_2H_5)_3 + C_2I_4 + H_2O$$

Kun Tetramethylammoniumhydroxyd giver ikke Methylen (som ikke kendes i fri Tilstand) og Vand, men Methylalkohol. Saltene smage meget bittert. Med Jod i Jodkalium giver de krystallinske Overjodider, NR_4J_3 og NR_4J_5. Platinchloriddobbeltsaltene er tungtopløselige i Vinaand og Æther.

Le Bel[1]) fandt, at et kvaternært Ammoniumchlorid med 4 indbyrdes forskellige Alkylerkunde spaltes til optisk aktive Former. — Over Lighed i Krystalform mellem homologe Aminsalte har H. Topsøe[2]) foretaget omfattende Undersøgelser.

B. Diaminer.

Som allerede nævnt S. 202 kan ogsaa Diaminer vindes efter den almindelige Fremstillingsmaade for Aminer, nemlig ved Opvarmning af divalente Alkylbromider med vinaandigt Ammoniak[3]). Ogsaa her opstaar samtidig Bromider af primære, sekundære, tertiære og kvaternære Baser. Ogsaa her sønderdeles de 3 første Bromider ved Destillation med Kalilud til Bromkalium og de frie Aminer, som er Vædsker, der kan skilles ved brudt Destillation (Æthylendiamin koger ved 116°, Diæthylendiamin ved 146° og Triæthylendiamin ved 210°); medens det kvaternære Ammoniumbromid ikke sønderdeles af Kaliumhydroxyd, men kun af Sølvilte og Vand til et stærkt alkalisk Hydroxyd af ganske lignende Egenskaber som Tetræthylammoniumhydroxyd.

---

[1]) C. R. 112. 724 (1891). Ber. 33, 1003 (1900). [2]) V. S. O. 1882, 1. [3]) Cloez. L'Inst. 1853, 213; 1859, 233. A. W. Hofmann. C. R. 46, 255 (1858), 49, 781 (1859). Om Anvendelse af Æthylenbromid og vandigt Ammoniak se K. Rørdam. V. S. O. 1888, 59.

Men ogsaa de særlige Metoder til Fremstilling af primære og sekundære Monaminer (S. 203-4, 206) lader sig anvende til Fremstilling af tilsvarende Diaminer. Saaledes giver Cyan som Dinitril i alkoholisk Opløsning med Natrium Æthylendiamin[1]):

$$\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} + \begin{matrix} 4\,H \\ 4\,H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ CH_2.NH_2 \end{matrix}$$

og paa lignende Maade Cyanæthylen: Tetramethylendiamin, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, (Smp. 24°, Kp. 160°), og Trimethylencyanid: Pentamethylendiamin (Vædske af Kp. 178°). Sml. S. 75 ø. De to sidste forekommer som Ptomainer (Ligalkaloider; πτῶμα, Lig) i raaddent Kød[2]) og har derfor ogsaa resp. Navnene Putrescin og Cadaverin. De sekundære Diaminer fremstilles ligeledes analogt med de sekundære Monaminer, nemlig af tilsvarende Nitrosaminer; Diæthylendiamin (Piperazin) ogsaa af Diphenyldiæthylendiamin (af Anilin og Bromæthylen), idet:

$$\underset{\text{Diphenyldiæthylendiamin}}{C_6H_5N\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle NC_6H_5} \text{ med Salpetersyrling giver: } \underset{\text{p. Dinitroso-Diphenyldiæthylendiamin}}{NO.C_6H_4.N\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle N.C_6H_4.NO},$$

der med Alkalier under Optagelse af $2\,H_2O$ spaltes til Paranitrosophenol (s. Anilin) og Diæthylendiamin (Smp. 104°, Kp. 145°; Opløsningsmiddel for Urinsyre).

I de primære Diaminer kan de resterende 4, i de sekundære de resterende 2 Brintatomer ombyttes paa sædvanlig Maade med monovalente eller divalente Alkyler. De tertiære forener sig let direkte med Bromider eller Jodider af monovalente eller divalente Alkyler til kvaternære Bromider eller Jodider.

I Forbindelse hermed omtales naturligt en egen Slags Monaminer, som dannes ved Indvirkning af tertiære Monaminer paa divalente Alkylbromider eller -Bromhydriner, og af Ammoniak paa Æthylenilte. Saaledes forener Bromæthylen sig meget let med 1 Mol. Trimethylamin:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix} + N(CH_3)_3 = \begin{matrix} CH_2.Br \\ CH_2.N(CH_3)_3.Br \end{matrix}$$

Der dannes, som man ser, et Bromammonium, hvori 3 At. Brint er ombyttede med Methyl, det 4de med Monobromæthyl. I Overensstemmelse hermed giver dette Bromid med Sølvnitrat et tilsvarende Nitrat:

[1]) Ladenburg. Ber. 20, 2215 Anm. (1887). [2]) Bocklisch. Ber. 18, 1925 (1885).

$(C_2H_4Br)(CH_3)_3N.NO_3$. Med Sølvilte og Vand udskilles derimod alt Brom som Bromsølv, idet der for det første paa sædvanlig Maade dannes et Ammoniumhydroxyd, medens tillige det substituerede Bromæthyl taber Brombrinte under samtidig Dobbeltbinding af Kulstofatomerne[1]):

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2.N(CH_3)_3.Br \end{matrix} + 2\,AgOH = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH.N(CH_3)_3.OH \end{matrix} + 2\,AgBr + H_2O.$$

I dette Hydroxyd optræder altsaa et med Allyl homologt monovalent Radikal, C_2H_3, Vinyl, saa at Hydroxydet er Vinyltrimethylammoniumhydroxyd. Denne Forbindelse kaldes ogsaa Neurin. Den kan dannes af det nedenfor omtalte Cholin ved Kogning med Barytvand og forekommer i Hjernesubstansen og Nervevævet (νεῦρον, Nerve) og som Ptomain i forraadnet Kød.

Paa lignende Maade forholder de tertiære Phosphiner og Arsiner (S.212-213) sig overfor Bromæthylen.

Ligesom Bromæthylen forener Æthylenchlorhydrin sig med 1 Mol. tertiært Amin. Opvarmes det saaledes 24 Timer til 100° med Trimethylamin, saa dannes et krystallinsk Ammoniumchlorid, hvori 3 Brintatomer er erstattede af Methyl, det 4de af $C_2H_4.OH$ (Oxæthyl).

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.Cl \end{matrix} + \overset{III}{N}(CH_3)_3 = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.\overset{V}{N}(CH_3)_3.Cl \end{matrix}$$

Heraf kan med Sølvilte og Vand fremstilles det stærkt alkaliske Hydroxyd, Oxæthyltrimethylammoniumhydroxyd, der vanskeligt krystalliserer, og som viser Ammoniumbasernes sædvanlige Forhold. Dette Hydroxyd findes udbredt i Naturen. Det er fremstillet af Galden under Navnet **Cholin** (χολή, Galde) og forekommer udbredt i den dyriske Organisme, dog ogsaa i Planteriget f. Eks. i Humle (og derfor i Øl[3]), i Fluesvampen (Agaricus muscarius) sammen med det yderst giftige Muscarin, og som Spaltningsprodukt af Sinapin (se Glykosider)[4]). Det er mærkeligt, at af de 3 Forbindelser:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.\overset{V}{N}(CH_3)_3.OH \end{matrix}' \qquad \begin{matrix} CH(OH)_2 \\ | \\ CH_2.\overset{V}{N}(CH_3)_3.OH \end{matrix} \qquad \text{og} \qquad \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH.\overset{V}{N}(CH_3)_3.OH \end{matrix}$$

Cholin — Muscarin — Neurin

er de to sidste meget giftige, det første ikke.

I Organismen forekommer Cholin hyppigst i en ganske ejendommelig Forbindelse, **Lecithin**. Dette fremstilles lettest af Æggeblomme (λέκιθος) ved Udtrækning med Æthervinaand, Fordampning af Ætheren, Filtrering fra de udskilte Fedtstoffer og Fældning med vinaandigt Chlorcadmium. Herved fældes Lecithinets Chlorcadmiumforbindelse, som, fordelt i Vinaand, sønderdeles med Svovlbrinte. Filtratet fortyndes med Vand, udrystes med Æther og giver ved Fordampning af det ætheriske Lag saltsurt Lecithin. Dette opløses i Æthervinaand og rystes med Sølvilte, hvorved dannes Chlor-

[1]) A. W. Hofmann. A. ch. ph. [3] 54, 356 (1858). [2]) Wurtz. C. R. 65, 1015 (1867)). [3]) Kjeldahl. Carlsb. L. M. 3, 79 (1891). [4]) Om Cholin og dets homologe se R. Koefoed. Ib. 3, 88.

sølv og Lecithin, som krystalliserer af Filtratet. Dog maa dette først ved Svovlbrinte befries for opløst Sølvilte. Lecithin er et vokslignende, utydelig krystallinsk Legeme, som ikke opløses af Vand, men kun danner en klisteragtig Masse dermed; derimod opløses det af Æther og varm Vinaand. Lecithin er et Glycerid, hvori $^2/_3$ af Syren er Palmitin-, Stearin- eller Oliesyre, medens $^1/_3$ er Phosphorsyre, som tildels er neutraliseret med Cholin. Hyppigst, navnlig i Hjerne- og Nervesubstansen, er Palmitin-Oliesyre-Lecithin:

$$C_3H_5\begin{cases}O.C_{16}H_{31}O\\O.C_{18}H_{33}O\\O.PO.\begin{cases}OH\\O.C_2H_4.N(CH_3)_3.OH\end{cases}\end{cases}$$

Det følger heraf, at Lecithin samtidig er Fedtstof, fri Syre og fri Base. Det giver derfor ogsaa Salte baade med Syrer og Baser og forener sig som Følge deraf ogsaa med Salte. Som Syre danner det et Kaliumsalt, som Base et Platinchloriddobbeltsalt. Ved Kogning med Barytvand spaltes Lecithin til Baryumsaltene af de fede Syrer, glycerinphosphorsurt Baryum og Cholin[1]).

Æthylenilte forener sig meget let med Ammoniak; der dannes her 3 Forbindelser $NH_2(CH_2.CH_2.OH)$, $NH(CH_2.CH_2.OH)_2$ og $N(CH_2.CH_2.OH)_3$, Oxæthyl-, Dioxæthyl- og Trioxæthylamin[2]). De kan skilles ved brudt Destillation og er alle 3 tyktflydende Vædsker af høje Kogepunkter[3]).

Tillæg til Aminerne.

Phosphiner, Arsiner og Stibiner.

Fra den uorganiske Kemi kendes talrige Analogier mellem Kvælstof, Phosphor, Arsen og Antimon. Saadanne genfindes endnu mere paafaldende i den organiske Kemi, og da især for Aminernes Vedkommende.

Saaledes kendes *Alkylphosphiner*, der ganske svarer til Aminerne, og kan fremstilles paa analog Maade. Kun anvendes til de primære og sekundære Phosphiner ikke fri Phosphorbrinte, men Jodphosphonium og Zinkilte (altsaa Phosphorbrinte in statu nascendi) hvormed Alkyljodiderne ophedes i tilsmeltede Rør[4]). Vi skal her kun omtale Æthylphosphinerne, da de øvrige bekendte viser ganske analoge Forhold. Man har da f. Eks.:

$$2\,C_2H_5J + 2\,PH_4J + ZnO = 2\,P(C_2H_5)H_3J + ZnJ_2 + H_2O$$
$$2\,C_2H_5J + PH_4J + ZnO = P(C_2H_5)_2H_2J + ZnJ_2 + H_2O$$

[1]) Om Forsøg paa Syntese af Lecithin s. Hundeshagen. J. pr. Ch. [2] 28, 219 (1883). [2]) Wurtz. C. R. 53, 328 (1861). [3]) Knorr. Ber. 30, 910 (1897). [4]) A. W. Hofmann. Ber. 4, 605 (1871), 5, 104; 6, 303.

Da $P(C_2H_5)H_3.J$ (Æthylphosphoniumjodid) let søderdeles af Vand, til $P(C_2H_5)H_2$ (Æthylphosphin) og Jodbrinte, ledens $P(C_2H_5)_2H_2J$ (Diæthylphosphoniumjodid) først sønderdeles f Kalilud, saa kan de let skilles, idet man først behandler Reaktionsproduktet med Vand og opsamler det udviklede Æthylphosphin for sig i konc. Jodbrinte, hvormed det straks forener ig igen, og dernæst tilsætter Kalilud og afdestillerer Diætylphosphinet, der ligeledes opsamles for sig i Jodbrinte. Da Diæthylphosphinet er selvantændeligt i Luften, maa hele Operatinen udføres i en Brintatmosfære. Triæthylphosphin[1]) $P(C_2H_5)_3$, vindes sædvanligt ved at dryppe Phosphortrichlorid til en ætherisk Opløsning af Zinkæthyl (S. 215) i en Kulsyreatmosære[2]).

$$2\,PCl_3 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = 2\,P(C_2H_5)_3 + 3\,ZnCl_2,$$

frigøre Triæthylphosphinet med Kalihydrat og estillere det i en Brintstrøm. — Ogsaa Phosphinerne forener sig let med Alkyljodider. Triæthylphosphin danner saaledes med Jodæthyl: $P(C_2H_5)_4J$, Tetræthylphosphoniumjodid, der i alle væsenlige Forhold ganske ligner den tilsvarende Kvælstofforbindelse.

Æthylphosphin udmærker sig ligesom alle primære Phosphiner ved sin forfærdelige Lugt. Ogsaa Diæthyl- og Triæthylphosphin lugter højst ubehageligt; de to sidste tænder sig i Luften. Alle er de flygtige Vædsker, der let forener sig med Syrer til Salte. Af rygende Salpetersyre iltes Æthylphosphindamp til den 2-basiske Æthylphosphinsyre, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(HO)_2\end{matrix}\right\}PO$, Diæthylphosphoniumchlorid til den 1-basiske Diæthylphosphinsyre, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\HO\end{matrix}\right\}PO$, og Triæthylphosphin til det næsten indifferente Triæthylphosphinilte, $(C_2H_5)_3PO$, der nærmest har Karakter af et vandfrit, svagt Baseanhydrid, og som mere farefrit dannes ved Ophedning af Tetræthylphosphoniumhydroxyd: $[P(C_2H_5)_4.OH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6]$, et Forhold, hvorved dette adskiller sig fra den analoge Kvælstofforbindelse (S. 208). Æthylphosphinsyre svarer til Phosphorsyrling, Diæthylphosphinsyre til Phosphorundersyrling og

---

[1]) P. Thénard. C. R. 25, 892 (1846). [2]) Cahours og Hofmann. C. R. 41, 831 (1855).

Triæthylphosphinilte til Anhydriderne af de Hydroxyder, de tertiære Aminer danner med Brintoverilte (S. 207).

Af Arsen og Antimon dannes tertiære *Arsiner* og *Stibiner*, naar man opheder Arsennatrium, $AsNa_3$, eller Antimonnatrium, $SbNa_3$, med Jodider af Alkoholradikaler i Kar, der er fyldte med Kulsyre. Ogsaa disse Forbindelser er højst ildelugtende Vædsker. De har tildels tabt Ammoniakkarakteren, idet de ikke forener sig med Syrer, men vel med Alkoholradikalernes Jodider til faste, krystallinske Forbindelser som $As(C_2H_5)_4J$, der i høj Grad minder om de tilsvarende Kvælstofforbindelser. Ligeledes ilter de sig ligesom Triæthylphosphin let i Luften (Triæthylstibin tænder sig endog) under Dannelse af faste Ilter f. Eks. Triæthylarsinilte, $As(C_2H_5)_3O$.

Foruden disse danner Arsen flere andre Rækker Forbindelser med Alkoholradikalerne, hvoriblandt særlig mærkes de saakaldte **Kakodylforbindelser**[1]). Ved tør Destillation af Kaliumacetat med Arsensyrling[2]) dannes Kakodylilte, Arsendimethylilte,

$$4\,CH_3.CO.OK + As_2O_3 = \begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\!\!\rangle O + 2\,K_2CO_3 + 2\,CO_2.$$

Dog indeholder dette Kakodylilte noget Kakodyl (sml. nedenfor) og er derfor selvantændeligt. Det rene Kakodylilte er en Vædske af højst modbydelig Luft (*κακός*, slet; *ὄζω*, lugter) og ikke selvantændeligt. Med Syrer forener det sig som et vandfrit Ilte. Saaledes giver det med Chlorbrinte Kakodylchlorid, $(CH_3)_2As.Cl$, en farveløs Vædske af bedøvende Lugt. Dette brintes med Zink og Saltsyre i alkoholisk Opløsning til Dimethylarsin, $(CH_3)_2AsH$ (Kp. 36°), der er selvantændeligt[3]). Ved Opvarmning med Zink i en Kulsyreatmosfære giver Kakodylchlorid Chlorzink og Radikalet Kakodyl, $\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}$, der ved Vand skilles fra Chlorzinket og ligeledes er en Vædske af højst modbydelig Lugt og selvantændelig i Luften. Ved meget begrændset Adgang af Luft iltes Kakodyl til Kakodylilte. Ved Tilsætning af Kvægsølvilte til Kakodylilte under Vand dannes Kakodylsyre under Udskillelse af Kvægsølv:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\!\!\rangle O + H_2O + 2\,HgO = \underset{\text{Kakodylsyre.}}{2\,(CH_3)_2AsO.OH} + 2\,Hg.$$

Kakodylsyren faas ved Inddampning af Vædsken i farveløse Krystaller. Trods sit store Arsenikindhold (over 14 Procent) synes den ikke at være meget giftig. Kakodylsyren svarer ganske til Diæthylphosphinsyre:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\HO\end{matrix}\!\!\rangle AsO \qquad\qquad \begin{matrix}(C_2H_5)_2\\HO\end{matrix}\!\!\rangle PO$$

Kakodylsyre — Diæthylphosphinsyre

---

[1]) Bunsen. Pogg. 42, 145 (1837); A. 37, 1 (1841), 42, 14 (1842), 46, 1 (1843). [2]) Allerede foretaget 1760 af Cadet. [3]) Ber. 27, 1378 (1894).

og sønderdeles ligesaalidt som denne ved Opvarmning med rygende Salpetersyre.

Vigtige Bidrag til Alkylarsinernes Kemi skyldes Cahours og Riche (C. R. **92**, 361 [1854]) og Baeyer (A. **107**, 257 [1858]).

Sulfiner.

Ganske som Triæthylamin, Triæthylphosphin, Triæthylarsin og Triæthylstibin forener sig med Jodider af Alkoholradikaler, saaledes forholder ogsaa Alkoholradikalernes Sulfider sig. Eksempelvis forener Svovlæthyl, $\overset{II}{S}(C_2H_5)_2$, sig uden Vanskelighed med Jodæthyl og danner et Jodid, $\overset{IV}{S}(C_2H_5)_3J$, Triæthylsulfinjodid[1]), der forholder sig ganske som f. Eks. Tetræthylammoniumjodid: det sønderdeles ikke af Alkalier, men giver med Sølvilte og Vand en stærk Base, $S(C_2H_5)_3.OH$, hvoraf man kender en stor Række Salte bl. a. ogsaa Platinchloriddobbeltsaltet $[S(C_2H_5)_3]_2PtCl_6$. Analogien bliver endnu mere paafaldende, naar man sammenligner Iltningsprodukterne, hvorved erindres, at f. Eks. Diæthylphosphin, $(C_2H_5)_2\overset{III}{P}H$, som Forbindelse af det trivalente Phosphor, svarer til Mercaptan, $(C_2H_5)\overset{II}{S}H$, af det divalente Svovl osv. Nu giver Diæthylphosphin, som vi have set, ved Iltning med Salpetersyre Diæthylphosphinsyre, $(C_2H_5)_2.\overset{V}{P}O.OH$. Aldeles analogt giver Natriummercaptid (S. 196) ved Iltning i tør Luft æthylsulfinsurt Natrium[2]), $C_2H_5.\overset{IV}{S}O.ONa$. Triæthylphosphin, $(C_2H_5)_3P$, giver ved Iltning Triæthylphosphinilte, $(C_2H_5)_3\overset{V}{P}O$; ganske saaledes iltes Svovlæthyl, $(C_2H_5)_2\overset{II}{S}$, til Diæthylsulfinilte, $(C_2H_5)_2\overset{IV}{S}O$. Men medens Phosphor ikke optræder med højere Valens end 5, kan Svovlet foruden 2- og 4-gyldigt ogsaa optræde 6-gyldigt, og derfor faas med rygende Salpetersyre af Mercaptan: $C_2H_5.\overset{VI}{S}O_2.OH$ (Æthylsulfonsyre) og af Svovlæthyl: $(C_2H_5)_2\overset{VI}{S}O_2$ (Diæthylsulfon). Sml. S. 194 n. og 199. Man har altsaa:

---

[1]) v. Oefele. A. **132**, 82 (1864). [2]) Claesson. J. ph. Ch. [2] **15**, 199 (1877).

$$\overset{III}{E}PH_2 + 3\,O = \overset{V}{E}PO.(OH)_2$$

$$E_2PH + 2\,O = \overset{V}{E}_2PO.OH \quad \text{og:} \quad \overset{II}{E}SH + 2\,O = \overset{IV}{E}SO.OH$$

$$E_3P + O = \overset{V}{E}_3PO \quad \text{og:} \quad \overset{II}{E}_2S + O = \overset{IV}{E}_2SO$$

$$E_3P + EJ = \overset{V}{E}_4P.J \quad \text{og:} \quad \overset{II}{E}_2S + EJ = \overset{IV}{E}_3S.J$$

Men desuden: $\overset{II}{E}SH + 3\,O = \overset{VI}{E}SO_2.OH$

$$\overset{II}{E}_2S + 2\,O = \overset{VI}{E}_2SO_2$$

Metalforbindelser af Alkoholradikalerne

er nærbeslægtede med Triæthylarsin og Triæthylstibin. Vi kan kun omtale nogle særlig vigtige.

Zinkæthyl, $Zn(C_2H_5)_2$[1]), fremstilles af ætset eller forkobret Zink ved Opvarmning med Jodæthyl i en kulsyrefyldt Kolbe med omvendt Svaler, der ved en Kvægsølvventil er afspærret fra Luften. Først dannes Zinkæthyljodid, $C_2H_5.Zn.J$, som ved Ophedning i en Kulsyrestrøm til c. 150° spaltes til Jodzink, der bliver tilbage, og Zinkæthyl, som destillerer over. Zinkæthyl er en farveløs, let bevægelig Vædske, der er tungere end Vand og koger ved 118°. Det antændes øjeblikkeligt i Luften og maa derfor stadig behandles under Kulsyre. Ogsaa med Svovl, Chlor, Brom, Jod forener det sig, jævnlig under Ildfænomener. Af Vand sønderdeles det øjeblikkeligt under Udvikling af Æthan: $Zn(C_2H_5)_2 + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,C_2H_6$. Med Jodider af Alkoholradikaler giver det Paraffiner, for Eksempel: $Zn(C_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5J = ZnJ_2 + 2\,C_2H_5.C_2H_5$ (Diæthyl; Butan). Zinkalkyler har været et vigtigt Middel til at iværksætte forskellige Synteser. Se S. 151. Men nu udføres disse og andre Synteser (smst.) lettere med Magniumalkyljodid eller -Bromid, der faas ved at lade lige Rf. af Haloidalkyl og vandfri Æther flyde til tynde Magniumspaaner, og som efter Ætherens Fordampning bliver tilbage i Form af $MgRX,(C_2H_5)_2O$[2]). Med uorganiske Chlorider omsætter Zinkæthyl sig let. Saaledes danner det med Phosphortrichlorid, som ovenfor nævnt, Triæthylphosphin; med $AsCl_3$:AsE_3, med $SbCl_3$:SbE_3, med $BiBr_3$:BiE_3, med $SiCl_4$:SiE_4, med $GeCl_4$:GeE_4, med $SnCl_4$:SnE_4, med $PbCl_2$ (under Udskillelse af Bly): PbE_4, med $HgCl_2$:HgE_2. Af Kvægsølvæthyl og Metallerne faas BeE_2, MgE_2 og AlE_3.

[1]) Frankland. J. ch. soc. 2, 297 (1849); A. 85, 329 (1852). [2]) Grignard. A. ch. ph. [7] 24, 462 (1901).

Næsten alle disse er Vædsker. Magniumgruppens Alkylforbindelser dekomponeres af Vand (ligesom Zinkæthyl). Det samme er Tilfældet med Aluminiumæthyl. Æthylforbindelserne af Phosphorgruppen og Siliciumgruppen er ligesom Bly- og Kvægsølvæthyl uopløselige i Vand. Det er mærkeligt, at $HgE.OH$, $TlE_2.OH$, $SnE_3.OH$, $PbE_3.OH$ ligesom $PE_4.OH$, $AsE_4.OH$ og $SbE_4.OH$ fuldstændig have Karakter af monovalente Alkalier. **Siliciumæthyl**, $Si(C_2H_5)_4$, er en farveløs, i Vand uopløselig Vædske, hvorpaa Chlor mærkeligt nok virker direkte substituerende, saa at der dannes $Si(C_2H_5)_3(C_2H_4Cl)$. Denne Vædske (Kp. 185°) forholder sig fuldstændig som et Alkylchlorid; med Kaliumacetat omsætter den sig til den tilsvarende Eddikeæther: $Si(C_2H_5)_2.C_2H_4.O.C_2H_2O$, der forsæbes af vinaandigt Kaliumhydroxyd under Dannelse af en siliciumholdig Alkohol, $Si(C_2H_5)_3.CH_2.CH_2.OH$, som kaldes Siliconon ylalkohol, idet den svarer til en Isononylalkohol: $C(C_2H_5)_3.CH_2.CH_2.OH$. Her er altsaa Kulstof i en organisk Forbindelse erstattet af Silicium, og man kender fede Syrer, Ketoner og tertiære Alkoholer, hvori det samme er Tilfældet. Dog har de i Reglen kun ringe Lighed med de tilsvarende Kulstofforbindelser.

5. Anhydrider af Syrer og Ammoniak.

Medens Anhydriderne af Alkoholer og Ammoniak væsenlig dannedes indirekte, kan Anhydrider af Syrer og Ammoniak meget hyppig dannes direkte, idet Syrernes Ammoniaksalte ved Opvarmning eller paa anden Maade ligefrem afgiver et eller flere Mol. Vand. Da Syrerne er iltrigere end Alkoholerne og vi tilmed kender mange flere forskellige Slags Syrer end Alkoholer, kan det forudses, at disse Anhydrider vil være meget talrige og af meget forskellig Art.

En monovalent Syre som Eddikesyre vil kunne danne 2 Anhydrider med Ammoniak (sml. dog ogsaa S. 221 n):

$$\underset{\text{Ammoniaksalt}}{CH_3.CO.OH,NH_3} - H_2O = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3.CO.NH_2} \quad \text{Amid (Monamid)}$$

$$- 2H_2O = \underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} \quad \text{Nitril}$$

En divalent Dicarbonsyre som Ravsyre vil derimod kunne give flere Forbindelser:

$$\begin{matrix} CH_2.CO.OH,NH_3 \\ | \\ CH_2.CO.OH,NH_3 \end{matrix} - 2H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{matrix}$$

Normalt Ammoniaksalt — Succinamid — Amid (Diamid)

$$- 4H_2O = \begin{matrix} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CN \end{matrix}$$

Succinonitril — Nitril

Men da den som tobasisk Syre ogsaa kan danne et surt Ammoniaksalt, der forholder sig som en 1-basisk Syre, faar vi endnu:

$$\begin{matrix} CH_2.CO.OH,NH_3 \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix}$$

Amid og Syre — Succinamidsyre — Amidsyre

$$- 2H_2O = \begin{matrix} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix}$$

Nitril og Syre — β-Cyanpropionsyre (S. 236). — Halvnitril

Da imidlertid Amidsyrens videre Afvanding ogsaa kan tænkes at foregaa ved, at Amidbrint og Carboxylhydroxyl forener sig til Vand, er endnu et Tilfælde muligt, nemlig

$$\begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH.CO \\ | \\ CH.CO \end{matrix} \Big\rangle NH$$

Succinaminsyre — Succinimid — Imid

Man kender i Virkeligheden disse Ammoniakanhydrider af Ravsyren og ikke flere.

For en divalent Monocarbonsyre som Glykolsyre, der er halvt 1-basisk Syre, halvt monovalent Alkohol, vil igen indtræde afvigende Forhold, idet alle Anhydriderne vil have en lignende Dobbeltkarakter som Syren selv. Vi faar her:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH,NH_3 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}$$

Ammoniaksalt — Glykolamid — Amid (men tillige Alkohol)

$$- 2H_2O = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CN \end{matrix}$$

Nitril (men tillige Alkohol[1])

Ogsaa som Alkohol vil Glykolsyren kunne danne et Anhydrid med Ammoniak, nemlig:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + NH_3 - H_2O = \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Aminsyre { d: halvt Alkylamin, halv Syre; isomer med Amidet.

[1]) Denne Forbindelse kendes ikke for Glykolsyrens Vedkommende, men for den homologe Hydracrylsyre (S. 104) er den tilsvarende Forbindelse bekendt, nemlig det s. k. Æthylencyanhydrin (S. 235).

Sker der endelig samtidig Afvanding for begge Hydroxylgruppers Vedkommende, haves:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH,NH_3 \end{matrix} + NH_3 - 2H_2O = \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix} \text{ Aminamid } \left\{ \begin{matrix} \text{d: halvt Amin} \\ \text{halvt Amid} \end{matrix} \right.$$

For Syrer af højere Valens kompliceres Forholdene overordenligt, men det er saa meget mindre nødvendigt at opføre, hvilke Forbindelser her er teoretisk mulige, som meget faa af dem kendes. Af den givne Oversigt vil det imidlertid ses, at alle disse Forbindelser naturligt falde i 5 Grupper, Amider, Aminsyrer, Amidsyrer, Imider og Nitriler.

A. Amider.

De sædvanlige Amider staar i samme Forhold til Syrerne som de primære Aminer til Alkoholerne. F. Eks.:

$C_2H_5.OH$	$C_2H_5.NH_2$	og	$CH_3.CO.OH$	$CH_3.CO.NH_2$
Æthylalkohol	Æthylamin		Eddikesyre	Acetamid
$CH_2.OH$	$CH_2.NH_2$		$CH_2.CO.OH$	$CH_2.CO.NH_2$
$CH_2.OH$	$CH_2.NH_2$	og	$CH_2.CO.OH$	$CH_2.CO.NH_2$
Æthylenalkohol	Æthylendiamin		Ravsyre	Succinamid

De kan altsaa i Analogi med Aminerne baade betragtes som Anhydrider af Syrer med Ammoniak; som Ammoniak, hvori $^1/_3$ af Brinten er ombyttet med Syreradikal, og som Syrer, hvori Carboxylgruppens Hydroxyl er ombyttet med Radikalet Amid, $-NH_2$. Og ligesom de primære Aminer ved Ombytning af et af eller begge Amidgruppens Brintatomer med Alkoholradikal danner sekundære og tertiære Aminer, saaledes kan Amiderne paa analog Maade danne sekundære og tertiære Amider. Da imidlertid Amiderne inneholder Syreradikal i Stedet for Ammoniakens Brint, saa udviskes Ammoniakkarakteren hurtigt ved disse Substitutioner, og vi kender ingen Forbindelser af denne Art, der svarer til kvaternære Ammoniumbaser eller deres Salte.

De normale Amider, hvorved vi forstaar saadanne, hvori alle Carboxylgruppernes (men ingen andre) Hydroxylgrupper er ombyttede med Radikalet Amid, **dannes** især paa følgende Maader:

1) Aldeles analogt med Aminerne, nemlig ved Indvirkning af tør Ammoniak paa Syreradikalernes Chlori-

der og Udtrækning af Amidet fra det samtidig dannede Salmiak med absolut Alkohol[1]). F. Eks.:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.CO.Cl} + NH_3 = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3.CO.NH_2} + HCl$$

$$\underset{\text{Carbonylchlorid}}{CO.Cl_2} + 2\,NH_3 = \underset{\substack{\text{Carbamid}\\(\text{Urinstof})}}{CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}} + 2\,HCl$$

Her dannes ikke saaledes som ved Aminerne samtidigt sekundære og tertiære Forbindelser.

Metoden egner sig især for de højere Led af de fede Syrers Række, hvis Amider er tungtopløselige. Man blander blot Syren med 1 Mol. Phosphorpentachlorid, opvarmer svagt og drypper den dannede olieagtige Vædske i stærkt Ammoniakvand[2]).

2) Ganske almindeligt kan Amider dannes ved Opvarmning af Syrens normale Alkylsalte (selv Glycerider)[3]) med vinaandigt Ammoniak. Saaledes dannes Amiderne af de fede Syrer (ogsaa af de substituerede f. Eks. Trichloreddikesyre); af Glykolsyre og Mælkesyre; af Oxalsyrerækken; af Æblesyre, Vinsyre, Citronsyre o. m. a. Processen gaar altid saaledes for sig, at Gruppen $-CO.OC_2H_5$ eller lign. med Ammoniak omsætter sig til $-CO.NH_2 + HO.C_2H_5$ eller andre Alkoholer.

Ved en Kombination af (1) og (2) dannes Glykolsyrens Diamid, nemlig ved Ophedning af Monochloreddikesurt Æthyl med vinaandigt Ammoniak.

3) Ved Indvirkning af tør Ammoniak paa Syreanhydridet f. Eks.:

$$\underset{\text{Eddikesyreanhydrid}}{\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\Big\rangle O} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3.CO.NH_2} + \underset{\text{Eddikes. Ammoniak}}{CH_3.CO.ONH_4}$$

$$\underset{\text{Glykolid (S. 167).}}{\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix}\Big\rangle \begin{matrix}CH_2.O.\\CO.\end{matrix}\Big| \begin{matrix}CO\\O.\,CH_2\end{matrix}} + \underset{\text{2 Mol. Glykolsyreamid (Smp. 120°)}}{\begin{matrix}NH_2\\H\end{matrix}\Big\rangle = \begin{matrix}CH_2.OH\\CO.NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2.CO\\HO.CH_2\end{matrix}}$$

[1]) Liebig og Wøhler. A. 3, 268 (1832). [2]) Krafft og Stauffer. Ber. 15, 1728 (1882). Om en væsenlig Forbedring ved Anvendelse af Phosphortrichlorid s. Aschan. Ber. 31, 2344 (1898). [3]) Liebig. A. 9, 121 (1834).

4. Ved Ophedning af Syrens normale Ammoniaksalt, hvorved dette afgiver Vand[1]). F. Eks.:

$$\underset{\text{Eddikes. Ammonium}}{CH_3.CO.NH_4} = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3.CO.NH_2} + H_2O$$

$$\begin{matrix} CO.O.NH_4 \\ | \\ CO.O.NH_4 \\ \text{Oxals. Ammoniak} \end{matrix} = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \\ \text{Oxamld} \end{matrix} + \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix}$$

Udbyttet bliver betydelig større, naar man først opheder det tørre Ammoniaksalt i lukket Rør til 230° og derpaa, for de lavere Led af de fede Syrer, destillerer eller, for de højere Led, suger Opløsningen af det i Vandet ulige lettere opløselige Ammoniaksalt fra Amidet[2]).

5. Ved Destillation af Syren med Rhodankalium[3]). F. Eks.:

$$2\,CH_3.CO.OH + KSCN = CH_3.CO.OK + COS + CH_3.CO.NH_2$$

6. Ved Addition af Ammoniak til Imider faas Amider af 2-basiske Syrer. Saaledes Succinamid ved Opvarmning af Succinimid (S. 232) med vinaandigt Ammoniak[4]) og som bekendt Urinstof af Cyansyre og Ammoniak:

$$\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{matrix} \quad \text{og} \quad O{=}C{=}NH + NH_3 = O{=}C\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Om Udbyttet ved de forskellige Metoder s. Hofmann l. c.

Egenskaber. Amiderne er næsten alle faste, krystallinske Legemer. Af de fede Syrers Amider, $C_nH_{2n-1}O.NH_2$, er dog Formamid, C_1, en Vædske, der under delvis Sønderdeling koger ved c. 195°, men allerede Acetamid, C_2, danner lange, farveløse Naale (Smp. 82°, Kp. 222°). — Urinstof, Kulsyrens Amid, skal blive omtalt særskilt i Forbindelse med de Stoffer, som afledes deraf. — Alle disse ligesom Glykolsyrens og Mælkesyrens Amider er opløselige i Vand og Vinaand, kun de højeste Led af de fede Syrers Amider er uopløselige i Vand. Derimod udmærker Oxalsyrerækkens Amider, og især Oxamid, sig ved at være meget tungtopløselige i Vand og Vinaand. I Æther er de fleste Amider tungtopløselige, Glykol- og Mælkesyrens Amider opløses dog deri. — Amiderne er fuldstændig neutrale Legemer. Dog kan mange som substituerede

[1]) Dumas. A. ch. ph. 44, 131 (1830). [2]) A. W. Hofmann. Ber. 15, 977 (1882). [3]) Letts. Ib. 5, 669 (1872). [4]) Menschutkin A. 162, 181 (1872).

Ammoniaker forene sig med Syrer uden Udskillelse af Vand. Betragtes $(NH)^{II}$, Imid, som et med $\overset{II}{O}$ analogt Radikal, kan Amiderne ogsaa betragtes som en Slags Syrer, Acetamid f. Eks. som $CH_3.CO.(NH)^{II}.H$, og de forene sig jævnlig med Baser under Udskillelse af Vand til ejendommelige Salte f. Eks. $CH_3,C\ O.NH.Ag$ Ogsaa med Salte forener mange Amider sig. Sml. især Urinstof (S. 240).

Amiderne synes at være tautomere, idet de snart optræder som $R.C\lessdot^{O}_{NH_2}$ snart som $R.C\lessdot^{OH}_{NH}$. Thi $R_1.CO.NH.Ag$, hvor $R_1 = C_6H_5$ eller lign., giver med Jodæthyl ikke $R_1.CO.NHE$, men $R_1.C\lessdot^{OE}_{NH}$ d. e. en saakaldet Imidoæther (S. 233). Herefter skulde Sølvsaltet være $R_1.C\lessdot^{OAg}_{NH}$ og ventes med Saltsyre at ville give $R_1.C\lessdot^{OH}_{NH}$, men man faar det sædvanlige Syreamid[1]). Omvendt giver Benzamidnatrium, der dog sandsynligvis er $C_6H_5.C\lessdot^{ONa}_{NH}$, med Jodæthyl Forbindelsen $C_6H_5.C\lessdot^{O}_{NHE}$, hvis Æthyl utvivlsomt er bundet til Kvælstof[2]).

Ved Ophedning med Vand eller lettere med svage Syrer eller Alkalier optager Amiderne Vand og danner vedkommende Syre og Ammoniak. I denne Henseende viser de en mærkelig Forskel fra Aminerne. Omvendt kan mange Amider af monovalente Syrer ved Ophedning med Phosphorsyreanhydrid afgive Vand og danne Nitriler (sml. S. 188). Af Salpetersyrling sønderdeles mange Amider let, analogt med de primære Aminer, under Dannelse af vedkommende Syre, frit Kvælstof og Vand. Med Phosphorpentachlorid synes alle Amider let at ombytte deres Iltatom med 2 At. Chlor, men de saaledes dannede Forbindelser er meget ubestandige og gaar let over til Nitriler: $R.C.Cl_2.NH_2 - 2HCl = R.CN$.

Sekundære Amider, hvori et af Amidgruppens Brintatomer er erstattet af Syreradikal, kan dannes ved Ophedning af Amidet med Syrechlorider i lukket Rør til 110-115°[3]) eller ved Ophedning af Amidet eller Nitrilet med Syren, tertiære Amider faas af Nitrilet og Syreanhydridet. Disse Processer kræver sædvanlig en høj Temperatur. F. Eks.:

[1]) Enoch og Tafel. Ber. 23, 103, 1550 (1890). [2]) Stieglitz og Slosson. Ber. 34, 1614 (1901). [3]) Tarbouriech. C. R. 137, 128 326 (1903).

$$CH_3.CN + CH_3.CO.OH = \underset{\text{Diacetamid}}{(CH_3.CO)_2HN}$$

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} + (CH_3.CO)_2O = \underset{\text{Triacetamid}}{(CH_3CO)_3N}$$

Begge disse danner farveløse, let smeltelige Krystaller.

Sekundære og tertiære Amider, hvori et af eller begge Amidgruppers Brintatomer er ombyttede med Alkoholradikaler (Alkalamider; Alkylamider), dannes hyppigt ligesom de normale Amider (S. 219), især af Syrernes Alkylsalte eller Chlorider, kun med Anvendelse af primære eller sekundære Aminer i Stedet for Ammoniak. F. Eks.:

$$CH_3.CO.O.C_2H_5 + N(C_2H_5)H_2 = \underset{\text{Æthylacetamid}}{(CH_3.CO)(C_2H_5)HN} + HO.C_2H_5$$

Ganske analogt dannes f. Eks. Diæthyloxamid (S. 203), der er fast og krystallinsk, medens Æthylacetamid er flydende, o. m. a. Ofte fremstilles de ogsaa ved Indvirkning af Alkyljodider paa Amider, altsaa analogt med de sekundære Aminer (S. 206).

B. Aminsyrer.

Da disse er samtidig Aminer og Syrer, vil de dele begges Egenskaber. De kan som ovenfor omtalt kun dannes af Oxysyrer.

1. Aminsyrer af Glykolsyrerækken

have Formlen $C_nH_{2n+1}NO_2$, er altsaa isomere med salpetersyrlige Ætherarter og Nitroparaffiner (S. 191). De vigtigste er C_2, Glykolaminsyre (Glycin); C_3, Lactaminsyre (Alanin); C_6, Leucinaminsyre (Leucin). De **dannes** 1) ved Opvarmning af de fede Syrers Haloidsubstituter (eller bedre disses Alkylsalte) med Ammoniak[1]) f. Eks.:

$$\underset{\text{Bromeddikesyre}}{\begin{matrix}CH_2Br\\ \dot{C}O.OH\end{matrix}} + NH_3 = \underset{\text{Glykolaminsyre}}{\begin{matrix}CH_2.NH_2\\ \dot{C}O.OH\end{matrix}} + HBr$$

2) Paa lignende Maade som Syrerne selv (sml. S. 103), nemlig ved at opløse Aldehydammoniaker (S. 261) i Cyanbrinte og koge med fortyndet Saltsyre[2]) f. Eks.:

---

[1]) Perkin og Duppa. J. ch. soc. 11, 22 (1858). [2]) Strecker. A. 75. 27 (1850).

$$\underset{\text{Aldehydammoniak}}{CH_3.CH\langle^{NH_2}_{OH}} + HCN = H_2O + \underset{\text{Nitril}}{CH_3.CH\langle^{NH_2}_{CN}} \xrightarrow{\text{der som sædvanligt med Syrer giver:}} \underset{\text{Alanin}}{CH_3.CH\langle^{NH_2}_{CO.OH}}$$

3. Man kan ogsaa gaa den omvendte Vej, nemlig lade Cyanbrinte forene sig med Aldehyder eller Ketoner og nu ved Indvirkning af den beregnede Mængde vinaandigt Ammoniak faa dannet Aminsyrernes Nitriler, der da med Saltsyre giver Aminsyrerne[1]). F. Eks.:

$$CH_3.CHO + HCN = CH_3.CH\langle^{OH}_{CN} \longrightarrow CH_3.CH\langle^{NH_2}_{CN} \longrightarrow CH_3.CH\langle^{NH_2}_{CO.OH}$$

$$(CH_3)_2.CO + HCN = (CH)_3.C\langle^{OH}_{CN} \longrightarrow (CH_3)_2.C\langle^{NH_2}_{CN} \longrightarrow (CH_3)_2.C\langle^{NH_2}_{CO.OH}$$

Fremstillingsmaade (1) svarer ganske til Fremstilling af Aminerne af Haloidalkyler og Ammoniak, og ligesom ved disse kan Virkningen her fortsætte sig[2]), saa at man f. Eks. foruden:

$$N\begin{cases}CH_2.CO.OH\\H\\H\end{cases} \quad \text{opgaa faar:} \quad \underset{\text{Diglykolaminsyre}}{N\begin{cases}CH_2.CO.OH\\CH_2.CO.OH\\H\end{cases}} \quad \text{og:} \quad \underset{\text{Triglykolaminsyre}}{N\begin{cases}CH_2.CO.OH\\CH_2.CO.OH\\CH_2.CO.OH\end{cases}}$$

Ogsaa andre Fremstillingsmaader af Aminer lader sig anvende til Aminsyrer. Saaledes:

4. Brintning af Oxalsyrerækkens Halvnitriler d. v. s, Cyanmyresyre, Cyaneddikesyre[3]) osv. (S. 236) f. Eks.:

$$\underset{\text{Cyaneddikesyre}}{CH_2\langle^{CN}_{CO.OH}} + 4\,H = \underset{\text{Hydracrylaminsyre}}{CH_2\langle^{CH_2.NH_2}_{CO.OH}},$$

skønt Metoden ikke har faaet praktisk Betydning.

5. Indvirkning af halogensubstituerede fede Syrers Alkylsalte paa Phtalimidkalium og Kogning af Produktet med Saltsyre[4]). F. Eks.:

$$C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle NK + Cl.CH_2.CO.OE = KCl + C_3H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle N.CH_2.CO.OE$$

$$\xrightarrow{+2H_2O} C_6H_4\langle^{CO.OH}_{CO.OH} + H_2N.CH_2.CO.OE$$

---

[1]) Tiemann og Friedländer. Ber. 14, 1957 (1881). [2]) Heintz. Pogg. 115, 165 (1862). [3]) Engel. Ber. 8, 1597 (1875). [4]) Gabriel og Kroseberg Ber. 22, 426 (1889).

6. En i den nyeste Tid med Held anvendt Metode er at lade Salpetersyrling virke paa monoalkylsubstituerede Aceteddikeæthere eller Malonsyreæthere, hvorved dannes α-Isonitrosoderivater af fede Syrer, der let brintes til α-Aminsyrer[1]):

$$\begin{array}{l} CH_3.CO \\ \quad | \\ \overline{RC}|H + O| = N.OH = CH_3.CO.OH + \begin{array}{l} RC{=}N.OH \\ | \\ CO.OE \end{array} \xrightarrow{+4H} \begin{array}{l} RCH.NH_2 \\ | \\ CO.OE \end{array} \\ \quad | \\ \quad CO.OE \end{array}$$

$$\begin{array}{l} EO.CO \\ \quad | \\ \overline{RC}|H + O| = N.OH = EO.CO.OH + \begin{array}{l} RC{=}N.OH \\ | \\ CO.OE \end{array} \xrightarrow{+4H} \begin{array}{l} RCH.NH_2 \\ | \\ CO.OE \end{array} \\ \quad | \\ \quad CO.OE \end{array}$$

Sml. α-Diketoner S. 267.

Da Aminsyrerne samtidig er Alkoholaminer og Syrer, forener de sig direkte med Syrer, og Aminsyrerne faas efter (2) (3) og (5) som saltsure Salte, hvoraf Blysaltene kan fremstilles ved Kogning med Blyilte. Af Filtratet fra det basiske Chlorbly kan da Syrerne frigøres med Svovlbrinte og ved Inddampning faas krystallinske.

Ligesom de fede Syrers Oxysyrer, der fremstilledes i Analogi med (1) og (2), viste sig som hydroxylsubstituerede fede Syrer, saaledes kan disse Aminsyrer opfattes som fede Syrer, hvori et Brintatom er erstattet med Radikalet Amid, og benævnes derfor hyppigt Aminoeddikesyre, Aminopropionsyre, Aminocapronsyre osv.

Egenskaber. De er alle faste, krystallinske Legemer, der først smelter ved høj Temp. (Glycin ved c. 232°) og derved hyppigt delvis sublimerer uden Sønderdeling; ved videre Opvarmning sønderdeles de til lige Mol. Kulsyre og primært Amin f. Eks.:

$$\underset{\text{Alanin}}{CH_3.CH(NH_2).\boxed{CO.O}H} = \underset{\text{Æthylamin}}{CH_3.CH_2.NH_2} + CO_2$$

Ved Glycin gaar Virkningen dog let videre. De er opløselige i Vand (de højere Led dog tungtopløselige i koldt Vand), tungtopløselige i Vinaand, uopløselige i Æther. De smager hyppig sødt[2]) og reagerer fuldstændig neutralt, hvilket maa forklaresaf, at de samtidig

[1]) Se nærmere Dieckmann og Groeneveld. Ber. 33, 579, 600, især Anm. 2. (1900) samt E. Fischer og Weigert Ib. 35 3772 (1902).

[2]) Sml. E. Fischer. Ib. 35, 2662 og under Proteinstoffer.

er stærkt basiske Aminer og stærke Syrer, der gensidig binder hinanden. Bringes de sammen med f. Eks. Saltsyre, saa hæves denne Forbindelse, og der dannes Salte, som samtidig er normale Aminsalte (og derfor forener sig med Platinchlorid) og frie Syrer (og derfor reagerer stærkt surt). Ogsaa ved stærke Baser hæves hin Forbindelse, idet der dannes Salte, som samtidig er frie Aminer og derfor reagerer alkalisk. Mange normale Salte f. Eks. Chlorkalium fremkalder samtidig begge Virkninger, under Dannelse af krystallinske Forbindelser, som paa en Gang er f. Eks. et Kaliumsalt af Aminsyren og et Chlorbrintesalt af Aminet. Af Salpetersyrling sønderdeles Aminsyrerne ligesom de primære Aminer under Dannelse af vedkommende Syre, Kvælstof og Vand. F. Eks.:

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + NO.OH = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + N_2 + H_2O$$

Derimod afgiver de ikke Ammoniak selv ved Kogning med stærke Baser.

Efter denne almindelige Karakteristik af Gruppen skal vi nærmere omtale de to vigtigste, Glycin og Leucin.

Glycin, $C_2H_5NO_2$, (Limsukker, Glykokol, Aminoeddikesyre, Glykolaminsyre) optræder som Spaltningsprodukt af forskellige dyriske Substanser; saaledes dannes det af Lim og Elastin (s. Proteinstoffer) ved Indvirkning af Bugspyttet og ved Kogning med fortyndet Svovlsyre[1]) (deraf Navnet Glykokol: γλυκύς, sød: κόλλα, Lim): og af Galdens svovlfrie Syrer (se Galdestoffer) ved Kogning med Syrer eller Alkalier. Almindeligst fremstilles det af Hippursyre (en sekundær Glykolaminsyre, der i Stedet for et af Amidgruppens Brintatomer indeholder Benzoesyrens Radikal og findes i Planteædernes Urin, s. arom. Forb.) ved længere Tids Kogning med Saltsyre, hvorved dannes Benzoesyre og saltsurt Glycin[2]):

$$\underset{\text{Hippursyre}}{\begin{matrix} CH_2N(C_7H_5O)H \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + HCl + H_2O = \underset{\text{Salts. Glycin}}{\begin{matrix} CH_2.NH_2,HCl \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Benzoesyre}}{C_7H_5O.OH}$$

[1]) Braconnot. A. ch. ph. 13, 114 (1820). [2]) Dessaignes. C. R. 21, 1224 (1846).

Efter at den tungtopløselige Benzoesyre for største Delen har udskilt sig og Resten er udrystet med Æther, afdampes næsten til Tørhed; det saltsure Glycin sønderdeles med Ammoniak. Glycinet udfældes med Vinaand og renses ved Omkrystallisation.

Saltsur Glycinæther, $ClH.NH_2.CH_2.CO.OE$. Af den efter S. 222 (1) med Monochloreddikesyre og Ammoniak erholdte Blanding af Glycin og Salmiak afdampes al Ammoniak. Derpaa inddampes med Saltsyre paa en saadan Maade, at Massen granuleres fint. Den tørres saa ved 115°, pulveriseres og opvarmes med Alkohol under Tilledning af Chlorbrinte. Af Filtratet fra den for største Delen udskilte Salmiak, udkrystalliserer ved Afkøling den saltsure Glycinæther, som omkrystalliseres af absolut Alkohol[1]). Smp. 144°.

Med konc. Alkalier giver saltsur Glycinæther i Kulden Glycinæther, som en stærkt alkalisk Vædske, der er letopløselig i Æther[2]).

Leucin, $C_6H_{13}NO_2$, er ligeledes et Spaltningsprodukt af mange Proteinstoffer. Bedst faas det ved Kogning af Casein (Ostestof) med fortyndet Svovlsyre, og bedst renses det gennem sin Æthylæther, der ved formindsket Tryk koger under 100°[3]). Hvide (λευκός, hvid) Krystalblade, som er tungtopløselige i koldt Vand. Det naturlige er venstredrejende. Af Isovalerianesyrens Aldehyd faas med Ammoniak og Cyanbrinte (S. 222 n) et racemisk Leucin, hvis Formel altsaa er: $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH_2).CO.OH$ (α-Aminoisocapronsyre), og som med Penicillium glaucum spaltes og efterlader det naturlige venstredrejende Leucin, der altsaa ogsaa har den anførte Strukturformel[4]).

Det er i det foregaaende (S. 195) omtalt, at Isæthionsyre kan opfattes som Hydracrylsyre, hvori $CO.OH$ er ombyttet med $SO_2.OH$:

$CH_2.OH$	$CH_2.OH$
CH_2	CH_2
$CO.OH$	$SO_2.OH$
Hydracrylsyre	Isæthionsyre

Isæthionsyre forholder sig ogsaa i saa Henseende analogt med Glykolsyrerækken, at den danner to isomere Amidforbindelser, et Amid og en Aminsyre:

$CH_2.OH$	$CH_2.NH_2$
CH_2	CH_2
$SO_2.NH_2$	$SO_2.OH$
Isæthionamid	Isæthionaminsyre

---

[1]) Hantzsch og Silberrad. Ber. 33, 70 (1900). [2]) E. Fischer. Ber. 34, 433 (1901). [3]) E. Fischer. Ber. 34, 444 (1901). [4]) Schulze og Likiernik. Ber. 24, 669 (1891).

Det første vindes paa normal Maade ved Ophedning af isæthionsurt Ammoniak og giver som alle egenlige Amider ved Opvarmning med Alkalier Ammoniak. Den sidste er identisk med det fysiologisk vigtige Taurin[1]). Dette dannes af Oxegaldens (ταῦρος, Oxe) svovlholdige Syrer under samme Vilkaar som Glycin af de svovlfrie (s. Galdestoffer). Det forekommer ogsaa i flere dyriske Organer og kan fremstilles aldeles analogt med Glycin, Alanin og Leucin, nemlig ved Opvarmning af Chloræthylensulfonsyre (S. 195) med Ammoniak[2]). Det krystalliserer let af sin vandige Opløsning, er uopløseligt i Alkohol og Æther, sønderdeles ikke af Alkalier og viser sig i sine kemiske Forhold ganske analogt med Glycin. Med Salpetersyrling giver det paa normal Maade Vand, frit Kvælstof og Isæthionsyre.

Glycin, Alanin og Leucin er de tilsvarende fede Syrers α-Aminosyrer, men man kender ogsaa β-, γ-, δ- Aminosyrer, der faas af tilsvarende Haloidsubstituter. Ligesom γ- og δ- Oxysyrer osv. let ved Opvarmning giver cykliske Lactoner, giver de tilsvarende Aminosyrer ved Opvarmning let cykliske Lactamer f. Eks.:

$$\underset{\gamma\text{-Aminosmørsyre}}{\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH_2\\ |\\ CH_2.CO.OH\end{matrix}} - H_2O = \underset{\gamma\text{-Butyrolactam}}{\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ |\\ CH_2.CO\end{matrix}}\!\!>NH$$

Lactamerne er i Reglen faste, let smeltelige Stoffer, som ved Opvarmning med Syrer eller Alkalier optager Vand under Gendannelse af Aminosyrerne.

Ogsaa Diaminosyrer kendes. Vigtige Spaltningsprodukter af Proteinstofferne er to her hen hørende Forbindelser: Ornithin og Lysin. Det første er $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH$, altsaa α-δ-Diaminovalerianesyre, medens Lysin er α-ε-Diaminocapronsyre. I Overensstemmelse med disse Formler spaltes Ornithin af visse Bakterier til Kulsyre og Tetramethylendiamin, Lysin til Kulsyre og Pentamethylendiamin. Baade Ornithin og Lysin kan fremstilles syntetisk[3]).

Sekundære og tertiære Aminsyrer af Glykolsyrerækken, hvori et af eller begge Amidgruppens Brintatomer er substituerede af Syreradikal, er sjældne. Vigtige Eksempler paa de sekundære er den alt nævnte Hippursyre og Glykocholsyre (se Galdestoffer).

[1]) Tiedemann og Gmelin. Pogg. 9, 327 (1827). [2]) Kolbe. A. 122, 33 (1862).[3]) E. Fischer. Ber. 34, 454, 2900 (1901); S. P. L. Sørensen. Carlsb. L. M. 6, 1 (1902); E. Fischer og Weigert. Ber. 35, 3772 (1902).

Sekundære og tertiære Aminyrer af denne Række, hvori Amidgruppens Brintatomer delvi eller fuldstændigt er erstattede af Alkoholradikal, dannesmeget let analogt med Aminsyrerne selv, nemlig ved Behandlingaf halogensubstituerede fede Syrer med primære eller sekundære Aminer. Af Monochloreddikesyre og Methylamin faas saaleles Methylglycin eller Sarkosin, $\overset{CH_2.N(CH_3)H}{\underset{CO.OH}{|}}$, der ogsaa opræder som Spaltningsprodukt af Kreatin[1]) (S. 244) og Caffeïn (S. 252) med Barytvand. Sarkosinet ligner i alle Forhold Glycin, dog begynder det allerede at sublimere ved 100°.

En højst mærkelig Forbindelse, son slutter sig hertil, er Betain, $\overset{CH_2.N(CH_3)_3.\overline{OH}}{\underset{CO.O\overline{H}}{|}}$, der ved 100° aber 1 Mol. Vand og da, som det vil ses, er en kvaternær Ammoniumbase, hvis Basicitet er neutraliseret indenfor Molekulet selv, hvad der godtgør Rigtigheden af den (S. 225) anførte Opfattelse af disse Aminsyrers Neutralitet. Betain forekommer i Runkelroer (Beta vulgaris) og i Roesukkermelassen[2]), i Maltspirer og i flere Planter. Dets Chlorid kan fremstilles som sædvanligt ved Kogning af Monochloreddikesyre med Trimethylamin:

$$\overset{CH_2.Cl}{\underset{CO.OH}{|}} + N(CH_3)_3 = \overset{CH_2.N(CH_3)_3Cl}{\underset{CO.OH}{|}}$$

eller ved Iltning af Cholinets Chlorid med Chromsyre[3]).

$$\overset{CH_2.N(CH_3)_3Cl}{\underset{CH_2.OH}{|}} + 2O = \overset{CH_2.N(CH_3)_3Cl}{\underset{CO.OH}{|}} + H_2O$$

Betainet danner henflydende Krystaller, der er letopløselige i Vand og varm Vinaand. Man kender mange lignende Forbindelser, der alle er fremstillede syntetisk.

2. Aminsyre af Glycerinsyre.

Serin, $C_3H_7NO_3$, forholder sig til Glycerinsyre som Glycin til Glykolsyre, idet det er $CH_2(OH).CH(NH_2).CO.OH$, og kan frem-

[1]) Liebig. A. 62, 310 (1847). [2]) Scheibler. Ber. 3, 155 (1866). [3]) Liebreich. Ber. 2. 12, 167 (1869), 3, 161.

stilles i Overensstemmelse hermed af Glykolsyrens Aldehyd, $CH_2(OH).CHO$ med Cyanbrinte, Ammoniak og Saltsyre[1]) (S. 222). Det faas af Sericin (Silkelim, s. Proteinstoffer) ved Kogning med fortyndet Svovlsyre[2]), men det dannes ogsaa ved Spaltning af mange andre Proteinstoffer. Serin er krystallinsk og forholder sig i Opløselighed, Smag og i kemisk Henseende ganske analogt med Glycin, Alanin osv. Med Salpetersyrling giver det paa sædvanlig Maade Glycerinsyre:

$$CH_2OH.CHNH_2.CO.OH + HNO_2 = CH_2OH.CHOH.CO.OH + N_2 + H_2O$$

En lignende Forbindelse, men afledet af β-Thiolpropionsyre[3]), $HS.CH_2.CH_2.CO.OH$, er det s. k. Cystein $HS.CH_2.CHNH_2.CO.OH$, der faas ved Reduktion af Cystin med Tin og Saltsyre og danner uopløselige Krystaller, som i Luften let ilter sig til Cystin.

Cystin er sandsynligvis den tilsvarende Disulfidsyre $\begin{matrix} S.CH_2.CHNH_2.CO.OH \\ | \\ S.CH_2.CHNH_2.CO.OH \end{matrix}$

Det forekommer under visse Sygdomme i Urinen, og nogle sjældnere Blærestene bestaar væsenlig deraf[4]). Af disse faas det, ved Fordampning af det ammoniakalske Udtræk, i Krystaller, der er uopløselige i Vand og Vinaand, men opløselige i Alkalier og stærkere Syrer. Cystin forener sig med Syrer og med Salte. Koges det med stærk Kalilud, faas en Opløsning, der indeholder Svovlkalium.

3. Aminsyre af Æblesyrerækken.

l-Asparaginsyre, $C_4H_7NO_4$, (Aminoravsyre) forholder sig til Æblesyre som Glycin til Glykolsyre; den er nemlig Æblesyre, hvis alkoholiske Hydroxyl er ombyttet med Amid:

Æblesyre: $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ Asparaginsyre: $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$

Asparaginsyre findes i Roesukkermelasse og optræder som et almindeligt Sønderdelingsprodukt af Proteinstoffer[5]) ved Indvirkning af Syrer eller Alkalier, men fremstilles lettest af Aspa-

---

[1]) E. Fischer. Ber. 35, 3790 (1902). [2]) Cramer. J. pr. Ch. 96, 76 (1865). [3]) Se Friedmann. Beitr. zur ch. Physiol. 3, 1 (1902). [4]) Wollaston. Ph. Tr. 1810, 223. [5]) Ritthausen. J. pr. Ch. 106, 445 (1869).

ragin (s. nedenfor). Den danner farveløse Krystaller, som er tungtopløselige i koldt Vand og uopløselige i Vinaand og Æther. Dens vandige Opløsning drejer Polarisationsplanet svagt til venstre. Af Salpetersyrling omdannes den til Venstreæblesyre. Den forener sig med 1 Ækv. Syre til krystalliserende Salte. Overfor Carbonater forholder den sig som en 1-basisk Syre, med stærke Baser giver den Salte, som indeholder 2 Ækv. Metal, men reagerer alkalisk. Sml. S. 225 og 228.

Asparagin, $C_4H_8N_2O_3,H_2O$, er samtidig Aminsyre og Amidsyre, det er nemlig Asparaginsyrens Amid. Det forekommer i Asparges, i Rødderne af Althæa og i flere Plantedele, som har udviklet sig i Mørke, især i de saaledes udviklede farveløse Spirer af Bælgplanter[1]). Af saadanne Spirer fremstilles det ved at udpresse Saften, koge den, filtrere den fra udskilt Æggehvidestof og inddampe Filtratet. Ved Henstand udkrystalliserer Asparaginet. Det er tungtopløseligt i koldt Vand, lettere i varmt, uopløseligt i Vinaand og Æther. Det kendes i to Former, en l- og en d-Form, som begge findes i Vikker, og hvis hemiedriske Krystaller kan skilles mekanisk ligesom d- og l-vins. Natriumammonium. Det forener sig paa samme Maade som Glycin baade med Syrer, Baser og Salte. Ved Kogning med Alkalier giver det let Asparaginsyre under Udvikling af Ammoniak:

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{CO.NH_2} & & \mathrm{CO.OK} \\ \mathrm{CH.NH_2} + 2\,\mathrm{KHO} & = & \mathrm{CH.NH_2} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{NH_3} \\ \mathrm{CH_2} & & \mathrm{CH_2} \\ \mathrm{CO.OH} & & \mathrm{CO.OK} \end{array}$$

Asparagin — Asparagins Kalium.

Omvendt danner asparaginsurt Æthyl i vinaandig Opløsning med Ammoniak paa sædvanlig Maade Asparagin. Med Salpetersyrling giver Asparagin Venstreæblesyre.

Homolog med Asparaginsyren er Glutaminsyre, $C_5H_9NO_4$, der er α-Aminoglutarsyre. I Forekomst og Egenskaber slutter den sig nøje til Asparaginsyren og kendes ligesom denne i optisk forskellige Modifikationer.

Oxysyrernes saltsure α-Aminosyreæthere, f. Eks. saltsur Glycinæther, saltsur Asparginsyreæther o. fl. giver med Natriumnitrit **Diazoæthere**, som

[1]) Vauquelin og Robiquet. A. ch. 57, 88 (1806).

gule Olier, der er uopløselige i Vand, men kan blandes med Æther, og let sønderdeles. Saaledes giver:

$$\begin{matrix} CH_2.NH_3Cl \\ | \\ CO.OE \end{matrix} + NaNO_2 = NaCl + \begin{matrix} CH\langle N \\ | \quad \| \\ CO.OE \quad N \end{matrix} + 2H_2O$$

Salts. Glycinæther — Diazoeddikeæther

Diazoeddikeæther eksploderer med konc. Svovlsyre, men ikke ved Stød eller Slag. At de to Kvælstofatomer er forbundne til et divalent hele, ses af, at Forbindelsen ved Kogning med Vand giver glykols. Æthyl:

$$\begin{matrix} CH\langle N \\ | \quad \| \\ CO.OE \quad N \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OE \end{matrix} + N_2,$$

med Jod: dijodeddikesurt Æthyl, med konc. Saltsyre: monochloreddikesurt Æthyl under Udvikling af Kvælstoffet. Ved Indvirkning af konc. Natronlud forsæbes Diazoeddikeæther vel, men det dannede Natriumsalt polymeriseres til Natriumsaltet af den s. k. Bisdiazoeddikesyre:

$$\begin{matrix} NaO.CO.CH-N=N \\ | \\ N=N-CH.CO.ONa \end{matrix}$$

Opvarmes dette med middelstærk Svovlsyre, dannes Oxalsyre og Hydrazin under Optagelse af 4 Mol. Vand:

$$\begin{matrix} O_2 \quad H_2 \quad H_2 \\ HO.CO.CH-N=N \\ + \quad | \quad | \\ \quad N=N-CH.CO.OH \\ + H_2 \quad H_2 \quad O_2 \end{matrix} = \begin{matrix} HO.CO.CO.OH + H_2N.NH_2 \\ + H_2N.NH_2 \quad + HO.CO.CO.OH \end{matrix}$$

Paa denne Maade blev Hydrazin, hvis sure Sulfat er tungtopløseligt, først isoleret[1]).

C. Amidsyrer[2]).

De dannes kun af flerbasiske Syrer og er, som Navnet antyder, samtidig Amider og Syrer. De kan fremstilles paa flere Maader, saaledes 1) ved Ophedning af Syrens sure Ammoniaksalt, f. Eks.:

$$\begin{matrix} CO.O.NH_4 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + H_2O.$$

2) ved Opvarmning af Imidet eller Amidet med fortyndede vandige Alkalier. F. Eks.:

$$C_2H_4\begin{matrix}\langle CO \\ \langle CO\end{matrix}\rangle NH + Ba^1/_2.(OH) = C_2H_4\begin{matrix}\langle CO.NH_2 \\ \langle CO.OBa^1/_2\end{matrix}$$

Succinimid — Succinamidsurt Baryum

[1]) Curtius. Ber. 27, 775 (1894). S. ogsaa Hantzsch og Silberrad. Ib. 33. 58 (1900). Curtius og Müller. Ib. 37, 1261 (1904). [2]) De kaldes hyppig, men mindre korrekt Aminsyrer.

Paa lignende Maade giver Oxamid ved Opvarmning med fortyndet Ammoniakvand oxamidsurt Ammoniak, og Succinamid ved Kogning med Kalkvand succinamidsurt Calcium. — Amidsyrerne er sædvanlig krystallinske. I fri Tilstand er de temmelig ubestandige. Allerede ved Kogning med Vand gendanner de hyppigt, under Optagelse af Vand, det sure Ammoniaksalt af den oprindelige Syre. Med Salpetersyrling sønderdeles de ligesom andre Amidforbindelser let under Dannelse af Kvælstof, Vand og Syrer. — Deres Alkylsalte dannes sædvanlig ved ufuldstændig (sml. S. 219) Indvirkning af Ammoniak paa Syrens normale Alkylsalt f. Eks.:

$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + HOC_2H_5$$

Oxamidsurt Æthyl

Sekundære og tertiære Amidsyrer, hvori Brinten i Amidgruppen er ombyttet med Alkyl, faas let 1) naar man ved Fremstillingsmaade (1) i Stedet for et surt Ammoniaksalt anvender det sure Salt af en primær Amin f. Eks.:

$$\begin{matrix} CO.O.N(C_2H_5)H_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CO.N(C_2H_5)H \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + H_2O$$

Æthyloxamidsyre[1])

eller 2) i Form af Alkylsalte ved Indvirkning af sekundære Aminer paa Syrens Alkylsalt. Sml. S. 203. F. Eks.:

$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + N(C_2H_5)_2H = \begin{matrix} CO.N(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix}$$

Diæthyloxamidsurt Æthyl

hvoraf den tilsvarende Syre kan frigøres paa sædvanlig Maade.

D. Imider.

Da disse indeholder Gruppen Imid, NH, altsaa kan opfattes som NH_3, hvori 2 Brintatomer er substituerede, er de normale Imider sekundære Forbindelser.

De er i Reglen faste, krystallinske og letopløseige i Vand og Vinaand. Ravsyrens Imid (Succinimid) fremstilles ved Ophedning af Anhydridet i tør Ammoniak (sml. S. 219). Succinimid er krystallinsk (Smp. 126°), letopløseligt i Vand og Vinaand og har Karakter af en svag Syre. Ved Destillation med Zinkstøv giver det Pyrrol:

$$\text{Succinimid: } \begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>NH - 2O = \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>NH : \text{Pyrrol}$$

Tertiære Imider, hvori Imidgruppens Brintatom er ombyttet med Alkoholradikal, er beskrevne i det foregaaende. Carbimider og Senneps-

[1]) isomer med oxamidsurt Æthyl.

olier er nemlig saadanne Substitutionsprodukter af Kulsyrens og Sulfokulsyrens Imider. Ogsaa Sulfocarbimider med Syreradikal i Stedet for Brint er bekendte og fremstillede analogt med Sennepsolierne.

E. Nitriler.

Da disse indeholder Gruppen $-\overset{IV\,III}{C}N$ og saaledes alle Ammoniakens Brintatomer er substituerede, er de normale Nitriler tertiære Forbindelser. De udmærker sig alle ved, at de ved Opvarmning med Alkalier eller Saltsyre gaar over til Syrer, idet $RCN + 2H_2O = RCO.OH + NH_3$.

1. De fede Syrers Nitriler

har Formlen $C_mH_{2m+1}.CN = C_nH_{2n+1}N$. Deres Fremstillingsmaade og almindelige Egenskaber er beskrevne S. 187—88. Med Brint in statu nascendi giver de primære Aminer (S. 204). Som substituerede Ammoniaker, $N(C.R)^{III}$ forener de sig med Haloidbrinter og med mange Haloidsalte til krystallinske Forbindelser[1]). Under Medvirkning af stærk Svovlsyre forener de sig med Vand til Amider: $R.CN + H_2O = RC\langle^{O}_{NH_2}$. Med Svovlbrinte giver de i vinaandig Opløsning Thiamider[2]): $R.CN + H_2S = R.C\langle^{S}_{NH_2}$ eller $R.C\langle^{SH}_{NH}$[3]). Med Alkoholer forener Nitrilerne sig under Indvirkning af tør Chlorbrinte til Chlorhydrater af Imidoæthere[4]) f. Eks. $R.CN + HOE = RC\langle^{OE}_{NH}$, altsaa Alkylsalte af Amiderne, betragtede som Imidosyrer (S. 221), og som med vinaandigt Ammoniak let gaar over til Amidiner ($R.C\langle^{OE}_{NH} + NH_3 = R.C\langle^{NH_2}_{NH} + HOE$), d. v. s. Imidosyrernes Amider, ganske som Syrernes Alkylsalte paa samme Maade giver Syreamider (S. 219). Med Hydroxylamin forener Nitrilerne sig til Amidoximer[5]): $R.CN + H_2N.OH = R.C\langle^{NH_2}_{N.OH}$, hvide, krystallinske Legemer, som ved Opvarmning

---

[1]) S. bl. a. Biltz. Ber. **25**, 2533 (1892). [2]) Bernthsen. A. **192**, 45 (1878). [3]) Sml. Biilmann Org. Svovlforb. Kbhvn., 1904, 107. [4]) Pinner. Ber. **16**, 353, 1643 (1883), **17**, 184, 2002. [5]) Tiemann. Ber. **17**, 2746 (1884).

med Vand let danner Syreamider under Gendannelse af Hydroxylamin: $R.C\langle^{NH_2}_{N.OH} + H_2O = R.C\langle^{NH_2}_{O} + H_2N.OH$.

Knaldsure Salte[1]) kan opfattes som Acetonitril, hvori 1 At. Brint er substitueret med Salpetersyrens Radikal, NO_2, og 2 med Metal:

CH_3	$C(NO_2)\overset{II}{Hg}$	$C(NO_2)Ag_2$
$\dot{C}N$	$\dot{C}N$	$\dot{C}N$
Acetonitril	Knaldkvægsølv	Knaldsølv

Denne Anskuelse hidrører fra Kekulé[2]), som viste, at Knaldkvægsølv, fordelt i Vand, ved Tilledning af Chlor spaltes til Chlorpikrin (S. 244), Chlorcyan og Kvægsølvchlorid:

$$\begin{matrix} C(NO_2)Hg \\ \dot{C}N \end{matrix} + \begin{matrix} 5\,Cl \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} C(NO_2)Cl_3 + HgCl_2 \\ + CNCl \end{matrix}$$

Ogsaa andre Reaktioner peger i samme Retning, men da Carstanjen og Ehrenberg[3]) ligesom Steiner[4]) fandt, at Knaldkvægsølv ved Kogning med Saltsyre glat sønderdeles til Kvægsølvchlorid, Myresyre og Hydroxylamin, og da en Dannelse af Hydroxylamin under saadanne Forhold er karakteristisk for alle Forbindelser, der indeholder Gruppen = N.OH, f. Eks. Aldoximer (S. 258): R.CH:N.OH, Acetoximer (ib.): R_2.C:N.OH, Amidoximer (S. 233): $R.C\langle^{NH_2}_{N.OH}$, anses det for sandsynligst, at ogsaa Knaldsyren indeholder hin Atomgruppe, og at Spaltningen af Knaldkvægsølv med Saltsyre foregaar saaledes:

$$\begin{matrix} C:N.O \\ \ddot{C}:N.O \end{matrix}\rangle Hg + 2\,HCl + 4\,H_2O = \begin{matrix} H.CO.OH \\ H.CO.OH \end{matrix} + HgCl_2 + \begin{matrix} NH_2.OH \\ NH_2.OH \end{matrix}$$

Sandsynligvis bør dog Knaldsyrens Formel halveres til $\ddot{C}$:N.OH, altsaa med divalent Kulstof[5]).

Knaldsølv og Knaldkvægsølv dannes begge paa samme Maade, nemlig ved at opløse Sølv eller Kvægsølv i stærk Salpetersyre under Tilsætning af Vinaand, hvorved:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H_2.OH \end{matrix} + O\langle^{NO}_{NO} = \begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} NO \\ NO \end{matrix} = \begin{matrix} C:N.OH \\ + C:N.OH \end{matrix} + \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix}$$

og: $C:N.OH + AgNO_3 = C:N.OAg + HNO_3$

---

[1]) Howard. Ph. Tr. 1800, 222. Liebig. A. ch. ph. 24, 294 (1823). Liebig og Gay-Lussac 25, 285 (1824). [2]) A. 101, 200 (1857). [3]) J. pr. Ch. [2] 25, 232 (1882). [4]) Ber. 16, 1484, 2419 (1883). [5]) L. Wøhler. Ber. 38, 1351 (1905).

Ved Afkøling udskilles de krystallinske knaldsure Salte. Disse er tungtopløselige i koldt Vand, lettere i kogende, hvoraf de kan omkrystalliseres. Sølvsaltet eksploderer ved det svageste Stød eller ved Opvarmning (over 100°) med yderste Voldsomhed, ja endog under Vand. Kvægsølvsaltet er ligeledes særdeles eksplosivt og forpuffer ved Opvarmning (over 180°) og ved Slag eller Stød. Blandet med Salpeter og Bindemidler anvendes det til Sats i Fænghætter og Kobberpatroner. Den frie Knaldsyre kan ikke fremstilles af de knaldsure Salte. Fordelte i Vand sønderdeles disse vel af Svovlbrinte, men samtidig spaltes Molekulet.

2. *Glykolsyrerækkens Nitriler.*

Som Eksempler paa disse skal nævnes Hydracrylsyrens og Mælkesyrens isomere Nitriler. Det første faas, idet Æthylenæther, det sidste, idet Aldehyd ved Henstand forener sig med vandfri Blaasyre. Begge er farveløse Olier, der kun under formindsket Tryk kan destilleres uden Sønderdeling.

$$\underset{\text{Æthylenilte}}{\left.\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right\}O} + \left.\begin{matrix}H\\ CN\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Hydracrylsyrens Nitril}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CH_2\\ |\\ CN\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Aldehyd}}{\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CHO\end{matrix}} + \left.\begin{matrix}H\\ CN\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Mælkesyrens Nitril}}{\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH(OH)\\ |\\ CN\end{matrix}}$$

Hydracrylsyrens Nitril (»Æthylencyanhydrin«), er som det vil ses, halv Nitril halv primær Alkohol, medens Mælkesyrens Nitril (»Æthylidencyanhydrin«) er halvt Nitril og halv sekundær Alkohol. Sml. ogsaa S. 103.

3. *Oxalsyrerækkens Nitriler.*

Det frie Cyan omsætter sig i vandig Opløsning let fra $\begin{matrix}NC\\ |\\ NC\end{matrix}$ til $\begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix}$ (sml. S. 87); ved Tilstedeværelse af lidt Aldehyd omdannes det nemlig næsten fuldstændig til Oxamid; det samme sker ved Henstand af en mættet Opløsning af Cyan i konc. Saltsyre:

$$\begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix}CO.NH_2\\ |\\ CO.NH_2\end{matrix}.$$

Malonsyrens Nitril dannes af Cyaneddikesyrens Amid (af Alkylsaltet med Ammoniak) ved Opvarmning med Phosphorsyreanhydrid: $CN.CH_2.CO.NH_2 - H_2O = N{\equiv}C.CH_2.C{\equiv}N$. Ravsyrens Nitril, $\begin{matrix} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CN \end{matrix}$, (»Cyanæthylen«) ved Ophedning af en vinaandig Opløsning af Bromæthylen med Cyankalium. Begge er krystallinske, letsmeltelige Masser.

Det er nævnt ovenfor (S. 217), at denne Syrerække ogsaa danner Halvnitriler, som er halvt Syrer, halvt Nitriler. Saadanne Forbindelser faas ved Behandling af monobrom- eller chlorsubstituerede fede Syrer med Cyankalium, idet Chlor og Cyan ligefrem bytte Plads. Det dannede Kaliumsalt sønderdeles i Kulden med Svovlsyre, og den frie Nitrilsyre udrystes med Æther. Saaledes har man fremstillet Malonsyrens Halvnitril (»Cyaneddikesyre«) i farveløse Krystaller, fremdeles Isoravsyrens Halvnitril (»α-Cyanpropionsyre«) og flere, som dog ikke kendes i ren Tilstand (sml. S. 110).

4. Tricarballylsyrens Nitril,
$C_3H_5(CN)_3$, (S. 120) er ikke fremstillet i ren Tilstand.

6. Anhydrider af Kulsyre og Sulfokulsyre med Ammoniak.

Kulsyren adskiller sig fra alle andre organiske Syrer. Efter sine Salte skulde den være CH_2O_3 og høre til Glykolsyrerækken, men den er ingen Alkoholsyre og mangler derfor denne Syrerækkes mest karakteristiske Egenskaber.

Disse særegne Forhold gør det nødvendigt at behandle Ammoniakanhydriderne af Kulsyre og Sulfokulsyre, der forholder sig paa samme Maade, adskilte fra de øvrige Syrers.

Aminsyrer.

Deres Ammoniaksalte dannes af Syreanhydriderne og Ammoniak bedst i stærk vinaandig Opløsning:

$$CO_2 + 2\,NH_3 = CO\langle\begin{matrix} NH_2 \\ O.NH_4 \end{matrix}; \qquad CS_2 + 2\,NH_3 = CS\langle\begin{matrix} NH_2 \\ S.NH_4 \end{matrix}.$$

Carbaminsurt Ammoniak er et hvidt, let flygtigt Salt af ammoniakalsk Lugt. Det opstaar ved Sublimation af kulsurt Ammoniak og udgør derfor en Bestanddel af det i Handelen gaaende kulsure Ammoniak[1]) Det fælder først efter længere Tids Forløb en ammoniakalsk Opløsning af Chlorcalcium. Sulfocarbaminsurt Ammoniak danner gule Naale; ved Kogning af Opløsningen spaltes det til Svovlbrinte og Rhodanammonium formodenlig idet:

$$CS\langle^{NH_2}_{S.NH_4} = CSNH + HS.NH_4 = CNSH,NH_3 + H_2S$$

Fri Carbaminsyre kendes ikke. Sulfocarbaminsyren faas ved Sønderdeling af Ammoniaksaltet med fortyndede Syrer, som en rødlig Olie, der snart stivner krystallinsk, men hurtig sønderdeles til Svovlbrinte og Rhodanbrinte.

Af Carbaminsyren kendes Alkylsalte (de s. k. Urethaner), der faas 1) Ved Indvirkning at Ammoniak paa Chlorkulsyreæthere[2]) f. Eks.:

$$NH_3 + Cl.CO.OE = HCl + NH_2.CO.OE$$

2) Ved ufuldstændig Indvirkning af Ammoniak paa Kulsyrens Alkylsalte[3]). F. Eks.:

$$CO\{^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5} + NH_3 = CO\{^{NH_2}_{O.C_2H_5} + HO.C_2H_5$$

eller 3) naar Alkoholer ophedes med Urinstof i aabne Kar (saaledes ved Alkoholer af højere Kp.) eller med salpetersurt Urinstof i lukkede Kar (ved Alkoholer af lavere Kp.), idet da en af Urinstoffets Amidgrupper ombyttes med $O.C_nH_{2n+1}$. Opvarmes omvendt Urethanerne med vinaandigt Ammoniak, saa ombyttes igen $O.C_nH_{2n+1}$ med NH_2, og der dannes Urinstof. Urethanerne er krystallinske Forbindelser, der sædvanlig opløse sig i Vand, men især i Vinaand.

Anvendes et primært Amin i Stedet for Ammoniak ved Urethanfremstillingsmaaderne (1) og (2), faas sekundære Forbindelser f. Eks. $CO\langle^{NH(CH_3)}_{OE}$, Methylurethan, der med Salpetersyrling (ligesom de sekundære Aminer) giver Nitrosomethylurethan, $CO\langle^{N(CH_3).NO}_{OE}$, en Vædske, hvis Dampe angriber Slimhinderne stærkt, og som med konc. Kalilud ved 0° giver Kaliumcarbonat, Æthylalkohol og et hvidt Salt, $CH_3N{=}N.OK,H_2O$. Dette spaltes straks af Vand til Kaliumhydroxyd og Diazomethan, $CH_2\langle^{N}_{N}$,

[1]) U. Ch. 259. [2]) Dumas. A. ch. ph. 54, 233 (1833). [3]) Cahours. C. R. 21, 629 (1845).

en gul, meget giftig Luftart, som med Jod giver Kvælstof og Methylenjodid, med Saltsyre Kvælstof og Chlormethyl og med Blaasyre Kvælstof og Acetonitril[1]), saa at de to Kvælstofatomer danner et divalent hele (sml. S. 231).

Et Thionurethan er det smukt krystalliserende Xanthogenamid, $C_2H_5.O.CS.NH_2$ (S. 201).

Af Sulfocarbaminsyren kendes især sekundære Forbindelser, der i Stedet for NH_2 indeholder $N(C_nH_{2n+1})H$ og er isomere med Sulfocarbaminsyrens Alkylsalte. Salte af saadanne dannes ganske som sulfocarbaminsurt Ammoniak, kun med Anvendelse af et primært Amin i Stedet for Ammoniak (sml. S. 190). Af disse Salte udskilles de frie Syrer med Saltsyre i samme Form som Sulfocarbaminsyren. Ved Overskud af Syre og især ved Opvarmning sønderdeles de let, analogt med carbamins. Ammoniak ($RHN.CS.S.NRH_3 + 2\,HCl = CS_2 + 2\,NRH_3Cl$). Metalsaltene giver Sennepsolier (s. S. 190).

Alkylsalte af sekundære Sulfocarbaminsyrer faas let ved Opvarmning af Sennepsolier med Mercaptaner, f. Eks.:

$$CS.N.C_2H_5 + HS.C_2H_5 = CS\begin{cases}N(C_2H_5)H\\S.C_2H_5\end{cases}$$

Imider.

Cyansyre og Thiocyansyre optræder ved mange Reaktioner som Imider (CO.NH og CS.NH) af Kulsyre og Sulfokulsyren (Sml. S. 55). I Række med dem maa stilles Cyanamid (S. 59), der i Dannelsesmaade og Omsætninger hyppigt optræder som C(NH).NH. Disse tre Imider forener sig, om end under noget afvigende Betingelser, med Ammoniak til de 3 indbyrdes analoge Amider:

$CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$ Urinstof — $CS\langle^{NH_2}_{NH_2}$ Sulfourinstof — $C(NH)\langle^{NH_2}_{NH_2}$. Guanidin

Med primære Aminer giver Imiderne endnu lettere monosubstituerede Amider: $CR\langle^{N(C_nH_{2n+1})}_{NH_2}$, hvor R = O eller S eller NH. Det kan ogsaa erindres, at man ved at berøve Sulfourinstof Svovlbrinte (med HgO) faar Cyanamid, medens dette omvendt forener sig med Svovlbrinte (bedst i ætherisk Opløsning og ved Nærværelse af lidt Ammon) til Sulfourinstof, med Vand og noget Salpetersyre (i ætherisk Opløsning) til salpetersurt Urinstof, med Salmiak ved 100° til saltsurt Guanidin (S. 241). Altsaa:

---

[1]) v. Pechmann. Ber. 28, 855 (1895). S. ogsaa Hantzsch og Lehmann. Ib. 35, 897 (1902).

Cyanamid HN=C=NH
+ H O H = Urinstof
+ H S H = Sulfourinstof
+ H NH H = Guanidin

Amider.

I. Urinstof, $CO.N_2H_4$, findes i Urinen[1]) især hos Kødædere (Menneskeurin indeholder i Gennemsnit 2,4 Proc.), og i mange andre dyriske Vædsker (Øjets Glasvædske, Blodet osv.). Det opstaar i Organismen som Sønderdelingsprodukt af Vævenes kvælstofholdige Bestanddele, hvis Kvælstof for største Delen i denne Form udskilles gennem Urinen. I Sygdomstilfælde kan det ophobes i alle Legemets Vædsker. Det dannes paa mange Maader (s. S. 219 og 220), men fremstilles 1) ved Opvarmning af det isomere Ammoniumcyanat[2]) (S. 56). Hertil fremstilles dette Salt dog ikke rent, men Opløsningen af det raa Kaliumcyanat afdampes med Ammoniumsulfat, hvorved dannes Kaliumsulfat og Urinstof, hvilket sidste udtrækkes med Alkohol og omkrystalliseres deraf. I øvrigt gaar vandigt Ammoniumcyanat allerede i Kulden meget let over til Urinstof. — 2) Af Urinen. Denne inddampes til Sirupstykkelse, og ved forsigtig Tilsætning af Salpetersyre under Afkøling stivner da det hele til krystallinak salpetersurt Urinstof, som omkrystalliseres af lidt Vand og sønderdeles i vandig Opløsning med Baryumcarbonat. Filtratet inddampes, og af Resten udtrækkes Urinstoffet med Vinaand. — Urinstof krystalliserer i farveløse Prismer, der smager kølende, omtrent som Salpeter; det er opløseligt i 1 Del koldt Vand, i 5 D. Alkohol, men næsten uopløseligt i Æther. Det reagerer fuldstændig neutralt og forener sig med Syrer, Metalilter (f. Eks. Kvægsølvilte, Sølvilte) og Salte, i alle Tilfælde uden Udskillelse af Vand (sml. S. 221). Salpetersurt Urinstof, $CO(NH_2)_2,HNO_3$, og oxalsurt Urinstof, $2\,CO(NH_2)_2,C_2H_2O_4$, er krystallinske og meget tungtopløselige i Overskud af vedkommende Syrer. At disse Salte kun indeholder 1 Æqv. Syre paa 1 Mol. Urinstof tyder ligesom flere andre Forhold paa, at Urinstof som andre Amider kan optræde tautomert, nemlig baade som

[1]) Rouelle 1773. [2]) Wøhler. Pogg 12, 253 (1828).

$NH_2.C\begin{matrix}NH_2\\O\end{matrix}$ og som $NH_2.C\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}$. Af Forbindelser med Salte mærkes: $CO.N_2H_4,NaCl,H_2O$ og $CO.N_2H_4,AgNO_3$. Med Mercuridnitrat giver en Urinstofopløsning et hvidt fyldigt Bundfald, der indeholder Urinstof, Kvægsølvtveilte og Salpetersyre i noget vekslende Forhold, men som, dannet i fortyndede Opløsninger, har den empiriske Sammensætning: $CO.(NH_2)_2,2\,HgO,HNO_3$. Denne Reaktion kan anvendes til at bestemme Mængden af Urinstof i Urinen. Man blander 2 Rumfang Urin med 1 Rf. af en mættet Opløsning af lige Dele Baryumhydroxyd og Baryumnitrat, filtrerer fra det udskilte Baryumphosphat og Sulfat, tager 15 cm.³ ud af Filtratet (= 10 cm.³ Urin) og tilsætter nu af en Burette draabevis en Opløsning af Mercuridnitrat, hvoraf 1 cm.³ fælder 0,01 g. Urinstof, indtil en udtaget Draabe af Vædsken farves gul af Natriumcarbonat, som Tegn paa Overskud af Mercuridnitrat. En anden Metode beror paa, at Urinstof med Bromnatron udvikler alt sit Kvælstof, som da maales

$$CO.N_2H_4 + 3\,Na.O.Br + 2\,NaOH = Na_2CO_3 + 3\,NaBr + 3\,H_2O + 2\,N$$

Urinstof sønderdeles analogt med andre Amider. Naar det saaledes ophedes med Vand i tilsmeltede Rør til høj Temperatur, forener det sig dermed til kulsurt Ammoniak; det samme sker i Urinen ved almindelig Temperatur under Indvirkning af en Gæringsvækker. Langt lettere end ved Vand alene sønderdeles Urinstoffet af stærke Syrer og Baser til Kulsyre og Ammoniak. Af Salpetersyrling spaltes det som Amider i Almindelighed:

$$CO.(NH_2)_2 + 2\,HNO_2 = 3\,H_2O + 2\,N_2 + CO_2$$

Ved tør Destillation (c. 150°) afgiver det Ammoniak og efterlader forskellige kondenserede Produkter, hvoriblandt mærkes Biuret og Cyanursyre:

$$NH_2.CO.NH\overline{|H + NH_2|}CO.NH_2 = NH_3 + NH_2.CO.NH.CO.NH_2 \text{ (Biuret)}$$

$$\text{Biuret: } NH\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\overline{\left|\begin{matrix}H & NH_2\\H & NH_2\end{matrix}\right|}\begin{matrix}\\CO\end{matrix} = 2\,NH_3 + NH\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}CO \text{ (Cyanursyre).}$$

De skilles ved koldt Vand, hvori Biuret, $H_2N.CO.NH.CO.NH_2$, opløses (og krystalliserer ved Fordampning), medens Cyanursyren er meget tungtopløselig. Biuretopløsning giver med Natronlud og lidt Cupridsulfat intet Bundfald, men en smukt violet Farve (»Biuretreaktion«). Se Proteinstoffer.

2. Sulfourinstof, $CS.N_2H_4$, dannes ved Opvarmning af det isomere Rhodanammonium (altsaa ganske analogt med Urinstof), men her kræves en meget højere Temperatur end ved Urinstofdannelsen, nemlig c. 150°[1]). (Ved højere Temperatur gendannes Rhodanammonium og dannes rhodanbrintesurt Guanidin). Massen behandles med $^2/_3$ koldt Vand, som opløser Rhodanammonium, men kun lidet Sulfourinstof. — Sulfourinstof krystalliserer i tykke Prismer (Smp. 172°), opløses let i Vand og Vinaand, men vanskeligt i Æther. Med Salpetersyre danner det et tungtopløseligt Salt. Med Kvægsølvilte og Vand giver det Svovlkvægsølv og Cyanamid (S. 59). Ved Ophedning med Vand til 140° gaar det igen over til Rhodanammonium[2]).

Et Selenurinstof, $CSe.N_2H_4$, kan faas af Cyanamid og Selenbrinte.

3. Guanidin[3]), $C(NH).N_2H_4$, dannes 1) ved Opvarmning af vinaandigt Cyanamid med Salmiak til 100°[4]):

$$C(NH)NH + NH_3,HCl = C(NH)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + HCl;$$

af det i Vinaand let opløselige saltsure Guanidin frigøres Guanidinet med Sølvilte. — 2) Ved Ophedning af Rhodanammonium i 20 Timer til 180—190° dannes thiocyansurt Guanidin, medens Ammoniumtrithiocarbonat sublimerer[5]). Herved foregaar flere Processer:

$$1)\ NH_4.S.CN = CS\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} = C(NH)NH + H_2S$$

$$2)\ C(NH)NH + NH_3,HS.CN = C(NH)N_2H_4,H.S.CN$$

$$3)\ 2\,H_2S + NH_4.S.CN = (NH_4)_2CS_3$$

Af det rhodanbrintesure Guanidin faas Carbonatet, $2\,C(NH)N_2H_4,CH_2O_3$, ved Behandling med Kaliumcarbonat, Udtrækning af Rhodankalium med Vinaand og Omkrystallisation. Ved Opløsning af Carbonatet i fortyndet Svovlsyre og Udfældning af Svovlsyren med Barytvand faas Guanidinet selv. Det danner farveløse Krystaller, der let opløses af Vand og Vinaand, reagerer

---

[1]) Reynolds. J. ch. soc. 22, 1 (1869). [2]) Om et Siliciumsulfourinstof s. Blix. Ber. 36, 4218 (1903). [3]) Strecker. A. 118, 159 (1861) Sml. S. 252. [4]) Erlenmeyer. A. 146, 259 (1868). [5]) Volhard. J. pr. Ch. [2] 9, 15 (1874).

alkalisk, tiltrækker Kulsyre af Luften og giver et temmelig tungtopløseligt, krystallinsk Nitrat: $C(NH)N_2H_4,HNO_3$.

Ved Opløsning af det raa rhodanbrintesure Guanidin i konc. Svovlsyre dekomponeres Rhodanbrinten, og ved Tilsætning af rygende Salpetersyre faas nu Nitroguanidin[1]), $NH:C\langle^{NH.NO_2}_{NH_2}$, som hvide, asbestlignende Naale, der med Zinkstøv og Eddikesyre brintes til det stærkt basiske Amidoguanidin, $NH:C\langle^{NH.NH_2}_{NH_2}$. Dette danner med Syrer smukt krystalliserende Salte. Ved Kogning med Syrer eller Alkalier giver Amidoguanidin: Hydrazin, $H_2N.NH_2$, der lettest fremstilles paa denne Maade[2]). Processerne er:

$$NH:C\langle^{NH.NH_2}_{NH_2} + H_2O = O:C\langle^{NH.NH_2}_{NH_2} + NH_3$$

Semicarbazid

og $$O:C\langle^{NH.NH_2}_{NH_2} + H_2O = CO_2 + NH_3 + NH_2.NH_2$$

Behandles salpetersurt Amidoguanidin med Salpetersyrling, dannes det s. k. salpetersure Diazoguanidin[3]), der dog ikke er analogt sammensat med de aromatiske Diazoforbindelser, (se disse), idet Processen er følgende[4]):

$$NH:C\langle^{NH.NH_2}_{NH_2,HNO_3} + HNO_2 = 2H_2O + NH:C\langle^{N\langle\ N}_{NH_2,HNO_3}$$

Salpeters. Amidoguanidin — Salpeters. Diazoguanidin

Salpetersurt Diazoguanidin danner farveløse, letopløselige Krystaller, som ved Behandling med Natronlud spaltes til Cyanamid, Natriumnitrat og Azoimid, HN_3, hvilket sidste lettest fremstilles saaledes[2]). Azoimid er opdaget og dets Salte især undersøgte af Curtius[4]).

Anhydrider af disse 3 Amider med Alkoholer.

Af de 3 Amider Urinstof, Sulfourinstof og Guanidin kendes en Mængde Afledningsprodukter, hvori Brint er substitueret med

[1]) Jousselin. C. R. 85, 548 (1877), 88, 814(1879). [2]) Thiele. A. 270, 1 (1892) 271, 127, 273, 133 (1893). Om Hydrazinsalte s. Curtius. Ber. 20, 1632 (1887). [3]) Hantzsch og Vogt A. 314, 344 (1901). [4]) Ber. 23, 3026 (1890), 24, 3341; J. pr. Ch. [2] 43, 207 (1891).

Alkoholradikal. De fremstilles i fuldstændig Analogi med de oprindelige Forbindelser, idet man (sammenlign det foregaaende) for Dannelsen af disse sidste væsenlig har:

$$CO.NH + NH_3 = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} \text{ Urinstof}$$

$$CS.NH + NH_3 = CS\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} \text{ Sulfourinstof}$$

$$C(NH).NH + NH_3 = C(NH)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} \text{ Guanidin}$$

Saaledes faas monosubstituerede Urinstoffer af Kaliumcyanat med et Salt af et primært Amin eller omvendt af Ammoniak og et Alkylcarbimid [f. Eks. $CO.N(C_2H_5)$, S. 188]; disubstituerede Urinstoffer enten af Kaliumcyanat med et Salt af et sekundært Amin eller af et primært Amin og et Alkylcarbimid; trisubstituerede Urinstoffer af et sekundært Amin og et Alkylcarbimid. Derimod kan $CO(NE_2)_2$ ikke faas af Æthylcarbimid og Triæthylamin, men af Phosgen og Diæthylamin (sml. S. 218, 1°). De bekendte tetrasubstituerede Urinstoffer er flydende.—Fremdeles faas monosubstituerede Sulfourinstoffer af Ammoniak og Sennepsolier [f. Eks. $CS.N(C_2H_5)$ S. 190], disubstituerede af et primært Amin og Sennepsolier.—Monosubstituerede Guanidiner faas af Cyanamid og Salte af primære Aminer; disubstituerede derimod ved Kogning af et disubstitueret Sulfourinstof med Kvægsølvilte eller Blyilte og Ammoniak; trisubstituerede paa samme Maade, kun med et primært Amin istedetfor Ammoniak, idet (naar R = et monovalent Alkoholradikal):

$$CS\begin{cases}NHR\\NHR\end{cases} + HgO = C(NR)NR + HgS + H_2O,$$

og naar der samtidig er Ammoniak eller primært Amin tilstede:

$$\begin{array}{rl} & RN:C:NR \\ +\ H\ NH\ H & = RHN.C(NH).NHR \\ \text{eller } +\ R\ NH\ H & = R_2N.C(NH).NHR \end{array}$$

Er der derimod ikke Ammoniak eller Amin tilstede, faas et disubstitueret Urinstof:

$$\begin{array}{rl} & RN:C:NR \\ +\ H\ O\ H & = RHN.CO.NHR \end{array}$$

Vi kan ikke her gaa nærmere ind paa de saaledes fremstillede talrige Forbindelser, der næsten i alle Henseender for-

holder sig analogt med de oprindelige. Derimod maa det fremhæves, at ved disse Processer virker ogsaa Forbindelser som Glycin (S. 225), Sarkosin (S. 228) osv. som Aminer, altsaa som $NH_2(CH_2.CO.OH)$, $NHCH_3(CH_2.CO.OH)$ osv. Nogle Urinstoffer og Guanidiner, dannede af saadanne Aminer, er vigtige Sønderdelingsprodukter af Urinsyrederivater. Saaledes:

$CO<^{NH_2}_{NH(CH_2.CO.OH)}$, Hydantoinsyre, der faas af Kaliumcyanat og svovls. Glycin[1]);

$CO<^{NH_2}_{N.CH_3(CH_2.CO.OH)}$, Methylhydantoinsyre, der faas af Kaliumcyanat og svovls. Sarkosin[2]);

$C(NH)<^{NH_2}_{NH(CH_2.CO.OH)}$, Glykocyamin, der kan faas af Cyanamid og Glycin[3]);

$C(NH)<^{NH_2}_{N.CH_3(CH_2.CO.OH)}$, Kreatin, der kan faas af Cyanamid og Sarkosin[4]).

De er alle krystallinske, tungtopløselige i koldt Vand, næsten uopløselige i Vinaand og Æther. Af dem alle kendes ligeledes krystallinske Anhydrider (Hydantoin, Methylhydantoin, Glykocyamidin og Kreatinin), der fremkommer ved, at Carboxylhydroxylet forener sig med et Brintatom i Amidgruppen.

Kreatin, forekommer i Hvirveldyrenes Kødvædske[5]) (κρέας: Kød) og i ringere Mængde i andre Dele af Organismen, dog ikke i Urinen. Af Kødekstrakt kan det fremstilles, idet man ved Kogning udskiller Albuminet, med Barytvand Phosphorsyren, med Kulsyre Overskuddet af Baryt og nu inddamper Filtratet. Kreatin indeholder 1 Mol. Krystalvand. Ved Kogning med Barytvand spaltes det til Kulsyre, Ammoniak og Sarkosin, idet man kan antage, at der først dannes Ammoniak og Methylhydantoinsyre: $CO<^{NH_2}_{N(CH_3).(CH_2.CO.OH)}$, som da sønderdeles analogt med Urinstoffet selv. Med Syrer danner Kreatinet Salte; dog maa disse fremstilles i Kulden, da de ved Opvarmning af deres Opløsning taber Vand og gaar over til Salte af:

[1]) Wislicenus. A. 165, 103 (1873). [2]) Salkowski. Ber. 7, 116 (1874). [3]) Strecker. C. R. 52, 1212 (1861). [4]) Volhard. Münch. Ak. Ber. II, 472 (1868). [5]) Chevreul. J. pharm. 21, 234 (1835); Liebig. A. 62, 282 (1847).

Kreatinin[1]), $C(NH)\begin{cases}NH\text{-}CO\\ NM\text{-}CH_2\end{cases}$ ($M=CH_3$). Dette findes ikke i Kødvædsken, men i Urinen, gennem hvilken en Voksen daglig udskiller omtrent 1 g. Af Urinen fremstilles det, efterat Phosphorsyren er udskilt som Calciumsalt, ved Tilsætning af Chlorzink, hvormed det danner en meget tungtopløselig Forbindelse. Kreatinin er krystallinsk, lettere opløseligt end Kreatin og danner med Syrer krystallinske Salte. I Berøring med Alkalier gaar det meget let over til Kreatin, idet det optager 1 Mol. Vand.

Anhydrider af Urinstof med Syrer.

(*Ureider*).

Af denne talrige Gruppe af Forbindelser kan vi her kun nævne nogle faa for at karakterisere Forholdene.

A. Ureider af 1-basiske Syrer.

Acetylurinstof, $CO\begin{cases}NH_2\\ NH.C_2H_3O\end{cases}$, dannes ligefrem ved Indvirkning af Acetylchlorid paa Urinstof under Udvikling af Chlorbrinte. Det krystalliserer let og er tungtopløseligt i koldt Vand. Det sønderdeles ved Ophedning til Cyanursyre og Acetamid, ganske som Urinstof spaltes til Cyanursyre og Ammoniak.

B. Ureider af 2-basiske Syrer.

Ligesom Hydantoin (S. 244) er

$$CO\begin{cases}NH.CO\\ NH.CH_2\end{cases} = CO\begin{cases}NH|H \quad HO|CO\\ \quad\quad +\\ NH|H \quad HO|CH_2\end{cases} - 2H_2O,$$

altsaa et Ureid af Glykolsyre, saaledes er

Parabansyre, $CO\begin{cases}NH.CO\\ NH.CO\end{cases}$, et Ureid af Oxalsyre. Den faas af Urinsyre ved Iltning med Salpetersyre af Vf. 1.3 ved 70°, Inddampning til Tørhed og Omkrystallisation af Vand. Ogsaa ligefrem af Urinstof og Oxalsyre med Phosphoroxychlorid som Afvandingsmiddel ($POCl_3 + 3H_2O = 3HCl + PO[OH]_3$). Og ligesom

[1]) Liebig. A. 62, 298, 324 (1847).

Hydantoin med Alkalier giver Hydantoinsyre (eller Kreatinin Kreatin) under Optagelse af 1 Mol. Vand, saaledes giver Parabansyre paa samme Maade Oxalursyre:

$$\underset{\text{Hydantoin}}{CO\langle^{NH.CO}_{NH.CH_2}} + H_2O = \underset{\text{Hydantoinsyre}}{CO\langle^{NH_2}_{NH.CH_2.CO.OH}}.$$

$$\underset{\text{Parabansyre}}{CO\langle^{NH.CO}_{NH.CO}} + H_2O = \underset{\text{Oxalursyre}}{CO\langle^{NH_2}_{NH.CO.CO.OH}}$$

Parabansyren krystalliserer let og er opløselig i 21 D. koldt Vand. Oxalursyren er et tungtopløseligt, hvidt Krystalpulver, der, med Phosphoroxychlorid som Afvandingsmiddel, let igen gaar over til Parabansyre. Denne sidste er en 2-basisk Syre, skønt den ikke indeholder Carboxyl, idet Imidgrupperne ligger mellem Carbonylgrupper, hvorved deres Brint bliver basisk (sml. Malonsyrens Methylengruppe).

Af andre Ureider skal omtales Malonsyrens, Tartronsyrens og Mesoxalsyrens, nemlig:

$CO\langle^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle CH_2$	$CO\langle^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle CH(OH)$	$CO\langle^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle C(OH)_2$
Malonurinstof	Tartronurinstof	Mesoxalurinstof
Barbitursyre	Dialursyre	Alloxan

Barbitursyre kan ligefrem faas af Urinstof og Malonsyre med Phosphoroxychlorid som Afvandingsmiddel. Den danner store, i koldt Vand tungtopløselige Krystaller med $2\,H_2O$ og spaltes ved Opvarmning med fortyndede Alkalier til Urinstof og Malonsyre. I Barbitursyren er det Methylengruppens 2 Brintatomer, som er basiske. Thi dens tungtopløselige Sølvsalt danner med Jodmethyl en Dimethylbarbitursyre, der ved Kogning med Alkalier giver Dimethylmalonsyre. De samme to Brintatomer lader sig let ombytte med Brom. Den dannede Dibrombarbitursyre er opløselig i Æther og krystallinsk. Ligesom Dibrommalonsyre ved Kogning med Barytvand giver Mesoxalsyre, saaledes giver Dibrombarbitursyre allerede ved Kogning med Vand Brombrinte og Mesoxalurinstof eller:

Alloxan (Dioxybarbitursyre). Men i Reglen fremstilles Alloxan ved at ilte Urinsyre ved Inddampning med fortyndet Salpetersyre, reducere det dannede letopløselige Alloxan med Tinchlorure til det tungtopløselige, krystallinske Alloxantin:

$$2\,CO\langle^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle C(OH)_2 - 2\,OH = CO\langle^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle C\langle^{OH\ HO}\rangle C\langle^{CO.NH}_{CO.NH}\rangle CO$$

og igen ilte det rensede Alloxantin med Salpetersyre. Alloxan krystalliserer af varme Opløsninger vandfrit, af kolde med $3\,H_2O$, som let gaar

bort. Dets Opløsning farver Huden rød. Hyppigt virker det som $CO\langle\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}\rangle CO$, ligesom Mesoxalsyre hyppig virker som Ketonsyre $CO(CO.OH)_2$ (S. 271). Ganske som Parabansyre med Alkalier giver Oxalursyre under Optagelse af 1 Mol. Vand og Aabning af Ringen, giver Alloxan med Alkalier i Kulden Alloxansyre, idet:

$$CO\langle\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}\rangle CO + H_2O = CO\langle\begin{smallmatrix}NH_2\\NH.CO.CO.CO.OH.\end{smallmatrix}$$

Alloxansyren danner letopløselige Naale og er 2-basisk, idet baade Carboxylbrinten og Imidbrinten er basiske. Ved Kogning med Barytvand spaltes Alloxansyre til Urinstof og Mesoxalsyre, hvilken sidste først fremstilledes saaledes (S. 122). Medens Alloxan ved Reduktion med Tinchlorure i Kulden giver Alloxantin, reduceres det i Varmen til:

Dialursyre, $CO\langle\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}\rangle CH(OH)$ (Tartronurinstof), ganske som Mesoxalsyre ved Reduktion giver Tartronsyre. Dialursyre er krystallinsk og temmelig letopløselig, men danner tungtopløselige Alkalisalte. Den iltes let til Alloxan, som da straks forener sig med en anden Del af Dialursyren til det tungtopløselige Alloxantin, der ogsaa udskiller sig, naar man blander koncentrerede Opløsninger af Alloxan og Dialursyre:

$$CO\langle\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}\rangle C\langle\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}HO\\H\end{smallmatrix}\rangle C\langle\begin{smallmatrix}CO.NH\\CO.NH\end{smallmatrix}\rangle CO =$$

Aloxan Dialursyre

$$H_2O + CO\langle\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}\rangle C\overset{OH\ HO}{\diagdown\!\!\diagup}C\langle\begin{smallmatrix}CO.NH\\CO.NH\end{smallmatrix}\rangle CO$$

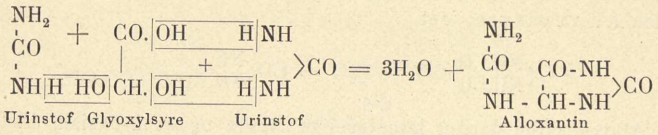
Alloxantin

Alloxantin, der, som man vil se, forholder sig til Alloxan som Pinakon til Acetone (S. 76 n)), dannes ogsaa ved at ilte Urinsyre med ikke for stærk Salpetersyre. Med Ammoniak giver det under bestemte Forhold det krystallinske, prægtigt røde, i reflekteret Lys grønne Murexid, hvis Dannelse tjener som Reaktion paa Urinsyre. Det antages at opstaa ved, at to At. Brint i 1 Mol. NH_3 med de to OH i Alloxantin danner Vand, medens den tilbageblivende Imidgruppe forener de to Alloxanrester.

Som et Eksempel paa Diureid skal nævnes Glyoxylsyrens (S. 268) Diureid,

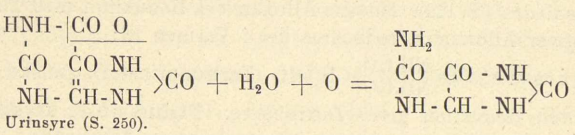
Allantoin, $C_4H_6N_4O_3$. Det forekommer i Urinen af nyfødte Børn og Spædekalve og i Koens Allantoisvædske. Af denne sidste faas det ligefrem ved Inddampning og Afkøling, idet de fremmede Stoffer forblive opløste. Det fremstilles lettest ved at ilte Urinsyre i kold alkalisk Opløsning med den efter Ligningen: $C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = CO_2 + C_4H_6N_4O_3$ nødvendige Mængde Kaliumpermanganat; man filtrerer straks, overmætter med Eddikesyre og lader Vædsken staa hen til Krystallisation. Syntetisk kan Allantoin fremstilles ved at ophede 1 Del Glyoxylsyre og 2 Dele Urinstof i længere Tid til 100°, udtrække med kogende Vinaand og omkrystallisere

det tilbageblivende af kogende Vand. Glyoxylsyren, $\begin{matrix}CO.OH\\CHO\end{matrix}$, opfattes her bedst som Hydratet $\begin{matrix}CO.OH\\CH.(OH)_2\end{matrix}$. Man har da:



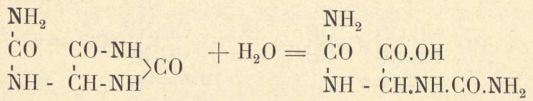
Urinstof Glyoxylsyre Urinstof Alloxantin

I Overensstemmelse hermed foregaar Iltningen af Urinsyre med Kaliumpermanganat saaledes:



Urinsyre (S. 250).

Allantoin krystalliserer let, er tungtopløseligt i koldt Vand, lettere i Vinaand og reagerer neutralt. Opløses det i Kalilud, dannes Allantoinsyre under Optagelse af 1 Mol Vand og Sprængning af Ringen:



Med Undtagelse af Acetylurinstof og Barbitursyre (Baeyer. A. **130**, 136 [1864]) er alle de her nævnte Ureider opdagede 1836 af Liebig og Wøhler (A. **26**, 245).

I meget nært Forhold til disse Ureider staar Urinsyre, hvad der allerede vil ses af, at Parabansyre, Alloxan og Allantoin alle kan fremstilles af Urinsyre ved Iltning.

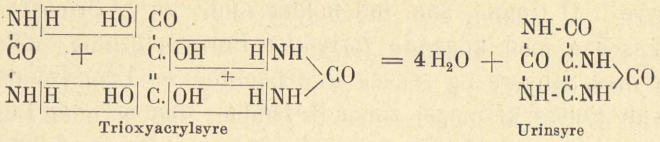
Urinsyre, $C_5H_4N_4O_3$, er opdaget 1776 af Scheele, som allerede angav de vigtigste Forhold vedrørende dens Fremstilling, Paavisning og Iltning. Den forekommer kun i ringe Mængde i Pattedyrenes Urin (Planteædernes indeholder næsten slet ingen), derimod danner den som surt Ammoniumsalt Hovedbestanddelen i Urinen af Fugle, Krybdyr, og mange Leddyr. Alle disse udskiller c. 70% af deres Kvælstof i Form af Urinsyre og urinsure Salte, især surt Ammoniumurat. I Menneskets Urin forekommer kun lidt Urinsyre; en Voxen udskiller daglig 0,5 til 1 g. Urinsyre, hovedsagelig som urinsurt Natrium, men under sygelige Forhold kan Urinsyren optræde i stor Mængde i Nyregrus og Blærestene. Den fremstilles især af Slangeekskrementer og Guano. De første udkoges med

fortyndet Kali- eller Natronlud; den kogende filtrerede Opløsning indeholder da normalt urinsurt Alkali ($C_5H_2K_2N_4O_3$); heraf udskilles ved Tilledning af Kulsyre det tungere opløselige sure Salt $C_5H_3KN_4O_3$), hvoraf Urinsyren frigøres ved kogende fortyndet Saltsyre. Af Guano, som indeholder omtr. 25 % Urinsyre, udtrækkes den med kogende fortyndet Boraxopløsning, udfældes heraf med Saltsyre og renses som ovenfor. — Urinsyre danner et hvidt Pulver af meget smaa Krystaller, den er uden Lugt og Smag og af svagt sur Reaktion. Den opløses først af 88000 D. Vand paa 18° og af 1800 D. kogende, men er uopløselig i Vinaand og Æther. I konc. Svovlsyre opløses den ved svag Opvarmning (som en Forbindelse, $C_5H_4N_4O_3, 2\,H_2SO_4$, der kan faas krystallinsk), men ved Vand udskilles den igen. Ved Opvarmning med svag Salpetersyre opløses den under Brusning; inddampes nu forsigtig til Tørhed, og vædes Massen, som indeholder Alloxantin (S. 247), med Ammoniak, fremkommer en meget smuk rød Farve, der tjener som meget fin Reaktion paa Urinsyre og beror paa Dannelse af Murexid (S. 247). Urinsyren forholder sig som en svag tobasisk Syre, hvis normale Alkalisalte reagere alkalisk og sønderdeles allerede af Kulsyre til sure Urater, der reagere neutralt. De normale Kalium- og Natriumurater er krystallinske og opløses i omtrent 50 D. Vand, hvorimod de sure først opløses i omtr. 1000 D. Vand. Et normalt Ammoniumurat kendes ikke Det sure Calciumurat er lettere opløseligt (600 D. Vand) end det normale (1500 D. Vand). Lithiumsaltet er det lettest opløselige, hvorfor Lithionvand anvendes mod Blæresten og Nyregrus, naar disse hidrører fra Urinsyre eller urinsure Salte. Endnu lettere opløseligt er urinsurt Piperazin. Af de normale Alkalisaltes forholdsvis store Opløselighed forstaas det, at Urinsyre er opløselig i forskellige Alkalisalte af svage Syrer (Borax, Natriumphosphat, Kaliumacetat). — Ved tør Destillation giver Urinsyre Cyanbrinte, Cyansyre, Cyanursyre, Cyanammonium, Urinstof o. fl. a. Produkter. Ved Iltning med neutrale Iltningsmidler (Blyoverilte, Ferridcyankalium) eller ved forsigtig Iltning med Kaliumpermanganat i alkalisk Vædske danner Urinsyren Kulsyre og Allantoin (S. 247).

Ved Iltning med Salpetersyre (eller Kaliumchlorat og Salt-

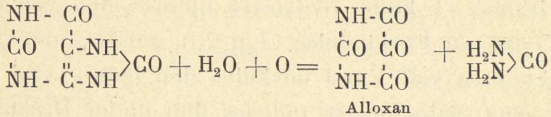
syre) dannes efter Omstændighederne (S. 245—47) Parabansyre, Alloxan og Alloxantin.

Urinsyre opfattes nu almindelig som et Diureid af den i øvrig ubekendte Trioxyacrylsyre, idet:



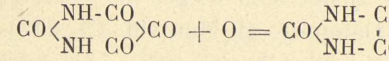
Trioxyacrylsyre — Urinsyre

Herfor taler 1°, at Urinsyre i Kulden iltes af fortyndet Salpetersyre til Alloxan og Urinstof:



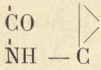
Alloxan

Heraf følger nemlig, at Urinsyren maa indeholde 2 Urinstofrester og 3 i Række forbundne Kulstofatomer. Ved Opvarmning med stærkere Salpetersyre dannes Kulsyre, Urinstof og Parabarsyre. Altsaa:

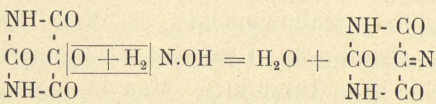


2°. I Urinsyre findes 4 Imidgrupper. Thi ved længere Rystning af en vandig Opløsning af Kaliumurat med Jodmethyl ved 70° kan man fremstille en Tetramethylurinsyre, der med rygende Saltsyre ved 170° alene giver Methylamin, men ingen Ammoniak. Altsaa maa hvert Methyl være bundet til sit Kvælstofatom.

3°. De to Urinstofrester kan ikke være symmetrisk fordelte i Urinsyremolekulet. Thi der kendes 4 Monomethylurinsyrer, af hvilke de to ved Iltning danner Methylurinstof og Alloxan, de andre to Urinstof og Methylalloxan. Dette er ikke muligt med en symmetrisk Formel som hosstaaende, hvor alle 4 Imidgrupper er identiske.



4°. Urinsyre kan fremstilles syntetisk ad flere Veje. Alloxan giver med Hydroxylamin et Oxim, der kaldes Violursyre, idet

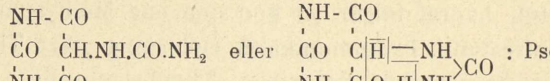


og Violursyre danner med Reduktionsmidler Uramil, som er Aminobarbitursyre:



Denne Forbindelse faas nemlig ogsaa ved at nitrere

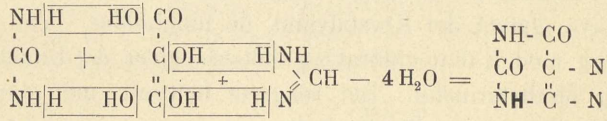
Barbitursyre med rygende Salpetersyre og brinte den dannede Mononitrobarbitursyre. Koges Aminobarbitursyre med Kaliumcyanat i koncentreret Opløsning, saa forener de to Forbindelser sig til pseudourinsurt Kalium, idet Aminobarbitursyren som RNH_2 med Cyansyre som Carbimid danner Urinstoffet $RNH.CO.NH_2$, det vil her sige:



: Pseudourinsyre,

og denne sidste giver ved Kogning med Saltsyre Urinsyre under Fraspaltning af Vand og Ringdannelse, som det er antydet i Formlen. Violursyrens Krystaller er farveløse, men dens Salte er farvede (Kaliumsaltet f. Eks. mørkeblaat). Uramil danner silkeglindsende, tungtopløselige Naale. Pseudourinsyre indeholder 1 Mol. Vand mere end Urinsyre og er som denne et tungtopløseligt Pulver.

Nær beslægtede med Urinsyre er Xanthin, Theobromin og Caffein, idet Xanthin er et Anhydrid af Trioxyacrylsyre, Urinstof og Formamidin, $CH\langle^{NH}_{NH_2}$ [1]):



Urinstof — Trioxyacrylsyre — Formamidin — Xanthin

medens Theobromin og Caffein er resp, Di- og Trimethylxanthin.

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, er et hvidt, amorpht, i Vand tungtopløseligt, i Vinaand og Æther uopløseligt Stof, som ved Afdampning med stærk Salpetersyre giver en gul Rest (ξανθός, gul). Det forekommer i Form af meget sjældne Blæresten, men for Resten altid, om end i meget ringe Mængde, i Urinen og andre Sekreter og er et Spaltningsprodukt af de s. k. Nucleinsyrer (s. Proteinstoffer). Ogsaa i Planteriget findes det f. Eks. i The og Maltspirer. Det danner et Blysalt, idet de to fremhævede Brintatomer kan ombyttes med Bly. Dette Blysalt giver ved Dobbeltdekomposition med Jodmethyl: Dimethylxanthin, identisk med det i Bønnerne af Theobroma Cacao forekommende:

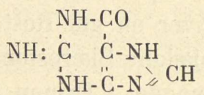
---

[1]) Formamidin kendes kun som Chlorhydrat, idet Cyanbrinte som Nitril, H.CN, med Alkohol og Chlorbrinte danner saltsur Formimidoæther, $CH\langle^{NH}_{OE}$, HCl (S. 233), der med vinaandigt Ammoniak som sædvanlig (S. 219) giver Alkohol og salts. Formamidin $CH\langle^{NH}_{NH_2}$,HCl.

Theobromin, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, hvoraf de indeholder 1-2 %. Det er meget tungtopløseligt i koldt Vand og danner med Syrer krystallinske Salte, der dog sønderdeles af Vand. Theobromin giver ved Iltning med Kaliumchlorat og Saltsyre Monomethylalloxan og Methylurinstof, hvoraf følger, at kun den ene Methylgyuppe findes i Urinstofresten. I ammonikalsk Opløsning giver Theobromin med ammoniakalsk Sølvnitrat Theobrominsølv, idet Brinten i Xanthinets 3die Imidgruppe erstattes af Sølv. Theobrominsølv omsætter sig med Jodmethyl til:

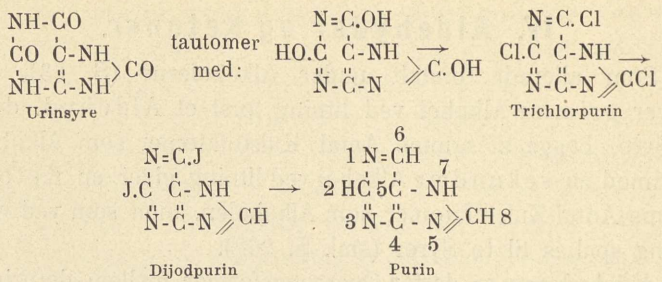
Caffein, der altsaa er Trimethylxanthin. Caffein findes i Kaffebønner (½-2 %), i The (indtil 4 %) og i Paraguaythe. Guarana, et Lægemiddel af Frugten af Paullinia sorbilis, indeholder c. 5 %, Colanødder c. 3 %. Caffein er tungtopløseligt i koldt, langt lettere i varmt Vand, tungtopløseligt i Æther, letopløseligt i varm Vinaand og i Chloroform. Det danner lange Naale, der kan sublimere efter at have afgivet det Krystalvand, de indeholder. Ved forsigtig Iltning med Kaliumchlorat og Saltsyre giver det Dimethylalloxan og Methylurinstof. Det reagerer neutralt, men danner med 1 Ækv. Syre krystallinske Salte.

Endnu kan mærkes Guanin, der bl. a. findes i Guano (¾ %). Det ligner meget Xanthin og er i Virkeligheden Xanthin, hvis Urinstofrest er ombyttet med den analoge Guanidinrest, altsaa



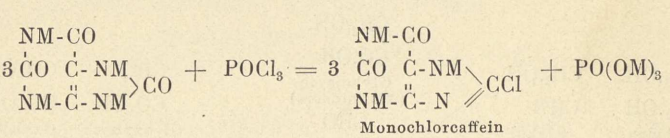
Med Salpetersyrling ombytter det, analogt med andre Imider, NH (til venstre) med O og giver Xanthin. Med Kaliumchlorat og Saltsyre giver det bl. a. Guanidin, som først er fremstillet paa denne Maade (S.241,Anm. [3]).

Grundsubstansen for alle disse og lignende Stoffer (f. Eks. det tungtopløselige, krystallinske Hypoxanthin [Sarkin], der i Organismen ledsager Xanthin og især findes i Kødekstrakt; Adenin, i Oksens Pankreaskertel og i The; Theophyllin i The) er det s. k. **Purin** (purus ren, uricum), som kan faas ved Behandling af Urinsyre med Phosphoroxychlorid, hvorved 3 Hydroxyl ombyttes med 3 Chlor. Det saaledes dannede Trichlorpurin giver med Jodbrinte ved 0° Dijodpurin, som igen med Zinkstøv og Vand giver Purin:



Purin er letopløseligt, krystallinsk, samtidig Syre og stærk Base og bestandigt overfor Iltningsmidler. Pladserne deri betegnes med Tallene 1—9, som det er angivet i Formlen. Urinsyre er derefter 2.6.8-Trioxypurin, Xanthin 2.6-Oxypurin, Theobromin 2.6-Oxy- 3.7-Methylpurin. Adenin er 6-Aminopurin, altsaa $C_5N_5H_5$, følgelig polymer med Cyanbrinte, men krystalliserer med $3\,H_2O$.

Alle Forbindelserne er fremstillede syntetisk, i Reglen dog ad ret indviklede Veje. Kun Caffeinets Syntese er i Principet saa simpel, at den kan medtages her. Opvarmes Tetramethylurinsyre (S. 250) med Phosphoroxychlorid til c. 150° (altsaa i lukket Kar), dannes phosphorsurt Methyl og Monochlorcaffein, altsaa, idet (M=CH_3):



Med Brint in statu nasc. gaar Monochlorcaffein over til Caffein.

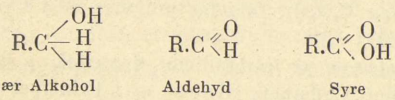
Guanin, Xanthin, Hypoxanthin og Adenin er paaviste som Spaltningsprodukter af Nucleinsyrer (s. Proteinstoffer).

Urinsyrens Literatur er meget stor. En god Oversigt har E. Fischer, hvem vi skylder Kendskabet til Sammenhængen i hele Puringruppen, givet i Ber. 32, 434 (1899). Senere har W. Traube (ib. 33, 1371, 3035) fremstillet de vigtigste Repræsentanter syntetisk med Cyaneddikesyre som Udgangspunkt. Om en ny Opfattelse af Murexid m. m. se Piloty. A. 333, 22 (1904).

IV. Aldehyder og Ketoner.

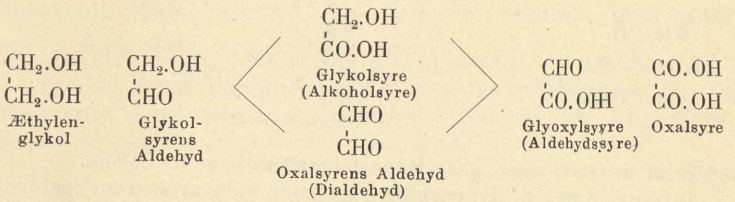
Som allerede omtalt under Alkoholerne (S. 63), giver enhver primær Alkohol ved Iltning først et Aldehyd, derpaa en Syre, begge af samme Antal Kulstofatomer som Alkoholen, hvorimod en sekundær Alkohol ved Iltning giver en Keton af samme Antal Kulstofatomer som Alkoholen, men som ved videre Iltning spaltes til to Syrer (sml. S. 260).

Aldehyderne er derfor Overgangsformer mellem de primære Alkoholer og de tilsvarende Syrer: de indeholder 2 At. Brint mindre end Alkoholen (deraf Navnet: Alkohol dehydrogenatus) og 1 At. Ilt mindre end Syren:

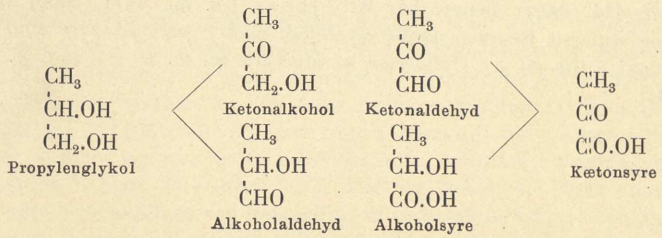


Primær Alkohol — Aldehyd — Syre

Ved divalente Alkoholer vil man kunne have flere Overgangsled, f. Eks. for en dobbelt primær Alkohol som:



For en primær-sekundær Alkohol som Propylenglykol bliver Variationen endnu større:



I. De fede Syrers Aldehyder og Ketoner

viser baade i Dannelsesmaade og Egenskaber saa store Analogier, at de kan behandles under et. De har alle den almindelige

Formel $C_nH_{2n}O$ eller $C_pH_{2p+1}.CO.C_qH_{2q+1}$, hvor $p + q + 1 = n$. Er $q = 0$, haves et Aldehyd $C_pH_{2p+1}.COH$; er $p = q$, haves normale Ketoner; er p og q forskellige, blandede Ketoner.

Disse Aldehyder og Ketoner **dannes:**

1. Ved Iltning af de tilsvarende Alkoholer. Dog anvendes Metoden kun til Aldehyder, der faas saaledes af primære Alkoholer. Til Ketoner er den ikke praktisk, da disse netop selv benyttes til Fremstilling af sekundære Alkoholer. Som Iltningsmidler kan anvendes: a. atmosfærisk Luft, idet Alkoholens Damp, blandet med Luft, ledes over fintdelt Platin[1]) eller over en opvarmet Platintraadspiral[2]) eller over en opvarmet Kobbertraadnetspiral[3]). Saaledes kan C_1 (Formaldehyd) fremstilles. — b. Sædvanlig iltes Alkoholen med fortyndet Svovlsyre og Brunsten[4]) eller med Kalium- eller Natriumdichromat og Svovlsyre[5]) eller med Chromsyre[6]). Saaledes fremstilles især: C_2 (Acetaldehyd eller blot Aldehyd), C_3 (Propionaldehyd), C_4, C_5 o. fl.

2. Ved tør Destillation af fede Syrers Calciumsalte dannes normale Ketoner f. Eks.:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.|O.Ca^1/_2 \\ CH_3.|CO.O.Ca^1/_2 \end{matrix} = \underset{\text{Acetone}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO} + Ca.CO_3$$

Denne Proces har til Fremstilling af Acetone været kendt meget længe[7]). Anvendes Calciumsalte af to forskellige fede Syrer, faas blandede Ketoner[8]) f. Eks.:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.|O.Ca^1/_2 \\ C_4H_9.|CO.O.Ca^1/_2 \end{matrix} = \underset{\text{Methylbutylketon}}{\begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!CO} + Ca.CO_3$$

Er det ene Calciumsalt myresurt Calcium, faas Aldehyder[9]). For højere Led anvendes bedst Baryumsalte og Destillation i luftfortyndet Rum[10]).

3. Ved Spaltning af Oxysyrer. Saaledes giver Mælkesyre ved Kogning med fortyndet Svovlsyre Aldehyd; α-Oxyisosmørsyre: Acetone

---

[1]) Döbereiner. Pogg. 24, 603 (1832). [2]) A. W. Hofmann. A. 145, 357 (1868). [3]) Loew. J. pr. Ch. [2] 33, 321 (1886). [4]) Scheele 1774. Liebig A. 14, 133 (1835). [5]) W. og R. Rogers. J. pr. Ch. 40, 240 (1847). [6]) Pfeiffer. Ber. 5, 699 (1872). [7]) Libavius 1596, Boyle 1661. [8]) Williamson. J. ch. soc. 4, 229 (1851). [9]) Piria. A. ch. ph. [3] 48, 113 (1856). Limpricht. A. 97, 368 (1856). [10]) Krafft. Ber. 16, 1716 (1883).

(S. 108). Paa lignende Maade spaltes Ricinolsyre ved tør Destillation af Ricinusolie i Vacuum til Undecylensyre og Ønanthaldehyd, C_7, som begge bedst fremstilles saaledes (S. 138).

4. Dichlorsubstituter af Paraffiner med begge Chloratomer ved samme Kulstofatom giver ved Ophedning med Vand og Blyilte eller Kalk Aldehyder eller Ketoner, idet $R.CHCl_2 + H_2O = 2\,HCl + R.CHO$ og $R_2.CCl_2 + H_2O = 2\,HCl + R_2.CO$. Men da saadanne Disubstituter netop bedst faas af Aldehyder eller Ketoner med Phosphorpentachlorid, anvendes Metoden mest i de aromatiske Forbindelsers Kemi, hvor lignende Disubstituter lettere faas paa anden Maade.

5. Teoretisk meget interessant er det, at ligesom Olefiner, naar man opløser dem i konc. Svovlsyre, fortynder med Vand og destillerer, kan addere 1 Mol. Vand og saaledes give sekundære Alkoholer, idet kun Æthylen giver den primære Æthylalkohol (S. 72) — saaledes danner Alkylacetylener under visse Forhold ved Optagelse af Vand Ketoner og kun Acetylenet selv giver Aldehyd[1]):

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}; \quad \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix};$$

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \\ (OH)_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} + H_2O; \quad \begin{matrix} CH \\ \| \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \\ (OH)_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Da Disubstituterne $RCH_2.CHCl_2$ faas af Aldehyder med Phosphorpentachlorid og saadanne Disubstituter ved fortsat Kogning med vinaandigt Kaliumhydroxyd giver $RC{\equiv}CH$, kan man ad denne Vej komme fra et Aldehyd til en Keton, som indeholder samme Antal Kulstofatomer.

Særegne Fremstillingsmaader for Aldehyder er: 1°. Reduktion af fede Syrers Chlorider eller Anhydrider i fugtig ætherisk Opløsning med Natrium[2]). 2°. Sønderdeling af Aldehydets Acetal (S. 261), hvis dette er lettere tilgængeligt, med fortyndet Svovlsyre: $R.CH(OE)_2 + H_2O = R.CHO + 2\,HOE$.

Særegne Fremstillingsmaader for Ketoner. 1°. Man leder Dampen af den fede Syre gennem et glødende Rør f. Eks.:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.|OH \\ + CH_3.|CO.O|H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2 + H_2O$$

2°. Syrechlorider sønderdeles med Zinkalkyler ved lav Temperatur[3]). F. Eks.:

$$2\,CH_3.CO.Cl + Zn(C_2H_5)_2 = 2\,CH_3.CO.C_2H_5 + ZnCl_2$$

---

[1]) Kutscherow. Ber. 14. 1540 (1881). Béhal. A. ch. ph. [6] 15, 267, 408 (1889). [2]) W. H. Perkin og Sudborough. Proc. ch. soc. 1894, 216. [3]) Freund. W. Ak. B. 39, 845 (1860).

3°. Alkylsubstituerede Aceteddikeæthere sønderdeles (S. 146) med fortyndede Alkalier eller med Syrer. I de saaledes dannede Ketoner er det ene Alkyl altid Methyl:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CXY. \\ \quad + H \end{matrix}\Big|\begin{matrix} CO.O \\ \quad | \end{matrix}\Big|\begin{matrix} E \\ OH \end{matrix} = CH_3.CO.CHXY + CO_2 + EOH$$

I Naturen forekommer Methylnonylketon, der udgør Hovedbestanddelen af Olien af Ruta graveolens, som dog ogsaa ofte indeholder Methylheptylketon i anselig Mængde.

Fysiske Egenskaber. Formaldehyd er en Luftart (s. S. 261 n). De følgende Led er Vædsker. Acetaldehyd koger ved 21°, og Kogepunktsdiff. for to paa hinanden følgende normale Led er 26-28°. Laurinaldehyd (C_{12}) er fast. De laveste Ketoner er Vædsker. Acetone koger ved 56°. Kogepunktsdiff. for CH_2 begynder med 24°, men aftager hurtigt opad i Rækken. Methylnonylketon og Pentylpentylketon smelter begge ved 15°. Vf. baade for Aldehyder og Ketoner af denne Række er c. 0.8. De lavere Led kan blandes med Vand, men Opløseligheden heri aftager hurtigt opad i Rækken. I Vinaand og Æther er de alle opløselige.

Kemiske Egenskaber. Fælles for disse Aldehyder og Ketoner (og for mange andre) er:

A. Deres Evne til at addere 2 Ækv. af forskellige Stoffer saaledes, at Iltatomets Dobbeltbinding til Kulstofatomet hæves. Saadanne Stoffer er:

1°. Brint, hvormed Aldehyder forener sig til primære, Ketoner til sekundære Alkoholer (S. 66, 71). Man kan som Brintningsmiddel anvende Natriumamalgam og Vand[1]), hvorved samtidig baade af Aldehyder og Ketoner dannes Pinakoner (S. 76 n), eller lede Aldehyd- eller Ketondampen sammen med Brint over reduceret Nikkel ved 90-150°[2]).

2°. Zinkalkyler og Magniumalkyljodider eller -Bromider, hvormed:

Aldehyder: $\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O$ danner: $\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O.ZnR' \\ R' \end{matrix}$ eller $\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O.MgJ \\ R' \end{matrix}$

Ketoner: $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O$ « $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O.ZnR' \\ R' \end{matrix}$ eller $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O.MgJ \\ R' \end{matrix}$

Se nærmere herom S. 151.

[1]) Wurtz C. R. 54, 915 (1862). [2]) Sabatier og Senderens. C. R. 137, 301 (1903).

3°. Surt Natriumsulfit, hvormed Aldehyder[1]) og de Ketoner, hvis ene Alkoholradikal er Methyl[2]), forener sig til krystallinske Forbindelser, $\overset{R}{H}\!>\!C\!<\!\overset{OH}{SO_3.Na}$ eller $\overset{R}{CH_3}\!>\!C\!<\!\overset{OH}{SO_3.Na}$. Disse Forbindelser er for de lavere Led opløselige i Vand (men uopløselige i Vinaand), for de højere derimod tungtopløselige i Vand og tjener derfor til Rensning af Aldehyderne, idet man ryster disse med en konc. vandig Opløsning af surt Natriumsulfit, presser de udskilte Krystaller og destillerer dem med Sodaopløsning.

4°. Cyanbrinte, hvormed Aldehyder forener sig til Nitriler af sekundære, Ketoner til Nitriler af tertiære α-Oxysyrer, $\overset{R}{H}\!>\!C\!<\!\overset{OH}{CN}$ og $\overset{R}{R}\!>\!C\!<\!\overset{OH}{CN}$ (S. 103).

B. Baade Aldehyder og Ketoner omsætter sig med visse brintholdige Forbindelser saaledes, at det dobbeltbundne Iltatom træder ud i Form af Vand. Saadanne brintholdige Forbindelser er bl. a.:

1°. Hydroxylamin (i Form af saltsurt Hydroxylamin og Natriumcarbonat). Hermed omsætter Aldehyder sig allerede i Kulden, Ketoner i Reglen først ved Opvarmning til resp. Aldoximer[3]) og Acetoximer[4]). De første er flydende, de sidste i Reglen krystallinske. F. Eks.:

$$CH_3.CHO + H_2N.OH = H_2O + CH_3.CH{=}N.OH \text{ (Aldoxim)}$$
$$(CH_3)_2.CO + H_2N.OH = H_2O + (CH_3)_2.C{=}N.OH \text{ (Acetoxim)}$$

Begge Slags Forbindelser er flygtige og spaltes ved Kogning med Saltsyre under Gendannelse af Hydroxylamin og resp. Aldehyder eller Ketoner.

2°. Phenylhydrazin, $H_2N.NHC_6H_5$ (eller salts. Phenylhydrazin og Kaliumacetat). Hermed giver Aldehyder og Ketoner de s. k. Phenylhydrazoner, hvis Sammensætning er (Ph = C_6H_5, Phenyl): R.CH=N.NH Ph. eller $R_2C{=}N.NH\,Ph.$[5]). For de fede Syrers Aldehyder og Ketoner har Hydrazonerne mindre Interesse, men for mangfoldige Aldehydalkoholer og Ketonalkoholer er saadanne Forbindelser af stor Vigtighed. (se S. 278).

[1]) Bertagnini. A. 85, 179, 268 (1852). [2]) Grimm. A. 157, 249 (1871). [3]) Petraczek. Ber. 15, 2783 (1882). [4]) V. Meyer og Janny. Ber 15, 1324, 1525. [5]) E. Fischer. A. 190, 134 (1878), 236, 137 (1886).

3°. Svovlbrinte omdanner i Nærværelse af Saltsyre Aldehyder til Thioaldehyder, R.CHS, Ketoner til Thioketoner, R_2=CS, men begge Slags Forbindelser polymeriserer sig næsten straks til faste, krystallinske, i Vand uopløselige Legemer af den tredobbelte Formel.

4°. Mercaptaner. Baade Aldehyder og Ketoner forener sig under Indvirkning af tør Chlorbrinte og under Udskillelse af Vand med Mercaptan til de s. k. Mercaptaler og Mercaptoler, farveløse Vædsker af høje Kp. f. Eks. $CH_3.CH.(SE)_2$ og $(CH_3)_2.C(SE)_2$[1]). Ved Iltning af den sidst anførte Forbindelse med Kaliumpermanganat og lidt fortyndet Svovlsyre dannes det bekendte Sovemiddel Sulfonal, $(CH_3)_2.C(SO_2.E)_2$, altsaa en Sulfon (S. 199). Det danner farveløse Krystaller (Smp. 126°, Kp. 300°), er tungtopløseligt i koldt Vand og kold Vinaand, men letopløseligt i de varme Vædsker og ualmindelig haardført. Det forandres ikke af konc. Salpetersyre eller konc. Alkalier og kan uforandret opløses af Brom.

C. Baade Aldehyder og Ketoner ombytte det dobbeltbundne Iltatom med 2 Chloratomer, der altsaa bindes til samme Kulstofatom. Denne Proces sker ved Indvirkning af Phosphorpentachlorid f. Eks.:

$$CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CHCl_2 + POCl_3$$
$$(CH_3)_2.CO + PCl_5 = (CH_3)_2.CCl_2 + POCl_3$$

De saaledes dannede Dichlorider er isomere med dem, der dannes af Olefiner og Chlor, og omsætter sig vanskeligere ved Dobbeltdekomposition end disse sidste. $CH_3.CHCl_2$ (Æthylidenchlorid) er saaledes isomert med $CH_2Cl.CH_2Cl$ (Æthylenchlorid); $(CH_3)_2.CCl_2$ (Propylidenchlorid) isomert med $CH_3.CHCl.CH_2Cl$ (Propylenchlorid).

D. Baade Aldehyder og Ketoner forholder sig som Anhydrider af divalente Alkoholer med 2 Hydroxyler ved samme Kulstofatom (S. 9, 63). I fri Tilstand eksisterer saadanne Alkoholer, altsaa $R.CH(OH)_2$ eller $R_2.C(OH)_2$, ikke, undtagen naar R har en meget elektronegativ Karakter f. Eks. i Chloralhydrat, $CCl_3.CH(OH)_2$. Men man kender Alkylsalte, f. Eks. $CH_3.CH(O.CO.CH_3)_2$ (af Aldehyd og Eddikesyreanhydrid),

[1]) Baumann. Ber. 18, 883 (1885); 19. 2808 (1886); Baumann og Kast. Z. phl. Ch. 14, 52 (1889).

og Æthere f. Eks. $CH_3.CH(OE)_2$ (Acetal S. 261), $(CH_3)_2.C(OE)_2$ [af Acetone og Orthomyresyreæther: $(CH_3)_2CO + H.C(OE)_3 = (CH_3)_2.C(OE)_2 + HCO.OE$], der afledes af saadanne Alkoholer og er isomere med tilsvarende Forbindelser af Glykoler.

I følgende Retninger forholder Aldehyder og Ketoner sig forskelligt:

1°. Ved Iltning. Aldehyderne forener sig yderst let med Ilt, de optager f. Eks. meget let Ilt af Luften og gaar herved ligesom med mange andre Iltningsmidler over til de tilsvarende Syrer: $R.C\lessdot^{O}_{H} + O = R.C\lessdot^{O}_{OH}$.

Aldehyderne er derfor kraftige Reduktionsmidler og udskiller f. Eks. metallisk Sølv af en ammonialsk Sølvopløsning i Form af en spejlende Belægning paa Glasset (fin Reaktion paa mange Aldehyder).

Ketonerne ilter sig ikke nær saa let som Aldehyderne. De paavirkes ikke af Luftens Ilt og reducerer ikke ammoniakalske Sølvopløsninger. Derimod iltes de af Chromsyre (eller Kalium- eller Natriumdichromat og Svovlsyre), men paa en anden Maade end Aldehyderne, idet de spaltes til 2 Syrer f. Eks.

$$\underset{\text{Diæthylketon}}{CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3} + 3\,O = \underset{\text{Eddikesyre}}{CH_3.CO.OH} + \underset{\text{Propionsyre}}{CH_3.CH_2.CO.OH}$$

Dog foregaar Iltningen ikke, som Popoff[1]) antog, saaledes, at Ketonens Carbonyl altid forener sig med det Alkyl, som indeholder mindst Kulstof, men Reaktionens Retning er afhængig af Temperaturen[2]). Blandede Ketoner giver derfor hyppig 4 Syrer.

Er Ketonens ene Alkyl sekundært, bliver Virkningen mere indviklet. For sek. Propyl-Æthyl-Keton har man f. Eks. følgende Processer:

$$(CH_3)_2.CH.CO.C_2H_5 + 3\,O = \underset{\text{Isosmørsyre}}{(CH_3)_2.CH.CO.OH} + \underset{\text{Eddikesyre}}{C_2H_4O_2}$$

$$C_2H_5.CO.CH(CH_3)_2 + 2\,O = \underset{\text{Propionsyre}}{C_2H_5.CO.OH} + \underset{\text{Acetone}}{(CH_3)_2CO}$$

$$\underset{\text{Acetone}}{CH_3.CO.CH_3} + 3\,O = \underset{\text{Eddikesyre}}{CH_3.CO.OH} + \underset{\text{Myresyre, som iltes videre.}}{CH_2O_2}$$

---

[1]) **A. 161**, 285 (1872). [2]) S. især Wagner. J. pr. Ch. (2) **44**, 257 (1891).

2°. Overfor Ammoniak. Aldehyderne forener sig med Ammoniak til Aldehydammoniaker, f. Eks. $CH_3.CH<^{OH}_{NH_2}$, farveløse, krystallinske Forbindelser, som er letopløselige i Vand og uopløselige i Æther, og som ved fortyndet Svovlsyre let spaltes til Ammoniumsulfat og Aldehyd, hvorfor de hyppig tjener til Rensning af Aldehyder[1]). Om deres Anvendelse til Fremstilling af Aminsyrer s. S. 223. Det nævnte Aldehydammoniak er isomeret med Oxæthylamin (S. 211).

Indvirkningen af Ammoniak paa Ketoner er langt mere indviklet, idet 2 eller flere Mol. Keton forener sig med 1 Mol. Ammoniak under Udskillelse af Vand.

3°. Overfor Alkoholer. Aldehyder forener sig, især in statu nasc., let med Alkoholer under Dannelse af Acetaler, idet Carbonylilten udskilles i Form af Vand. F. Eks.:

$$H.CHO + 2\,HO.CH_3 = \underset{\text{Methylal}}{HCH(OCH_3)_2} + H_2O$$

$$CH_3.CHO + 2\,HOE = \underset{\text{Acetal}}{CH_3.CH(OE)_2} + H_2O$$

Saaledes ved Destillation af Alkoholen med Brunsten og middelstærk Svovlsyre. Acetal dannes ogsaa ved Luftens Ilt, naar man filtrerer Raaspiritus gennem Trækul. Lettest faas Acetaler ved at lade Alkohol med 1 % Chlorbrinte virke paa et Aldehyd ved almindelig Temp. eller svag Opvarmning[2]). Acetalerne er farveløse Olier, som er tungtopløselige i Vand, letopløselige i Vinaand og Æther. Methylal koger ved 42°, Acetal ved 104°. De sønderdeles let af fortyndede Mineralsyrer til Alkohol og Aldehyd.

Af Ketoner kan tilsvarende Forbindelser ikke dannes saaledes, men vel ad en mere indviklet Vej[3]) (S. 260 ø).

Efter denne almindelige Oversigt over Aldehyders og Ketoners Forhold skal nu de vigtigste af disse Forbindelser, Formaldehyd, Acetaldehyd, Choral og Acetone nøjere omtales.

Formaldehyd, CH_2O, er en Luftart, som ved Afkøling i en Blanding af fast Kulsyre og Æther fordraabes til en Vædske, der koger ved — 21°, men allerede ved — 20° langsomt, ved

---

[1]) Liebig. A. 14, 133 (1835), 22, 273 (1837; Historisk). [2]) E. Fischer og Giebe. Ber. 30, 3053 (1897). [3]) Claisen. Ber. 31, 1010 (1898).

almindelig Temp. rask og under knitrende Lyd polymeriseres til Trioxymethylen, $(CH_2O)_3$[1]). Dette er krystallinsk, uopløseligt i koldt Vand, Vinaand og Æther og kan sublimere. Ogsaa i vandig Opløsning polymeriserer Formaldehyd sig let. Dog findes i Handelen en vandig Opløsning deraf (Formalin), der indeholder 35—40 % Formaldehyd, vistnok som Hydrat, $CH_2(OH)_2$, og som kondenserede, ikke flygtige Hydrater, f. Eks. $HO.CH_2.O.CH_2.OH$. Formaldehyd dræber baade som Damp og i Opløsning allehaande Bakterier. Da Trioxymethylen ved Ophedning igen gaar over til Formaldehyd, er baade det og Formalin vigtige Desinfektionsmidler. Ved Inddampning af Formalin til Tørhed, kondenseres Hydraterne til det faste Paraformaldehyd, $(CH_2O)_n$, som er opløseligt i Vand, og som ligeledes ved Opvarmning gendanner Formaldehyd. Æggehvide omdannes af Formalin til en haard, elastisk, i Vand uopløselig Masse, Lim til en haard, uopløselig Masse, som kan pulveriseres. Brintoverilte omdanner i Nærværelse af $\frac{2}{1}$ n. Natronlud Formalin til Myresyre. Med Ammoniak giver Formalin Hexamethylentetramin (Urotropin), som er krystallinsk og flygtigt: $6\,CH_2O + 4\,NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O$.

Acetaldehyd, C_2H_4O, (Aldehyd) fremstilles i det store. I det mindre lader man en Blanding af 1 D. Natriumdichromat, 1 D. Vand og $^1/_2$ D. Alkohol langsomt flyde til en varm Blanding af 1 D. Vand og $^1/_2$ D. konc. Svovlsyre, hvorved det dannede Aldehyd uden videre Varme fordamper[2]). Den tørrede Aldehyddamp optages i Æther, derefter tilledes tør Ammoniak, hvorved Aldehydammoniak udskiller sig. Heraf vindes Aldehydet ved Destillation med fortyndet Svovlsyre og Afvanding med Chlorcalcium. Aldehyd lugter gennemtrængende og koger ved 21°. Ved smaa Indblandinger (Svovlsyre, Svovlsyrling, 1 Draabe Svovlsyre, Salte) polymeriserer det sig ved almindelig Temp. til Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$ (efter Dt.), en farveløs Vædske (Kp. 124°), som har Vf. 1 og er opløselig i 12 D. koldt Vand (tungere i varmt). Ved Destillation med Svovlsyre gaar det igen over til Aldehyd. Under samme Betingelser som Paraldehyd, men ved 0°, dannes Metaldehyd, der efter Dt. har samme Molekulærformel som Paraldehyd, men er krystallinsk, uopløseligt i Vand, men letopløseligt i varm Vinaand og Æther. Det sublimerer uden at smelte ved 112—114° og omdannes herved delvis til Aldehyd. Paraldehyd og Metaldehyd forener sig ikke med surt Natriumsulfit,

---

[1]) Kekulé. Ber. **25**, 2435 (1892). [2]) Städeler. J. pr. Ch. **76**, 54 (1859). Gatt. 136.

paavirkes ikke af Ammoniak, Hydroxylamin eller Phenylhydrazin og reducerer ikke ammoniakalsk Sølvopløsning, men giver dog med Phosphorpentachlorid Æthylidenchlorid[1]).

Ved Nærværelse af Alkalier danner Acetaldehyd den ikke nærmere bekendte gule Aldehydharpix (fin Reaktion paa Aldehyd), medens Formaldehyd kondenseres til en Blanding af flere Sukkerarter, deriblandt r-Fruktose (sml. S. 280).

Formaldehydets Kondensation er af en hel anden Art end Polymeriseringen. Ved denne sidste er de enkelte divalente Grupper (CH_2; $CH_3.CH$) sammenknyttede ved Iltatomer f. Eks.: $CH_2\langle{}^{O.CH_2}_{O.CH_2}\rangle O$, $CH_3.CH\langle{}^{O.(CH_3.CH)}_{O.(CH_3.CH)}\rangle O$. De polymere viser derfor ingen Aldehydreaktioner, idet de ikke indeholder den karakteristiske Aldehydgruppe $-C\langle{}^{O}_{H}$, og gendanner ved simpel Opvarmning Aldehyderne. I r-Fruktose er det derimod Kulstofatomerne, der er indbyrdes forbundne, som det senere nærmere vil blive godtgjort. Kondensationen beror paa en s. k. Aldolreaktion, som i simplere Form foreligger ved Acetaldehydets Overgang til Aldol (β-Oxysmørsyrealdehyd). Denne sker i Kulden ved forskellige Kondensationsmidler (fort. Saltsyre, fast Kaliumcarbonat), Udrystning af Produktet med Æther og Destillation i Vakuum[2]). Processen opfattes simplest saaledes, at det ene Mol. Aldehyd (+ Vand) virker som divalent Alkohol:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\langle{}^{OH}_{OH} \\ | \\ CH_2\,|\,H \\ | \\ CHO \end{array} \quad + \quad = \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHO \end{array} \quad + \; H_2O$$

Aldol er en Vædske, som lader sig blande med Vand, reducerer ammoniakalsk Sølvnitrat og, skønt det ikke forener sig med surt Natriumsulfit, dog umiskendelig er et Aldehyd. Ved Opvarmning med Sølvilte og Vand iltes det til β-Oxysmørsyre; med Brint in statu nasc. giver det β-Butylenglykol; ved Destillation under sædvanlig Tryk eller med Chlorzink fraspalter det Vand og danner Crotonsyrealdehyd.

I Overensstemmelse hermed maa Formaldehydets Kondensation til r-Fructose antages at foregaa saaledes:

$$\begin{array}{l} CH_2\langle{}^{OH}_{OH} \\ + \; CHO\,|\,H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CHO \end{array} + H_2O; \qquad \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH\langle{}^{OH}_{OH} \\ + \; CHO\,|\,H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CHO \end{array} + H_2O \text{ og saaledes videre.}$$

[1]) Kekulé og Zincke (A. 162, 125) opklarede 1872 disse Forhold, efter at Liebig (A. 14, 141) allerede 1835 havde iagttaget Metaldehyd, Fehling (A. 27, 319) 1838 Paraldehyd. [2]) Wurtz. C. R. 74, 1361 (1872). Om andre Aldoler s. Lieben. Mon. 22, 289 (1901).

Men da r-Fructose ikke er en Aldehydalkohol, men en Ketonalkohol, maa den sidste Kondensation være:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ (CH.OH)_3 \\ CO|\overline{H} \\ + \ CH_2|\overline{OH} \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2.OH \\ (CH.OH)_3 \\ CO \\ CH_2.OH \end{array} \text{ (r-Fructose).}$$

Om Acrylsyrens Aldehyd, Acrolein, der viser alle Aldehydernes almindelige Egenskaber, s. S. 81.

I samme Forhold som Acetaldehyd til Eddikesyre staar **Chloral**, $CCl_3.CHO$, til Trichloreddikesyre. Chloral fremstilles ved at mætte absolut Alkohol med Chlor i Kulden[1]); tilsidst opvarmes noget for at fjerne samtidig dannet Chloræthyl. Processen er temmelig indviklet[2]). Efter alt at dømme dannes først Aldehyd, derpaa Acetal, som efterhaanden chlores til Trichloracetal, der af Saltsyren omdannes til Chloralalkoholat:

$$\underset{\text{Trichloracetal}}{CCl_3.CH(OE)_2} + HCl = \underset{\text{Chloralalkoholat}}{CCl_3.CH\langle^{OE}_{OH}} + ECl$$

Af Chloralalkoholatet frigøres Chloralet med konc. Svovlsyre og rektificeres over Calciumcarbonat. Chloral er en farveløs Vædske (Kp. 97°; Vf. 1.54). Det har en egen sødlig, stikkende Lugt og er letopløseligt i Vand, Vinaand (se nedenfor) og Æther. Overfor ammoniakalsk Sølvopløsning, Ammoniak, sure svovlsyrlige Alkalier, Cyanbrinte og Eddikesyreanhydrid forholder det sig analogt med andre Aldehyder. I ikke fuldkommen ren Tilstand polymeriserer det sig let ved Henstand til Metachloral, der er fast, amorft, uopløseligt i Vand, Vinaand og Æther, og som ved henimod 200° igen gaar over til Chloral. Ved Iltning med Salpetersyre giver Chloral Trichloreddikesyre, med Brint in statu nascendi (som andre Substitutionsprodukter) Aldehyd (og tilsidst Alkohol). **Chloralhydrat**, $CCl_3.CH(OH)_2$, fremstilles i det store direkte af Chloral og Vand, men maa omkrystalliseres af Dichloræthan (Biprodukt ved Fabrikationen), Chloroform, Svovlkulstof eller lignende Opløsningsmidler. Chloral-

[1]) Liebig. A. 1, 182 (1832). [2]) Fritsch. A. 279, 288 (1894).

hydrat danner hvide Krystaller, der er letopløselige i Vand og Vinaand. Det smelter ved 57° og koger ved omtr. 97°; men dets Damptæthed viser, at Dampen er dissocieret til Chloraldamp og Vanddamp. Ved Alkalier sønderdeles det let til Myresyre og Chloroform: $CCl_3.CH(OH)_2 = CCl_3H + CH_2O_2$). En stærk vandig Opløsning af Chloralhydrat (80 %) opløser mange Alkaloider, Harpixer, fede Olier, Kampherarter o. fl.[1]). Chloralhydrat benyttes meget som Lægemiddel; det virker beroligende, smertestillende og søvndyssende[2]).

Som Lægemiddel kan Chloralhydrat ikke erstattes af Chloralalkoholat, $CCl_3.CH\begin{cases}OH\\OC_2H_5\end{cases}$, der opstaar af Chloral og Alkohol, krystalliserer let, koger ved 115° og er tungtopløseligt i koldt Vand.

Acetone[3]), C_3H_6O, er isomert med Propionaldehyd, Propylenilte, Trimethylenilte og Allylalkohol. Det findes i ringe Mængde i normal Urin, i større i Diabetikernes. Acetone vindes i det store, dels af raa Træspiritus (S. 67), men især ved tør Destillation af raat Calciumacetat (S. 90, 255). Det renses gennem sin Forbindelse med surt Natriumsulfit. Det koger ved 56°, lader sig blande med Vand og udsalte af Opløsningen med Potaske. Acetone anvendes som Opløsningsmiddel, især ved Fabrikation af røgfrit Krudt, desuden til Chloroform (S. 326), Jodoform og Sulfonal (S. 259). Det polymeriserer sig ikke saaledes som Aldehyderne, men danner let Kondensationsprodukter, idet ved Indvirkning af Chlorzink, Chlorbrinte o. l. 2 eller flere Mol. Acetoner forener sig under Udskillelse af Vand. Det vigtigste af disse Produkter er Mesitylen, en aromatisk Kulbrinte (s. S. 354), der dannes ved Destillation af Acetone med konc. Svovlsyre: $3\,C_3H_6O - 3\,H_2O = C_6H_3(CH_3)_3$.

Som omtalt S. 76 giver Acetone ved Brintning foruden sek. Propylalkohol den divalente Alkohol Pinakon, $\begin{matrix}(CH_3)_2.C,OH\\(CH_3)_2.C.OH\end{matrix}$. Ved Kogning med Saltsyre eller fortyndet Svovlsyre fraspalter Pinakon Vand, idet der samtidig foregaar en Omlejring, den s. k. Beckmannske[4]) Omlejring:

---

[1]) Mauch. Arch. Pharm. **240**, 113 (1901). [2]) Liebreich. Ber. **2**, 269 (1869). [3]) Historisk om Acetone s. Fittig. A. **110**, 23 (1859). [4]) Ber. **20**, 2580 (1887).

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.C.OH \\ (CH_3)_2.C.OH\end{matrix} = \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ CH_3.C.(OH)_2\end{matrix} = \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ CH_3.CO\end{matrix} + H_2O$$

Der dannes herved en ny Keton, Pinakolin (Methyl-Tertiærbutyl-Keton) af Kp. 106°, og som ved Iltning med Chromsyre giver Trimethyleddikesyre og Myresyre.

2. Aldehyder og Ketoner af Ravsyreraekken.

Man kjender Aldehyder af Oxalsyre, Ravsyre, Adipinsyre o. fl., hvilke det dog er naturligere at opfatte som Dialdehyder. Oxalsyrens Aldehyd, Glyoxal, $\begin{matrix}CHO \\ CHO\end{matrix}$, skal nedenfor omtales som Eksempel paa saadanne Forbindelser. Derimod danner de højere Led af Ravsyreraekken Ketoner ganske paa samme Maade som de fede Syrer, nemlig ved Ophedning af deres Calciumsalte. Saaledes giver Korksyrens Calciumsalt ved tør Destillation Calciumcarbonat og Suberon[1]), idet:

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.\overline{CO.O} \\ CH_2.CH_2.CH_2.CO\overline{|O}\end{matrix}\!\!>Ca = CaCO_3 + \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>CO$$

Suberon er en Olie (Kp. 180°), der lugter som Pebermynte. Ved Iltning med Salpetersyre giver den Pimelinsyre, idet Carbonylgruppen og den ene Methylengruppe iltes til Carboxyl.

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>CO + 3\,O = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.CO.OH \\ CH_2.CH_2.CO.OH\end{matrix}$$

Ogsaa pimelinsurt Calcium giver ved Ophedning Calciumcarbonat og en Keton, Ketohexamethylen, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2\end{matrix}>CO$, der ved Iltning med Salpetersyre giver Adipinsyre, og paa samme Maade giver adipinsurt Calcium Ketopentamethylen, $\begin{matrix}CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2\end{matrix}>CO$ (Kp. 130°)[2]), som findes i rigelig Mængde i Træolie[3]) og ved Iltning giver Glutarsyre.

3. Dialdehyder og Diketoner.

I normale Paraffiner findes Methyl kun i Endestilling, og da Aldehyder fremkommer ved Substitution af 2 Brintatomer i en Methylgruppe med 1 Iltatom, er her kun Dialdehyder mu-

---

[1]) Boussingault A. 19, 308 (1836). Markownikoff. C. R. 110, 466 (1890). [2]) Wislicenus. A. 275, 356 (1893). [3]) Hentzschel A. 275, 318 (1893).

lige. Det bekendteste Eksempel er **Glyoxal**, $\begin{matrix}CHO\\ |\\ CHO\end{matrix}$, der dannes samtidig med Glykolsyre, Glyoxylsyre (S. 268) og Oxalsyre ved forsigtig Iltning af Æthylenglykol eller Æthylalkohol eller Aldehyd, (bedst Paraldehyd[1]), med Salpetersyre[2]). Vædsken inddampes og neutraliseres med Calciumcarbonat. Herved udskilles Oxalsyren som Calciumsalt. Ved Tilsætning af Alkohol udfældes derpaa Glyoxylsyrens og Glykolsyrens Calciumsalte, medens Glyoxal forbliver opløst og udskilles med surt Natriumsulfit (2 Mol). Glyoxal er amorft, henflydende og letopløseligt i Vand, Vinaand og Æther. Det reducerer Sølvsalte.

Af Ketoner, som afledes af normale Paraffiner ved Substitution af 2 H i en Methylengruppe med O, kendes baade Diketoner, Triketoner o. fl. Her skal kun omtales **Diketoner**. Disse deles i α-Diketoner, hvor de to Carbonylgrupper ligger ved Siden af hinanden, β-Diketoner, hvor de skilles ved 1 Methylengruppe, γ-Diketoner, hvor de skilles ved 2 Methylengrupper osv.

α-Diketoner faas af monoalkylsubstituerede Aceteddikesyrer (d. v. s. monoalkylsubstituerede Aceteddikeæthere, som har henstaaet 24 Timer med Alkalier og derpaa blandes med fortyndet Svovlsyre) med Salpetersyrling. Herved dannes Ketoximer, der ved Kogning med fortyndet Svovlsyre spaltes til α-Diketoner og Hydroxylamin[3]). F. Eks.:

$$\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ CH_3.C|H + O|N.OH\\ |\\ CO.O|H|\end{matrix} = H_2O + CO_2 + \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ C{:}N.OH\\ |\\ CH_3\end{matrix} + \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ CO\\ |\\ CH_3\end{matrix} + H_2N.OH$$

Det her dannede Diacetyl er en grøngul Vædske (Kp. 88°) af Jodlugt. Det er Eddikesyrens Radikal og forener sig ligefrem med Brintoverilte til Eddikesyre.

β-Diketoner. Som Eksempel skal nævnes Acetylacetone, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ (Diacetylmethan), der faas analogt med

---

[1]) Ljubawin. Ber. **14**, 2685 (1881). Forcrand. A. ch. ph. [6] **11**, 433 (1887). [2]) Debus. Ib. **102**, 20 (1857). [3]) v. Pechmann, Ber. **20**, 3213 (1887).

Aceteddikeæther, men af Eddikeæther og Acetone i ætherisk Opløsning med Natrium som Kondensationsmiddel.

$$CH_3.CO.OE + HCH_2.CO.CH_3 = CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + EOH$$

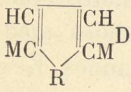
Det er en farveløs Vædske (Kp. 137°), som er uopløselig i Vand og ligner Aceteddikeæther, især deri, at 1 At. Brint i Methylengruppen kan ombyttes med Natrium, og at det opløselige Natriumsalt fældes af Cupridacetat [1]). Se ogsaa S. 147 f.

γ-Diketoner. Som Eksempel nævnes Acetonylacetone $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (Diacetylæthan). Den faas let af Diacetravsyreæther (af Natriumaceteddikeæther og Jod) ved Kogning med netop 2 Mol. Natriumhydroxyd i fortyndet Opløsning [2]):

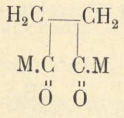
$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO.OE \\ CH_3.CO.CH.CO.OE \end{matrix} + 2\,NaOH + 2\,H_2O$$

$$= \begin{matrix} CH_3.CO.CH_2 \\ CH_3.CO.CH_2 \end{matrix} + 2\,NaHCO_3 + 2\,HOE.$$

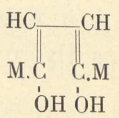
Det er en behageligt lugtende Vædske (Kp. 194°), som er opløselig i Vand, Vinaand og Æther. Den er mærkelig ved sin lette Overgang til de 3 analoge Forbindelser: Dimethylfurfuran (M = Methyl, R = O),



Dimethylthiophen (R = S) og Dimethylpyrrol (R = NH), idet Acetonylacetone



med en Enolform som Overgangsled:



ved Opvarmning med resp. Phosphorsyreanhydrid, Phosphorpentasulfid eller vinaandigt Ammoniak giver de 3 nævnte Forbindelser [3]). Analogt reagerer andre γ-Diketoner.

4. Aldehydsyrer og Ketonsyrer.

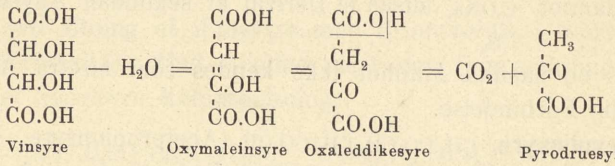
Aldehydmyresyre, **Glyoxylsyre**, $CHO.COOH, H_2O$, maa tjene som Eksempel paa de forholdsvis faa kendte Aldehydsyrer. Den dannes efter S. 267 ø ved forsigtig Iltning af Æthylalkohol med

---

[1]) Claisen. Ber. 22, 1009 (1889). [2]) Knorr. Ber. 22, 2100 (1889). [3]) Paal. Ber. 18, 2251 (1885).

Salpetersyre. Af Oxal-, Glykol-. og Glyoxylsyrens Calciumsalte udkoges de to sidste med Vand. Ved Afkøling af Filtratet udkrystalliserer det tungtopløselige glyoxylsure Calcium, hvoraf Syren frigøres med Oxalsyre. Den faas ogsaa af Dichloreddikesyre, bedst ved at koge Kaliumsaltet med Kaliumacetat og dekomponere det dannede $(CH_3.CO.O)_2.CH.CO.OK$ ved Kogning med Vand, hvorved dannes 2 Mol. Eddikesyre og $(HO)_2CH.CO.OK = H_2O + O{:}CH.CO.OK$[1]). Glyoxylsyre er sædvanlig en tyk Sirup, men kan dog krystallisere. Baade Syren og dens Salte indeholder 1 Mol. Vand, som først gaar bort over 100°. Den bør derfor maaske opfattes som Dioxyeddikesyre (S. 117 II). Men overfor Sølvsalte, surt Natriumsulfit, Hydroxylamin og Phenylhydrazin forholder den sig som et Aldehyd, hvis tilsvarende Alkohol er Glykolsyre, og hvis tilsvarende Syre er Oxalsyre. Ogsaa giver Glyoxylsyre ved Brintning Glykolsyre, ved Iltning Oxalsyre. Flere højere homologe (Aldehydeddikesyre osv.) kendes.

Den simpleste Ketonsyre er **Pyrodruesyre**, $CH_3.CO.CO.OH$ (Acetylmyresyre, Ketopropionsyre). Den dannes ved tør Destillation af Vinsyre og brudt Destillation af Destillatet[2]). Bedst destilleres Vinsyren med surt Kaliumsulfat[3]). Sandsynligvis dannes først Oxymaleinsyre, der da med Oxaleddikesyre (S. 271) som Overgangsled, spaltes til Kulsyre og Pyrodruesyre:



Vinsyre — Oxymaleinsyre — Oxaleddikesyre — Pyrodruesyre

Den kan ogsaa dannes af α-Dibrompropionsyre med Sølvilte[4]) og af sit Nitril, $CH_3.CO.CN$, (af Chloracetyl og Cyansølv i lukket Rør ved 100°) med Saltsyre[5]). Pyrodruesyre er en Vædske, der lader sig blande med Vand, Vinaand og Æther. Baade den selv og dens Salte sønderdeles let i vandig Opløsning. Ved Destillation under sædvanligt Tryk (Kp. c. 170°) sønderdeles den delvis til Kulsyre og Pyrovinsyre. Med Brint in statu nasc. (Zink og Saltsyre) giver den Mælkesyre, som jo ogsaa er den til

[1]) Döbner. A. 311, 129 (1900). [2]) Berzelius. Pogg. 36, 1 (1835). [3]) E. Erlenmeyer. Ber. 14, 321. [4]) Beckurts og Otto. Ber. 10, 265 (1877). [5]) Claisen og Shadwell. Ber. 11, 1563 (1878).

til Pyrodruesyre som Keton svarende sekundære Alkohol. I mange Retninger forholder den sig som Keton: den forener sig med Phenylhydrazin og med surt Natriumsulfit, giver med Mercaptan og Saltsyre en Mercaptol, med Phosphorpentachlorid α-Dichlorpropionsyre osv.

Aceteddikesyre, $CH_3.CO.CH_2.CO.OH$ (β-Ketosmørsyre, Acetonmonocarbonsyre) forekommer i Diabetikernes Urin. Den faas ved Henstand af Aceteddikeæther (S. 144) med Alkalier i Kulden, Overmætning med fortyndet Svovlsyre og Udrystning med Æther som en Sirup, der kan blandes med Vand. Den spaltes ved Opvarmning straks til Acetone og Kulsyre. Dens Alkylsalt, Aceteddikeæther, forholder sig overfor Phosphorpentachlorid, Hydroxylamin og Phenylhydrazin som en Keton. Det forener sig ogsaa som andre Methylketoner med surt Natriumsulfit. Skønt Aceteddikeæther under visse Forhold virker som β-Oxycrotonsyreæther, $CH_3.C(OH):CH.CO.OE$ (S. 147), altsaa i en tautomer Enolform, er denne dog ikke isoleret som saadan. Om Natriumforbindelsen er et Derivat af Enolformen, er et aabent Spørgsmaal[1]). Det kan bemærkes, at Acetone selv i sin Natriumforbindelse synes at virke som Enol, idet det med metallisk Natrium danner $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C.ONa \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, altsaa et Derivat af sekundær Allylalkohol, medens en saadan Alkohol ikke kendes som en fra Acetone forskellig Forbindelse.

Lævulinsyre, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.OH$ (Acetpropionsyre, γ-Ketovalerianesyre) faas ved Kogning af Hexoser (især Lævulose S. 285, deraf Navnet) med Saltsyre af Vf. 1.10 og Udrystning med Æther[2]). Den dannes ogsaa normalt af Acetravsyreæther (S. 146) ved Kogning med Saltsyre[3]). Den er fast (Smp. 32°, Kp. 239° under ringe Sønderdeling) og meget letopløselig i Vand, Vinaand og Æther. Den giver med Natriumamalgam γ-Oxyvalerianesyre og danner et Oxim og en Phenylhydrazon. Læ-

---

[1]) Claisen. A. 277, 162 (1894); Ber. 29, 1006 (1896). Conrad og Gast. Ber. 31, 2728 (1898). Brühl og Schröder. Ber. 38, 1870 (1905).
[2]) Tollens. A. 175, 181 (1874). [3]) Conrad. A. 188, 223 (1877).

vulinsyrens Dannelse og dens karakteriske tungtopløselige Sølvsalt tjener som Reaktion paa Hexoser. (S. 283).

Flere højere homologe kendes.

Mesoxalsyre, $CO.OH.CO.CO.OH$. (Ketomalonsyre) er ovenfor (S. 121) beskreven som Dioxymalonsyre. Den afgiver i Virkeligheden ikke det Vand, den som saadan indeholder mere end efter ovenstaaende Formel, ved 115°. Dens Salte, ja endog dens Alkylsalte indeholder dette Mol. Vand, som Alkylsaltene vel taber ved Destillation i Vakuum, men som de igen tiltrækker af Luften. Forholdet er et lignende som ved Chloralhydrat. Ved sit Forhold overfor Hydroxylamin og Phenylhydrazin viser den sig dog som Ketonsyre. Ogsaa forener den sig med surt Natriumsulfit.

Ogsaa Oxaleddikesyre, $\begin{matrix} CH_2.CO.OH \\ CO.CO.OH \end{matrix}$ (Ketoravsyre) og Acetondicarbonsyre $CO(CH_2.CO.OH)_2$ (Ketoglutarsyre) viser sig ved deres Forhold overfor Hydroxylamin og Phenylhydrazin som Ketonsyrer. Oxaleddikeæther faas af Oxalæther og Eddikeæther med Natriumalkoholat som Kondensationsmiddel ganske som Aceteddikeæther[1]) (S. 145).

$$EO.CO.CO.OE + HCH_2.CO.OE = EOH + EO.CO.CO.CH_2.CO.OE$$

Ogsaa ved Iltning af Æblesyre med Brintoverilte i Nærværelse af et Ferrosalt[2]). Med Alkalier viser den Syrespaltning, med fortyndet Svovlsyre Ketonspaltning:

$$+\left|\begin{matrix} EO.CO.CO. \\ HO \end{matrix}\right|\left|\begin{matrix} CH_2.CO.OE \\ H \end{matrix}\right| \text{ og } + \begin{matrix} EO.CO.CO.CH_2. \\ H \end{matrix}\Big|\ COO\Big|\begin{matrix} E \\ OH \end{matrix}$$

I sidste Tilfælde dannes Pyrodruesyreæther. Om Acetondicarbonsyrens Fremstilling se Citronsyre (S. 129). Begge Syrer er faste og krystallinske. Acetondicarbonsyre spaltes ved Smeltning til Kulsyre og Acetone.

---

[1]) W. Wislicenus. Ber. 19, 3225 (1886). [2]) Fenton, J. ch. soc. 77, 77 (1900).

5. Aldehyd- og Ketonalkoholer.

(*Aldoser og Ketoser*).

Herhen hører den store og vigtige Gruppe af Forbindelser, som man kalder Sukkerarter.

Før vi skrider til Behandling af de egenlige Sukkerarter, Hexoserne, $C_6H_{12}O_6$, f. Eks. Druesukker, og deres Anhydrider f. Eks. Rørsukker, $C_{12}H_{22}O_{11} = 2\,C_6H_{12}O_6 - H_2O$, skal vi omtale en Række simplere, herhen hørende Forbindelser: Dioser, $C_2H_2O_2$, Trioser, $C_3H_6O_3$, Tetroser, $C_4H_8O_4$, og Pentoser, $C_5H_{10}O_5$, af ganske lignende Bygning og Egenskaber, og som i Virkeligheden ligesom Sukkerarterne er Aldehyd- og Ketonalkoholer.

En **Diose**, $C_2H_4O_2$, er den lavest mulige Aldehydalkohol, **Glykolsyrens Aldehyd**, $\begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CHO\end{matrix}$. Det kan faas ved Iltning af Æthylenglykol med Brintoverilte i Nærværelse af Ferrosalte[1]) og paa flere andre Maader[2]), bedst af Dioxymaleinsyre (s. S. 141 n). Det er en svagt sød Syrup, som kan destilleres i Vacuum og da krystalliserer (Smp. c. 96°) som en dimolekulær polymer. Opløsningen reducerer Fehling's Vædske, men gærer ikke med Gær. Ved svag Opvarmning med eddikesurt Phenylhydrazin giver den en Osazon (Smp. 177°), identisk med den, der faas af Glyoxal[3]), idet:

$$\begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CHO\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N_2HPh\\ H_2N_2HPh\end{matrix} = \begin{matrix}CH{=}N_2HPh\\ |\\ CH{=}N_2HPh\end{matrix} + H_2O + H_2O$$

Som sædvanligt ved saadanne Reaktioner udvikles Brinten ikke, men brinter en Del af Phenylhydrazinet til Ammoniak og Anilin: $H_2N.NHPh + 2\,H = H_3N + NH_2Ph$ (Anilin).

Ved Indvirkning af fortyndet Natronlud danner Glykolsyrealdehyd ved Aldolreaktion (S. 263) en Tetrose:

$$CH_2.OH.CH\langle^{OH}_{OH} + HCHOH.CHO = H_2O + CH_2OH.CHOH.CHOH.CHO$$

Trioser, $C_3H_6O_3$. **Glycerinaldehyd**, $CH_2OH.CHOH.CHO$, faas ved at ilte Acroleinacetal (af Acrolein og med Chlorbrinte mættet absolut Alkohol) med Kaliumpermanganat til Glycerinaldehydets Acetal, en tyk Olie, som af fortyndet Svovlsyre let spaltes til Alkohol og Glycerinaldehyd. Dette sidste faas, efter Udskillelse af Svovlsyren med Barytvand, ved Fordampning i Vakuum som en Syrup, der dog kan krystallisere (Smp. 138°) vistnok som en dimolekulær polymer. Det opløses langsomt i Vand, næppe i Vinaand

---

[1]) Fenton. J. ch. soc. 75. 2 (1899). [2]) Marckwald Ber. 25, 2984 (1892). [3]) v. Pechmann. Ib. 30, 2459 (1897).

eller Æther, reducerer Fehling's Vædske ved almindelig Temperatur og gører ikke med Gær[1]).

Dioxyacetone, $CH_2(OH).CO.CH_2(OH)$, faas ved Iltning af Glycerin med Brom og Soda[2]). Det smelter ved c. 70° og er letopløseligt i Vand, Vinaand og Acetone, vanskeligt i Æther.

I alkalisk Opløsning synes Glycerinaldehyd og Dioxyacetone, ligesom højere Aldoser og Ketoser[3]), let at gaa over til hinanden. Saaledes forstaas, at de begge i alkalisk Opløsning giver r-Fructose ved Aldolreaktion[4]):

$$CH_2OH.CHOH.CH\langle^{OH}_{OH} + H.CHOH.CO.CH_2OH =$$
$$H_2O + CH_2OH.(CH.OH)_3.CO.CH_2OH.$$

Her skal ogsaa omtales Pyrodruesyrens Alkohol og Aldehyd, da de begge indeholder 3 At. Kulstof; dog er de ikke Trioser, men den første en Methyl-Diose, den sidste et Ketonaldehyd.

Pyrodruesyrens Alkohol, $CH_3.CO.CH_2OH$, (Monooxyacetone, Acetol) fremstilles af Chloracetone (af Chlor og kold Acetone) ved Behandliog med frisk fældet Baryumcarbonat og Vand[5]). Det er en farveløs Olie (Kp. c. 148°) og den simpleste Ketonalkohol. Den lader sig blande med Vand, reducerer Fehling's Vædske allerede i Kulden og giver med eddikesurt Phenylhydrazin en gul, krystallinsk Osazon (Smp. 177°).

$$\begin{array}{lll} CH_3 & & CH_3 \\ CO & + H_2N_2HPh & = C{=}N_2HPh + H_2O \\ CH_2OH & + H_2N_2HPh & CH{=}N_2HPh + H_2O + H_2 \end{array}$$

Pyrodruesyrens Aldehyd, $CH_3.CO.CHO$, (Anhydrid af en Dioxyacetone med begge Hydroxyler ved samme Kulstofatom) er en Slags α-Diketon, $CH_3.CO.CO.H$, og fremstilles ogsaa analogt med α-Diketoner (S. 267), nemlig ved Indvirkning af Salpetersyrling paa Aceteddikesyre[6]):

$$CH_3.CO.CH\langle^{H}_{CO.OH} + ON.OH = H_2O + CO_2 + CH_3.CO.CH{=}N.OH$$

Det dannede Aldoxim spaltes som sædvanlig med fortyndede Syrer til Hydroxylamin og Pyrodruesyrens Aldehyd, en gul, flygtig Olie, der giver samme Osazon (Smp. 177°) som Acetol:

$$\begin{array}{lll} CH_3 & & CH_3 \\ CO & + H_2N_2HPh & C{=}N_2HPh + H_2O \\ CHO & + H_2N_2HPh = & CH{=}N_2HPh + H_2O \end{array}$$

---

[1]) Wohl. Ib. **31**, 1796, 2394 (1898), **33**, 3095 (1900). [2]) Fischer og Tafel. Ber. **20**, 3385 (1887). Wohl. Ib. **33**, 3099 (1900). [3]) Lobry de Bruyn. Ib. **28**, 3078 (1895). [4]) Wohl. l. c. [5]) Perkin og Tingle. Proc. ch. soc. 1889, 156. [6]) V. Meyer og Züblin. Ber. **11**, 695 (1878).

Tetroser. $C_4H_6O_4$. Ved Iltning af alm. Erythrit med Brintoverilte og Ferrosulfat dannes et Sukker, som sandsynligvis er en Blanding af en Aldose og en Ketose[1]):

$CH_2OH.(CHOH)_2.CHO$ og: $CH_2OH.CHOH.CO.CH_2.OH$ [i -Erythrylose],

og som vistnok er identisk med den Tetrose, der opstaar ved Kondensation af Glykolsyrealdehyd (S. 272). d-Erythrose faas ved Iltning af d-Arabonsyrens Calciumsalt med Brintoverilte og basisk Ferridacetat[2]) (S. 281).

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CO.OH + O$$
$$= CH_2OH.CHOH.CHOH.CHO + CO_2 + H_2O$$

Paa samme Maade faas l-Erythrose af l-Arabonsyre og den stereoisomere l-Threose af l-Xylonsyre. d-Erythose og l-Threose giver samme Osazon[3]). Disse er alle Aldoser. Derimod er Erythrulose, der dannes ved Indvirkning af Sorbosebakterier (S. 290) paa en Erythritopløsning, vistnok en Ketose, da den af Bromvand ikke iltes til en Syre C_4[4]). Alle er de søde Syruper, der reducerer Fehling's Vædske og giver krystallinske Osazoner.

Pentoser, $C_5H_{10}O_5$.

Disse har endnu mere udpræget Sukkerkarakter end de foregaaende og er næsten i alle Forhold analoge med Hexoserne. Kun gærer de ikke med Gær, og ved Destillation med Saltsyre af Vf. 1.06 eller med fortyndet Svovlsyre giver de ikke Lævulinsyre (S. 270), men Pyroslimsyrens Aldehyd, Furfurol (se dette), som farver et med eddikesurt Anilin vædet Papir intensivt rødt. Samme Reaktion viser de Anhydrider af Pentoser (Pentosaner), der forekommer i mange Planter. Phloroglucinsaltsyre farves rød ved Opvarmning med Pentoser. De vigtigste Pentoser er: **Arabinose** og **Xylose.** r-Arabinose forekommer i Urinen ved Pentosuri. l-Arabinose faas ved Kogning af Kirsebærgummi med fortyndet Svovlsyre[5]), l-Xylose paa samme Maade af Vedgummi (S. 302), Majskolber, Straa og især af Aprikosstens Skaller[6]). Begge disse er krystallinske, højredrejende (sml. S. 286), opløselige i Vand, de smager sødt og reducerer Fehling's Vædske. Ved Brintning giver de de tilsvarende Pentiter (S. 83), ved Iltning med Bromvand eller fortyndet Salpetersyre de tilsvarende

[1]) Neuberg. Ber. 35, 2626 (1902). [2]) Ruff. Ber. 32, 3673 (1899). [3]) Id. ib. 34, 1370 (1901). S. ogsaa Maquenne. C. R. 130, 1402 (1900). [4]) Bertrand. C. R. 130, 1330, 1472 (1900). [5]) Kiliani. Ber. 19, 3030 (1886), 37, 1210 (1904). [6]) Maquenne. A. ch. ph. [7] 24, 401 (1901).

Monocarbonsyrer (S. 130); med stærkere Salpetersyre giver de Dicarbonsyrer (S. 130). Med Phenylhydrazin giver Pentoserne gule, krystallinske Osazoner (s. S. 278). Som Aldehyder adderer de konc. Blaasyre og omdannes til Nitriler, der som sædvanlig med Saltsyre danner Carbonsyrer med 6 At. Kulstof. Saaledes giver l-Arabinose: l-Arabinosecarbonsyre = l-Mannonsyre (S. 131):

$$\underset{\text{l-Arabinose}}{CH_2OH.(CHOH)_3.CHO} \longrightarrow \underset{\text{Nitril}}{CH_2OH.(CHOH)_3.CH\langle^{OH}_{CN}}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{l-Mannonsyre}}{CH_2OH.(CHOH)_4.CO.OH}$$

l-Mannonsyre giver ved Reduktion med Jodbrinte n-Capronsyre, idet CH_2OH brintes til CH_3 og alle CHOH til CH_2. Heraf følger, at Arabinose indeholder 5 At. Kulstof, som alle er ordnede i en Række, samt at den er en Aldose. Det sidste følger allerede af, at den med Bromvand iltes til en Monocarbonsyre af samme Antal Kulstofatomer. En Ketose vilde herved spaltes til 2 Syrer.

En Pentose af en egen Sammensætning er Rhamnose, $C_6H_{12}O_5,H_2O$ (Isodulcit), som vindes af Qvercitrin (se dette), der ved Kogning med fortyndet Svovlsyre spaltes til Rhamnose og det gule Farvestof Qvercetin. Rhamnose er farveløs, krystallinsk og i vandfri Tilstand isomer med Fucose, der faas af Fucusarter ved Kogning med fortyndet Svovlsyre. Begge er: $CH_3.(CHOH)_4.CHO$.

Hexoser, $C_6H_{12}O_6$.

De vigtigste hertil hørende Aldehydalkoholer (Aldohexoser) er: Glucose (Druesukker), Galaktose, Mannose, men desuden kendes Gulose, Idose og Talose. Den vigtigste herhen hørende Ketonalkohol (Ketohexose) er d-Fructose (Lævulose), men desuden kendes Sorbose og Tagatose. Alle kendes i optisk isomere Former, f. Eks. d-, l- og r-Glucose. Tegnene d og l betegner ikke Drejningsevnens Retning, uden naar Talen er om en Aldohexose. I alle andre Tilfælde angiver de kun Forholdet til en bestemt Aldohexose. Saaledes hedder det d-Fructose, uagtet Forbindelsen er venstredrejende, fordi den kan fremstilles af Aldohexosen d-Glucose.

Nogle Hexoser forekommer som saadanne i Naturen, saaledes d-Glucose og d-Fructose i mange søde Frugter. I Form

af Anhydrider af forskellig Slags findes de udbredte hos Planterne, sjældnere hos Dyrene. Saadanne Anhydrider er snart Disaccharider, hvori 2 Mol. af samme eller to forskellige Hexoser er forbundne under Udskillelse af 1 Mol. Vand, og som altsaa er sammensatte $C_{12}H_{22}O_{11} = 2\,C_6H_{12}O_6 - H_2O$. Hertil hører f. Eks. Rørsukker og Mælkesukker. Snart er de Trisaccharider, $C_{18}H_{32}O_{16} = 3\,C_6H_{12}O_6 - 2\,H_2O$, f. Eks. Raffinose, snart Polysaccharider, hvis Molekulærformel er usikker, men i det mindste meget nær $(C_6H_{10}O_5)_n$, f. Eks. Stivelse, Inulin, Dextrin, Cellulose. Snart synes Anhydriderne at bestaa af 1 Mol. Hexose + 1 Mol. Pentose ÷ 1 Mol. Vand, f. Eks. Gummi. Snart af Hexoser og mangehaande, især aromatiske, Forbindelser ÷ Vand; saadanne kaldes Glykosider og skal senere nærmere omtales.

Dannelsesmaader. Hexoserne vindes hyppig af saadanne Anhydrider som de nævnte, idet disse under Indvirkning af visse uorganiserede Fermenter (Enzymer, S. 311) eller ved Kogning med fortyndede Syrer optager Vand og derved hydrolyseres til deres Komponenter. Saaledes spaltes Rørsukker til d-Glucose og d-Fructose, Mælkesukker til d-Glucose og d-Galaktose, Dextrin giver alene d-Glycose, Inulin alene d-Fructose. Andre Dannelsesmaader staar i saa nær Forbindelse med Hexosernes Konstitution, at de bedst omtales senere. Se S. 279.

Egenskaber. Hexoserne er i Almindelighed krystallinske, farveløse, letopløselige i Vand, tungtopløselige i absolut Alkohol, uopløselige i Æther. De smager sødt. De, der forekommer i Naturen som saadanne eller i Form af Anhydrider, drejer i Opløsning Polarisationsplanet til højre eller (sjældnere) til venstre. Men konstigt har man kunnet fremstillet de Former, som drejer i modsat Retning, og ved at kombinere dem har man dannet de racemiske Former. Af Gær sønderdeles d-Formerne under passende Betingelser (S. 64, 318) til Æthylalkohol og Kulsyre: $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2$, medens l-Formerne næppe gærer og paa denne Maade jævnlig kan isoleres af r-Formerne. Fælles for Pentoser, Hexoser og Anhydrider af dem er det, at deres Opløsninger farves violette, naar man tilsætter en vinaandig α-Naphtolopløsning (se Naphtalin) og derpaa konc. Svovlsyre.

Konstitution og Omsætninger. Alle Aldohexoser har samme Strukturformel, alle hidtil med Sikkerhed kendte Ketohexoser ligeledes:

$CH_2.OH$	$CH_2.OH$
$CH.OH$	$CH.OH$
$CH.OH$	$CH.OH$
$CH.OH$	$CH.OH$
$CH.OH$	CO
CHO	$CH_2.OH$
Aldohexose	Ketohexose

Deres Isomeri beror derfor paa stereokemiske Forhold og skal senere nøjere oplyses. At de alle har deres Kulstofatomer forbundne i Række, fremgaar af, at de med Natriumamalgam og fortyndet Svovlsyre brintes til normale hexavalente Alkoholer. d-Glykose giver saaledes d-Sorbit, d-Galaktose giver Dulcit, d-Mannose giver d-Mannit, d-Fructose samtidig d-Mannit og d-Sorbit (S. 291). At Aldoserne indeholder en Aldehydgruppe, viser sig bl. a. derved, at de med svagere Iltningsmidler f. Eks. Bromvand[1]) giver enbasiske Pentaoxycapronsyrer (Gluconsyre, Mannonsyre, Galaktonsyre osv. S. 130 n.). At Ketoserne indeholder en Carbonylgruppe i α-Stilling, bevises ligeledes ved deres Iltningsprodukter: saaledes giver d-Fructose ved Iltning med Kvægsølvilte i Nærværelse af Baryumhydroxyd Glykolsyre og Trioxysmørsyre, saa at Kulstofkæden spaltes mellem α- og β-Kulstofatomet. d- Sorbose iltes derimod til Trioxyglutarsyre, idet det nederste $CH_2.OH$ iltes til Kulsyre og Vand, det øverste ligesom Carbonylgruppen til Carboxyl. At Aldoserne er Aldehyder, Ketoserne Ketoner, og at disse sidste har Carbonylgruppen i α-Stilling, fremgaar ogsaa meget smukt af følgende Forhold[2]). Baade Aldoser og Ketoser forener sig med Cyanbrinte til Nitriler:

Aldoserne give herved: $CH_2.OH-(CH.OH)_4-CH<^{OH}_{CN}$ Ketoserne derimod: $CH_2.OH-(CH.OH)_3-C<^{OH}_{CN}-CH_2.OH$

Med Saltsyre giver disse Nitriler som sædvanlig Carbonsyrer, men forskellige;

[1]) Kiliani. A. **205**, 182 (1880). Ber. **17**, 1298 (1884). [2]) Kiliani. Ber. **18**, 3066; **19**, 221, 768 (1886).

Aldoserne giver: $\begin{matrix}CH_2.OH\\(CH.OH)_5\\CO.OH\end{matrix}$ f. Eks. d-Glucosecarbonsyre

Ketoserne giver: $\begin{matrix}CH_2.OH\\(CH.OH)_3\\C<^{OH}_{CO.OH}\\CH_2.OH\end{matrix}$ f. Eks. d-Fructosecarbonsyre

Ved Reduktion med Jodbrinte giver nu d-Glucosecarbonsyre: n-Heptylsyre, $CH_3.(CH_2)_5.CO.OH$, idet alle Hydroxyler brintes undtagen Carboxylhydroxylet. Derimod reduceres d-Fructosecarbonsyre paa samme Maade til $CH_3.(CH_2)_3.CH(CO.OH).CH_3 = CH_3.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{CH_2}>CH.CO.OH$. d. e. Methyl-Butyleddikesyre.

Af andre Forhold, der karakteriserer Hexoserne som Aldehyder eller Ketoner, mærkes, at de reducerer ammoniakalske Sølvopløsninger (Sølvspejl) og Fehling's Vædske, og at de med Hydroxylamin i alkoholiske Opløsninger giver krystallinske Oximer; men især er deres Forhold overfor Phenylhydrazin blevet vigtigt.

Hermed forener de sig nemlig allerede i Kulden til farveløse Phenylhydrazoner. Disse er i Reglen letopløselige i Vand og varm Vinaand, men næsten uopløselige i Æther. Tungtopløseligt i Vand er kun Mannosephenylhydrazon, og derved er Mannose blevet opdaget, ligesom dette Forhold tjener til dens Paavisning[1]).

Opvarmes derimod Sukkerarter med eddikesurt Phenylhydrazin, forener Hexoserne (og ligeledes, som vi har set, Pentoser, Tetroser, Trioser og Dioser) sig med 2 Mol. Phenylhydrazin til Osazoner, gule, krystallinske Forbindelser, som er tungtopløselige i Vand, mere eller mindre letopløselige i varm Vinaand, men næsten uopløselige i Æther, og hvis høje Smeltepunkter (150-200°) er ret karakteriske[2]):

$$\begin{matrix}CH.OH\\CHO\\\text{Aldoserest}\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N_2HPh\\H_2N_2HPh\end{matrix} = \begin{matrix}C=N_2HPh\\CH=N_2HPh\end{matrix} + \begin{matrix}H_2O\\H_2O\end{matrix} + H_2$$

og

$$\begin{matrix}CO\\CH_2.OH\\\text{Ketoserest}\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N_2HPh\\H_2N_2HPh\end{matrix} = \begin{matrix}C=N_2HPh\\CH=N_2HPh\end{matrix} + \begin{matrix}H_2O\\H_2O\end{matrix} + H_2$$

[1]) E. Fischer. Ber. **20**, 821 (1887), **23**, 2118 (1890). [2]) Id. ib. **17**, 579 (1884).

Det viser sig nu, at de af d-Glucose, d-Fructose og d-Mannose saaledes dannede Osazoner er identiske, saa at de 4 Kulstofatomer, som ikke berøres af Reaktionen, maa have de med dem forbundne Atomer og Atomgrupper ordnede paa samme Maade i disse 3 Sukkerarter[1]).

Ligeledes giver d-Galaktose, d-Tagatose og d-Talose samme Osazon (men forskelligt fra det nys nævnte), saa at ogsaa disse 3 Sukkerarter maa have Atomer og Atomgrupper ved de 4 Kulstofatomer ordnede paa en og samme Maade, men anderledes end de 3 førstnævnte. Fremdeles giver l-Gulose, l-Sorbose og l-Idose samme Osazon, men forskelligt fra de foregaaende[2]).

Til at udskille Sukkere af Blandinger egner sig Benzylphenylhydrazin, H_2N_2BPh(B = $C_6H_5.CH_2$, Benzyl), som med Sukkerarterne danner Hydrazoner, der er uopløselige i 77 % holdig Vinaand og ved Opløsning i vandigt Formaldehyd ved Opvarmning snart giver Formaldehyd-Benzylphenylhydrazon. Dette kan efter Afkøling udrystes med Æther, hvorefter man ved Inddampning paa Vandbad faar rene Sukkeropløsninger[3]). Til Adskillelse af Ketoser og Aldoser anvendes Methylphenylhydrazin, der kun giver Osazoner med Ketoser, men ikke med Aldoser[4]).

Af Forhold, der karakteriserer Hexoserne som Alkoholer, mærkes, at de ved Substitution af Hydroxylbrinten med Metal danner Alkoholater (Saccharater), især Calcium-, Strontium- og Baryumforbindelser. De er opløselige i Vand, uopløselige i Alkohol og sønderdeles af Kulsyre under Udskillelse af de uopløselige Carbonater og Gendannelse af Sukkerarterne. Desuden danner Hexoserne Alkylsalte med Syrer, Aldohexoserne med indtil 5, Ketohexoserne kun med 3 Ækv. Syre. I de syrerigeste af disse Forbindelser har Aldohexoserne i Reglen tabt deres Aldehydkarakter. Fremdeles viser Hexoserne sig som indeholdende en primær Alkoholgruppe ved deres Forhold overfor Iltningsmidler (S. 131).

Hexoser **dannes**, foruden paa den S. 276 nævnte Maade, ved:

1° Forsigtig Iltning af Hexiter (S. 83). Herved iltes enten en $CH_2.OH$-Gruppe til CHO, hvorved opstaar en Aldose, eller en CH.OH-Gruppe i α-Stilling til CO, hvorved dannes en Ketose. Saaledes giver d-Mannit ved forsigtig Iltning med Salpetersyre baade d-Mannose og d-Fructose. Langt vigtigere som Fremstillingsmaade er dog:

2° Ved Brintning af Monocarbonsyrerne $C_6H_{12}O_7$ = $CH_2OH.(CHOH)_4.CO.OH$ i Form af Lactoner $C_6H_{10}O_6$. Som Brintningsmiddel anvendes især Natriumamalgam og fortyndet Svovlsyre[5]).

[1]) E. Fischer. 23, 2118. [2]) Lobry de Bruyn. R. P. B. 19, 1 (1899). [3]) Lobry de Bruyn R. P. B. 15, 97, 227 (1895). Ruff og Ollendorff. Ber. 32, 3234 (1899). [4]) Neuberg. Ber. 35, 959, 2626 (1902), 37, 4616 (1904). [5]) E. Fischer. Ber. 22, 2204 (1889), 23, 930.

Saaledes giver d-, l- og r-Gluconsyre (S. 131): d-, l- og r-Glucose; de 3 analoge Gulonsyrer: de 3 Guloser osv.

Dicarbonsyrerne $COOH.(CHOH)_4.CO.OH$ (S. 131) kan ligeledes i Form af af Lactoner brintes først til Aldehydcarbonsyrer, derpaa til Monocarbonsyrer, af hvis Lactoner da Hexoser som nævnt kan dannes. Saaledes giver Slimsyrelacton: r-Galaktonsyre, d-Sukkersyrelacton først Glucuronsyre, $CHO.(CHOH)_4.CO.OH$, og ved videre Brintning d-Gluconsyre.

3° Kondensation af lavere Sukkerarter. Vi har allerede omtalt (S. 263), at r-Fructose findes i den Blanding af flere Sukkerarter, der opstaar ved Kondensation af Formaldehyd, CH_2O (altsaa det lavest mulige Kulhydrat), i alkalisk Vædske, og at det ligeledes og under samme Forhold dannes af Glycerinaldehyd og Dioxyacetone. Ogsaa af Acroleindibromid, $CH_2Br.CHBr.CHO$, og Barytvand dannes, med de nævnte to Trioser som Mellemled (sml. S. 273) den samme Sukkerart, som derfor ogsaa er kaldet α-Acrose.

4° Men af langt større Betydning er den Opbygning af højere Sukkerarter ved Hjælp af lavere, som beror paa, at Aldoser ligesom andre Aldehyder forener sig med konc. Cyanbrinte til Nitriler. Saaledes giver l-Arabinose med Cyanbrinte to Nitriler, som ved Opvarmning med Saltsyre giver 2 stereoisomere, men strukturidentiske Syrer, l-Arabinosecarbonsyre (= l-Mannonsyre) og l-Gluconsyre, idet

Arabinose	CH_2OH $(CH.OH)_3$ $HC{=}O$	er identisk med:	CH_2OH $(CHOH)_3$ $O{=}CH$
men Nitrilet:	CH_2OH $(CHOH)_3$ $HCOH$ CN	er stereoisomert med:	CH_2OH $(CHOH)_3$ $HOCH$ CN
og Syren:	$CH_2.OH$ $(CH.OH)_3$ $HC.OH$ $CO.OH$	altsaa ogsaa stereoisomer med:	CH_2OH $(CHOH)_3$ $HO.CH$ $CO.OH$
	l-Mannonsyre		l-Gluconsyre

Ganske paa samme Maade giver l-Xylose 2 stereoisomere Syrer, Xylosecarbonsyre (l-Gulonsyre) og l-Idonsyre. Det ses, at de 2 første og ligeledes de 2 sidste Syrer kun er forskellige ved den forskellige Stilling af H og

OH ved α-Kulstofatomet, medens de med de øvrige 4 Kulstofatomer forbundne Brintatomer og Hydroxyler maa være ganske ens beliggende i l-Arabinose, l-Mannonsyre og l-Gluconsyre paa den ene Side, og i l-Xylose, l-Gulonsyre og l-Idonsyre paa den anden.

De nævnte Carbonsyrer giver alle (S. 279) krystallinske Lactoner, $C_6H_{10}O_6$, som med Natriumamalgam og Svovlsyre optager 2 At. Brint og giver de 4 Hexoser: l-Mannose, l-Glucose, l-Gulose dg l-Idose. Af de to Pentoser er der altsaa opstaaet fire Hexoser. Og dette kan fortsættes: af Hexoser kan ganske analogt dannes Heptoser, af disse Oktoser og af disse igen Nonoser. Man kender ikke saa faa saadanne Forbindelser, der i alle væsenlige kemiske Forhold ligner Hexoserne; dog er ingen af dem hidtil fundet i Naturen.

5° Medens man saaledes har Midler til af en Sukkerart at danne en anden med 1 At. Kulstof mere, har man ogsaa Reaktioner, som fører til den Sukkerart, der indeholder 1 At. Kulstof mindre end den, hvorfra man gik ud. Saaledes giver d-Glucose i alkoholisk Opløsning med Hydroxylamin (ligesom andre Aldehyder) d-Glucosoxim, $CH_2OH.(CHOH)_4.CH{=}N.OH$, hvoraf med Eddikesyreanhydrid kan faas Nitrilet $CH_2OH.(CHOH)_4.CN$ (eller rettere et Pentaacetylgluconsyrenitril), og heraf kan med ammoniakalsk Sølvopløsning fraspaltes Cyanbrinte, saa at man tilsidst faar d-Arabinose[1]). Saaledes har man ogsaa kunnet fremstille Pentosen d-Lyxose af Hexosen d-Galaktose og Tetrosen l-Erythrose af Pentosen l-Arabinose. Men langt simplere naas dog det samme ved Iltning af Monocarbonsyrernes Calciumsalte med $1^1/_2$ Mol. Brintoverilte og Ferridacetat (se S. 274). Saaledes har man af d-Gluconsyre fremstillet d-Arabinose, af d-Galaktonsyre d-Lyxose, af l-Arabonsyre l-Erythrose og af l-Xylonsyre l-Threose. Der er derfor ingen Grund til at betvivle, at man fra Heptonsyrernes Calciumsalte kan komme tilbage til Hexoserne.

6° Omdannelser af Aldoser til andre Aldoser med samme Antal Kulstofatomer. Ogsaa til Fremstilling af nye Aldoser anvendes Monocarbonsyrerne. Ved Ophedning med Alkaloider eller Aminer gaar de nemlig hyppig over til stereoisomere Syrer. Man anvender hertil gerne Pyridin eller Chinolin (se disse) og Ophedning i lukkede Kar til 130—150°. Efter alle foreliggende Iagttagelser indskrænker Omlejringen sig til α-Kulstofatomet og synes altid at være reciprok, saa at man altid faar en Blanding af to stereoisomere

---

[1]) Wohl. Ber. **26**, 730 (1893), **32**, 3666 (1899).

Syrer, hvis relative Mængde iøvrigt kan være meget ulige[1]). Vi har Grund til at antage, hvad siden skal oplyses nærmere, at d-Glucosens Monocarbonsyre, d-Gluconsyre, er:

$$\begin{array}{r} CH_2OH \\ | \\ HOCH \\ | \\ HOCH \\ | \\ HCOH \\ | \\ HOCH \\ | \\ CO.OH \end{array} \quad \text{Ved Ophedning med Pyridin omdannes den til d-Mannonsyre:} \quad \begin{array}{r} CH_2OH \\ | \\ HOCH \\ | \\ HOCH \\ | \\ HCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ CO.OH \end{array} \text{, idet Forandringen kun har fundet Sted ved } \alpha\text{-Kulstofatomet. Sml. ogsaa S. 280.}$$

Ganske analogt giver:

l-Arabonsyre:	l-Ribonsyre	og af disses Lactoner faas med Natriumamalgam og fortyndet Svovlsyre Aldoserne:	l-Ribose
l-Xylonsyre:	l-Lyxonsyre		l-Lyxose
d-Gluconsyre:	d-Mannonsyre		d-Mannose
l-Gluconsyre:	l-Mannonsyre		l-Mannose
l-Gulonsyre:	l-Idonsyre		l-Idose
d-Galaktonsyre:	d-Talonsyre		d-Talose

Omdannelse af Aldoser til Ketoser eller omvendt sker:

1°. Ved Opløsning af Aldosen eller Ketosen i ganske fortyndede Alkalier. Der indtræder herved en Slags Ligevægtstilstand, som er den samme, fra hvilken af de 3 Forbindelser man gaar ud[2]). F. Eks.:

$$\text{d-Glucose} \rightleftarrows \text{d-Fructose} \rightleftarrows \text{d-Mannose}$$
$$\text{d-Galaktose} \rightleftarrows \text{d-Tagatose} \rightleftarrows \text{d-Talose}$$

2°. For at omdanne en Aldose til den tilsvarende Ketose kan man behandle dens Osazon (S. 278) med konc. Saltsyre. Herved spaltes dette til saltsurt Phenylhydrazin og et s. k. Oson, d. e. et Ketonaldehyd[3]):

$$\begin{array}{l} | \\ C{:}N_2HPh \\ | \\ CH{:}N_2HPh \end{array} + \begin{array}{l} H_2O \\ H_2O \end{array} = \begin{array}{l} | \\ CO \\ | \\ CHO \end{array} + \begin{array}{l} H_2N_2HPh \\ H_2N_2HPh \end{array}$$

Ved Osazoner, som er opløselige i kogende Vand (f. Eks. Arabinosens Xylosens, Disaccharidernes), kan i Stedet for Saltsyre bruges Benzaldehyd, $C_6H_5.CHO$, som afgiver sin Ilt og optager $=N_2HPh$ i Stedet[4]). Osonerne, som endnu kun undtagelsesvis kendes i ren Tilstand, er farveløse Syruper, der dog stivner i Kulden og, i Modsætning til Sukkerarterne, allerede i Kulden giver Osazoner med eddikesurt Phenylhydrazin. De er ikke gærings-

---

[1]) E. Fischer. Ber. 27, 3193 (1894). [2]) Lobry de Bruyn. Ber. 28, 3078 (1895). R. P. B. 19, 1 (1899). [3]) E. Fischer. Ber. 22, 88 (1889), 23, 2120. [4]) Fischer og Armstrong. Ber, 35, 3141 (1902).

dygtige. Med Zinkstøv og Eddikesyre giver de Ketoser, idet kun Aldehydgruppen brintes. Ad denne Vej kan man altsaa komme fra en Aldose til en Ketose. Den omvendte Proces gaar for en Ketohexose gennem Hexit, Hexonsyre, dennes Lacton, Aldose.

Alle Hexoser eller Anhydrider, hvori en Hexose udgør en Komponent, giver ved lang Tids Opvarmning med 5 D. Saltsyre af Vf. 1.10 i kogende Vandbad og med omvendt Svalerør Lævulinsyre (S. 270). Samtidig dannes Huminstoffer og Myresyre. Lævulinsyren kan udrystes med Æther og identificeres ved sit tungtopløselige, krystallinske Sølvsalt[1]).

Nærmere om de vigtigste Hexosers Fremstilling og Egenskaber.

d-Glucose[2]) (Druesukker, Dextrose) forekommer sammen med d-Fructose i mange Plantedele, i søde Frugter og ligeledes i Honning (sml. S. 285). I ringe Mængde optræder den som normal Bestanddel af mange dyriske Vædsker, men under Sukkersygen (Diabetes mellitus) kan Druesukkermængden i Urinen stige til 10% og mere. d-Glucose dannes af mange Polysaccharider, især af Stivelse[3]), ved Kogning med fortyndet Svovlsyre eller ved Indvirkning af Enzymer (S. 291 og 314) og paa samme Maade opstaar den af Glykosider (S. 276 og senere). Syntetisk kan den dannes af r-Fructose (S. 280), som brintes til r-Mannit; denne iltes med fortyndet Salpetersyre til r-Mannose, denne atter med Bromvand til r-Mannonsyre, der i Form at Strychnin- eller Morphinsalt kan spaltes til d-Mannonsyre og l-Mannonsyre. d-Mannonsyre omdannes ved Ophedning med Pyridin delvis til d-Gluconsyre, og dennes Lacton giver ved Brintning d-Glucose.

I det store fremstilles Druesukker af Stivelse, som i længere Tid koges med en forholdsvis ringe Mængde fortyndet Svovlsyre ved sædvanligt eller forstærket Tryk. Af Vædsken fjernes Svovlsyren, hvis Virkning er katalytisk, ved Tilsætning af slemmet Kridt. Vædsken inddampes betydeligt og henstilles, for at opløst Gips kan udskilles, filtreres saa først ved Hjælp af Filterpresser, derpaa gennem Benkul og inddampes videre. Det amorfe Handelsprodukt indeholder kun c. 60% Druesukker, Resten er et dextrinagtigt Stof. Ved Podning med Krystaller af vandfrit Druesukker udkrystalliserer af den varme koncentrerede Opløsning næsten rent vandfrit Druesukker. Af Honning, som indeholder 70-80% Sukker, kan Druesukker faas ved at udtrække d-Fructosen med kold Vinaand og omkrystallisere det tilbageblivende Druesukker af kogende Vinaand. I ren Tilstand faas d-Glykose ved at mætte en Blanding

---

[1]) Wehmer og Tollens. A. 243, 315 (1888). [2]) Lowitz 1792. [3]) Kirchhoff. Schw. 14, 388 (1815).

af Vinaand paa 80 % og $^1/_{15}$ Rf. rygende Saltsyre med fint pulveriseret Rørsukker. Af Opløsningen udskilles ved Henstand Druesukker (medens d-Fructose forbliver opløst); det omkrystalliseres bedst af kogende Methylalkohol[1]).

d-Glucose krystalliserer ved almindelig Temp. af Vand eller Vinaand med 1 Mol. Vand i Vorter af sexsidede Smaablade, som smelter ved 86° og bliver vandfri ved 110°. Ved 30-35° krystalliserer den, især af Methylalkohol, vandfrit i tynde Naale af Smp. 146°. Ved 170° danner det et bittert smagende Anhydrid, ved højere Temp. karamellignende Forbindelser (»Sukkerkulør«). d-Glucose er tungere opløseligt i Vand og Vinaand end Rørsukker og smager mindre sødt end dette. Den vandige Opløsning gærer med Gær. Den er højredrejende: $[\alpha]_D$ er 52°.6 for det vandfrie. Den frisk tilberedte Opløsnings Drejningsevne er dobbelt saa stor. Opvarmning, Henstand eller Tilsætning af 0,1 % Ammoniak ophæver denne s. k. »Multirotation«.

Som alle Hexoser opløser Druesukker Kalkhydrat. Af den ganske frisk tilberedte Opløsning udfælder Vinaand hvid Druesukkerkalk. Men Opløsningen bliver ved almindelig Temp. efterhaanden, ved Opvarmning hurtigt brun og udskiller brune Fnug. Paa sidstnævnte Maade forholder en Druesukkeropløsning sig ogsaa ved Tilsætning af Natronlud. Af fortyndede Syrer paavirkes Druesukker derimod ikke, ja selv med konc. Svovlsyre danner det i Kulden en farveløs Opløsning. Mængden af Druesukker i en Opløsning kan bestemmes ved Vejning af det Kobberforilte (eller det reducerede Kobber deraf), som den uden Luftens Adgang[2]) udskiller af Fehling's Vædske. Med Chlornatrium danner d-Glucose flere Forbindelser, af hvilke især $2\,C_6H_{12}O_6,NaCl,H_2O$ undertiden udskilles i store Krystaller ved Fordampning af diabetisk Urin. Ved Brintning danner d-Glucose d-Sorbit, ved Iltning først d-Gluconsyre, derpaa d-Sukkersyre. I øvrigt viser det Aldohexosernes almindelige Egenskaber.

d-Mannose dannes ved Iltning af Mannit med fortyndet Salpetersyre samtidig med d-Fructose[3]). Den fremstilles af

[1]) Soxhlet. J. pr. Ch. [2] 21, 244 (1880). [2]) Kjeldahl. Carlsb. L. M. 4, 1 (1895). Jessen-Hansen. Ib. 314 (1899). [3]) E. Fischre og Hirschberger. Ber. 21, 1805 (1888), 22, 365, 1155.

Stennødaffald[1]) (af Phytelephas-Arter) ved Kogning med fortyndet Saltsyre og udskilles i Form af sit tungtopløselige Phenylhydrazon, hvoraf med Benzaldehyd isoleres den rene, krystallinske Mannose[2]). Smp. 136°. Den drejer til højre ($[\alpha]_D = 14°.4$). gærer let med Gær, brintes til d-Mannit og iltes først til d-Mannonsyre, derpaa til d-Mannosukkersyre.

d-Galaktose[3]) fremstilles af Mælkesukker, der ved Opvarmning med fortyndet Svovlsyre[4]) hydrolyseres til d-Galaktose og d-Glucose, som kan skilles ved, at d-Galaktose er tungere opløseligt i stærk Vinaand end d-Glukose. Ogsaa enkelte Gummiarter, nemlig de, der ved Iltning giver Slimsyre, danner ved Hydrolyse d-Galaktose. Denne er krystallinsk (Sp. 166°), gærer let med Gær, drejer til højre ($[\alpha]_D = 84°$) og giver ved Brintning Dulcit, ved Iltning først d-Galaktonsyre, derpaa Slimsyre.

d-Fructose[5]) (Lævulose, Frugtsukker) forekommer sammen med d-Glucose i Honning og i søde Frugter og dannes sammen med d-Glucose ved Opvarmning af Rørsukker med fortyndede Syrer. Da d-Fructose drejer Polarisationsplanet stærkere til venstre (sml. S. 286), end d-Glucose drejer til højre, bliver den højredrejende Rørsukkeropløsning herved venstredrejende (Invertsukker; se nedenfor). Af Invertsukkeropløsningen kan d-Fructose udskilles i Form af sin Kalkforbindelse, der er betydelig tungere opløselig end Druesukkerkalk, og derefter frigøres med Kulsyre eller Oxalsyre. Saaledes fremstilles den i det større til Brug for Sukkersyge. Eller man kan lade Invertsukkeropløsningen gære; da Druesukker gærer langt hurtigere end Lævulose, indeholder Opløsningen paa et vist Punkt kun Lævulose. Syntetisk kan d-Fructose dannes af d-Glucosens Oson (S. 282). Sædvanlig fremstilles den af Inulin (S. 300) ved Kogning med fortyndede Syrer[6]). Man har i lang Tid troet, at den ikke kunde krystallisere, indtil Jungfleisch og Lefranc[7]) fik den krystallinsk,

---

[1]) Reiss. Ber. 22, 609; E. Fischer 36, 3218. [2]) van Ekenstein. R. P. B. 15, 221 (1896). [3]) Fudakowski. Ber. 8, 599 (1875), 9, 42, 278, 1602.[4]) Se nærmere Ost. Ber. 23, 3006 (1890). [5]) Lowitz 1792. Dubrunfaut. A. ch. ph. [3] 21, 169 (1847); C. R. 29, 51 (1849). [6]) Bouchardat. C. R. 25, 274 (1847). Se nærmere Wohl. Ber. 23, 2107 (1890). [7]) C. R. 93, 547 (1881).

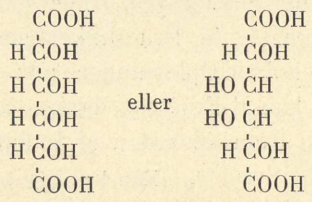
og ved et Spor af disse Krystaller krystalliserer Lævulosesyrup endog lettere end de fleste andre Sukkerarter. Den er sødere end Rørsukker. Smp. 95°. Efter Invertsukkers Drejningsevne beregnes $[\alpha]_D$ for Lævulose til $-95°.7$; men Drejningsevnen aftager stærkt med stigende Temperatur, saa at Opløsningen ved 90° er optisk neutral. d-Fructose giver ved Brintning d-Mannit og d-Sorbit (S. 291) ved Iltning Glykolsyre og Trioxysmørsyre (Erythronsyre). Sml. S. 277.

Invertsukker fremstilles i det store ved Opvarmning af stærke Rørsukkeropløsninger med Spor af Saltsyre (0,02%) og Neutralisation med Soda. Indeholdt Rørsukkeropløsningen 80% Sukker, krystalliserer Invertsukkeret. Det anvendes især til Forbedring af sukkerfattig Druesaft.

Sukkerarternes Stereokemi.

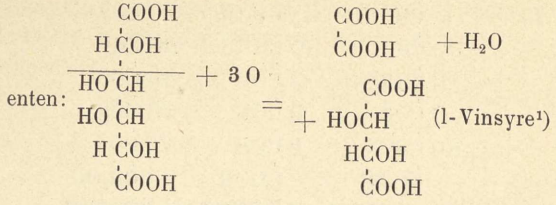
Ved at gaa ud fra Slimsyre (S. 131) er det muligt at give de stereokemiske Projektionsformler for alle Hexoser, Pentoser og Tetroser. Det maa herved erindres, at Tegnene d, l og d + l (r) ikke udsiger noget om selve Drejningsretningen, undtagen naar Talen er om Aldohexoser I alle andre Tilfælde angiver Tegnene kun Forholdet til en bestemt Aldohexose. Saaledes hedder det d-Fructose, skønt denne Ketohexose (Lævulose) er venstredrejende, fordi den kan faas af Aldohexosen d-Glucose gennem Osonet (S. 282). Ligeledes l-Arabinose af Hensyn til l-Mannose (S. 275), uagtet l-Arabinose drejer stærkt til højre; fremdeles d-Mannooktose, uagtet det drejer til venstre, fordi det fremstilles af d-Mannose osv.

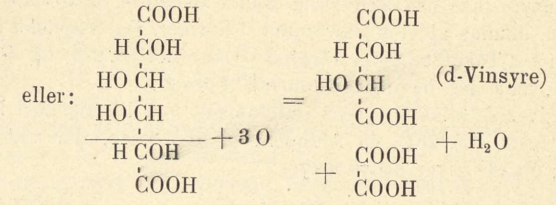
Slimsyre er efter alle Iagttagelser en virkelig inaktiv Forbindelse, ikke en racemisk. Dens stereokemiske Formel har altsaa intet fra den selv forskelligt Spejlbillede (S. 36 n.). Heraf følger en af to Formler:



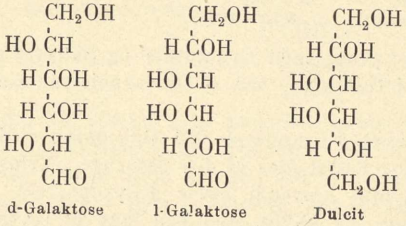
som begge ved simpel Drejning i Planet giver deres eget Spejlbillede og altsaa fremstiller inaktive Former. Til at vælge mellem dem haves flere Ræsonnementer[1]), af hvilke det simpleste er, at alene den sidste paa en naturlig Maade forklarer Slimsyrens Iltning til Druesyre med Kaliumpermanganat i alkalisk Opløsning (sml. S. 131). Med den sidste af de 2 Formler haves nemlig:

[1]) E. Fischer. Ber. 27, 3219 (1894).





og da Sandsynligheden er lige stor for begge Processer, faas Druesyre. Med denne Formel for Slimsyre bliver d- og l-Galaktose (og d- og l-Galaktonsyre), der begge ved Iltning giver samme Slimsyre, og Dulcit, der faas ved Brintning af baade d- og l-Galaktose og, ligesom Slimsyre, er inaktiv og ikke racemisk:



Valget mellem Formlerne for d- og l- Galaktose er vilkaarligt, men den ene er den andens Spejlbillede. Ved Reduktion af Slimsyrelacton faas r-Galaktonsyre, idet i Halvdelen af Molekulerne det øverste, i Halvdelen det nederste Carboxyl brintes til CH_2OH; ved videre Brintning dannes r-Galaktose, som ved Forgæring af d-Galaktosen efterlader l-Galaktose (S. 276 n). Ved Iltning af d-Galaktose (af Mælkesukker) faas d-Galaktonsyre, ved Iltning af l-Galaktose l-Galaktonsyre. d-Galaktonsyre giver ved Ophedning med Pyridin den stereoisomere d-Talonsyre, hvis Formel, da saadanne Omdannelser erfaringsmæssig kun berører α-Kulstofatomet, maa blive:

---

[1]) Id. ib 29, 1377 (1896).

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
HO·CH	HO·CH	HO·CH
H·COH	H·COH	H·COH
H·COH	H·COH	H·COH
HO·CH	H·COH	CO
COOH	COOH	CH_2OH
d-Galaktonsyre	d-Talonsyre	d-Tagatose

Af d-Talonsyre faas paa sædvanlig Maade d-Talose og d-Taloslimsyre. Af l-Galaktose dannes aldeles tilsvarende l-Former. Da fremdeles d-Galaktose, d-Talose og d-Tagatose giver identiske Osazoner (S. 279) og d-Tagatose er en Ketose, maa den have ovenstaaende Formel.

Nu giver d-Galaktonsyrens Calciumsalt ved Iltning med Brintoverilte og Ferridacetat (S. 281) en Aldopentose, d-Lyxose, der ved Iltning paa sædvanlig Maade giver d-Lyxonsyre:

CH_2OH	CH_2OH		CH_2OH
HO·CH	HO·CH		HO·CH
H·COH	= H·COH	→	H·COH
H·COH	H·COH		H·COH
H·CH	CHO	+ CO_2 + H_2O	COOH
+ O			
COOH			
d-Galaktonsyre	d Lyxose		d-Lyxonsyre

Omvendt giver d-Lyxose med Cyanbrinte og Saltsyre (S. 280) dels d-Galaktonsyre, dels d-Talonsyre, saa at Omdannelserne kan ske i begge Retninger[1]).

Fremdeles giver d-Lyxonsyre ved Ophedning med Pyridin l-Xylonsyre, som ogsaa og lettest faas af den naturlige l-Xylose, og som ved Ophedning med Pyridin omvendt giver d-Lyxonsyre[2]). Heraf følger for l-Xylonsyre, l-Xylose og l-Xylit, som kan faas af l-Xylose ved Brintning, Formlerne:

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
HO·CH	HO·CH	HO·CH
H·COH	H·COH	H·COH
HO·CH	HO·CH	HO·CH
COOH	CHO	CH_2OH
l-Xylonsyre	l-Xylose	l-Xylit

Ved Iltning med Brom og Soda danner nu l-Xylit: r-Xylose, idet der i den ganske symmetriske l-Xylit er lige stor Sandsynlighed for, at det øverste og det nederste CH_2OH skal iltes til CHO[3]).

---

[1]) E. Fischer og Ruff. Ber. 33, 2146 (1900). [2]) E. Fischer og Bromberg. Ber. 29, 581 (1896). [3]) E. Fischer. Ber. 27, 2486 (1894).

Ved Behandling af l-Xylose med Cyanbrinte og Saltsyre opstaar 2 Xylosecarbonsyrer (S. 280), der maa have Formlerne:

I $\begin{matrix} CH_2OH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ \dot{C}OOH \end{matrix}$ og II $\begin{matrix} CH_2OH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ HO\dot{C}H \\ HO\dot{C}H \\ \dot{C}OOH \end{matrix}$,

fordi Forskellen kun berører de 2 nederste Kulstofatomer. Den ene af dem (foreløbig uvist hvilken) er identisk med l-Gulonsyre. Den anden har man kaldet l-Idonsyre af Grunde, som straks skal nævnes. De kan omdannes til hinanden ved Ophedning med Pyridin. Spørgsmaalet om, hvilken af de 2 Formler I og II der tilkommer hver af dem, afgøres ved, at l-Gulonsyre og l-Gluconsyre (af l-Glucose) begge ved Iltning med Salpetersyre danner samme l-Sukkersyre. Thi heraf følger, at det er Formel II, som tilkommer l-Gulonsyre. Formel I maa nemlig føre til en Sukkersyre af Formlen:

$\begin{matrix} COOH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ \dot{C}OOH \end{matrix}$; men hertil svarer kun een Monocarbonsyre, nemlig: $\begin{matrix} CH_2OH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ \dot{C}OOH \end{matrix}$ = $\begin{matrix} CO.OH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix}$

Enten man ombytter det øverste eller nederste Carboxyl i Dicarbonsyren med CH_2OH, faas den samme Monocarbonsyre. De to Monocarbonsyreformler er identiske: ved at dreje den ene 180° i Planet faas den anden. Derfor har man kaldet denne Syre l-Idonsyre, den tilsvarende Aldohexose l-Idose, den tilsvarende Sukkersyre l-Idosukkersyre, den tilsvarende Alkohol l-Idit, alt af latinsk idem, den samme.

Derimod svarer til l-Sukkersyre, der afledes af den anden l-Xylosecarbonsyre (II):

$\begin{matrix} COOH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ HO\dot{C}H \\ HO\dot{C}H \\ \dot{C}OOH \end{matrix}$ to forskellige Monocarbonsyrer: $\begin{matrix} CH_2OH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ HO\dot{C}H \\ HO\dot{C}H \\ \dot{C}OOH \end{matrix}$ og $\begin{matrix} COOH \\ HO\dot{C}H \\ H\dot{C}OH \\ HO\dot{C}H \\ HO\dot{C}H \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix}$, efter som det øverste eller det nederste Carboxyl erstattes af CH_2OH.

l-Sukkersyre — l-Gulonsyre — l-Gluconsyre

l-Gulonsyre og l-Gluconsyre har derfor de her angivne Formler. Til dem svarer som Spejlbilleder Formlerne for d-Gulonsyre og d-Gluconsyre, idet:

CH_2OH		CH_2OH		$COOH$		$COOH$
$HOCH$		$HCOH$		$HOCH$		$HCOH$
$HCOH$	har til Spejl-	$HOCH$	og	$HCOH$	har til Spejl-	$HOCH$
$HOCH$	billede:	$HCOH$		$HOCH$	billede:	$HCOH$
$HOCH$		$HCOH$		$HOCH$		$HCOH$
$COOH$		$COOH$		CH_2OH		CH_2OH
l-Gulonsyre		d-Gulonsyre		l-Gluconsyre		d-Gluconsyre

Medens l-Gulonsyre opstod af l-Xylose ved Behandling med Cyanbrinte og Saltsyre, dannes d-Gulonsyre af d-Sukkersyre (den almindelige), hvis Formel er Spejlbilledet af l-Sukkersyrens, ved at reducere dens Lacton med Natriumamalgam og fortyndet Svovlsyre:

$COOH$		CHO		CH_2OH		CH_2OH
$HCOH$		$HCOH$		$HCOH$		$HCOH$
$HOCH$	giver	$HOCH$	og	$HOCH$	hvis Lacton	$HOCH$
$HCOH$	først:	$HCOH$	derpaa:	$HCOH$	, kan reduceres til:	$HCOH$
$HCOH$		$HCOH$		$HCOH$		$HCOH$
$COOH$		$COOH$		$CO.OH$		CHO
d-Sukkersyre		d-Glucuronsyre		d-Gulonsyre		d-Gulose

Lactonerne af d- og l-Gulonsyre er ikke blot optiske Modsætninger, men de krystalliserer fortrinligt og viser lignende modsatte hemiedriske Flader som d- og l-Vinsyre.

Ovenfor (S. 279) er nævnt, at l-Gulose, l-Idose og l-Sorbose giver samme Osazon. Dette er en yderligere Stadfæstelse af Forholdet mellem l-Gulose og l-Idose, men viser tillige, at Ketosen l-Sorbose samt dens Spejlbillede d-Sorbose, som faas af den naturlige d-Sorbit ved Bacterium xylinum, har nedenstaaende Formler, samt forklarer, at d-Sorbose ved Brintning giver baade d-Sorbit og d-Idit:

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
$HOCH$	$HCOH$	$HCOH$	$HCOH$
$HCOH$	$HOCH$	$HOCH$	$HOCH$
$HOCH$	$HCOH$	$HCOH$	$HCOH$
CO	CO	$HCOH$	$HOCH$
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
l-Sorbose	d-Sorbose	d-Sorbit	d-Idit

Da d-Gluconsyre efter det ovenstaaende er

$COOH$		CHO
$HCOH$		$HCOH$
$HOCH$	maa d-Glucose	$HOCH$;
$HCOH$	være:	$HCOH$
$HCOH$		$HCOH$
CH_2OH		CH_2OH
d-Gluconsyre		d-Glucose

men da d-Glucose, d-Mannose og d-Fructose efter S. 279 alle giver samme Osazon og Osazonernes Dannelse kun berører de to yderste Kulstofatomer, og da baade d-Glucose og d-Mannose er Aldoser, er de kun forskellige ved Stillingen af H og OH ved det Kulstofatom, som ligger nærmest ved Aldehydgruppen. Man har altsaa:

CHO	CHO	CH_2OH	CH.OH	CH_2OH
HCOH	HOCH	CO	HCOH	HOCH
HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HCOH ,
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
d-Glucose	d-Mannose	d-Fructose	d-Sorbit	d-Mannit

hvilket stemmer med, at d-Glucose ved Reduktion giver d-Sorbit, d-Mannose d-Mannit og d-Fructose baade d-Sorbit og d-Mannit.

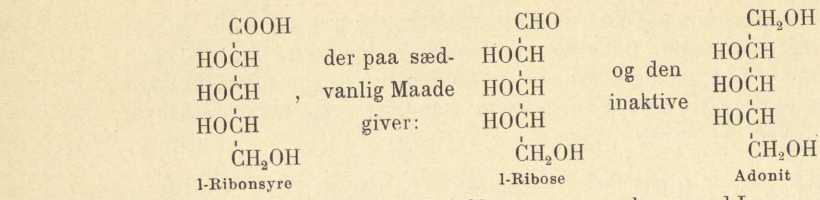
Da det af l-Arabinosecarbonsyre ved Brintning af dens Lacton vundne Sukker ganske ligner d-Mannose, men drejer lige saa stærkt til venstre som dette til højre, maa det være l-Mannose og dets Formel være Spejlbilledet af d-Mannosens, altsaa

CHO		COOH	ligesom den	CH_2OH
HCOH		HCOH	ved Brint-	HCOH
HCOH	og følgelig	HCOH	ning af Suk-	HCOH
HOCH	Arabinose-	HOCH	keret danne-	HOCH
HOCH	carbonsyre:	HOCH	de Hexit	HOCH
CH_2OH		CH_2OH	bliver:	CH_2OH
l-Mannose		l-Mannonsyre		l-Mannit

Men l-Arabinose giver samtidig med l-Mannonsyre den stereoisomere l-Gluconsyre, hvis Isomeri kun kan hidrøre fra den forskellige Stilling af H og OH ved det Carboxylet nærmeste Kulstofatom. Altsaa:

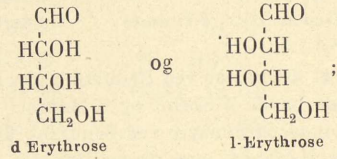
COOH		CHO			
HOCH		HOCH	Deraf følger	CHO	COOH
HCOH	og	HCOH	saa Formlerne	HCOH	HCOH
HOCH	deraf:	HOCH	for l-Arabinose	HOCH	og HOCH
HOCH		HOCH	og l-Arabon-	HOCH	HOCH
CH_2OH		CH_2OH	syre:	CH_2OH	CH_2OH
l-Gluconsyre		l-Glucose		l-Arabinose	l-Arabonsyre

Fremdeles kan l-Arabonsyre med Pyridin omdannes til den stereoisomere l-Ribonsyre:

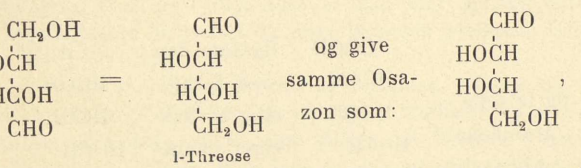


d-Arabinose er fremstillet af d-Gluconsyre ganske som d-Lyxose af d-Galaktonsyre og har altsaa den tilsvarende Formel, der vil vise sig at være Spejlbilledet af l-Arabinosens.

Nu giver d-arabonsurt Calcium ved Iltning med Brintoverilte og Ferridacetat (S. 274) d-Erythrose, l-arabonsurt Calcium paa samme Maade l-Erythrose. Altsaa maa disse være:

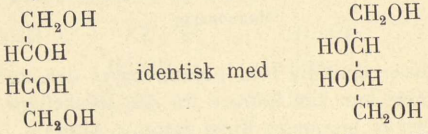


hvorimod l-Threose, som paa samme Maade afledes af l-Xylonsyre (S. 288 n) maa være:

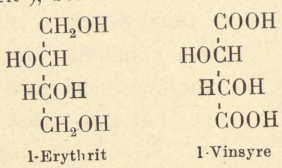


hvad ogsaa er Tilfældet[1]).

d-Erythrose giver ved Brintning i-Erythrit, som efter al Sandsynlighed ogsaa faas af l-Erythrose:



i-Erythrit giver ved Iltning med Salpetersyre i-Vinsyre[2]). l-Threose giver ved Reduktion l-Erythrit[3]), som altsaa er:

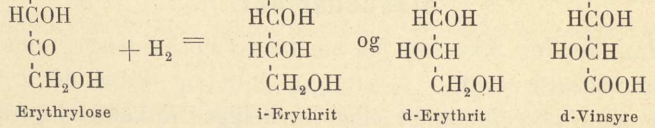


og i Overensstemmelse hermed af Salpetersyre iltes til l-Vinsyre[3]).

---

[1]) Ruff. Ber. 34, 1371 (1901). [2]) Pribytek. C. C. 1880, 739. [3]) Maquenne A. ch. ph. (7) 24, 409 (1901). [4]) Maquenne og Bertrand. C. R. 132, 1419 (1901).

Af den naturlige i-Erythrit dannes med Bacterium xylinum en Ketotetrose som ikke iltes af Bromvand til en Syre C_4; denne Erythrylose giver ved Brintning baade i -Erythrit og d-Erythrit[1]):



Erythrylose — i-Erythrit — d-Erythrit — d-Vinsyre

Af Blandingen udskilles ved Podning med i-Erythrit denne Sukkerart, og af Moderluden kan saa vindes d-Erythrit, som af Salpetersyre iltes til d-Vinsyre[5]).

Polysaccharider

kaldes ogsaa Kulhydrater, under hvilken Benævnelse dog sædvanlig tillige indbefattes Hexoser og Pentoser. Polysaccharriderne forekommer kun underordnet i den dyriske Organisme (f. Eks. Mælkesukker i Mælk, Glykogen), men særdeles udbredte og i stor Masse i Planteriget, idet de dels (som Cellusose) danner Plantens vigtigste Bygningsstof, dels (som Stivelse og Sukker) optræder som Oplagsnæring for Planten selv eller for den kommende Generation, eller (som Sukkerarterne) danner Overgangsformer mellem Stivelse og andre Plantebestanddele, eller endelig (som Gummiarterne) er Sekreter af usikker Betydning. De udgør desuden (som Stivelse) Hovedbestanddele af nogle af vore vigtigste Næringsmidler (Kornsorter, Bælgfrugter, Kartofler), eller er (som Rørsukker) Stoffer, vi daglig nyde under mangehaande Former, og de danner (som Druesukker og Stivelse) Grundlaget for Fabrikationen af gærede Drikke (Vin, Øl, Brændevin). Fremdeles yder de os (som Cellulose) et af vore vigtigste Bygningsstoffer og Brændmaterialer (Træ) og nogle af vore vigtigste Trevlestoffer (Bomuld, Hør, Hamp og de talrige Slags Basttrævler) med deres mangfoldige Anvendelse til Beklædningsstoffer, Fletningsarbejde, Papir, Sprængstoffer. Deres Betydning for Livet og Kulturen er følgelig overordenlig, men deres Kemi er kun for de simplest sammensattes Vedkommende nogen-

[1]) Bertrand. C. R. 130, 1472 (1900). [2]) Maquenne og Bertrand l. c.

lunde udviklet, for de mere komplicerede kender vi ikke engang deres Molekulers Størrelse, end sige deres Konstitution.

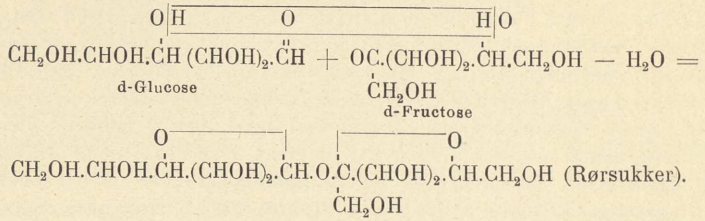
Disaccharider.

Man kender ikke saa faa saadanne Forbindelser, som alle er sammensatte $C_{12}H_{22}O_{11} = 2\,C_6H_{12}O_6 + H_2O$, og hvori de 2 Mol. Hexose kan være identiske eller forskellige. Enkelte, dog ingen af de naturligt forekommende, er fremstillede syntetisk. De vigtigste Disaccharider er: Rørsukker, Mælkesukker og Maltose. De krystalliserer lettere end Hexoserne. Rørsukker er vandfrit, de andre indeholder 1 Mol. Vand. Ved Kogning med fortyndede Syrer eller ved bestemte Enzymer (S. 314) hydrolyseres de til Hexoser. Rørsukker giver saaledes lige Mol. d-Glucose og d-Fructose, Mælkesukker lige Mol. d-Glucose og d-Galaktose og Maltose 2 Mol. d-Glucose. Paa Grund af den Lethed, hvormed dette sker, maa Hexoseresterne i Disaccharide rne være forbundne med et Iltatom ligesom i andre Anhydrider, altsaa: $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_{11}O_5$, dog paa forskellig Maade. I Rørsukker maa ved Anhydriddannelsen baade d-Glucosens Aldehydgruppe (-CHO) og d-Fructosens Ketongruppe (-CO-) være gaaede tabt. Thi ikke blot reducerer Rørsukker ikke før Inversion Fehling's Vædske eller ammoniakalske Sølvopløsninger, men det danner ingen Phenylhydrazon med Phenylhydrazin, giver ved Iltning ikke nogen Syre, hvori begge Hexoserester endnu er forbundne, og forener sig ikke med Cyanbrinte. Anderledes med Mælkesukker og Maltose. I dem er den ene Aldehydgruppe uforandret. De reducerer begge Fehling's Vædske og ammoniakalske Sølvopløsninger; de danner med 2 Mol. Phenylhydrazin Osazoner; de forener sig med Cyanbrinte til Nitriler, der med Saltsyre giver resp. Lactose- og Maltosecarbonsyre[1]), og de iltes med Bromvand til Monocarbonsyrer, $C_{12}H_{22}O_{12}$, nemlig henholdsvis Lactobionsyre og Maltobionsyre[2]), af hvilke Lactobionsyren kan hydrolyseres til d-Galaktose og d-Gluconsyre, Maltobionsyre til d-Glucose og d-Glu-

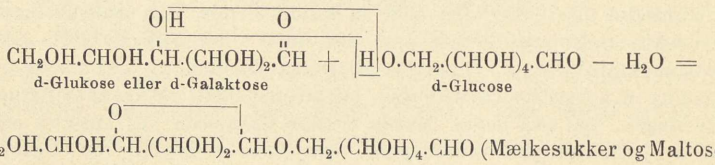
[1]) Reinbrecht. A. 272, 197 (1893). [2]) Fischer og Meyer. Ber. 22, 362, 1941 (1889).

consyre. Heraf følger, at den Aldehydgruppe, der findes uforandret i Mælkesukker, er d-Glucosens.

Derimod forholder alle 3 Disaccharider sig som Alkoholer. De danner alle Metalsaccharater og med Eddikesyreanhydrid alle Oktoacetater. Man antager derfor[1]), at Rørsukker er dannet saaledes:



Mælkesukker og Maltose derimod saaledes:



Ved Opvarmning med fortyndet Ammoniak giver Mælkesukker og Maltose kraprøde Opløsninger, Rørsukker en gul[2]). Opvarmes Rørsukker svagt med en Opløsning af Resorcin i fortyndet Saltsyre, bliver Opløsningen (som ved alle Lævulosekombinationer) ildrød[3]), Mælkesukker og Maltose fremkalder ingen Farveforandring.

Rørsukker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, (Saccharose) findes især i Sukkerrør (Saccharum officinarum) og Sukkerroer[4]) (Varieteter af Beta vulgaris), Sukkerhirse (Sorghum saccharatum), Sukkerahorn (Acer saccharinum) og nogle Palmer. Desuden i mange, ikke stærkt sure Frugter, i Blomsternes Nektargemmer, i Kornsorternes Frø og i mangfoldige andre Plantedele. Den langt overvejende Mængde vindes af Sukkerrør, der indeholder 12-20 %, og af Sukkerroer, der i Gennemsnit indeholder 16 % og undertiden over 18 % Rørsukker.

---

[1]) E. Fischer. Ber. 26, 2405 (1893). [2]) Wøhlk. Arch. Ph. Ch. 1904, 258. [3]) Seliwanoff. Ber. 20, 181 (1887); Tollens. Kohlenhydrate 2, 132. Breslau. 1895. [4]) Marggraf 1747.

Den sukkerholdige Saft vindes af Sukkerrøret ved Presning mellem Valser eller ved Diffusion, af Sukkerroer vel udelukkende ved Diffusion. Af den levende Celle kan Sukkeret ikke diffundere ud, fordi dens Protoplasma danner en halvgennemtrængelig Væg. Skæres derimod Roerne i tynde Strimler, og bringes disse i Vand paa 80-90°, dræbes Protoplasmaet, koagulerer og danner fine Revner, gennem hvilke Cellesaften kan diffundere. Ved metodisk Behandling af Roesnitterne med Vand, saa at de næsten udvaskede kommer i Berøring med friskt Vand, de friske derimod med det stærkeste Sukkerudtræk, opnaar man at faa en Sukkeropløsning, der indeholder paa det nærmeste lige saa meget Sukker som Roerne. Denne behandles med Kalk. Herved fældes Syrer, der danner uopløselige Calciumsalte, tildels ogsaa Proteinstoffer og Farvestoffer, og en Del af Sukkeret danner Calciumsaccharat (se S. 297). Ved Tilledning af Kulsyre under Opvarmning sønderdeles Calciumsaccharatet til Calciumcarbonat og frit Sukker. De uopløselige Kalksalte og Urenheder filtreres fra i Filterpresser. Filtratet behandles endnu en Gang med Kalk og derpaa med Kulsyre og Svovlsyrling, hvilken sidste dels udskiller Kalken af flere organiske Syrers Calciumsalte, dels virker affarvende og desinficerende. Den saaledes rensede »Tyndsaft« inddampes derpaa i to Sæt, først i luftfortyndet Rum i Fordampningsapparater til «Tyksaft«, derpaa i Vakuum til »Fyldmasse«, en Blanding af Krystaller og Moderlud, hvoraf den sidste (Melasse) fjernes i Centrifuger. Det paa denne Maade vundne Raasukker raffineres enten ved at fjerne den gule vedhængende Syrup med en mættet, ren Sukkeropløsning, eller ved at opløse Raasukkeret, filtrere Opløsningen gennem Benkul og paa ny inddampe i Vakuum. Ved hurtig Krystallisation i Former faas Sukker i »Toppe« eller Prismer, ved langsommere »Krystalsukker« og ved meget langsom »Kandis«. De reneste Varer indeholder ofte 99.9% Sukker og 0,1% Vand.

Rørsukker krystalliserer monoklint. Vf. 1.6. Det smager intensivt sødt og opløses i $^1/_2$ D. koldt Vand, i varmt endnu lettere. I almindelig Vinaand (90%) er det ogsaa, men betydeligt tungere opløseligt. I kold absolut Alkohol er det næsten ikke opløseligt, i kogende opløses omtr. 1 Procent. I Æther er det uopløseligt. Den vandige Opløsning drejer Polarisationsplanet til højre ($[\alpha]_D = 66°.5$). Rørsukker smelter ved langsom Opvarmning til 160° og stivner da ved Afkøling til det amorfe, farveløse Bygsukker, der ved Henliggen igen gaar over til krystallinsk Rørsukker. Ved c. 200° afgiver det Vand og omdannes til en brun, amorf Masse, der smager bittert og ikke igen kan omdannes til Rørsukker. Denne indeholder bl. a. det i Vinaand uopløselige Caramel, $C_{12}H_{18}O_9$. Ved endnu stærkere Varme blærer dette sig stærkt op, afgiver Kulsyre, Kulilte, Vand, Eddikesyre, Aldehyd, Acetone, luftformige og flydende Kulbrinter og

efterlader et porøst, glindsende Kul (»Sukkerkul«). Med konc. Svovlsyre farves Rørsukker allerede ved almindelig Temp., let ved svag Opvarmning gult, brunt, og tilsidst sort. Herved opstaar huminlignende Stoffer. Ved Opvarmning med Salpetersyre giver det efterhaanden d-Sukkersyre, d- og i-Vinsyre og Oxalsyre.

Af de talrige Saccharater, Rørsukkeret danner, mærkes Kalium-, Calcium- og Strontiumsaccharaterne. Med vinaandigt Kali giver en vinaandig Sukkeropløsning et hvidt Bundfald af $C_{12}H_{21}KO_{11}$. 1 Mol. fintpulveriseret brændt Kalk opløses let af en middelstærk Opløsning af 1 Mol. Rørsukker. Af Opløsningen udskiller Alkohol $C_{12}H_{20}CaO_{11},3\,H_2O$. Ved Kogning koagulerer Opløsningen under Udskillelse af $C_{12}H_{16}Ca_3\,O_{11}$, men bliver igen klar ved Afkøling. Med 2 Mol. Kalk faas ogsaa en Opløsning, der ved Afkøling i Is udskiller smukke Krystaller af $C_{12}H_{18}Ca_2O_{11}$, $2\,H_2O$. Med 8 Mol. Kalk udskilles ved lav Temp. alt Sukker som $C_{12}H_{16}Ca_3O_{11}.6H_2O$, der under disse Forhold kan vaskes frit for organiske Urenheder med koldt Vand. Ved Kogning af en Sukkeropløsning med 3 Mol. Strontiumhydroxyd udskilles et tungt, krystallinsk Strontiumsaccharat, $C_{12}H_{18}Sr_2O_{11}$, som er næsten uopløseligt i en Opløsning af Strontiumhydroxyd, og som med Vand sønderdeles saaledes, at der i Kulden udkrystalliserer Strontiumhydroxyd, medens $C_{12}H_{20}SrO_{11},6H_2O$ forbliver opløst som overmættet Opløsning. Paa disse Forhold beror en vigtig Metode til at vinde den betydelige Mængde Sukker, Roemelassen endnu indeholder. Ved Nærværelse af Alkalier opløser en Sukkeropløsning Cupridhydroxyd med blaa Farve; ogsaa Ferridhydroxyd opløses under lignende Forhold.

Rørsukker spaltes ved længere Kogning med Vand, men langt lettere med fortyndede Syrer til lige Mol. d-Glucose og d-Fructose (Invertsukker[1]). Et Enzym, der virker paa samme Maade, Invertase (S. 314), kan udtrækkes af frisk Gær med Vand.

Mælkesukker[2]), $C_{12}H_{22}O_{11},H_2O$ (Lactose, Lactobiose) findes i Pattedyrenes Mælk, som i Reglen indeholder 3-5 % deraf. Det vindes ved Inddampning af Vallen (den for Fedt og Ostestof

[1]) Om Inversionens Forløb under forskellige Forhold s. især Wohl. Ber. 23, 2084 (1890). [2]) F. Bartoletti i Bologna. 1615.

befriede Mælk) til en tynd Syrup, hvoraf Mælkesukkeret ved Henstand udskilles i haarde, rhombiske Krystaller, som renses ved Omkrystallisation af varmt Vand, og som først ved 130° afgiver Krystalvandet. Det opløses i 6 Dele koldt og i 2-5 D. kogende Vand og er uopløseligt i Vinaand paa 90% og derover. Af den mættede vandige Opløsning udskilles det efterhaanden ved Tilsætning af 4-5 Rf. absolut Alkohol. Den vandige Opløsning drejer Polarisationsplanet til højre. Om dets Forhold ved Iltning s. S. 294 n. Det gærer næppe med Gær, men gaar under passende Forhold let i Mælkesyregæring. Ved Opvarmning med Syrer eller ved Emulsin (S. 315) hydrolyseres det til d-Glucose og d-Galaktose. Ved ejendommelige Fermenter, der findes i de s. k. Kefyrkorn, spaltes det først paa samme Maade og gærer derpaa til Alkohol, Mælkesyre og Kulsyre.

Maltose[1]). $C_{12}H_{22}O_{11},H_2O$. Et Koldtvandsudtræk af Malt indeholder, som det synes, en Blanding af flere Enzymer, der sammenfattes under Navnet Diastase (S. 316). Denne Opløsning omdanner ved passende Temp. betydelige Mængder af Stivelse i Form af Klister, rimeligvis først til Dextrin og derpaa delvis til Maltose. Under 63° er den samlede Virkning:

$$\underset{\text{Stivelse}}{3\,C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + C_6H_{10}O_5$$

Ved ringere Diastasemængder er Virkningen proportional med disse, ved større uafhængig deraf. Den vokser med Temperaturen til 63°, derefter aftager den hurtig og ophører ganske ved lidt over 80°[2]). Men naar, som i Spiritusfabrikationen, Maltosen forgærer, omdannes efterhaanden ogsaa det resterende Dextrin til Maltose. Af Blandingen af Maltose og Dextrin kan det første isoleres ved Dialyse, idet kun Maltosen gaar gennem Dialysatoren, eller ved Inddampning af Blandingen til en tynd Syrup og Udkogning af denne med Vinaand, hvorved Maltosen opløses og ved Afkøling krystalliserer i fine Naale, især ved Podning med krystalliseret Maltose[3]). Maltose taber sit Krystalvand ved

---

[1]) Dubrunfant. A. ch. ph. [3] **21**, 178 (1848). O'Sullivan. J. ch. soc. **25**, 579 (1872). [2]) Kjeldahl. Carlsb. L. **M. 1**, 107 (1879). [3]) Se nærmere Soxhlet. J. pr. Ch. [2] **21**, 276 (1880).

135°. Den er stærkt højredrejende, over $2^1/_2$ Gang stærkere end Druesukker, letopløselig i Vand og tungere opløselig i Vinaand end Druesukker. Den gærer med Gær. Om dens Forhold ved Iltning og Hydrolyse s. S. 294. Særlig mærkeligt er, at der af tørret og pulveriseret Gær kan udtrækkes et Enzym (Maltase), som hydrolyserer Maltose til d-Glucose, men som omvendt danner Maltose af d-Glucose. I begge Tilfælde naas samme Ligevægtstilstand[1]). Se nærmere S. 313 n.–314.

Trisaccharider.

Melitriose, $C_{18}H_{32}O_{16},5\,H_2O$, (Raffinose) forekommer i australsk Manna af Eucalyptusarter[2]), i Roesukkermelasse[3]) og især i den Syrup, der bliver tilbage, efter at Rørsukkeret i Melassen tildels er udskilt. Ogsaa i Bomuldsfrø og i Hvedekornets Kim. Den fremstilles af den nævnte Syrup ved først at udskille Rørsukkeret i Kulden med 1 Mol. Strontianhydrat og derpaa koge Filtratet med Overskud af Strontianhydrat, hvorved Raffinose-strontian udskilles. Dette sønderdeles med Kulsyre, Filtratet afdampes og opløses gentagne Gange i lidt Vand og fældes med Vinaand[4]). Raffinose danner naaleformede Krystaller, som ikke smager sødt, ikke reducerer Fehling's Vædske, er letopløselige i Vand, dog langt tungere opløselige end Rørsukker, uopløselige i absolut Alkohol og over $^1/_2$ Gang stærkere højredrejende end Rørsukker (»Plussukker«). Ved Kogning med fortyndet Svovlsyre hydrolyseres den først til d-Fructose og et Disaccharid, Melibiose, som ved videre Kogning giver d-Glucose og d-Galaktose. Ogsaa visse Gærarter, f. Eks. Overgær, spalter den kun til Melibiose og d-Fructose, som forgærer, andre f. Eks. almindelig Undergær, spalter og forgærer den fuldstændig.

Højere Polysaccharider.

Disses Molekuler er usikkre, men uden Tvivl meget høje, vistnok $nC_6H_{12}O_6-(n-1)H_2O$ eller undertiden $nC_6H_{12}O_6+pC_5H_{10}O_5-(n+p-1)H_2O$, hvilke Formler for voksende n nærmer sig $nC_6H_{10}O_5$, som er den Formel, Analysen i Reglen har givet. Hverken fysiske eller kemiske Metoder til Molekulærbestemmelse (S. 22 f) slaar her til, og selve Elementæranalysen taber i Betydning ved, at vi næppe kender nogen af disse Forbindelser i kemisk ren Tilstand. Ved Hydrolyse spaltes de til Hexoser eller undertiden til Hexoser og

[1]) Hill. J. ch. soc. 73, 634 (1897). [2]) Berthelot. A. ch. ph. [3] 46, 66 (1856). [3]) Loiseau. Bull. 26, 365 (1876); Tollens og Rischbiet. A. 232, 172 (1886). [4]) Scheibler. Ber. 18, 1411 (1885).

Pentoser. I sidste Tilfælde giver de ved Destillation med fortyndede Syrer Furfurol (S. 274). De falder naturligt i 2 Afdelinger: de, som har organiseret Struktur i den Form, hvori de findes i Naturen (Stivelse og Cellulose), og de, hvor dette ikke er Tilfældet.

Vi vil behandle de sidste først, men kan, da de er meget talrige, kun medtage nogle faa, der har større Vigtighed.

Glykogen[1]) findes i Menneskets og Planteædernes Lever, i Østers og flere Blød- og Leddyr, i flere Svampe og i Gær. Ved Dyrets Død gaar det hurtigt over til d-Glucose. Man udkoger derfor frisk, hakket Lever med Vand, udskiller Proteinstofferne med Mercuridacetat og lidt Kaliumacetat, fraskiller Bundfaldet ved Centrifugering og fælder Filtratet med Alkohol. Glykogen er et hvidt, amorft Pulver uden Smag. Det opløses let i Vand til en opaliserende Vædske, der, dog kun ved Tilstedeværelse af et Spor af Salte, fældes af Vinaand. Opløsningen farves vinrød ved et Spor af Jod og er 4 Gange stærkere højredrejende end d-Glucose. Det gærer ikke med Gær, men med Zymase (S. 318). Ved Hydrolyse med Ptyalin (S. 316) eller Diastase giver det Dextrin og Maltose, med fortyndede Syrer d-Glucose.

Inulin[2]) forekommer i mange Kurvblomsters Rødder og Knolde. Rødderne af Inula hellenium, Cichorium Intybus, Taraxacum officinale og Dahliavarieteter indeholder om Høsten 20-40 % deraf, altid i opløst Form, ikke (som Stivelse) i Korn. Man koger de fintdelte Knolde med Vand og noget Calciumcarbonat, indtil Udtrækket ikke mere fældes af Vinaand paa 93 %, inddamper Filtratet noget og lader det fryse. Det brune Bundfald opløses i varmt Vand, man lader igen Opløsningen fryse og gentager disse Operationer med Bundfaldet. Derpaa vaskes med Alkohol. Blændende hvidt Pulver af Sfærokrystaller. Det bliver gult ved Jod, opløses først i 10,000 Dele Vand paa 0°, men i 3 D. Vand paa 100°, er venstredrejende og giver ved Kogning med fortyndet Svovlsyre Lævulose, men paavirkes næppe af Enzymer.

Dextrin. Med dette Navn betegnes højst forskellige Ting. Teknisk Dextrin vindes af Stivelse enten ved Ophedning til 180-220° i roterende Tromler eller ved at væde Stivelsen med fortyndet Salpetersyre (0,2-0,4 D. HNO_3 paa 100 D. Stivelse), indtørre og opvarme i aabne Kar til 110°, hvorved Syren fordamper. Den første Slags er brunlig og indeholder større eller mindre Mængder uforandret Stivelse, den sidste Slags hvid, men indeholder flere Procent Sukker. Teknisk Dextrin renses under-

---

[1]) Claude Bernard. C. R. 44, 578 (1854). [2]) Val. Rose. Gehlen's J. 3, 217 (1804). Kiliani. A. 205, 145 (1880).

tiden ved Opløsning i Vand, Affarvning med Benkul, Inddampning til en Syrup, som i tynde Lag stivner og da springer i Stykker der ligner Gummi. Den vandige Opløsning er klæbende og anvendes som Gummi.

Men ved Dextriner forstaas ogsaa alle de hvide, amorfe, i Vand letopløselige, i Vinaand mere eller mindre tungtopløselige Overgangsformer mellem opløselig Stivelse (S. 305) og Maltose, der opstaar ved Hydrolyse af Stivelse med Diastase eller Syrer. De første Omdannelsesprodukter (Erythrodextriner), der slutter sig nærmest til opløselig Stivelse, farves violette eller røde af Jod og er tungest opløselige i Vinaand. De sidste, der nærmer sig Maltosen, farves ikke af Jod (Achroodextriner) og er lettere opløselige i Vinaand. Alle er stærkt højredrejende (dexter, højre), 3-4 Gange saa stærkt som Druesukker. En stor Mængde er beskrevne, men deres kemiske Individualitet er ikke sikker [1]).

Gummi. Ogsaa under denne Benævnelse sammenfattes forskellige Blandinger. Arabisk Gummi flyder som mættet Opløsning ud paa vedkommende Plantes Overflade, hvor den efterhaanden tørrer ind til amorfe, gennemsigtige, glindsende Masser. Det faas især af Acaciaarter fra Ægypten, Senegal, Ostindien, kun sjældent fra Arabien. Det bestaar af Calcium- (Magnium- og Kalium-) Salte eller rettere -Saccharater af flere Kulhydrater, hvis Sammensætning er forskellig for de forskellige Sorter. Et ganske lignende Stof findes i Sukkerroer, dog ikke altid. Til Fremstilling af det organiske Stof, den s. k. Arabinsyre, af Gummi gøres den konc. Opløsning stærkt sur med Saltsyre, som sønderdeler Calciumsaltene, og fældes derpaa med Vinaand. Bundfaldet vaskes med Vinaand, opløses i Vand og behandles paa ny paa samme Maade [2]). Af Sukkerroer kan Arabinsyre faas ved at udvaske Sukkeret af de fintrevne Roer med Vinaand, derpaa koge Pulpen med Vand og Kalkmælk, hvorved det arabinsure Calcium opløses. Af den udpressede Opløsning fældes Overskud af Kalk med Kulsyre. Filtratet inddampes, gøres

---

[1]) Om Dextrins Forhold mod Gær se Barfoed. V. S. O. 1871, 27

[2]) Neubauer. J. pr. Ch. 62, 193 (1854); A. 102, 105 (1857).

stærkt surt med Eddikesyre og fældes brudt med Vinaand. De første Bundfald giver endnu Aske, de sidste ikke[1]).

Arabinsyre er amorf og farveløs; den opløses af Vand med sur Reaktion, men er uopløselig i Vinaand og Æther. Dog fældes den rene Syre ikke af Vinaand, med mindre der tilsættes en ringe Mængde af en Syre eller et neutralt Alkalisalt. Ved 130° gaar den i alle Tilfælde[2]) under Vandtab over til Metarabinsyre, som ikke opløses af Vand, men bulner stærkt ud deri og ved Opvarmning med Alkalier igen gaar over til opløselige arabinsure Salte. Ved højere Temp. forholder Gummi sig omtrent som Sukker. Af arabinsure Alkalier med Overskud af Alkali fælder Kobbervitriol et blaat, fyldigt Bundfald af et arabins. Cupridsalt. En Gummiopløsning eller vandig Arabinsyre fældes ikke af normalt Blyacetat, men basisk Blyacetat frembringer et fyldigt Bundfald af arabinsurt Bly. Dette sønderdeles vel let af Svovlbrinte, men Gummiopløsningen kan ikke skilles fra Bundfaldet ved Filtrering.

Baade den af Gummi og den af Roer fremstillede Arabinsyre er Blandinger. De fleste er venstredrejende, nogle højredrejende. Nogle giver ved Kogning med Svovlsyre l-Arabinose og ved Iltning med Salpetersyre Oxalsyre; andre, og især de venstredrejende, giver med fortyndet Svovlsyre d-Galaktose og ved Iltning med Salpetersyre Slimsyre; atter andre giver baade l-Arabinose og d-Galaktose.

Gummi anvendes som Binde- og Konsistensmiddel, til Vandfarver og til Blæk.

Vedgummi[3]) forekommer i Løvtræernes Ved. Det fremstilles ved i 24 Timer at digerere Savsmul med Ammoniak, udvaske det med Vand og derpaa henstille det med Natronlud. Natronopløsningen fældes med Vinaand, og Bundfaldet vaskes først med fortyndet Saltsyre, derpaa med Alkohol. Det er hvidt, amorft, uopløseligt i koldt Vand, opløseligt i 50 D. kogende Vand. Opløsningen er stærk opaliserende, men bliver klar med Natron. Den vandige Opløsning fældes ikke af Vinaand før efter Tilsætning af lidt Syre eller Salt. Opløsningen er stærkt venstredrejende. Vedgummi farves ikke af Jod. Ved Kogning med fortyndet Svovlsyre giver det l-Xylose[4]).

---

[1]) Scheibler. Ber. 6, 612 (1873). [2]) Barfoed. V. S. O. 1873, 189. [3]) Th. Thomsen. V. S. O. 1878, 63; Ber. 13, 2168 (1880). [4]) Koch. Ber. 20, Ref. 145 (1887).

Kirsebærgummi er en Blanding af arabins. og metarabins. Calcium; det flyder ud af Barken paa Kirsebærtræerne og mange andre Amygdaleer. I Vand opløser det sig kun delvis, men bulner ud deri. Ved Opvarmning med Alkalier gaar det over til Gummi. Det giver let og temmelig sikkert l-Arabinose med fortyndet Svovlsyre.

Bassorin i Bassoragummi og i Traganth (af Astragalusarter) indeholder noget Gummi, men for største Delen et Stof, der ikke opløses i Vand, men bulner ud deri til en tyk Slim. Med fortyndet Svovlsyre giver nogle Sorter Arabinose, andre Xylose, ogsaa Fucose og mindre Mængder Glucose og Galaktose[1]).

Ogsaa de forskellige Slags Planteslim, der findes i Frøenes Overhud hos Hør, Kvæder, Plantago Psyllium osv. eller i Rodknolde af Althæa- og Orchisarter, hører herhen. De danner selv i ringe Mængde med Vand en tyk Slim, men udskilles, naar denne heldes i Vinaand. Nogle af dem er i den sidste Tid nøjere undersøgte. Hørfrøslim er fuldstændig opløselig i Vand, reagerer surt og synes at bestaa af et Tetrasaccharid, der ved Hydrolyse med svovlsurt Vand giver d-Glucose, d-Galaktose, l-Arabinose og l-Xylose. Salebslim (af Orchis Morio) er i renset Tilstand ligeledes opløselig i Vand med neutral Reaktion og synes ligeledes at bestaa af et Tetrasaccharid, men som ved Hydrolyse alene giver d-Mannose[2]).

Lichenin forekommer i mange Lavarter, især i Cetraria islandica (islandsk Mos), hvoraf det vindes ved først at henstille Mosset med en svag Potaskeopløsning, helde Vædsken fra og nu udkoge med Vand. Opløsningen gelatinerer ved Afkøling. Ved Kogning med fortyndet Svovlsyre giver Lichenin alene d-Glukose. Den blaa Farve, det undertiden antager med Jod, hidrører fra en anden Forbindelse, Isolichenin, som er opløselig i koldt Vand. Gelose, et lignende Stof i Agar-Agar, en Gelée, som Kineserne tilbereder af Havalger og Tangarter, skal ved Hydrolyse give d-Galaktose.

Pektinstoffer[3]). I umodne Frugter, i kødfulde Rødder o. fl. Plantedele findes en i Vand, Vinaand og Æther uopløselig Forbindelse, (Pektose) som ikke kendes i ren Tilstand, fordi den ikke kan skilles fra Cellulose, men som ved Frugternes Modning, ved Opvarmning med Vand, Syrer eller Alkalier gaar over til andre Pektinstoffer, hvoraf nogle fremkalder Frugtsaftens Gelatinering (πηκτός, Gelée). Pektinstofferne er farveløse, amorfe, hyppig geléeagtige. Nogle er neutrale, andre har Karakter af svagere eller stærkere Syrer. I Sammensætning nærmer de sig Kulhydraterne, dog viser de fleste et Overskud af Ilt, rimeligvis hidrørende fra Carboxylgrupper. Ved Hydrolyse giver nogle Pentoser, med Salpetersyre undertiden Slimsyre.

---

[1]) Widtsoe og Tollens. Ber. 33, 132 (1900). [2]) Hilger. Ber. 36, 3197 (1903). [3]) Fremy. A. ch. ph. (3) 24, 9 (1848); Tromp de Haas og Tollens. A. 286, 278 (1895).

Organiserede Plantebestanddele.

Stivelse, $(C_6H_{10}O_5)_n$, Melstof, Amylum (ἀ priv.; μύλη Mølle) er det første synlige Produkt, som dannes af Luftens Kulsyre og Vand i Plantens chlorophylholdige Celler under Sollysets Medvirkning: $6\,CO_2 + 5\,H_2O = C_6H_{10}O_5 + 6\,O_2$. Dog opløses den hurtigt (den forsvinder fuldstændigt af Bladene om Natten), muligvis som Sukkerarter, diffunderer gennem Cellevæggen og omdannes til de forskellige Plantestoffer, bl. a. igen til Stivelse, der aflejres paa mange Steder i Planten som Oplagsnæring. Den findes derfor især ophobet i Frøene (i Kornsorternes Frøhvide, i Bælgplanternes Kimblade) i Frugter (Bananer, Brødfrugter), i Knolde (Kartofler) og Rodstokke (Maranta arundinacea, Manihot utilissima o. m. a.), i Marven af Sagopalmen, ogsaa i vinterfældet Løvtræ osv. I Evropa vindes Stivelse især af Ris, Kartofler og Hvede, i N. Amerika især af Mais, i Vestindien af Maranta- (Arrowroot, vestindisk Saleb) og Cannaarter (Tous les mois), i Sydamerika især af Manihotarter (Cassavamel, Tapiokagryn), ogsaa af Sagus farinifera, i Asien af Maranta-, Canna- og Curcumaarter og af Sagus Rumphii og S. lævis (Sago). Ris indeholder omtr. 70—75, Hvede og Mais 65—70, Kartofler i Gennemsnit 18—19 % Stivelse, dog er navnlig de sidstes Stivelseindhold meget varierende.

Til Fremstilling af Stivelse findeles Kartofler, Frø eller Plantemarv, og Stivelsen udslemmes med Vand gennem fine Sigter, som holder Skaller og Cellevæv tilbage. Ved gentagen Slemning med Vand bortskaffes de sidste Urenheder. Ofte forberedes Findelingen og Udslemningen paa forskellig Maade, ved sur Gæring (Hvedestivelse), ved Udblødning af Kornene i ganske svag Natronlud (Ris) eller Svovlsyrlingvand (Mais). Stivelsen tørres først ved almindelig Temp., derpaa ved svag Varme.

Ren Stivelse er et hvidt Pulver uden Lugt og Smag og af Vf. 1.5 (lufttør). Den prismatiske Form, hvori den ofte forekommer i Handelen, hidrører fra Spring i Massen under Tørringen. Stivelse er hygroskopisk og indeholder i lufttør Tilstand 13—20 Proc. Vand. Al Stivelse bestaar af Korn, som, naar de opnaar en vis Størrelse, viser sig dannede af koncentriske Lag og po-

larisere Lyset som dobbeltbrydende Krystaller. I Kartoffelstivelse er Kornene størst (indtil 0.18 mm. i Gennemsnit) og allerede synlige for det blotte Øje, i Hvedestivelse gennemgaaende meget mindre, i Mais- og Risstivelse endnu mindre og i Bladene, hvor Stivelsen dannes, ganske overordenlig smaa. I de fleste Slags Stivelse er Kornene mere eller mindre afrundede, i andre (især Risstivelse) mere eller mindre skarpt polyedriske[1]). I ren og tør Tilstand forandrer Stivelse sig ikke ved 100°, ved 150—60° bliver den gullig og gaar efterhaanden over til Dextrin.

Stivelse opløses ikke af Æther, Vinaand eller koldt Vand. Opvarmes den med Vand, brister Kornene ved en efter Afstamningen noget forskellig Temperatur (55—85°) og danner en efter Vandmængden tykkere eller tyndere Klister, der dog ikke er nogen Opløsning. Ved Frysning udskiller Klister Stivelse, som ikke opløses igen, naar Isen tør[2]). Ved 138° danner Stivelse med Vand en klar Vædske, der selv ved et Indhold af 30 % Stivelse endnu ved 100° er en klar Sirup, som kan blandes med Vand, men ved Afkøling til almindelig Temp. stivner den. Mange stærke Saltopløsninger forklistrer Stivelse allerede ved almindelig Temp., saaledes ogsaa Natronlud paa 2 %, nogenlunde stærk Saltsyre[3]), vandigt Glycerin eller Chloralhydrat. Ved passende Behandling med fortyndet Saltsyre eller Kalilud paa 1 % og paa flere andre Maader faas en i Vand opløselig Stivelse, som fældes af Vinaand, er stærkt højredrejende, men ikke reducerer Fehling's Vædske. Baade den opløselige og den uopløselige, den klisterformige og den faste Stivelse farves blaa af frit Jod[4]), som derfor er et ypperligt Middel til at eftervise Stivelse, ligesom denne til at eftervise frit Jod. Om den blaa Jodstivelses Natur er man ikke enig. Ved Kogning med for-

[1]) Om de naturlige Stivelsekorn bestaar af et enkelt kemisk Stof eller af to eller tre, af hvilke i alt Fald det, der bliver blaat med Jod, er det langt overvejende, er ikke afgjort. Se især: Nägeli: Beitr. z. Kenntniss d. Stärkegruppe. Leipzig. 1874. Arthur Meyer. Untersuch. über d. Stärkekörner. Jena, 1895. Syniewski. A. 309, 282 (1899). Maquenne. C. R. 138, 375 (1904). [2]) Sml. Maquenne. C. R. 137, 88, 797, 1266 (1903) 138, 49, 213. [3]) E. A. Scharling. A. 42, 272 (1842). [4]) Colin og Gaultier de Claubry. A. ch. 90, 92 (1814).

tyndede Syrer giver Stivelse Dextrin og som Slutningsprodukt d-Glucose, ved Enzymer, især Diastase, giver den Dextrin og Maltose. Ved Iltning med Salpetersyre danner den d-Sukkersyre og tilsidst Oxalsyre.

Stivelse anvendes i stor Maalestok som Næringsmiddel, som Raastof ved Fabrikationen af Øl, Spiritus, Dextrin og Druesukker, desuden til Stivning af Vask (hvor den ved Strygningen gaar over til Dextrin), til Appretur, Fortykkelse af Farver, Klister, Pudder, i Husholdningen og Medicinen, i Kirurgien til Bandager osv.

Cellulose[1] $(C_6H_{10}O_5)_n$, danner Cellevæggen i alle højere Planter og synes at være identisk med det s. k. Tunicin i Ascidier og Tunicater. Ren findes den aldrig, men renest i unge Celler, især i Frøhaarene hos Gossypiumarter (Bomuld) og mange Kurvblomster samt i Marven hos forskellige Planter. Ældre Celler er dels fyldte med, dels er deres Vægge belagte med en Række forskellige Stoffer (Sukker, Stivelse, Gummi, Xylan, Farvestoffer, Harpixer, Garvestoffer og forskellige Salte), hvortil i Træernes Ved kommer 30—50 Proc. af det s. k. Lignin, hvis Natur er meget mangelfuldt bekendt, men som antages at bestaa af Anhydrider af Cellulose med iøvrigt ikke nærmere definerede Ligninsyrer. Lignin skiller sig fra Cellulose ved at indeholde mere Kulstof og mindre Ilt, ved at farves sort af kold konc. Svovlsyre, gult af svovlsurt Anilin[2] og af Chlor og rødt af Phloroglucin med Saltsyre[3]; desuden ved en meget ringere Modstandsevne end Cellulose overfor iltende Stoffer, især en kold Blanding af Kaliumchlorat og fortyndet Salpetersyre[4], Alkalier m. m.

Teknisk vindes Cellulose af Grantræ, som findeles og under Tryk ophedes med en Opløsning af surt Calciumsulfit, hvorved Ligninet for største Delen gaar i Opløsning, medens Cellulosen bliver tilbage og efter yderligere Rensning anvendes under Navnet »Sulfitcellulose« som Tilsætning til Papirmasse. Samme Anvendelse har »Natroncellulose«, der især vindes af Rughalm ved Ophedning af Hakkelsen under Tryk med Natronlud paa c. 6 % og yderligere Rensning.

---

[1]) Cross og Bevan: Cellulose. London 1895. [2]) Runge Pogg. **31**, 65 (1830). [3]) Wiesner. W. Ak. B. 77, I, 60 (1878). [4]) F. Schulze C. C. 1857, 321.

Til Fremstilling af ren Cellulose behandles Bomuld eller Stoffer, der allerede teknisk er rensede næsten fuldstændigt (bleget Bomuldstøj, hvidt, helst slidt Linned, Filtrerpapir), efter hinanden med Vand, fortyndede Alkalier og Syrer (deriblandt fortyndet Flussyre) Vinaand, Æther og kogende Vand. Af Træ, som helst maa være nogenlunde fintdelt, kan ren Cellulose fremstilles ved Behandling med varmt Vand, Tørring, Udtrækning med en Blanding af stærk Vinaand og Benzol og derpaa gentagen afvekslende Behandling med koldt, meget fortyndet Bromvand og med kogende, meget fortyndet Ammoniakvand. Tilsidst vaskes med Vand og koges med Vinaand.

Den rene Cellulose er en blændende hvid, hyppig silkeglindsende Masse uden Lugt og Smag. Den er meget hygroskopisk og har Vf. 1.5. Den virker altid dobbeltbrydende. Efter Oprindelsen er Strukturen meget forskellig, idet den væsenlig svarer til Cellernes naturlige Form og Størrelse (Bomuld, Hør, Jute, Cellulose af Ved eller Marv). Cellulose er uopløselig i de til dens Rensning benyttede Opløsningsmidler. I Kobbertveilteammoniak bulner den først ud til en Slim og opløser sig derpaa[1]). Af Opløsningen, som er venstredrejende, udskilles ved Overmætning med Saltsyre et fyldigt, hvidt Bundfald af uorganiseret Cellulose. I Nikkelilte-Ammoniak opløses Cellulose ikke (Forskel mellem Bomuld og Silke[2]).

Ved tør Destillation forkulles Cellulose under Dannelse af Vand, Kulsyre, Kulilte, Methan, Methylalkohol, Acetone, Eddikesyre, Pyrocatechin (se dette) m. m. I Luften brænder den i ren Tilstand hurtigt og let (Forskel mellem Bomuld paa den ene Side, Uld og Silke paa den anden). Alun, Borax, phosphorsure, kiselsure og volframsure Alkalier modvirker denne lette Forbrændelighed. Ved Opvarmning med Salpetersyre danner Cellulose Oxycellulose (S. 309) og tilsidst Oxalsyre, ved Smeltning med en Blanding af Kalium- og Natriumhydroxyd overvejende Oxalsyre, (S. 112). Ved lang Tids Indvirkning af svage Iltningsmidler (svage Rester af Chlor fra Blegningen, Ferrid-

[1]) Schweizer. J. pr. Ch. 72, 109 (1857). [2]) Schlossberger. A. 107, 21 (1858).

hydroxyd, Manganidhydroxyd o. l.) angribes den og bliver mør. Ren Cellulose holder sig i tør Tilstand udmærket godt, men i fugtig Tilstand spaltes den under visse Betingelser ved en Bakterie uden Luftens Adgang til Kulsyre og Sumpgas: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3\,CO_2 + 3\,CH_4$. Ogsaa Muldstoffernes Dannelse i Jorden beror idetmindste tildels paa Omdannelse af Cellulose.

Varm og konc. Svovlsyre forkuller Cellulose. I en kold Blanding af 3 Dele konc. Svovlsyre og 1 D. Vand bulner den ud til en slimet Masse, som efter ganske kort Indvirkning farves blaa af Jod[1]) og er uopløselig i Vand. Dette s. k. Amyloid dannes ligeledes af Cellulose ved Indvirkning af en stærk Chlorzinkopløsning[2]). Paa en overfladisk Omdannelse til Amyloid beror det ogsaa, at ulimet Papir, naar det i nogle Sekunder dyppes i nævnte Svovlsyreblanding og derpaa hurtig udvaskes med Vand og fortyndet Ammoniakvand, gaar over til det s. k. Pergamentpapir (Papyrin[3]). Det bliver herved meget stærkere, lader kun Vædsker gaa igennem sig ved Dialyse og har i det hele stor Lighed med dyriske Blærer. Ved længere Indvirkning af Svovlsyren gaar Cellulose over til Dextrin, hvorved da alt opløses af Vand. Koges denne Opløsning, hydrolyseres Dextrinet som sædvanlig til Druesukker.

Behandles Filtrerpapir paa passende Maade med Eddikesyreanhydrid og lidt konc. Svovlsyre, opløses det, og naar Opløsningen heldes i Vand, udskilles et amorft Acetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, som krystalliserer af Eddikeæther eller stærk Vinaand og smelter ved 228°. Med vinaandigt Kali kan heraf faas et Disaccharid, Cellobiose[4]), $C_{12}H_{22}O_{11}$, som et hvidt Krystalpulver, der er opløseligt i 8 D. koldt Vand og næsten ikke smager sødt. Det gærer næppe med Gær, er højredrejende (omtr. halvt saa stærkt som Rørsukker) og giver ved Opvarmning med fortyndede Syrer alene Druesukker.

Af stærk Natronlud optager Cellulose Natron under Dannelse af et Alkoholat, som kan vaskes med Vinaand, men ved Vaskning med Vand afgiver alt Natron. Bomuldsfibrene forkortes ved denne Behandling, faar stærkere Glands og optager lettere Farvestoffer (Mercerisering[5]). Ogsaa med visse svage Baser, Aluminium- og Ferridhydroxyd, Tinsyre o. fl., forener Cel-

---

[1]) Schleiden. Pogg. 43, 391 (1838). [2]) Barreswill og Rilliet. J. pharm. [3] 21, 205 (1852). [3]) Poumarède og Figuier. C. R. 23 118 (1846). [4]) Skraup og König. Ber. 34, 1115 (1901). M. 22, 1011 (1902). [5]) Mercer. Rep. Patent Invent. 1851, 358; Gladstone. J. ch. soc. 5, 17 (1852).

lulose sig, især i det Øjeblik, hine frigøres af en Forbindelse. Om her dannes virkelige Forbindelser, analoge med Saccharaterne, er mere end tvivlsomt, men Forholdet har stor Betydning i Farveriet.

Behandles Cellulosenatron med Svovlkulstof, dannes en med de xanthogensure Salte analog Forbindelse, hvori Alkoholen repræsenteres af Cellulose, og som af Vand opløses til en slimet Vædske (Viscose[1]). I Luften gendannes Cellulose, og Saltene kan fjernes med Vand. Herpaa beroer Viscosens Anvendelse til vandtæt Tøj, Læderpapir og kunstig Silke.

Til Alkylsalte af Cellulose som Alkohol henregnes sædvanlig ogsaa de saakaldte Nitrocelluloser (Skydebomuld[2]), Collodiumbomuld), som i Virkeligheden er Nitrater. Thi ved Opvarmning med Ferrochlorid og Saltsyre ombytter de, ligesom Salpetersyren selv, NO_2 med Brint og udvikler alt Kvælstof i Form af Kvælstoftveilte: $\text{-O.NO}_2 + 3\ FeCl_2 + 3\ HCl = \text{-OH} + NO + 3FeCl_3 + H_2O$. Paa denne Maade bestemmes ogsaa deres Kvælstofindhold. Men om disse Forbindelser virkelig er Nitrater af Cellulose, som man hidtil har antaget[3]), er tvivlsomt. Ved en Mængde forskellige Iltningsmidler (f. Eks. Kaliumchlorat og Saltsyre, Brom og Calciumcarbonat, Ozon, Kogning med fortyndet Salpetersyre osv.) gaar nemlig Cellulose over til Oxycellulose, som indeholder mere Ilt end Cellulose og som ved Opvarmning med Natronlud giver en guldgul Opløsning, der reducerer Fehling's Vædske. Oxycellulose antages efter de nyeste Undersøgelser[4]) at være $C_{24}H_{40}O_{21} = 3\ C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$ og den stærkest nitrerede Nitrocellulose at være Oxycellulosenitratet $C_{24}H_{28}(NO_2)_{12}O_{21} = 3C_6H_7(NO_2)_3O_5 + C_6H_7(NO_2)_3O_6$. Ved Opvarmning med Ferrochlorid giver nemlig denne Nitrocellulose en uopløselig kvælstoffri Rest, der vel ligner Bomuld, men reducerer Fehling's Vædske.

Nitrocellulose faas ved Indvirkning af en Blanding af Salpetersyre og Svovlsyre paa renset og affedtet Bomuld. Nitreringens Grad beror, som det synes, udelukkende paa Syreblandingens Styrke.

---

[1]) Cross, Bevan og Beadle. J. ch. soc. **63**, 837 (1893); Ber. **34**, 1513 (1901). [2]) Schønbein 1846. Se B. Jb. **27**, 410 ff.; J. B. 1847—48, 1128 ff.; S. P. L. Sørensen. Sprængstoffer, 37 ff. Kbhvn. 1900. [3]) Eder. Ber. **13**, 169 (1880), hvor de ældre Angivelser citeres. Vieille. C. R. **95**, 132 (1882). Lunge og Weintraub. Z. ang. Ch. 1899, 441, 466. [4]) Vignon. C. R. **136**, 818, 898 (1903).

De højt nitrerede Forbindelser med fra 12 til 13.9 % Kvælstof repræsenterer den egentlige Skydebomuld (Bomuldskrudt, Pyroxylin) og anvendes til Sprængstoffer. De ligner ganske Bomuld og brænder paa et Stykke hvidt Papir saa hurtigt, at dette hverken sværtes eller tændes, men uden Eksplosion. Derimod frembringer en Knaldkvægsølvhætte ved sin Eksplosion Skydebomuldens. De opløses ikke af Vand, Vinaand eller Æther, men af Acetone og af Eddikeæther. Vædes de med et af de to sidste Opløsningsmidler, gelatinere de til en Masse, som efter Valsning og Tørring er amorf og halvgennemsigtig (røgfrit Krudt). I en Blanding af Alkohol og Æther er de i Reglen uopløselige.

De Forbindelser, som har et Kvælstofindhold af omtr. 11,5 til 12 %, kaldes Collodiumbomuld, fordi de er opløselige i Ætheralkohol og herved danner Collodium, en tyk Vædske, hvis Anvendelse i Kirurgi og Fotografi beror paa, at den ved Fordampning af Opløsningsmidlet efterlader det opløste Stof som en vandtæt, bøjelig, gennemsigtig Hinde. Iøvrigt ligner Collodiumbomuld Skydebomuld baade i Udseende og andre Egenskaber. Foruden til Collodium anvendes den til Celluloid[1]), en ved 80—90° plastisk Masse, der væsenlig bestaar af Collodiumbomuld og Kampher, samt til Sprænggelatine (S. 178). Presses Collodium ved højt Tryk gennem fine Aabninger, og reduceres de saaledes fremkomne fine Traade med Svovlammonium, faas de Chardonnet's[2]) kunstige Silke.

De Nitrocelluloser, som indeholder mindre end 9 % Kvælstof, ligner ikke Bomuld og er uopløselige i Ætheralkohol.

Næsten alle kemiske Undersøgelser af Cellulose er foretagne med Bomuld. Men der findes aabenbart andre og maaske mange andre Arter af Cellulose. Saaledes optager Natroncellulose af Straa (S. 306), ogsaa efter omhyggelig Udvaskning, meget Chlor og giver ved Henstand med en Blanding af 2 Rf. konc. Svovlsyre, 1 Rf. Saltsyre og 1 Rf. Vand, Fortynding og Destillation 12—15 % Furfurol (sml. S. 274), uagtet den har Cellulosens Sammensætning, medens Bomuldscellulosen ikke optager Chlor og ikke giver Furfurol paa den nævnte Maade. Bomuldscellulose giver ved Hydrolyse Druesukker (S. 308). Cellulose af Stennødder, Kaffebønner, Lupinfrø o. fl. giver Mannose o. s. v.

Kork faas af Quercus Suber (især i Algier, Spanien og Portugal) og

---

[1]) Baade Collodium og Celluloid er først anvendte i Amerika. Det første skriver sig fra 1846, det sidste fra 1876. [2]) C. R. 108, 961 (1888).

indeholder, foruden Cellulose, Lignin, Garvestof m. m., 70-80% af det s. k. Suberin[1]), en Blanding af talg- og vokslignende Stoffer, der kræver nøjere Undersøgelse, men som ved Iltning med Salpetersyre giver Korksyre, Ravsyre, Oxalsyre o. fl. Stoffer.

Tillæg til Kulhydraterne.

Gæringer (Enzymprocesser).

I det foregaaende har der ofte været Tale om de ejendommelige Omdannelser, mange Stoffer, især Kulhydrater, undergaar ved de saakaldte Gæringer, men selve disse Processers Væsen er ikke blevet nøjere omtalt.

Ved en Gæring forstaar vi den Spaltning af mere sammensatte organiske Stoffer til mindre sammensatte, som under bestemte Betingelser fremkaldes af et Gæringsstof (Gæringsvækker, Ferment), der enten er organiseret (levende Mikroorganismer eller Celler) eller uorganiseret (Enzymer, der findes i et vandigt Udtræk af hine Mikroorganismer). Den første Slags Gæringer har man kaldet ægte, den sidste Slags uægte Gæringer. Indtil for faa Aar siden skelnede man skarpt mellem disse to Arter af Gæringer, idet man mente, at de ægte Gæringer kun kunde foregaa ved Tilstedeværelse af vedkommende Organimer eller Celler og nøje var knyttede til disses hele Livsvirksomhed. Da imidlertid E. Buchner 1896 (s. S. 318) viste, at den mest karakteristiske af alle ægte Gæringer, Vinaandsgæringen, kan foregaa uden Tilstedeværelse af levende Gærceller, blot ved den Saft, som ved stærkt Tryk kan udpresses af dem. synes der ikke at være Grund til at opretholde denne Deling, idet man kan antage, at alle levende Celler, der formaar at fremkalde Gæring af en eller anden Art, som Værktøj hertil benytter uorganiserede Fermenter, Enzymer, der dannes i og undertiden ogsaa kun virker i Cellens Indre. Efter denne Opfattelse ligger da hele Forskellen i, at de forskellige Enzymer ulige let uddrages af de Celler, hvori de er dannede, og herefter er alle Gæringer

[1]) Kügler: Ueber das Suberin (Strassb. Diss.) Halle. 1884. Gilson. La suberine (Strassb. Diss.) Louvain. 1890.

at betragte som Enzymprocesser, en Betegnelse, man tidligere man kun brugte om uægte Gæringer.

Nogle Enzymer kan udtrækkes af Modercellerne allerede ved Behandling med Vand (Invertin, Diastase), ganske svag Saltsyre (Pepsin) eller ganske svag Sodaopløsning (Trypsin). I andre Tilfælde kræves en Sønderrivning af Cellerne og paafølgende Udpresning under stærkt Tryk, hvorved der vindes en enzymholdig Pressesaft (Zymase); men i mangfoldige Tilfælde er det endnu ikke lykkedes, ofte slet ikke forsøgt, at skille Enzymet fra Modercellen. Af de vundne Enzymopløsninger kan Enzymerne sædvanlig fældes med Alkohol, men faas da altid blandede med en stor Mængde Urenheder. De vundne, faste Enzympræparater har man forsøgt at rense paa mange forskellige Maader, men det er endnu aldrig lykkedes at fremstille et Enzym i blot nogenlunde ren Tilstand, og Enzymevnen svækkes altid stærkt ved Rensningen. De reneste hidtil fremstillede Enzympræparater viser sig som farveløse, amorfe, i Vand opløselige, kvælstofholdige Legemer, hvis elementære Sammensætning afviger betydeligt fra Proteinstoffernes, med hvilke de ellers har mange Lighedspunkter (Farvereaktioner, Fældningsforhold, manglende Evne til at dialysere gennem dyriske Hinder). Det er dog sikkert forhastet at opstille Enzymerne som en særlig Gruppe af Proteinstofferne, nær beslægtet med Nucleoproteiderne; dertil er vort Kendskab til Enzymerne for Øjeblikket alt for ringe. Heller ikke synes den Mulighed udelukket, at Enzymvirksomheden kun er at betragte som en særlig Energiform, ligesom Magnetisme f. Eks., men naturligvis maatte denne Energi være knyttet til et eller andet Stof, og en Række Undersøgelser fra den nyeste Tid over kolloidale Stoffer gør det meget sandsynligt, at de indviklet sammensatte, kolloidale Proteinstoffer kan være særlig skikkede til at være Bærere af en saadan Energi.

Enzymvirkningen er i høj Grad afhængig af ydre Faktorer, og da særlig af Temperaturen og af den Vædskes Reaktion (neutral, sur, alkalisk), hvori Processen foregaar. Optimumstemperaturen er forskellig for de forskellige Enzymer, men ligger sædvanlig mellem 40° og 65°. Over Optimumstemperaturen foregaar Processen langsommere, og Enzymet destrueres lidt

efter lidt; ved Temperaturer over 80° virker det sædvanlig slet ikke, og Enzymet tilintetgøres temmelig hurtigt. Under Optimumstemperaturen foregaar Processen ligeledes langsommere end ved denne, men Enzymet destrueres kun i ringe Grad, og desto mindre, jo lavere Temperaturen er. De fleste Enzymprocesser foregaar bedst i neutral eller yderst svagt sur, vandig Opløsning, sjældnere er en lidt stærkere Surhedsgrad (Pepsin) eller en ganske svagt alkalisk Reaktion (Trypsin) gunstig for Enzymvirkningen. Større Mængder af Syre eller Alkali ødelægger Enzymerne. De fleste Salte hindrer Enzymerne i at virke, men destruerer dem sædvanlig ikke, idet Enzymopløsningen atter bliver virksom, naar Saltene fjernes, f. Eks. ved Dialyse. Stærke Gifte og Antiseptika hindrer ofte Enzymerne i deres Virksomhed, ja ødelægger dem undertiden. Mindre kraftigt virkende antiseptiske Midler som Thymol, Chloroform, lidt Formol, Toluol og lignende Stoffer kan derimod ofte med Fordel anvendes ved Enzymprocesser, fordi de hindrer Udvikling af Bakterier, men ingen væsenlig Indflydelse har paa Enzymvirkningen. Undertiden kan ganske smaa Mængder Enzym fremkalde meget iøjnefaldende Virkninger (Løbeenzymet), men sædvanlig er det dog saaledes, at indenfor slet ikke saa snevre Grænser spiller den tilsatte Enzymmængde en stor Rolle, idet en større Mængde dels virker hurtigere, dels formaar at omdanne mere af det foreliggende Stof.

I fast Form, saaledes som Enzymerne faas enten ved Indtørring af deres vandige Opløsninger ved lav Temperatur eller ved Udfældning af dem med Alkohol eller ved lignende Metoder, er de langt mere bestandige end ved Tilstedeværelse af Vand. De kan saaledes i fuldstændig vandfri Tilstand sædvanlig taale Opvarmning til over 100° uden Sønderdeling.

Medens de af Enzymerne fremkaldte Processer ofte kan betragtes som fuldt opklarede, er dette langt fra Tilfældet med den Rolle, Enzymerne selv spiller. Denne opfattes oftest som rent katalytisk. En Antydning af, at man maaske kan anvende almindelige kemiske Synspunkter ogsaa paa Enzymprocesserne, ligger i Hills[1]) Paavisning af, at Maltosens Sønderdeling af Enzymet

[1]) J. ch. soc. 73, 634 (1898), Ber. 34, 1380 (1901) og Proc. ch. soc. 19, 99 (1903).

Maltase til Glucose er reciprok, eller rettere sagt fører til en Ligevægtstilstand mellem Monosaccharidet Glucose og en Blanding af i det mindste to Disaccharider, Maltose og den dermed isomere Revertose.

Enzymernes Betydning i Naturen er overordenlig stor, idet de maa betragtes som de levende Cellers Redskaber til Bearbejdelse af de Cellen tilførte Stoffer, og man kan derfor med temmelig stor Sikkerhed sige, at Enzymerne optræder overalt, hvor der er Liv, og de optræder, saasnart og fordi vedkommende levende Organisme eller Celle har Brug for deres Virksomhed.

Som Eksempler paa nogle af de vigtigste Enzymer skal følgende nævnes:

A. Hydrolyserende Enzymer.

a. Kulhydrat- og glykosidspaltende Enzymer.

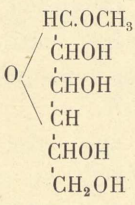
Invertin er det gamle Fællesnavn for de Enzymer, der kan udtrækkes af Gær med lunkent Vand, og hvis karakteristiske Virkning er den, at invertere Rørsukker (s. S. 297). Optimumstemperaturen for Invertin af Undergær ligger ved 52°-53°, for Invertin af Overgær ved 56°[1]). Efter Emil Chr. Hansens banebrydende Arbejder over Alkoholgærsvampene og da specielt over deres Forhold til Sukkerarterne[2]) ved man, at ikke alle Arter af Gærsvampe indeholder de samme Enzymer. De fleste indeholder baade Invertase (der spalter Rørsukker til d-Glucose og d-Fructose) og Maltase (der spalter Maltose til to Mol. d-Glucose); et Par enkelte indeholder alene Invertase, et Par sjældne Arter alene Maltase, og endelig indeholder enkelte Arter hverken Invertase eller Maltase. Laktase (der spalter Mælkesukker til d-Glucose og d-Galaktose) findes ikke i de almindelige Alkoholgærsvampe, men i nogle sjældnere samt i Kefyr-Organismer; ligeledes forekommer det i Slimhuden af unge Dyrs Tyndtarm. Emil Fischer[3]) har genoptaget og udvidet Hansens

---

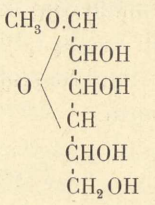
[1]) J. Kjeldahl: Carlsb. L. M. 1, 331, (1881). [2]) Carlsb. L. M. 2, 220 (1888). [3]) Ber. 27, 2031, 2985. 3479 (1894), 28, 1429 (1895).

Undersøgelser til naturlige og kunstigt fremstillede Glykosider og er derigennem, og da navnlig ved Sammenstilling af de ovenfor nævnte Enzymer med Emulsin, naaet til den Anskuelse, at Enzymerne (ligesom Proteinstofferne) er asymmetrisk byggede og kun paavirker Forbindelser med beslægtet asymmetrisk Bygning, hvortil de svare, med et af Fischer selv benyttet Udtryk, som »Nøglen til Laasen«.

Emulsin findes meget udbredt, blandt andet baade i bitre og søde Mandler. Dets Optimumstemperatur er 30°-40°. Emulsinet er Invertinets (Invertasens + Maltasens) komplementære Enzym. Thi medens Invertin spalter Rørsukker og Maltose, men ikke Mælkesukker og heller ikke de naturlige, glucoseholdige Glykosider (Amygdalin [1]), Salicin, Helicin, Populin, Æsculin og Coniferin; om disse se Glykosider), forholder Emulsin sig lige omvendt. Ganske lignende er deres Forhold overfor de kunstig dannede Glykosider f. Eks. de to af Glucose, Methylalkohol og Saltsyre [2]) dannede:



α-Methylglykosid



β-Methylglykosid

Invertin spalter α-Forbindelsen, men angriber ikke β-Forbindelsen, Emulsinet forholder sig omvendt. Interessant er det ogsaa, at Emulsin ikke spalter α-Methylgalaktosid, men vel den tilsvarende β-Forbindelse. Deraf kan nemlig sluttes, at Mælkesukker, der, som ovenfor anført, ligeledes spaltes af Emulsin, er en β-Forbindelse.

Myrosin findes i Frøene baade af sort og hvid Sennep og spalter Sinigrin (myronsurt Kalium, se Glykosider) til Allylsennepsolie, surt Kaliumsulfat og Glucose. Myrosin taaler uden at miste

[1]) Amygdalin angribes dog af Invertin, idet Halvdelen af Sukkeret fraspaltes, men der frigøres hverken Blaasyre eller Bittermandelolie. E. Fischer: Ber. 27, 2989 (1894). [2]) E. Fischer. Ber. 26, 2400 (1893), 27, 2986 (1894).

sin Enzymevne højere Temperatur (indtil 80°) end de fleste andre Enzymer.

Diastase findes i spirende Frø og fremstilles sædvanlig ved at udtrække spiret Byg (Malt) med koldt eller lunkent Vand. Diastase omdanner Stivelseklister til Maltose og Dextrin (S. 298), men Processen foregaar sandsynligvis i flere Afsnit, idet de dannede Dextriner lidt efter lidt hydrolyseres videre under Dannelse af Maltose (S. 298). Diastase er da rimeligvis en Blanding af flere Enzymer, der hvert for sig udfører sin Del af Hydrolysen. Diastasens Optimum er 63°, og over ca. 80° taber den meget hurtig sin Enzymevne[1]). Lignende Virkninger som Diastase udøver et Enzym i Spyt, Ptyalin, Spytdiastase (Optimumstemperatur 46°), og et Enzym i Pankreassaften, Pankreasdiastase.

b. Fedtspaltende Enzymer.

Med Fællesnavnet Lipase betegnes en Række Enzymer, hvis Identitet imidlertid ikke er sikker. Lipaserne forekommer meget udbredt baade i Plante- og Dyreriget, hos Pattedyrene hovedsagelig i Pankreassaften. De spalter Fedtstofferne til fede Syrer og Glycerin.

c. Proteolytiske Enzymer

virker alle hydrolyserende paa Proteinstoffer.

Pepsin (Peptase) findes i Mavesaften og fremstilles bedst af Hunde- eller Svinemaver ved passende Behandling med Saltsyre paa 0.2 Procent eller ved Udtrækning med Glycerin. Pepsin virker bedst i svagt saltsur Vædske og ved Blodtemperaturen (Optimum er ikke nøje kendt) og spalter Proteinstofferne ved en meget sammensat Proces, der dog sikkert hovedsagelig er af hydrolytisk Natur, til mindre og mindre sammensatte Forbindelser, idet de først dannede Albumoser og Peptoner ved yderligere Indvirkning af Pepsinet spaltes videre til simplere Forbindelser (se Proteinstoffer).

Trypsin (Tryptase, Pankreatin) findes i Pankreassaften sammen med de ovenfor nævnte: Pankreasdiastase, Pan-

[1]) J. Kjeldahl. Carlsb. L. M. 1, 107 (1879).

kreaslipase samt et Løbeenzym (se nedenfor) og maaske endnu flere Enzymer, fra hvilke det meget vanskelig kan skilles. Trypsin virker bedst i ganske svagt alkalisk Vædske og spalter Proteinstofferne paa ganske lignende Maade som Pepsin, men noget hurtigere end dette. At Pepsin kun skulde sønderdele Proteinstofferne til Peptoner, medens disses videre Spaltning til Aminosyrer skulde være forbeholdt Trypsinet, synes efter de sidste Aars Undersøgelser ikke at være rigtigt. Ogsaa i Maltudtræk [1]) og i Gærpressesaft findes proteolytiske Enzymer.

Urease er et hydrolyserende Enzym, som forekommer i mange Bakterier og fremkalder Urinstoffets Omdannelse til Ammoniumcarbonat.

Proteinstoffernes Forraadnelse er en meget sammensat Gæringsproces, ved hvilken mange forskellige Mikroorganismer er virksomme. At peptiske og tryptiske Enzymer her spiller en stor Rolle, kan næppe betvivles, men det fremgaar af Sønderdelingsprodukterne, at der desuden finder dybere gaaende Spaltninger Sted (se iøvrigt Proteinstoffer).

B. Andre Enzymer.

Medens alle i det foregaaende omtalte Enzymer virkede spaltende paa en og samme simple Maade, nemlig ved hydrolytisk at sønderdele sammensatte Stoffer til mindre sammensatte Forbindelser — Processer, der sædvanlig ogsaa kan fremkaldes ved passende Behandling med fortyndede Syrer — kender man ogsaa en Del Enzymer, hvis Virkninger viser sig i kemiske Processer af anden Art og ofte i dybere gaaende Sønderdelinger.

Hertil hører f. Eks. de iltende Enzymer, som sikkert findes i Eddikesyrebakterierne og i de saakaldte Nitrifikationsbakterier, der i Muldjorden udfører Ammoniakens Iltning til Nitriter og Nitrater, og de reducerende Enzymer, der sikkert findes i Denitrifikationsbakterierne, som omvendt reducerer Nitrater og Nitriter til frit Kvælstof og Ammoniak.

Herhen hører ligeledes de Enzymer, som findes i alle de

[1]) Fr. Weis. Carlsb. L. M. 5, 127 (1902).

Organismer, der fremkalder komplicerede Gæringer af forskellig Art, f. Eks. den saakaldte slimede Gæring, som undertiden optræder i den raa Roesaft og i ganske kort Tid omdanner Sukkeret til Mannit og et gummilignende Stof, Smørsyregæringen (S. 90), Mælkesyregæringen (S. 104), Gæringen af æblesur Kalk under Dannelse at Ravsyre (S. 115) og flere. Endvidere Zymasen, det virksomme Enzym ved den almindelige Vinaandsgæring, og Løbeenzymet, der spalter og udfælder Mælkens Ostestof. Muligvis hører dog dette sidste nærmest hen under de hydrolyserende Enzymer.

Zymase fremkalder den almindelige Vinaandsgæring (S. 64-65), hvorved Glucose eller et andet Monosaccharid spaltes til 2 Mol. Æthylalkohol og 2 Mol. Kulsyre, idet de dertil anvendte Alkoholgærsvampe indeholder dette Enzym. Di- og Polysaccharide maa først ved hydrolyserende Enzymer omdannes til Monosaccharider, før Forgæring ved Hjælp af Zymase kan finde Sted, men, som ovenfor omtalt, indeholder Alkoholgærsvampene sædvanlig selv saadanne hydrolyserende Enzymer. Zymasen fremstilledes første Gang 1896 af E. Buchner[1]). Hans Fremgangsmaade var følgende. Godt vasket og for Humleharpix ved Sigtning renset Bryggerigær (baade Under- og Overgær kan benyttes) befriedes for den største Del af Vandet ved Presning i 5 Minutter ved 50 Atms. Tryk. Den tilbageblevne Gærkage blev æltet godt sammen med 1 D. fint Kvartsand og 0,25 D. Infusoriejord. Det derved vundne næsten hvide, tilsyneladende tørre Pulver blev derefter revet godt i en Porcellænsmorter, hvorved det snart skiftede Farve, blev graabrunt og antog et fugtigt, dejagtigt Udseende. Endelig vandtes af denne dejformige Masse ved Presning under et jævnt stigende Tryk indtil 300 Atm. en Pressesaft, der efter Filtrering gennem almindeligt Filterpapir dannede en temmelig tyktflydende, i gennemfaldende Lys næsten klar Vædske af gul til brunliggul Farve. I denne Pressesaft indeholdtes flere Enzymer, saaledes de foran omtalte hydrolyserende Enzymer, Invertase og Maltase, endvidere et

---

[1]) Ber. 30, 117, 1110, 2668 (1897) og: E. Buchner, H. Buchner und M. Hahn: Die Zymasegärung. München og Berlin. 1903.

proteolytisk Enzym, sandsynligvis et Løbeenzym, muligvis baade et iltende og et reducerende Enzym og endelig Zymasen. Af Pressesaften kunde Zymasen sammen med flere af de andre Enzymer udfældes paa flere Maader, bedst ved under stærk Omrøring at hælde 100 cm^3. Pressesaft i en Blanding af 800 cm^3. absolut Alkohol og 400 cm^3. Æther, hurtig Afsugning og Vaskning med Æther. Paa denne Maade vandtes et fast, hvidt, pulverformigt Enzympræparat, der kun delvis lod sig opløse i Vand. Den vandige Opløsning af dette Præparat virkede stærkt forgærende saavel paa Glucose som paa Rørsukker og Maltose, men dog aldrig saa stærkt som den Mængde Pressesaft, hvoraf Præparatet var fældet. Gærpressesaften mistede ved Henstand i nogle Dage, selv i Isskab, fuldstændig sin Gæringsevne, idet Zymasen sandsynligvis destrueredes af det tilstedeværende proteolytiske Enzym; det faste Emzympræparat var mere holdbart. Zymasens Temperaturoptimum er ikke kendt, men synes at ligge ved 30° eller derover, ved saa høj Temperatur virker imidlertid det proteolytiske Enzym saa stærkt destruerende paa Zymasen, at Gæringsevnen meget snart ganske forsvinder.

Løbeenzymet (Chymosin) findes i forskellige dyriske Sekreter, f. Eks. i Pankreassaft, men i særlig rigelig Mængde i Maveslimhuden, især hos unge Dyr. Heraf fremstilles det og anvendes i Ostefabrikationen. Dets Anvendelse beror paa, at det, naar det sættes til en Caseinopløsning, hvori der findes Kalksalte, f. Eks. Mælk, bringer denne til at »løbe sammen«. Ved denne Proces synes Caseinet at spaltes i to Stoffer, Paracasein, der udgør Hovedmængden af det dannede »ostede« Bundfald, og et ikke nøjere kendt Proteinstof, der bliver i Opløsningen (se i øvrigt Casein). Løbeenzymet virker baade i neutral, i ganske svagt sur og i ganske svagt alkalisk Opløsning. Selv ganske smaa Mængder Løbeenzym kan bringe store Mængder Mælk til at løbe sammen.

V. Kulbrinter.

I. Paraffiner, C_nH_{2n+2}.

Disse Kulbrinter, som findes foreløbig omtalte S. 5 og 29 f., forekommer i Mængde i Naturen. Methan, C_1, dannes saaledes ofte, hvor organiske Stoffer sønderdeles uden Luftens Adgang (S. 308), saaledes paa Bunden af Moradser (derfor: Sumpgas[1]); i Planteædernes Tarmluft[2]). Den optræder ligeledes hyppig i Stenkulsgruber, hvor den, blandet med Luft, foraarsager forfærdelige Eksplosioner (derfor: feu terrou, feurige Schwaden, firedamp), og strømmer i Petroleumslandene ofte frem af naturlige eller kunstige Aabninger i Jorden (den hellige Ild ved Baku). I pennsylvansk Petroleum findes alle Led i denne Kulbrinterække lige fra C_1 til mindst C_{30} ɔ: lige fra Luftarter, som man længe ansaa for permanente, til faste Paraffiner, der først koger ved højere Temp. end Kvægsølvet. Særlig rig paa faste Paraffiner er Petroleum fra Canada, Kaukasuslandet, Birma (Rangoonolie) og det s. k. Jordvoks (Ozokerit) fra Galizien o. fl. St.

Blandinger af Paraffiner dannes ved tør Destillation af særdeles mange organiske Produkter, saaledes af fede Syrer (paa denne Maade er C_5 til C_{11} fremstillede), Træ (især Methan), Stenkul (Methan udgør Hovedbestanddelen af Belysningsgas, og Paraffiner forekommer i Stenkulstjære S. 357), men især af Boghead- og Cannelkul, Brunkul, bituminøse Skifere og Tørv. Ogsaa ved Opløsning af stærkt manganholdigt Spejljern i fortyndet Svovlsyre dannes Kulbrinter af denne Række (fra C_{10} til C_{16}) tillige med forskellige Olefiner. Paraffinerne kan ogsaa opstaa ved Brintning af Olefiner og Acetylener. 1 Nærværelse af Platinsort og Brint giver Æthylen og Acetylen allerede ved almindelig Temp. Æthan. Ved højere Temp. og i Nærværelse af reduceret Nikkel dannes mange Paraffiner paa analog Maade[3]). For høje Led er anvendt Ophedning med Jodbrinte og rødt Phosphor i lukket Rør[4]).

---

[1]) Volta. 1778. [2]) Ruge. W. Ak. B. 44, II, 739 (1862). [3]) Sabatier og Senderens. A. ch. ph. [8] 4, 319, 433 (1905). (Samlet Fremstilling af Metodens Anvendelse). [4]) Krafft. Ber. 16, 1718 (1883).

I Reglen opstaar dog Paraffiner af Alkylderivater

a. ved, at Alkylet brintes, saa at Alkyl og Paraffin har samme Antal Kulstofatomer (se Fremstillingsmaaderne 1°, 2°, 3°);
b. ved, at 2 Alkyler C_pH_{2p+1} og C_qH_{2q+1} forener sig til en Paraffin C_{p+q} (4°, 5°, 6°, 7°, 8°);
c. ved, at 2 Alkyler C_p og C_q træder ind i en Methylengruppe og danner en Paraffin C_{p+q+1} (9°);
d. ved, at 4 Alkyler forener sig med et Kulstofatom. (10°).

De vigtigste **Fremstillingsmaader** er:

1) Destillation af fede Syrers Natrium- eller Calciumsalte med 2 Dele Natronkalk eller 3-4 D. Baryumhydroxyd[1]), f. Eks.:

$$CH_3.CO.ONa + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3$$

Saaledes især C_1 og C_2. Ved de højere Led dannes hyppig samtidig Olefiner og Brint, eller Ketoner. Ogsaa Dicarbonsyrers Salte giver Paraffiner. Saaledes kan n-Hexan faas af korksurt Baryum og Baryumhydroxyd[2]): $C_6H_{12}(CO.O)_2Ba + Ba(OH)_2 = C_6H_{14} + 2\,BaCO_3$.

2) Brintning af Jodalkyler med Natriumamalgam og Vand, med Zink og Saltsyre eller ved Ophedning med konc. Jodbrinte. Meget bekvemt dryppes en vinaandig Opløsning af Jodalkyl paa forkobret Zink under svag Opvarmning[3]). Saaledes især C_1, C_2 og C_3 (lettest af sek. Propyljodid).

3) Sønderdeling af Zinkalkyler[4]) eller Magniumalkyljodider[5]) med Vand, f. Eks.:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2\,H_2O = 2\,C_2H_6 + Zn(OH)_2$$
$$2\,RMgJ + 2\,H_2O = 2\,RH + MgJ_2 + Mg(OH)_2$$

4) Indvirkning af Natrium paa Brom- eller Jodalkyler, opløste i vandfri Æther[6]), f. Eks.:

$$C_2H_5J + 2\,Na + JC_4H_9 = 2\,NaJ + C_2H_5.C_4H_9(C_6H_{14},\ \text{n. Hexan}).$$

Dog dannes samtidig noget Diæthyl (Butan) og Dibutyl (Oktan). I det hele dannes ved denne Proces, naar Alkylerne er forskellige, tillige mindre Mængder af 2 andre Kulbrinter end den tilsigtede. Efter denne Metode

[1]) Pelonze. L'Inst. Nr. 316, 17 (1839). [2]) Riche C. R. 49, 304 (1859). [3]) Gladstone og Tribe. J. ch. soc. 45, 154 (1884). [4]) Frankland. lb. 2, 297 (1849). [5]) Grignard. A. ch. ph. [7] 24, 462 (1901). [6]) Wurtz. lb. [3] 44, 275 (1855).

er den højeste bekendte Paraffin, C_{60}, fremstillet af Myricyljodid. Men Metoden er ganske almindelig, saa at ogsaa Æthan kan fremstilles saaledes især ved Tilsætning af en Draabe Acetonitril.

5) Ved Indvirkning af Magnium paa Alkyljodider i ætherisk Opløsning dannes samtidig med $RMgJ$ en ringe Mængde Paraffin, idet $2RJ + Mg = MgJ_2 + R_2$, men fra C_6 bliver dette Hovedreaktionen[1]).

6) Ophedning af Zinkalkyl med Jodalkyl og Æther i lukket Rør[2]), f. Eks.:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5J = ZnJ_2 + 2C_4H_{10}$$

7) Elektrolyse af fede Syrers Kaliumsalte (S. 94). Dog dannes samtidig (foruden Brint) Olefiner og Alkylsalte[3]).

8) Reduktion af fede Syrer med konc. Jodbrinte og rødt Phosphor i lukket Rør[4]):

$$C_nH_{2n+1}.COOH + 6HJ + 2P + 4H_2O = C_nH_{2n+1}.CH_3 + 6HJ + 2H_3PO_3$$

9) Næsten alle de normale Led fra C_{11} til C_{35} er fremstillede ved Behandling af Ketoner ved 200° med Phosphorpentachlorid og Reduktion af de saaledes dannede Ketonchlorider (S. 259) $C_nH_{2n+1}.CCl_2.C_pH_{2p+1}$ med Jodbrinte og Phosphor[5]) som under (8). Stearinsyrens Keton giver saaledes C_{35}.

10) Ved Indvirkning af Zinkalkyler paa Ketonchlorider faas Paraffiner med 4 Alkyler ved 1 Kulstofatom[6]), f. Eks.:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

De 3 laveste Led frembyder ingen Isomerier, C_4 optræder i 2, C_5 i 3 isomere Former. Med stigende Kulstofatomer tiltager Isomeriernes Antal stærkt (S. 29 f.). I de normale Paraffiner er alle Kulstofatomer forbundne i en Række, men desuden kan 1 Kulstofatom være forbundet med 3 (tertiære) eller 4 andre (kvaternære), eller 2 med 3 (ditertiære) osv.

---

[1]) Tissier og Grignard. C. R. 132, 835 (1901). [2]) Brodie. J. ch. soc. 3, 405 (1851). [3]) Kolbe. A. 69, 257 (1849). Jul. Petersen V. S. O. 1897, 397; Elektrolyse af organ. Syrers Alkalisalte. Khvn. 1899. [4]) Krafft. Ber, 15, 1687 (1882). [5]) Krafft. l. c. [6]) Friedel og Ladenburg. A. 142, 315 (1867).

Egenskaber. De laveste Led i denne Kulbrinterække er Luftarter, af hvilke de to første kun med Vanskelighed lader sig fordraabe (C_1 koger ved — 164°); de følgende er letbevægelige Vædsker af ejendommelig, ret behagelig Lugt. Fra C_{16} er de faste, farveløse, krystallinske og letsmeltelige. Kogepunktsdifferensen for 2 paa hinanden følgende Led begynder for de normale flydende (C_4 har Kp. +1°) med 37°, men synker efterhaanden til 13° (C_{19} Kp. 330°, C_{18} Kp. 317°). De højere Led maa destilleres i luftfortyndet Rum, da de ellers spaltes til $C_pH_{2p} + C_qH_{2q+2}$. De tertiære koger ved lavere Temp. end de normale, de kvaternære ved endnu lavere Temp. Saaledes koger:

$CH_2\begin{cases}CH_2.CH_3\\CH_2.CH_3\end{cases}$ ved 38°; $CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2.CH_3\end{cases}$ ved 30°; $C(CH_3)_4$ ved 9°

Normal Pentan (af Petroleum) — Isoamylbrinte [af Jodidet efter (2)] — Tetrametylmethan [af tertiært Butyljodid og Zinkmethyl efter (6)]

Smeltepunkterne stiger langsomt fra C_{14} (Smp. 5.°5) til C_{60} (Smp. 102°) — Af de luftformige er Methan noget opløselig i Vand og Vinaand; de højere Led bliver desto lettere opløselige i Vinaand, jo højere Molekulet er. De flydende og faste er næsten uopløselige i Vand; de flydende er opløselige, de faste tungtopløselige i kold Vinaand; de fleste opløses af Æther; men ogsaa heri aftager Opløseligheden for de højeste Led, saa at C_{60} er næsten uopløselig deri. Vf. for de højere Led (C_{12} til C_{35}) i smeltet Tilstand er næsten den samme, 0,78. Ved alm. Temp. angribes disse Kulbrinter ikke af ellers stærkt virkende Reagenser som konc. Svovlsyre, Salpetersyre, Chromsyre. Derimod lykkes det at omdanne flere til Nitroparaffiner ved Ophedning med fortyndet Salpetersyre; især de tertiære Brintatomer paavirkes let. Ved højere Temp. iltes de derimod af Salpetersyre og Chromsyre næsten fuldstændig til Kulsyre og Vand; jævnlig dannes samtidig forskellige organiske Syrer. Af Chlor paavirkes de meget stærkt, navnlig i Sollys og Varme (s. nedenfor), af Brom ligeledes, dog vanskeligere, af Jod slet ikke.

Af disse talrige Forbindelser skal vi noget nærmere omtale Methan og de vigtige Blandinger Petroleum og Paraffin.

Methan, CH_4, fremstilles efter (1), men indeholder da hyppig Brint, bedst efter (2) eller (3). Rent syntetisk kan man danne Methan ved at lede en Blanding af Svovlbrinte og Svovlkulstofdamp over glødende Kobber[1]):

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S;$$

ved Indvirkning af Natriumamalgam og Vand (Brint) paa Tetrachlormethan, CCl_4[2]); ved at lede Kulilte eller Kulsyre sammen med Brint over reduceret Nikkel ved 250—300°[3]), eller ved Sønderdeling af Aluminiumcarbid med Vand[4]). Det brænder med svagt lysende Flamme til Kulsyre og Vand; $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$. Blandet med den Mængde Ilt, som denne Ligning angiver (2 Rf.), eller med en tilsvarende Mængde Luft (omtr. 10 Rf.), eksploderer det med stor Voldsomhed (Eksplosioner i Stenkulsgruber; Gaseksplosioner). Blandet med 2 Rf. Chlor eksploderer det ved Antændelse eller i direkte Sollys under Udskillelse af meget Kulstof: $CH_4 + 2Cl_2 = C + 4HCl$. Fortyndes det med Kulsyre, virker Chlor i spredt Dagslys substituerende, saa at man efterhaanden faar:

CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
Chlormethyl	Chlormethylen	Chloroform	Chlorkulstof

Ved Nærværelse af Vand sønderdeles Methan af Chlor selv i Mørke og da fuldstændigt til Kulsyre og Chlorbrinte: $CH_4 + 4Cl_2 + 2H_2O = CO_2 + 8HCl$. Methan finder stor Anvendelse, idet det som sagt udgør Hovedbestanddelen af Belysningsgas og ligeledes af de Luftarter, der forekommer sammen med og tildels opløste i Petroleum. Disse anvendes lokalt i meget stor Maalestok som Belysnings- og Brændmateriale og tjener desuden som mekanisk Kraft, idet de dels hyppigt driver Petroleum op af Borehullerne fra betydelige Dybder, dels selv strømmer ud af Borehullerne under et betydeligt Tryk og derfor bruges i Stedet for spændt Damp[5]),

---

[1]) Berthelot. A. ch. ph. (3) **53**, 69 (1858). [2]) Id. ib. [3] **51**, 48 (1857). [3]) Sabatier og Senderens. C. R. **134**, 514 (1902). [4]) Moissan. C. R. **125**, 839 (1897), **137**, 363 (1903). [5]) Om saadanne Luftarters Forekomst i Danmark s. N. V. Ussing. Ingeniøren 1904. Nr. 8, 49.

Æthan, C_2H_6, findes sammen med Methan i Petroleumsluftarterne. Det fremstilles rent efter (2) og (3). Det blev først isoleret 1848 ved Indvirkning af Kalium paa fugtigt Propionitril af Frankland og Kolbe[1]), Aaret efter af Kolbe efter (7) og af Frankland[2]) af Jodmethyl og Zink og efter (3) af Zinkæthyl og Vand. Dog ansaa Kolbe og Frankland det ad sidste Vej fremstillede for Æthylbrinte, det efter de første Metoder erholdte for Methyl, indtil Schorlemmer[3]) 1864 viste, at begge med Chlor gav samme Chloræthyl og altsaa var identiske, hvad der fik stor Betydning for Strukturkemiens Udvikling.

Petroleum forekommer især i Pennsylvanien, Canada, ved Baku, paa Krim, i Galizien, ogsaa flere andre Steder i Europa samt i Birma[4]). Om dens Oprindelse har man udtalt mange forskellige Opfattelser[5]). De amerikanske Olier indeholder vel Olefiner, Polymethylener (S. 341) og Alkylbenzoler (se disse), men dog overvejende Paraffiner (S. 320), og det ikke blot normale, men ogsaa Former som $R_2CH.CHR_2$, CHR_3 og CR_4. De kaukasiske bestaar derimod overvejende af de s. k. Naphtener d. v. s. Pentamethylen, Hexamethylen og Alkylsubstituter af disse (S. 342); dog indeholder de ogsaa Benzol og Alkylbenzoler (indtil $C_{10}H_{14}$) og de s. k. kondenserede Naphthener, C_nH_{2n-8} o. l. Ogsaa indeholder de raa Olier en ringe Mængde Svovlforbindelser af meget ubehagelig Lugt og desuden Syrer af den almindelige Formel $C_nH_{2n-1}.CO.OH$, hvis Konstitution ikke er sikker, men som næppe er simple Polymethylencarbonsyrer[6]).

Af *amerikansk* Petroleum vindes en Række vigtige Blandinger, især:

Petroleumsæther. Vf. 0,67. Kp. 50—60°. Den indeholder væsenlig C_5 og C_6.

Petroleumsbenzin. Vf. c. 0,7. Kp. 70—90°. Væsenlig C_6 og C_7.

Ligroin. Vf. c. 0,73. Kp. 90—120°. Væsenlig C_7 og C_8.

Pudseolie. Kp. 120—150°.

Belysningspetroleum. Vf. 0,8. Kp. 150—300°.

Endelig tungtflygtige Smøreolier (Vf. 0,88—0,94), Vaseline (Smp. 30—40°), Paraffin (Smp. 45—70°) og Iltningsproduktet Asphalt[7]).

---

[1]) A. 65, 269. [2]) Ib. 71, 214. [3]) C. R. 58, 703. [4]) Se Hoefer: Das Erdöl u. s. Verwandten. Braunschwig. 1888; Engler. Ber. 21, 1816 (1888). N. V. Ussing. Naturen og Mennesket 1891, 30. [5]) S. især: Engler. Ber. 33, 1 (1900); Kraemer og Spilker. Ib. 35, 1212 (1902); Sabatier og Senderens. C. R. 134, 1185 (1902). [6]) Markownikoff. Ber. 25, 3364; Aschan. Ib. 3666 (1892). [7]) Köhler. Die Chemie d. Asphalte, Braunschweig. 1904.

Den *kaukasiske* Petroleum leverer især Belysningspetroleum af noget højere Vf. (0,81—0,825), Smøreolier og flydende Brændsel (Masut). Det meste Vaseline fremstilles dog af Ceresin d. e. renset Jordvoks (Ozokerit fra Galizien, Neftegil fra Baku) med tungtflygtige Bakuolier. Paraffin[1]) faas i størst Mængde ved Destillation af Trætjære, Brunkul eg bituminøse Skifere.

Halogensubstituter af Paraffinerne.

Af disse er Haloidalkylerne allerede omtalte S. 155—59. Af de øvrige skal her omtales nogle faa særlig vigtige.

A. Methansubstituter.

De vigtigste er Chloroform, Bromoform og Jodoform. Chloroform opdagedes af Soubeiran[2]) 1831, Bromoform af Löwig[3]) 1832, Jodoform af Serullas[4]) 1822; men først Dumas[5]) viste 1834, at alle 3 Forbindelser indeholdt Brint. Ogsaa Fluoroform[6]) og Nitroform[7]) kendes; det første er en Luftart, det sidste farveløse Krystaller, der opløser sig i Vand med gul Farve som en stærk Syre, $(NO_2)_2 = C = NO.OH$.

Chloroform, $CHCl_3$, (Trichlormethan) kan dannes ved Indvirkning af Chlor paa Methan (S. 324), eller af Trichloreddikesyre (S. 99) eller Chloralhydrat (S. 265) med Alkalier. I det store fremstiller man Chloroform ved at lede Chlor til Chlormethyl (S. 156) eller sædvanlig ved at at fordele Chlorkalk i varmt Vand og tilsætte Vinaand[2]) eller Acetone[8]). De Processer, her foregaar, er sandsynligvis:

1) For Alkohol:

$$2\,CH_3.CH_2.OH + Ca(OCl)_2 = 2\,CH_3.CHO + CaCl_2 + 2\,H_2O$$
$$2\,CH_3.CHO + 3\,Ca(OCl)_2 = 2\,CCl_3.CHO + 3\,Ca(OH)_2$$
$$= 2\,CHCl_3 + (CHO.O)_2Ca + 2\,Ca(OH)_2$$
$$(CHO.O)_2Ca + Ca(OCl)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

2) For Acetone:

$$2\,CH_3.CO.CH_3 + 3\,Ca(OCl)_2 = 2\,CCl_3.CO.CH_3 + 3\,Ca(OH)_2$$
$$= 2\,CHCl_3 + Ca(O.CO.CH_3)_2 + 2\,Ca(OH)_2$$

Da (2) er godtgjort[9]), er (1) sandsynlig[10]). Efter kort Tids Forløb destillerer da Chloroformet over af sig selv. Det vaskes

---

[1]) Reichenbach. Schw. **59**, 426 (1830). [2]) A. ch. ph. **48**, 131. [3]) A. **3**, 295. [4]) A. ch. ph. **20**, 165. [5]) Id. **56**, 115. [6]) Meslans. C. R. **110**, 717 (1890). [7]) Schischkoff. A. **103**, 364 (1857); Hantzsch og Rinckenberger. Ber. **32**, 628 (1899). [8]) Liebig. A. **1**, 199 (1832). [9]) Orndorff og Jessel. Am. ch. J. **10**, 363 (1888). [10]) Om andre Forklaringer s. Zincke. Ber. **26**, 501 Anm. (1893) og E Koefoed. Borchs Koll. Festskr. Kbhvn. 1889.

med Sodaopløsning og Vand, tørres med Chlorcalcium og omdestilleres, men er sjældent rent, saa meget mindre som det i Lys og Luft iltes til Phosgen ($CHCl_3 + O = COCl_2 + HCl$), hvad man afværger ved Tilsætning af 1 % absolut Alkohol. Rent faas det af rent Chloralhydrat og Natronlud, eller ved at lade det fryse og centrifugere Krystallerne, eller ved Opvarmning af Salicylidchloroform (se Salicylsyre), hvori det som i flere organiske Forbindelser optræder som Krystalchloroform, analogt med Krystalvand og Krystalalkohol. Til medicinsk Brug maa det ikke afgive Saltsyre til Vand og ikke farves ved Rystning med fortyndet Jodkaliumopløsning (sml. nedenfor). – Chloroform er en farveløs, let bevægelig Vædske af stor Lysbrydningsevne og sødlig Lugt og Smag. Vf. er 1,50 ved 15°, Kp. 61°, Smp. — 62°. Indaandet frembringer dets Damp Bevidstløshed, og det bruges derfor i stor Maalestok ved kirurgiske Operationer[1]). Det er meget tungt opløseligt i Vand, letopløseligt i Vinaand og i Æther. Selv opløser det Phosphor, Brom, Jod (med rød Farve: Reagens paa Spor af frit Jod) og en stor Mængde organiske Forbindelser. Det kan ikke tændes uden Væge. En Blanding af Chloroform og Vinaand brænder med grøn Flamme. Den samme Virkning fremkalder dog mange andre organiske Chlorforbindelser. Ved Indvirkning af Chlor paa kogende Chloroform i Sollys dannes Tetrachlormethan, CCl_4. Med Natriumalkoholat danner Chloroform Orthomyresyreæther (S. 77); ved Opvarmning med vinaandigt Natriumhydroxyd analogt Myresyre:

$$CHCl_3 + 3\,NaOE = 3\,NaCl + CH(OE)_3$$

$$\text{og: } CHCl_3 + 3\,NaOH = 3\,NaCl + CH(OH)_3\ [= CHO.OH + H_2O]$$

Er der samtidig Ammoniak tilstede, dannes Cyanbrinte; er der primære Aminer tilstede, dannes analogt Alkylcyanider (S. 187). Med Phenoler og Natronlud giver Chloroform aromatiske Phenolaldehyder (se Salicylaldehyd).

Bromoform, $CHBr_3$, indeholdes i raat Brom og fremstilles analogt med Chloroform ved at mætte Kalkmælk med Brom, tilsætte Vinaand eller Acetone og destillere. Farveløs Vædske, der ligner Chloroform, men har Kp. 151°, Vf. 2.9.

---

[1]) Simpson. 1847.

Jodoform, CHJ_3, dannes let ved Opvarmning af Acetone med fortyndet Kalilud og Jod, dog dannes det ogsaa under samme Vilkaar af Vinaand, Aldehyd, Sukker, Dextrin, Proteinstoffer o. fl., men ikke af ren Methylalkohol[1]). Dets Dannelse benyttes som fin Reaktion paa Vinaand, naar de andre Stoffer er udelukkede[2]). Det fremstilles let og i beregnet Mængde ved at opløse 50 D. Jodkalium, 6 D. Acetone og 2 D. Natriumhydroxyd i 1000—2000 D. Vand og tildryppe fortyndet Chlornatron under Omrøring:

$$CH_3.CO.CH_3 + 3\,KJ + 3\,NaOCl = CHJ_3 + CH_3.CO.OK + 3\,NaCl + 2\,KOH$$

Ogsaa ved Elektrolyse af Jodkalium, blandet med Vinaand eller Acetone, under Tilledning af Kulsyre. Jodoform danner gule, seksidede Blade, der lader sig omkrystallisere af Æther. Det lugter som Safran, fordamper allerede ved almindelig Temp., let med Vanddamp, og smelter ved 120°. Det er uopløseligt i Vand, temmelig tungtopløseligt i Vinaand, letopløseligt i Æther. Det anvendes i Kirurgien[3]) som Antiseptikum. I sine Omsætninger ligner det Chloroform.

Ved Reduktion af Jodoform med Jodbrinte og Phosphor[4]) dannes Methylenjodid, CH_2J_2, en Vædske (Smp. 4°, Kp. c. 180° under Dekomposition), der er uopløselig i Vand og paa Grund af sin usædvanlig høje Vf. (3.28 ved 15°) anvendes til Adskillelse og optisk Undersøgelse af Stenbestanddele[5]). Den tilsvarende Chlorforbindelse, Methylenchlorid (Kp. 41°) faas ved Reduktion af Chloroform i alkoholisk Opløsning med Zink og Saltsyre.

Tetrachlormethan, CCl_4, (Perchlormethan) fremstilles 1) ved at lede Chlor i kogende Chloroform i Solskin[6]) eller 2) ved at lede Svovlkulstofdamp og Chlor gennem et glødende Rør[7]) eller 3) ved at blande Svovlkulstof med Chlorantimon og lede Chlor til den kogende Vædske; tilsidst destilleres paa Vandbad, og Destillatet koges med Kalilud, som sønderdeler Chlorantimon, Chlorsvovl og Svovlkulstof, men ikke Tetrachlormethan[8]). Dette er en Vædske, der i Udseende og Opløselighedsforhold ligner Chloroform, men har Vf. 1.6 ved 15° og Kp. 77°.

---

[1]) Lieben. A. Suppl. 7, 377 (1870). [2]) Lieben. Ib. 218 (1870).[3]) Mosetig-Moorhof i Wien, 1880. [4]) Se Baeyer. Ber. 5, 1094. (1872). [5]) Brauns. Jb. Min. 1886, 2, 72. [6]) Regnault. A. ch. ph. 71, 383 (1839). [7]) Kolbe. A. 45, 41 (1843). [8]) A. W. Hofmann A. 115, 264 (1860).

Chlorpikrin, $CCl_3(NO_2)$, opstaar af mange chlorholdige organiske Forbindelser (f. Eks. Chloral) ved Ophedning med rygende Salpetersyre. Lettest faas det, naar man blander en lunken Pikrinsyreopløsning med Chlorkalk, hvorved det uden ydre Varme destillerer over som en farveløs, vægtfyldig Vædske (Kp. 112°), hvis Damp virker yderst irriterende paa Slimhinderne[1]). Med Brint in statu nascendi (Jern og Iseddike) giver det Methylamin: $CCl_3.NO_2 + 6\,H_2 = CH_3.NH_2 + 3\,HCl + 2\,H_2O$ (sml. S. 204); med Natriumalkoholat Orthokulsyreæther:

$$CCl_3NO_2 + 4\,NaOE = 3\,NaCl + NaNO_2 + C(OE)_4;$$

ved Kogning med vinaandigt Ammoniak Guanidin, maaske idet:

$$C(OE)_4 + 3\,NH_3 = C(NH)(NH_2)_2 + 4\,HOE$$

B. Æthansubstituter.

Her skal kun nævnes Chlorsubstituterne, som faas af Kulbrinten og Chlor, især i Sollys, ved Nærværelse af lidt Jod eller af Antimonpentachlorid. Der dannes saaledes efterhaanden: $CH_3.CH_2Cl$ (Chloræthyl S. 66) — $CH_3.CHCl_2$ (Æthylidenchlorid, Kp. 60°; faas ogsaa af Aldehyd og Phosphorpentachlorid, S. 259) — $CH_3.CCl_3$ (Methylchloroform, Kp. 75°) og samtidig det isomere $CH_2Cl.CHCl_2$ (Kp. 114°). Begge de sidstnævnte giver ved videre Chlorering $CH_2Cl.CCl_3$ (Kp. 129°), men $CH_2Cl.CHCl_2$ danner tillige $CHCl_2.CHCl_2$ (Kp. 147°). Af de 2 Tetrachloræthaner faas ved videre Substitution $CHCl_2.CCl_3$ (Kp. 158°) og $CCl_3.CCl_3$ (Perchloræthan, Kp. 183°). Disse to kan lige saa lidt som Chloræthyl eller Æthan selv forekomme i isomere Former[2]).

Ogsaa af Æthylen kan alle disse Forbindelser faas, dog vanskelig i ren Tilstand (S. 336).

Perchloræthan, C_2Cl_6, fremstilles ved at mætte Tetrachloræthylen (S. 336) med Chlor i Sollys[3]), men dannes ogsaa ved Ophedning af Perchlormethan med molekulært Sølv: $2\,CCl_4 + 2\,Ag = 2\,AgCl + CCl_3.CCl_3$). Farveløse Krystaller af Kampherlugt. Smp. 185° ligger over Kp. 183°. Det er meget tungtopløseligt i Vand, lettere i Vinaand, meget let i Æther. Ved høj Temp. sønderdeles det af Pentachlorantimon til Perchlormethan; ved Glødhede spaltes Dampen til Tetrachloræthylen og Chlor. Se ogsaa Trichloreddikesyre (S. 99 n).

Ogsaa i Propan kan alle, men i de højere Led kun 6 Brintatomer erstattes af Chlor. Ved videre Indvirkning af Chlor, der sædvanlig først

---

[1]) Stenhouse. Phil. Mag. [3] 33, 53 (1848). [2]) Se Städel. Ber. 15, 2559 (1882). [3]) Faraday. Ph. Tr. 1821, 47.

finder Sted ved højere Temp., indtræder Spaltninger, hvorved jævnlig dannes Hexachlorbenzol (se Benzol).

2. Kulbrinter C_nH_{2n}.

falder i 2 Afdelinger: de egenlige Olefiner og Polymethylenerne (Cycloparaffinerne), hvis Kulstofatomer er ringformig forbundne. Disse sidste skal omtales senere (S. 341) som en Overgang til de aromatiske Forbindelser. Her skal kun behandles

De egenlige Olefiner.

som er karakteriserede ved en Dobbeltbinding.

Vi har i det foregaaende stadig forklaret brintfattigere Forbindelsers Konstitution ved Dobbeltbinding af Kulstofatomer, men dog i Indledningen (S. 2) antydet Muligheden af andre Forklaringer (trivalent og divalent Kulstof). Det vil her være Stedet til at komme nærmere ind paa dette vigtige Spørgsmaal[1]). Det er klart, at Olefinernes almindelige Forhold, og særlig deres Additionsevne (S. 6) tilsyneladende lige godt forklares ved Formler som

$$\begin{array}{llll} CH_2 = CH_2, & CH_3.\overset{\cdot\cdot}{C}H \text{ og } \overset{\cdot\cdot\cdot}{C}H_2.\overset{\cdot\cdot\cdot}{C}H_2 & & CH_2 \\ CH_3.CH = CH_2, & CH_3.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3, & CH_3.\overset{\cdot\cdot\cdot}{C}H.\overset{\cdot\cdot\cdot}{C}H_2 \text{ og } & CH_2 \triangle CH_2 \end{array}$$

Hvad nu først Formlerne med divalent Kulstof angaar, saa er disse uantagelige, fordi Æthylenchlorid [af Æthylen og Chlor; Kp. 84°] er ganske forskelligt fra Æthylidenchlorid (Kp. 60°). Det sidste faas af Aldehyd og Phosphorpentachlorid (S. 259) og maa derfor have begge Chloratomer ved samme Kulstofatom, medens alle Æthylenchloridets Forhold (Omdannelse til Glykol osv.) viser, at her de to Chloratomer er bundne hvert til sit Kulstofatom. Aldeles analogt er Forholdet ved Propylen. Propylenchlorid (Kp. 97°) af Propylen er ganske forskelligt fra Propylidenchlorid (Kp. 86°) af Acetone (S. 259). Det sidste har begge Chloratomer ved samme Kulstofatom, det første har dem hvert ved sit. Der bliver da for Æthylen kun Mulighed for Formlerne:

$$CH_2 = CH_2 \text{ og } \overset{\cdot\cdot\cdot}{C}H_2.\overset{\cdot\cdot\cdot}{C}H_2,$$

for Propylen kun for: $CH_3.CH = CH_2$, $CH_3.\overset{\cdot\cdot\cdot}{C}H.\overset{\cdot\cdot\cdot}{C}H_2$ og $CH_2 \overset{CH_2}{\triangle} CH_2$.

For at kunne vælge mellem disse kan først erindres, at n.Propyljodid, hvis Formel uomtvistelig er $CH_3.CH_2.CH_2.J$, og sek. Propyljodid, hvis Formel

---

[1]) Om Olefinernes Theori før 1871 s. v. Schneider. A. 157, 185 (1871).

ligesaa sikkert er $CH_3.CHJ.CH_3$, begge ved Fraspaltning af Jodbrinte (f. Eks. med vinaandigt Kaliumhydroxyd) giver samme Propylen. For det sek. Propyljodid kan dette kun ske enten 1) ved at Jodbrinte forlader det midterste Kulstofatom, hvorefter Propylen skulde være $CH_3.\overset{\shortparallel}{C}.CH_3$, hvis Urigtighed allerede er paavist, eller 2) ved at Jodet gaar bort i Forbindelse med et Brintatom i en af Methylgrupperne, hvoraf følger Propylenformlen $CH_2 = CH_2.CH_3 = CH_3.CH = CH_2$ eller $CH_3.\overset{\shortparallel\shortparallel\shortparallel}{CH} = \overset{\shortparallel\shortparallel\shortparallel}{CH_2}$, medens Formlen $\begin{matrix} & CH_2 & \\ CH_2 & \triangle & CH_2 \end{matrix}$ er ganske udelukket ved denne Reaktion. Den var vel mulig ved Fraspaltning af Jodbrinte fra n. Propyljodid, $CH_3.CH_2.CH_2J$; men da de af begge Jodider dannede Propylener er identiske, er den overhovedet udelukket. Oven i Købet kender man det cykliske Trimethylen (S. 341) som en fra Propylen forskellig Forbindelse. Ogsaa Isobutylen opstaar baade af Isobutyljodid, $(CH_3)_2.CH.CH_2J$, og af Trimethylcarbinolets Jodid, $(CH_3)_2.CJ.CH_3$, ved Fraspaltning af Jodbrinte og maa derfor være enten $(CH_3)_2.C : CH_2$ eller $(CH_3)_2.\overset{\shortparallel\shortparallel\shortparallel}{C}.\overset{\shortparallel\shortparallel\shortparallel}{CH_2}$. I alle Tilfælde følger af disse Eksempler, som kunde forøges med en Mængde andre, at ved Fraspaltning af Haloidbrinte tages Halogen og Brint fra 2 direkte forbundne Kulstofatomer. Det viser sig ogsaa, at naar der ikke findes Brint ved de Kulstofatomer, som er direkte forbundne med det, hvortil Halogenatomet er bundet, lader det sig overhovedet ikke gøre at fraspalte Haloidbrinten: Isobutylen giver saaledes med Brom Forbindelsen $(CH_3)_2.CBr.CH_2Br$. Ved Fraspaltning af Brombrinte dannes $(CH_3)_2.C = CHBr$ eller $(CH_3)_2.\overset{\shortparallel\shortparallel\shortparallel}{C}.\overset{\shortparallel\shortparallel\shortparallel}{CH}Br$. At Forbindelsen indeholder 2 Methyl ved samme Kulstofatom, fremgaar dels af Dannelsesmaaden, dels af, at den lader sig ilte til Acetone $(CH_3)_2CO$. Men det viser sig ganske ugørligt at fraspalte dens Bromatom i Form af Brombrinte[1]).

Vi har efter det her udviklede nu kun at vælge mellem trivalente og dobbeltbundne Kulstofatomer. For de dobbeltbundne taler da afgjort, at det ikke er muligt at se, hvorfor de trivalente altid skulde forekomme parvis. Vi kender højst een Forbindelse med et enkelt trivalent Kulstofatom. Men naar de forekommer parvis saa hyppigt som i alle de Tilfælde, i hvilke vi hidtil har antaget dobbeltbundne, vilde det være ganske utænkeligt, at de ikke hyppigere skulde optræde enkeltvis. Der er dog en Vanskelighed ved de dobbeltbundne Kulstofatomer, som maa omtales. Det kunde synes, at den dobbelte Binding maatte være vanskeligere at løse end den enkelte. Og dog ser man, at ved Iltning af brintfattigere Forbindelser foregaar Kulstofkædens Sprængning altid netop ved Dobbeltbindingen. Dette kan dog forklares ved, at der i disse Tilfælde først sker en Addition af Hydroxyl, saa at $\begin{matrix} \overset{\shortmid}{C}H \\ \overset{\shortparallel}{C}H \\ \overset{\shortmid}{} \end{matrix}$ bliver til $\begin{matrix} \overset{\shortmid}{C}HOH \\ \overset{\shortmid}{C}HOH \\ \overset{\shortmid}{} \end{matrix}$, og at Iltningen da som sædvanlig fortsættes, hvor den er begyndt, hvorved da en Sprængning vil findes naturlig. Særlig let paavirkes Dobbeltbindinger af alkaliske Kaliumpermanganatopløsninger[2])

---

[1]) Butlerow. Z. Ch. 1870, 236, 520. [2]) Baeyer. A. 245, 146 (1888).

En ejendommelig og interessant Opfattelse af Dobbeltbindingernes Væsen har Thiele[1]) udviklet.

Herefter skal vi nærmere omtale selve Olefinerne.

Allerede under Paraffinerne er nævnt, at Olefiner forekommer sammen med disse i Petroleum og i Produkterne fra den tørre Destillation af mange organiske Legemer (derfor i Gas og i Tjære).

Fremstilling. Da Olefinerne indeholder 2 At. Brint mindre end Paraffinerne, kan de dannes, dels ved at berøve Monohydroxylsubstituterne af Paraffinerne Vand, dels ved at berøve Monohalogensubstituterne af Paraffinerne Haloidbrinte. Sml. S. 133. I Overensstemmelse hermed fremstilles de 1) ved at afvande primære Alkoholer, $C_nH_{2n+1}.OH$, ved Ophedning med konc. Svovlsyre, Bor- eller Phosphorsyreanhydrid, Chlorzink (S. 69) eller syrupstyk Phosphorsyre. Med Svovlsyren dannes først Alkylsvovlsyre, som saa spaltes til Olefin og Svovlsyre, f. Eks.:

$$C_3H_7.OH + HSO_4H = H_2O + C_3H_7.SO_4H \longrightarrow C_3H_6 + HSO_4H$$

Paa samme Maade som Alkylsvovlsyrerne spaltes Palmitinsyrens højere Alkylsalte (Fremst. S. 176) ved simpel Ophedning til Olefin og Palmitinsyre[2]). Saaledes er det højeste bekendte Led, Melen, C_{30}, dannet af palmitinsurt Myricyl, den i Vinaand uopløselige Del af Bivox[3]):

$$C_{30}H_{61}.O.CO.C_{15}H_{31} = C_{30}H_{60} + HO.CO.C_{15}H_{31}$$

De sekundære og tertiære Alkoholer sønderdeles til Vand og Olefiner allerede ved Ophedning for sig til høj Temp., og det samme er Tilfældet med de højeste primære. Derfor faas jævnlig Olefiner, hvor man skulde vente sek. eller tertiære Alkoholer[4]). Undertiden indtræder ogsaa Omlejring eller Polymerisering ved Olefindannelsen. Saaledes giver Isobutylalkohol, $(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$, med Chlorzink ikke blot normalt:

$(CH_3)_2.C = CH_2$, men ogsaa $CH_3.CH = CH.CH_3$[5]) og $CH_3.CH_2.CH = CH_2$[6])

idet der i det hele er Tendens til Dannelse af symmetriske Forbindelser.

2) Ved Behandling af monovalente Alkylhaloider, $C_nH_{2n+1}X$, med

---

[1]) A. 306, 87 (1899), 308, 213, 311, 194 (1900). [2]) Krafft. Ber. 16, 3018 (1883. [3]) Brodie. Ph. Tr. 1849, 1. [4]) Grignard. S. 153. [5]) Le Bel og Greene. Am. Ch. J. 2, 23 (1881). [6]) Faworsky og Debout. J. pr. Ch. [2] 42, 152 (1890).

vinaandigt Kaliumhydroxyd, idet der dannes $C_nH_{2n} + KX + H_2O$; af Jodiderne ogsaa ved Ophedning med vandfrit Blyilte.

Er det Kulstofatom, som bærer Hydroxylgruppen i (1) eller X i (2), selv bundet til to andre, som er forbundne med et forskelligt Antal Brintatomer, tages Brintatomet fra det brintfattigste f. Eks.:

$$\underset{\text{sek. Propyl-Methylcarbinol}}{(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_3} - H_2O = \underset{\text{Trimethylæthylen}}{(CH_3)_2.C = CH.CH_3}$$

$$\text{og } \underset{\text{Sek. Butyljodid}}{CH_3.CH_2.CHJ.CH_3} - HJ = \underset{\text{Symm. Dimethylæthylen}}{CH_3.CH = CH.CH_3}$$

Ligesom Paraffinerne er Radikaler af de monovalente Alkoholer $C_nH_{2n+1}.OH$, er Olefinerne Radikaler af de divalente Alkoholer $C_nH_{2n}.(OH)_2$ og kan derfor ogsaa i Analogi med Paraffinerne dannes 3) ved Behandling af de divalente Haloidalkyler med Natrium eller Zink og 4) ved Elektrolyse af Oxalsyrerækkens Kaliumsalte (S. 115), f. Eks.:

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

Endelig kan alle ægte Olefiner, i hvilke $n > 2$, opfattes som Æthylen, hvori et eller flere Brintatomer er erstattede af C_nH_{2n+1}, og kan derfor dannes 5) af de monovalente Alkoholradikalers Zinkforbindelser og Bromsubstituter af Æthylen[1]), f. Eks.:

$$2\,\overset{CH_2}{\underset{CHBr}{\|}} + Zn(C_2H_5)_2 = 2\,\overset{CH_2}{\underset{CH.C_2H_5}{\|}} + ZnBr_2$$

Da nu i $\overset{CH_2}{\underset{CH.CH_2}{\|}}.C_qH_{2q+1}$ den Del af Moleculet, som er forbunden med C_qH_{2q+1} er identisk med Allyl, saa vil saadanne Forbindelser ogsaa kunne opfattes som Methylallyl, Æthylallyl osv., og i Overensstemmelse hermed kan de fremstilles 6) ved Indvirkning af Natrium paa en Opløsning af Jodallyl og $C_qH_{2q+1}J$ i absolut Æther (sml. S. 321)[2]) f. Eks.:

$$\underset{\text{Jodallyl}}{CH_2=CH.CH_2J} + \underset{\text{Jodæthyl}}{CH_3.CH_2.J} + 2Na = \underset{\text{Allylæthyl eller normalt Amylen}}{CH_2=CH.CH_2.CH_2.CH_3} + 2NaJ.$$

Alle Olefiner er indbyrdes isomere, idet deres almindelige Formel $C_nH_{2n} = nCH_2$. Men der forekommer i Leddene over C_3

[1]) Wurtz. C. R. 68, 841 (1869). [2]) Wurtz. C. R. 64, 1088 (1867).

en Mængde Isomerier, som ikke blot beror paa, at 1, 2, 3 eller 4 Brintatomer i Æthylen kan erstattes af Alkoholradikaler C_nH_{2n+1}, og at disse sidste selv kan have en forskellig Bygning, men ogsaa paa lignende Forhold som ved Fumar- og Maleinsyre. Eksempelvis skal nævnes, at C_4 for det første optræder i 3 Isomerier:

$CH_3.CH_2.CH = CH_2$	$CH_3.CH = CH.CH_5$	$(CH_3)_2.C = CH_2$
Æthylæthylen	symm. Dimethylæthylen	asymm. Dimethylæthylen;
(Butylen)	(Pseudobutylen)	(Isobutylen)
af n-Butyljodid	af sek. Butyljodid	af tert. Butyljodid

men det symmetriske Dimethylæthylen kendes desuden i 2 Former[1]) nemlig:

$$\begin{matrix} CH_3.C.H \\ \| \\ CH_3.C.H \end{matrix} \quad \text{og} \quad \begin{matrix} CH_3.C.H \\ \| \\ H.C.CH_3 \end{matrix}$$

Egenskaber. CH_2 kendes ikke. De næste 3 Led er Luftarter ved alm. Temp. og Tryk, men kan fordraabes. De følgende er Vædsker, og først fra C_{18} er de faste, krystallinske Legemer. C_2 er noget, de øvrige meget lidt eller slet ikke opløselige i Vand, derimod let i Vinaand og især i Æther. Karakteristisk for Olefinerne er navnlig, at de særdeles let forener sig med 2 At. Chlor, Brom eller Jod til $C_nH_{2n}X_2$ (S. 6) eller med 1 Mol. HCl, HBr og især HJ til $C_nH_{2n+1}X$ og sædvanlig saaledes, at Halogenatomet forener sig med det brintfattigste Kulstofatom (sml. S. 71 f.). Fremdeles med 2 Hydroxyler til Glykoler $C_nH_{2n}(OH)_2$, som endog fordelagtig fremstilles saaledes (S. 74, 2), med Chlorundersyrling, Cl.OH, til Chlorhydriner $C_nH_{2n}\langle^{OH}_{Cl}$, med konc. Svovlsyre til Alkylsvovlsyrer (S. 72), med Svovlsyreanhydrid (S. 195), Salpeterundersyre, Nitrosylchlorid og flere Legemer. Behandles Forbindelserne $C_nH_{2n+1}X$, hvor X = Cl,Br,J, med vinaandigt Kaliumhydroxyd, saa gendannes Olefinerne, idet XH træder i Forbindelse med Kaliet. Brintatomet tages atter her fra det Kulstofatom, der ligger nærmest ved det, hvorved Halogenatomet er bundet. Saaledes danner

$CH_3.CH_2.CH_2J$ og $CH_3.CHJ.CH_3$ begge $CH_3.CH = CH_2$

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J$ giver: $CH_3.CH_2.CH = CH_2$;

men $CH_3.CH_2.CHJ.CH_3$ giver baade: $CH_3.CH = CH.CH_3$ og: $CH_3.CH_2.CH = CH_2$

---

[1]) J. Wislicenus. A. 313, 207 (1900).

Behandles Forbindelserne $C_nH_{2n}X_2$, med vinaandigt Kaliumhydroxyd, saa dannes først $C_nH_{2n-1}X$ (substituerede Olefiner) + HX, hvilket sidste forener sig med Kaliet, og dernæst C_nH_{2n-2} ɔ: Kulbrinter af Acetylenrækken (S. 336), og her gælder samme Regel som for $C_nH_{2n+1}X$. De substituerede Olefiner, $C_nH_{2n-1}X$, har endnu fuldstændig Karakter af Olefiner, de forener sig f. Eks. direkte med X_2 til $C_nH_{2n-1}X_3$, som igen med vinaandigt Kaliumhydroxyd giver $C_nH_{2n-2}X_2$. Heraf faas paa ny $C_nH_{2n-2}X_4$ og $C_nH_{2n-3}X_3$, indtil der til sidst, i det mindste for de laveste Led, indtræder fuldstændig Substitution[1]) (sml. S. 329). Højst mærkeligt er det, at medens hverken Æthylen selv eller C_2H_3Br eller C_2Br_4 ilter sig direkte, saa forener baade $C_2H_2Br_2$ og C_2HBr_3 sig med Ilt ved sædvanlig Temp. under Varmeudvikling og under Dannelse af Brom- og Dibromacetylbromid $CH_2Br.CO.Br$ og $CHBr_2.CO.Br$.[2]).

Af Olefinerne er den uden Sammenligning vigtigste:

Æthylen,[3]) C_2H_4, som kan dannes af Methylenjodid (S. 328) og Natrium: $2\,CH_2J_2 + 4\,Na = C_2H_4 + 4\,NaJ$, og samtidig med Methan ved tør Destillation af en Mængde organiske Legemer (derfor konstant Bestanddel af Gas) og ved at lede Svovlbrinte og Svovlkulstofdamp samtidig over glødende Kobber:

$$2\,CS_2 + 2\,H_2S + 12\,Cu = C_2H_4 + 6\,Cu_2S$$

Sædvanlig fremstilles det ved at opvarme 1 Del Æthylalkohol og 6 D. konc. Svovlsyre, til Æthylenudviklingen begynder, og nu lade en Blanding af 1 D. Alkohol og 2 D. Svovlsyre lidt efter lidt flyde til. I et koldt Forlag fortættes de flydende Destillationsprodukter, derpaa vaskes Æthylenet med konc. Svovlsyre og tilsidst med Natronlud (for Kulsyre og Svovlsyrling)[4]). Endnu bedre skal det være at lade Alkohol dryppe til syrupstyk Phosphorsyre ved 200-220° og fordraabe Alkohol, Æther m. m. i et isafkølet Forlag[5]). Æthylen er en farveløs Luftart[6]) af ejendommelig Lugt. Under et betydelig Tryk lader det sig ved 0° fordraabe. Vand indsuger ved 15° omtr. $^1/_6$ Rf. Æthylen. Vinaand og Æther betydeligt mere. Det brænder med

---

[1]) Se for Chloriderne især Regnault. A. ch. ph. **69**, 151 (1838). [2]) Demole. C. R. **86**, 542 (1878). [3]) Deiman, Paetz van Troostwyk, Bondt og Lauwerenburgh 1795. [4]) Erlenmeyer og Bunte. A. **168**, 64 (1873). [5]) Newth. Proc. ch. soc. **17**, 147 (1901). [6]) U. Ch. 75.

stærkt lysende Flamme; til fuldstændig Forbrænding kræves 3 Rf. Ilt: $C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$. En saadan Blanding eksploderer stærkt ved Antændelse. Antændes en Blanding af Æthylen med 2 Rf. Chlor, udskilles alt Kulstof som saadant: $C_2H_4 + 2Cl_2 = 2C + 4HCl$. Ophedes en Blanding af Æthylen og Brint til begyndende Rødglødhede, dannes Æthan. I øvrigt forholder det sig som Olefinerne i Almindelighed. Af dets Chlorsubstituter, der kan dannes paa den ovenfor (S. 335) nævnte Maade, idet:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ \vdots \\ CH_2Cl \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CHCl \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ \vdots \\ CHCl_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CCl_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ \vdots \\ CCl_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CHCl \\ \vdots \\ CCl_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CHCl_2 \\ \vdots \\ CCl_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CCl_2 \\ \vdots \\ CCl_2 \end{matrix}$$

er det vigtigste: Tetrachloræthylen[1]), C_2Cl_4, der bedst fremstilles ved Reduktion af Hexachloræthan med Natriumsulfhydrat. Det er en farveløs Vædske (Kp. 121°), som er uopløselig i Vand, opløselig i Vinaand, Æther, flygtige og fede Olier. Ved svag Glødhede sønderdeles det under Dannelse af Kulstof, Chlor og Hexachlorbenzol (se Benzol). Det forener sig let direkte med tørt Chlor til Hexachloræthan; ved Nærværelse af Vand dannes tillige Trichloreddikesyre (S. 99 n.).

3. Kulbrinter C_nH_{2n-2}.

Hertil hører I. de ægte Acetylener og II. de s. k. Diolefiner. De første er karakteriserede ved en tredobbelt, de sidste ved to dobbelte Bindinger mellem Kulstofatomer. Eksempler er de to isomere:

$CH_3.C{\equiv}CH$ — Methylacetylen (Allylen) — og — $CH_2{=}C{=}CH_2$ — Isoallylen (Allen)

I. De ægte Acetylener

falder igen i 3 Grupper: 1) Acetylen selv, $HC{\equiv}CH$, med 2 Grupper $\equiv CH$; 2) Monoalkylsubstituerede Acetylener f. Eks. Allylen med 1 Gruppe $\equiv CH$, og 3) Dialkylsubstituerede Acetylener, $RC{\equiv}CR$.

---

[1]) Faraday. Ph. Tr. 1821, 47.

Alle Kulbrinter, som indeholder Gruppen ≡CH, udmærker sig ved at danne Forbindelser, hvori denne Gruppes Brint er ombyttet med Metal. Ved høj Temp. træder Alkalimetallerne ligefrem i Stedet for Brint (C_2HNa, C_2Na_2, RC_2Na). Med ammoniakalsk Cuprochlorid giver saadanne Kulbrinter røde eller gule, med ammoniakalsk Sølvnitrat hvide eksplosive Bundfald: $C_2\dot{C}u_2$, C_2Ag_2, $RC_2\dot{C}u$, RC_2Ag. For de højere Led svigter dog disse Reaktioner, men med en Opløsning af Sølvnitrat i Vinaand paa 95% giver ogsaa de højeste Led hvide, krystallinske Bundfald: $RC_2.Ag_2.NO_3$[1]).

1°. **Acetylen**[2]) kan dannes af Bestanddelene, nemlig ved en elektrisk Lysbue mellem to Kulspidser i et brintfyldt Rum[3]). Samtidig opstaar Methan og Æthan i ringe Mængde[4]). Ogsaa dannes Acetylen af en Mængde organiske Forbindelser (især af Æther) ved Rødglødhede og findes derfor i ringe Mængde (0.06%) i Belysningsgas. I ret rigelig Mængde opstaar det ved ufuldstændig Forbrænding af Gas, f. Eks. naar en Bunsen'sk Lampe slaar ned. Ligeledes ved Opvarmning af Æthylenbromid med vinaandigt Kaliumhydroxyd under forbigaaende Dannelse af Monobromæthylen (Vinylbromid, S. 6)[5]), ved Elektrolyse af Fumar- eller Maleinsyrens Kaliumsalte[6]) eller ved at væde en Blanding af Bromoform og Zinkstøv med en Kobbervitriolopløsning (S. 6). Ved alle disse Dannelsesmaader faas Acetylenet dog blandet med store Mængder af andre Luftarter og maa derfor isoleres i Form af det røde, i Vand uopløselige C_2Cu_2 (se ovenfor), hvoraf Acetylenet kan frigøres med Saltsyre ($C_2Cu_2 + 2\,HCl = Cu_2Cl_2 + C_2H_2$). Herved dannes dog hyppig samtidig Vinylchlorid, C_2H_3Cl, men anvender man i Stedet for Saltsyre en Cyankaliumopløsning, faas rent Acetylen. Nu **fremstilles** det udelukkende af Calciumcarbid og Vand[7]), bedst, idet man anbringer Calciumcarbidet i en Jerntraadskurv under absolut Alkohol i en Flaske, lader Vand dryppe til fra en Skilletragt og renser den jævne Acetylenstrøm for Phosphorbrinte først med en sur Kobbervitriolopløsning, derpaa med en Opløs-

[1]) Béhal. A. ch. ph. [6] **15**, 423 (1888). [2]) Opd. af E. Davy. A. **23**, 144 (1836), fremst. rent af Berthelot. C. R. **50**, 805 (1860) [3]) Berthelot. C. R. **54**, 640 (1862); A. ch. ph. [4] **13**, 143, [Apparat] (1868). [4]) Bone og Jerdan. J. ch. soc. **79**, 1042 (1901). [5]) Sawitsch. C. R. **52**, 157 (1861). [6]) Kekulé. A. **131**, 85 (1864). [7]) Moissan. C. R. **118**, 501 (1894).

ning af Chromsyre i Svovlsyre[1]). Det er farligt at samle Acetylen i Kobbergasometre[2]).

Rent Acetylen er en farveløs Luftart af en ret behagelig Lugt. Om Kp. osv. s. U. Ch. 75. Det opløses i 1 Rf. Vand, lettere i Vinaand og Æther, let i Acetone og brænder med stærkt lysende Flamme. Især i draabeflydende Tilstand, men ogsaa naar det i Luftform udsættes for nogle faa Atmosfærers Tryk, kan det pludselig sønderdeles under Varmeudvikling[3]). Med Ilt og Luft danner det stærkt eksplosive Blandinger, der er langt farligere end Blandinger af Gas og Luft. De sidste er kun eksplosive, naar de indeholder 5 til 28 % Gas, de første, naar de indeholder 3 til 82 % Acetylen. Ledes Acetylen og Brint sammen over Platinsvamp, opstaar Æthan. Med Zink og Ammoniakvand giver Acetylen Æthylen; af alkalisk Kaliumpermanganat iltes det til Oxalsyre. Lader man elektriske Gnister slaa gennem en Blanding af Acetylen og Kvælstof over Kalilud, dannes Cyankalium.

Acetylen forener sig med 1 eller 2 Mol. Halogen eller Haloidbrinte; i sidste Tilfælde dannes $CH_3.CHX_2$. Ophedes Acetylen med Vand til 325°, eller ledes det i fortyndet Svovlsyre i Nærværelse af noget Kvægsølvtveilte, optager det Vand og danner Aldehyd[4]) (S. 256).

$$\overset{\cdots}{\underset{\cdots}{CH}} + \underset{(OH)_2}{H_2} = \underset{CH(OH)_2}{CH_3} = \underset{CHO}{CH_3} + H_2O$$

Aldeles analogt forener det sig med Chlorundersyrling eller med Bromundersyrling til $\underset{CHO}{CHX_2}$[5]).

I Rødglødhede polymeriseres Acetylen til Benzol (S. 354), Styrol, Naphtalin (se disse) og flere Produkter, dog overvejende til Benzol[6]).

Ledes Acetylen ved almindelig Temp. over pyroforisk Jern eller over Platinsvamp, bliver Metallerne glødende, og der dannes Benzol[7]).

---

[1]) Matthews. C. C. 1900, I, 789. Sml. Ber. 32, 1879 (1899). [2]) Se C. C. 1900, 1, 954-55. [3]) Berthelot og Vieille. C. R. 128, 777 (1899). [4]) Kutscherow. Ber. 14, 1540 (1881). Se ogsaa Aldehyder. [5]) Wittorf C. C. 1900, II, 29. [6]) Berthelot. Bull. [2] 6, 268 (1866), 7, 274, 303 (1867), 9, 456 (1868). [7]) Moissan og Moureu. C. R. 122, 1240 (1896).

2°. Monoalkylacetylener, $RC{\equiv}CH$, fremstilles analogt med Acetylenet selv ved Ophedning af dertil skikkede Bromider eller Chlorider $C_nH_{2n}X_2$ med vinaandigt Kaliumhydroxyd til 125°, men ikke højere[1]), eller sikkrere (sml. nedenfor) med fast Kaliumhydroxyd[2]). De Oleflnhaloider, hvoraf disse Kulbrinter dannes, er $R.CH_2.CHX_2$[3]), $R.CX_2.CH_3$[4]) og $R.CHX.CH_2X$[5]). De første af disse faas af Aldehyder, de følgende af Methylketoner med Phosphorpentachlorid eller -Chloridbromid, de sidste ved Addition af Chlor eller Brom til Olefiner $RCH{=}CH_2$. Skønt Forbindelserne $R.CX_2.CH_3$ ogsaa kunde ventes at give dialkylerede Acetylener ($R.CH_2.CX_2.CH_3$ f. Eks. $RC{\equiv}C.CH_3$), finder dette dog ikke Sted[4]).

Det laveste Led af disse Acetylener, Allylen, $CH_3.C{\equiv}CH$, er en Luftart, der ogsaa kan dannes ved Elektrolyse af citracon- eller mesaconsurt Kalium; de følgende er Vædsker, de højeste, fra C_{16} ($C_{14}H_{29}.C{\equiv}CH$) faste Legemer. Ledes de i Mercuridopløsninger, og behandles det dannede Bundfald med Syrer, eller opløses de i konc. Svovlsyre, og behandles Opløsningen med Vand, optager de, ligesom Acetylen selv, Vand og danner Methylketoner[6]) (S. 256):

$$\begin{matrix} RC \\ \vdots\vdots \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} (OH)_2 \\ \vdots \\ H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} RC(OH)_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} RC{=}O \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Ogsaa deri ligner de Acetylen, at Brinten i Gruppen $\equiv CH$ kan erstattes med Metal (S. 337).

3°. Dialkylacetylener, $RC{\equiv}CR_1$, fremstilles analogt med de foregaaende af Oleflnhaloider $R.CH_2.CX_2.CH_2R_1$ (der igen faas af Ketoner $RCH_2.CO.CH_2R_1$) eller $RCH_2.CHX.CHXR_1$ (der igen fremstilles af Olefiner $RCH_2.CH{=}CHR_1$) ved Ophedning med vinaandigt Kaliumhydroxyd. Det er mærkeligt, at de ogsaa dannes saaledes i Tilfælde, hvor Monoalkylacetylener skulde ventes, naar Temperaturen er 170° eller derover (sml. 2°), idet f. Eks.:

$$C_2H_5.C{\equiv}CH = CH_3.C{\equiv}C.CH_3$$

Omvendt gaar de dialkylerede over til monoalkylerede ved Ophedning med Natrium[7]) f. Eks.:

$$C_2H_5.C{\equiv}C.CH_3 + Na = C_2H_5.CH_2.C{\equiv}CNa + H,$$

og dette finder ogsaa Sted for de højeste bekendte Led[8]). Opløste i konc. Svovlsyre giver disse Kulbrinter (ligesom Monoalkylacetylenerne) med meget Vand Ketoner, men med lidt Vand og Destillation Alkylbenzoler.

---

[1]) Faworsky. J. ph. Ch. [2] 37, 395 (1888). [2]) Béhal. A. ch. ph. [6] 15, 431, (1888). [3]) Henry. Ber. 7. 759 (1874), 8, 400. [4]) Bruylants. Ib. 8, 410. [5]) Eltekoff. Ib. 10, 2058 (1876). [6]) Kutscherow. Ber. 17, 13 (1884). [7]) Faworsky Ber. 20 R, 781, 21 R, 177. [8]) Krafft. Ber. 29, 2236 (1896), 33, 3586 (1900).

Saaledes giver Allylen symm. Trimethylbenzol (Mesitylen, S. 354), Dimethylacetylen giver Hexamethylbenzol. Dialkylacetylener danner ikke Metalforbindelser.

II. Diolefiner.

Allen, $CH_2{=}C{=}CH_2$, faas ved Ophedning af Glycerinets Tribromhydrin, $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$, med fast Kaliumhydroxyd og Afbromning af det dannede $CH_2{=}CBr.CH_2Br$. med Zinkstøv og Vinaand i Form af en Luftart, der ikke som det isomere Allylen fælder ammoniakalske Cupro- og Sølvopløsninger, men ved Ophedning med Natrium omdannes og giver Allylennatrium ($CH_2{=}C{=}CH_2 = CH_3.C{\equiv}CH$)[1]).

Divinyl, $CH_2{=}CH.CH{=}CH_2$, findes i Gas og opstaar paa mange Maader, især ved Ophedning af Erythrit med konc. Myresyre (S. 83 ø). Det lader sig let fordraabe i en Kuldeblanding og giver med Brom 2 stereoisomere Tetrabromider, $CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br$.

Methyldivinyl, $CH_2{=}C(CH_3).CH{=}CH_2$ (Isopren) dannes ved tør Destillation af Kautschuk[2]) eller lettere ved at lede Tempentinoliedamp gennem et mørkt rødglødende Glasrør[3]) som en Vædske (Kp. 33°), der meget let forandrer sig og ved 260° polymeriseres til Dipenten (se Terpener). Med konc. Saltsyre giver den en kautschuklignende Masse. Dens Konstitution er bevist ved Syntese[4]).

Diallyl, $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2$, fremstilles af Jodallyl og Natrium paa samme Maade som Paraffinerne[5]) eller ved tør Destillation af Kvægsølvallyljodid, som let faas ved at ryste Allyljodid med Kvægsølv og lidt Jod ved alm. Temp.[6]). Diallyl er en Vædske (Kp. 59°). Det danner 2 Tetrabromider, et fast (Smp. 63°) og et flydende, som mulig er stereomere, da de indeholder 2 asymmetriske Kulstofatomer[7]). Det faste taber ved Destillation med fast Kaliumhydroxyd 2 HBr, derpaa ved længere Kogning med vinaandigt Kaliumhydroxyd paany 2HBr og danner saaledes et Diacetylen, nemlig:

Dipropargyl[8]), $CH{\equiv}C.CH_2.CH_2.C{\equiv}CH$, som en Vædske (Kp. c. 85°), der selv i Kulden let forandres. Det giver med ammoniakalske Cupro- og Sølvsaltopløsninger resp. gule og hvide eksplosive Bundfald f. Eks. $C_6H_4Cu_2, 2\,H_2O$. Det er isomert med Benzol. Det samme er Tilfældet med Diallylen (Smp. 64°. Kp. 130°), $CH_3.C{\equiv}C.C{\equiv}C.CH_3$, der faas ved Iltning af Allylen-Kobber, $CH_3,C{\equiv}C.\dot{C}u$, med Kaliumferridcyanidopløsning[9]).

---

[1]) Gustavson og Demjanow. J. pr. Ch. [2] 38, 201 (1888). [2]) Williams. Proc. R. S. 10, 516 (1860). [3]) Tilden J. ch. soc. 45, 413 (1884). [4]) Ipatiew. J. pr. Ch. [2] 55, 4 (1897). Se ogsaa Mokiewsky. C. C. 1899 I. 589. [5]) Berthelot og Luca. A. ch. ph. [3] 48, 294, (1856). [6]) Linnemann. A. 140, 180 (1866). [7]) Ciamician og Anderlini Ber. 22, 2497 (1889). [8]) Henry. Ber. 6, 956 (1873), 7, 20. [9]) Griner. C. R. 105, 283 (1887).

4. Cykloparaffiner
(*Polymethylener*)

er isomere med Olefinerne, men mangler disses karakteristiske Egenskaber. Allerede Trimethylen (det lavest mulige Led) forener sig meget langsomt med Brom, og de højere Led har ganske Karakter af Paraffiner: de forener sig ikke med Halogener eller Haloidbrinter, iltes ikke af Kaliumpermanganat, paavirkes ikke af konc. Svovlsyre osv. Kun et Par af de vigtigste skal her eksempelvis anføres[1]).

Trimethylen, $\begin{matrix} & CH_2 & \\ CH_2 & \triangle & CH_2 \end{matrix}$, dannes ved Indvirkning af Natrium paa Trimethylenbromid[2]) (S. 157 n), men lettere[3]) ved Opvarmning af Trimethylenbromid med 1,2 D. Zinkstøv og 2 D. Vinaand paa 75% til 50-60°. Det er en Luftart, der, i Modsætning til det isomere Propylen, selv i Sollys langsomt forener sig med Brom og derved gendanner Trimethylenbromid. Ogsaa med Jodbrinte forener det sig langsomt og giver herved ikke som Propylen sekundært, men primært Propyljodid. Med Chlor forener det sig ikke, men danner Chlorsubstituter.

Trimethylendicarbonsyre dannes af Æthylenbromid og Dinatriummalonsyreæther:

$$\begin{matrix} CH_2.Br \\ | \\ CH_2.Br \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\!\!>\!C.(CO.OE)_2 = 2\,NaBr + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CO.OE)_2$$

ved Forsæbning af det dannede Alkylsalt[4]). Syren er letopløselig og isomer med Itakonsyre osv. (S. 142). Ved Opvarmning over Smeltepunktet (139°) giver den Trimethylenmonocarbonsyre, som er tungtopløselig og isomer med Crotonsyrerne (S. 132 f.).

Tetramethylen, C_4H_8, kendes hidtil ikke, men vel Alkyl- og Carboxylsubstituter deraf.

Pentamethylen, $\begin{matrix} CH_2 & CH_2 \\ | & \Longrightarrow\!\!> CH_2 \\ CH_2 & CH_2 \end{matrix}$, hvoraf man kender langt flere Derivater end af Tri- og Tetrametylen, kan faas af Ketopentamethylen (S. 266), $\begin{matrix} CH_2 & CH_2 \\ | & \Longrightarrow\!\!> CO \\ CH_2 & CH_2 \end{matrix}$, der med Brint in statu nasc.

---

[1]) En Oversigt over Cykloparaffiner og deres Derivater har Perkin jr. leveret Ber. 35, 2091 (1902). [2]) Freund. J. pr. Ch. [2] 26, 367 (1882). [3]) Gustavson. Ib. 36, 300 (1887). [4]) Perkin jr. J. ch. soc. 47, 807 (1885).

(Natrium og Vinaand) giver den tilsvarende sek. Alkohol, $\square$>CHOH. Med Jodbrinte faas heraf Jodidet $\square$>CHJ, og dette giver atter med Zink og Saltsyre Pentamethylenet selv[1]). Dette er en Vædske (Kp. 50°), der hverken paavirkes af Brom, rygende Salpetersyre, konc. Svovlsyre eller Kaliumpermanganat. Det har altsaa fuldstændig Karakter af en Paraffin. Baade Pentamethylen og Methylpentamethylen, $C_5H_9(CH_3)$, (Kp. 70°) forekommer mellem den kaukasiske Petroleums Naphtener[2]). Derivater af Pentamethylen er Krokonsyre (S. 387), Camphersyre (Trimethylpentamethylendicarbonsyre, se Campher) og Cyklopentadien, $\begin{matrix} CH & CH \\ \| & \| \\ CH & CH \end{matrix}$>$CH_2$, en flydende Kulbrinte (Kp. 41°), som findes i de første Destillater af Raabenzol[3]). Den adderer let 4 At. Brom og omsætter sig med Aldehyder og Ketoner til farvede Kulbrinter, de s. k. Fulvener[4]). Den simpleste Fulven, en ubestandig, gul Olie, faas ved Hjælp af Formaldehyd:

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>CH_2 + OCH_2 = H_2O + \begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>C{=}CH_2$$

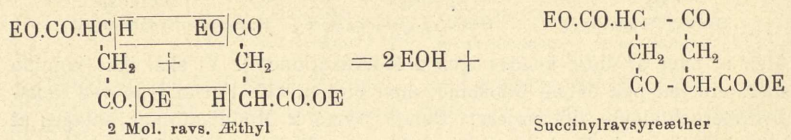
og er isomer med Benzol. Dens Dimethylsubstitut $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>C{=}C(CH_3)_2$, som fremstilles analogt ved Hjælp af Acetone, danner orangegule Krystaller.

Hexamethylen, C_6H_{12}, (Hexahydrobenzol) findes i kaukasisk Petroleum, kan fremstilles analogt med Pentamethylen af Ketohexamethylen[5]) (S. 266); ogsaa syntetisk af Trimethylenbromid[6]), men lettest ved at lede Benzoldamp over fintdelt Nikkel ved 150-200°[7]). Paa sidstnævnte Maade gaar ogsaa mange Alkylbenzoler (se disse) over til Alkylhexamethylener. Hexamethylen er en Vædske (Smp. 6°.5, Kp. 81°), som ved Ophedning med Jodbrinte til høj Temp. gaar over til det isomere Methylpentamethylen[8]), hvilket tidligere ansaas for Hexamethylen. idet man netop havde faaet det ved Brintning af Benzol med Jodbrinte ved høj Temp.[9]).

---

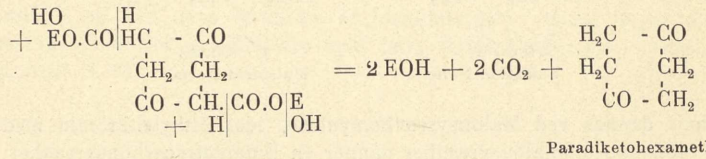
[1]) Wislicenus og Hentschel. A, 275, 309 (1893). [2]) Markownikoff. Ber. 30, 974, (1897). Aschan. Ib. 31, 1803. [3]) Krämer og Spilker. Ber. 29, 552 (1896). [4]) Thiele. Ib. 33, 666 (1900). [5]) Baeyer. A. 278, 88 1894). Zelinsky. Ber. 34, 2799 (1901). [6]) Perkin jr. Ib. 27, 216 (1894). [7]) Sabatier og Senderens, C. R. 132, 566, 1254 (1901). [8]) Markownikoff. Ber. 30, 1225 (1897). [9]) Wreden. A. 187, 163 (1877).

Et Diketohexamethylen faas af Succinylravsyreæther. Denne sidste dannes ved Kondensation af 2 Mol. ravsurt Æthyl med Natriumalkoholat ganske analogt med Aceteddikeæther[1]), idet:



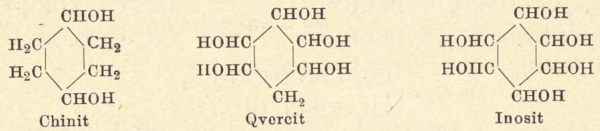
2 Mol. ravs. Æthyl — Succinylravsyreæther

Succinylravsyreæther danner lysegrønne eller farveløse Naale (Smp. 126°), som er uopløselige i Vand, letopløselige i varm Vinaand. Ved passende Behandling med fortyndet Svovlsyre og Vinaand[2]) fraspalter den 2 CO_2, danner 2 EOH:



Paradiketohexamethylen

og giver hvide, let flygtige Naale af Paradiketohexamethylen (Smp. 78°), som ved Brintning med Natriumamalgam i en Kulsyrestrøm giver den divalente sekundære Alkohol, p-Dioxyhexamethylen[3]) (Chinit), Krystalskorper (Smp. 144°), der er letopløselige i Vand og Vinaand og smager sødt, derpaa bittert. I Agern forekommer Pentaoxyhexamethylen[4]) (Qvercit; Smp. 235°).



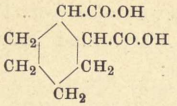
Chinit — Qvercit — Inosit

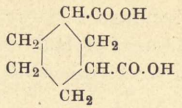
Hexaoxyhexamethylen (Inosit[5]) af ἴς, ἰνός Muskel) findes i Hjertemusklerne, i umodne Snittebønner og Ærter og i mange andre Dyre- og Plantestoffer. Inosit krystalliserer med $2H_2O$ og kendes i stereoisomere Former. Den smager sødt og regnedes tidligere som $C_6H_{12}O_6$ til Sukkerarterne. Den fældes ikke af neutralt, men af basisk Blyacetat, den er letopløselig i Vand, uopløselig i Vinaand. og disse Forhold tjener til dens Isolering. Dens Konstitution er først opklarel 1887 af Maquenne[6]). Se Chinon, S. 387.

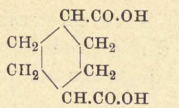
Hexamethylendicarbonsyrer kendes i flere isomere Former. Isomerierne beror for det første paa, at Carboxylerne træder ind paa forskellige Steder i Hexamethylenmolekulet (sml. S. 33):

---

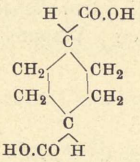
[1]) Hermann. A. 211, 306 (1882). [2]) Baeyer. A. 278, 90 (1894). [3]) Id. ib. 92. [4]) Braconnot. A. ch. ph. [3] 27, 392 (1849). [5]) Scherer. A. 73, 322 (1850). [6]) A. ch. ph. [6] 12, 80, 572.

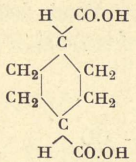

Hexahydrophtalsyre


Hexahydroisophtalsyre


Hexahydroterephtalsyre

Men af hver af disse kendes igen 2 Modifikationer[1]). Vi skal ikke komme nærmere ind paa denne Genstand, men blot omtale Forholdene ved Hexahydroterephtalsyre lidt nøjere. Denne Syres 2 Modifikationer antages at staa i et lignende Forhold til hinanden som Fumar- og Maleinsyre:


Fumaroid Form


Maleinoid Form

De kan dannes ved Malonsyreæthersyntese, idet Æthylenbromid med 2 Mol. Mononatriummalonsyreæther danner en Butantetracarbonsyreæther og dennes Dinatriumsubstitut, naar det paa ny behandles med Æthylenbromid, giver en Hexamethylentetracarbonsyreæther, hvis frie Syre ved 200° fraspalter 2 Mol. Kulsyre og danner Hexahydroterephtalsyre[2]):

$$\begin{matrix} CH_2.Br \\ CH_2.Br \end{matrix} + \begin{matrix} NaCH(CO.OE)_2 \\ NaCH(CO.OE)_2 \end{matrix} = 2\,NaBr + \begin{matrix} CH_2.CH(CO.OE)_2 \\ CH_2.CH(CO.OE)_2 \end{matrix}$$

$$\text{og } \begin{matrix} CH_2.CNa(CO.OE)_2 \\ CH_2.CNa(CO.OE)_2 \end{matrix} + \begin{matrix} Br.CH_2 \\ Br.CH_2 \end{matrix} = 2\,NaBr + \begin{matrix} CH_2\text{-}C(CO.OE)_2\text{-}CH_2 \\ CH_2\text{-}C(CO.OE)_2\text{-}CH_2 \end{matrix}$$

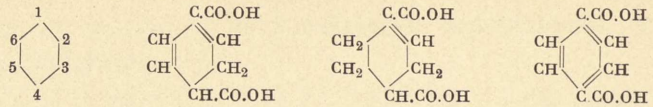
$$\rightarrow \begin{matrix} CH_2\text{-}CH(CO.OH)\text{-}CH_2 \\ CH_2\text{-}CH(CO.OH)\text{-}CH_2 \end{matrix}$$

Hovedproduktet er den fumaroide Syre. Ophedes denne med 6 At. Brom til 200°, fraspaltes 6 Mol. Brombrinte og dannes den rent aromatiske Terephtalsyre[3]).

Terephtalsyren, som langt lettere dannes paa anden Maade (se senere) giver med Brint in statu nascendi Dihydro- og Tetrahydroterephalsyre. Disse har fuldstændig Karakter af alifatiske Forbindelser; de forener sig let med Brom eller Brombrinte til Bromsubstituter af Hexahydrosyren, og ved Brintning af disse Substituter faas selve Hexahydrosyren. Medens saaledes Dobbeltbindingerne baade i Di- og Tetrahydrosyren har samme Karakter som i andre alifatiske Forbindelser, viser den rent aromatiske

---

[1]) Baeyer. A. 245, 170 (1888), 258, 217 (1890), 276, 255 (1893). [2]) Perkin jr. og Mackenzie. J. ch. soc. 61, 172 (1892). [3]) Einhorn og Willstätter. A. 280, 96 (1894).



$\Delta^{1.5}$ Dihydrosyre[1]) Δ^{1} Tetrahydrosyre Terephtalsyre

Terephtalsyre et helt andet Forhold. Den adderer hverken Brom eller Brombrinte. Dens Ringsystem synes derfor at maatte have en særegen Bygning (sml. S. 352).

Men af Hexahydroterephtalsyrens ovennævnte Syntese følger desuden, at den har Carboxylerne i Stillingen 1. 4 (S. 33), og da Syren ogsaa kan dannes ved Brintning af Terephtalsyren, maa det samme gælde denne. Et ganske lignende Bevis for, at Hexahydroisophtalsyren og Isophtalsyren har deres Carboxyler i Stillingen 1. 3, er ført ved den først nævntes Syntese[2]) og ved dens Dannelse af Isophtalsyre[3]). Heraf følger da, at Hexahydrophtalsyre og Phtalsyre maa have deres Carboxyler i Stillingen 1. 2. Sml. S. 350.

Kulbrinternes Forbrændingsvarme.

I sine banebrydende Undersøgelser over de organiske Forbindelsers Forbrændingsvarme har Jul. Thomsen[4]) vist, at der for alle Kulbrinter C_aH_{2b} gælder følgende Udtryk for Molekulets Forbrændingsvarme K, naar Kulbrinten er i Luftform, naar Forbrændingsprodukterne er luftformig Kulsyre og Vanddamp paa 18°, og naar Forbrændingen sker under konstant Tryk:

$$K = a.\ 135340^c + 2b.13680^c - r.\ 14200^c + 580^c,$$

hvor r er Antallet af samtlige Enkelt- og Dobbeltbindinger mellem Kulstofatomerne i Molekulet. Af Konstanterne betyder 135340^c Forbrændingsvarmen af et isoleret Kulstofatom, 13680^c Forbrændingsvarmen af hvert til Kulstof bundet Brintatom.

---

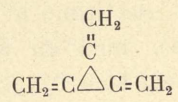
[1]) I saadanne Ringsystemer betegnes Dobbeltbindingernes Stilling med et Δ, mærket med et Tal, der angiver den Plads, hvor Dobbeltbindingen begynder, idet man regner i Retning af Kulstofatomernes Numerering. Baeyer. A. 245, 112 (1888). [2]) Perkin jr. J. ch. soc. 59, 808, (1891). [3]) Baeyer og Villiger. A. 276, 255 (1893). [4]) J. Thomsen. Thermochem. Untersuchungen 4, 274. Leipzig 1886. Z. ph. Ch. 43, 4 (1903).

Aromatiske Forbindelser.

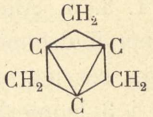
De overordenlig talrige Forbindelser, der sammenfattes under Navnet aromatiske, og hvoraf vi her kun kan omtale forholdsvis faa, afledes alle af Benzol, C_6H_6, paa lignende Maade, som de alifatiske Forbindelser af Methan. Den Konstitution, der tillægges Benzol, er derfor bestemmende for alle aromatiske Forbindelsers Konstitution og har altsaa en ganske særlig Vigtighed. Afgørende for Benzolets Konstitutionsformel er nu for det første, at det har vist sig og kunnet bevises ved Forsøg[1]), at alle 6 Brintatomer i Benzolmolekulet er bundne nøjagtig paa samme Maade, saa at naar et af dem, ligegyldig hvilket, ombyttes med et monovalent Grundstofatom eller Radikal X, er den dannede Forbindelse, C_6H_5X, altid den samme. Heraf følger nemlig, at de 6 Brintatomer maa være til Stede enten i Form af 2 Methylgrupper eller i Form af 3 Methylengrupper eller i Form af 6 Methingrupper. Men dernæst har det vist sig, at naar 2 Brintatomer i Benzolmolekulet er substituerede, saa eksisterer der 3, og kun 3 isomere Forbindelser $C_6H_4X_2$. Heraf følger, at de 6 Brintatomer ikke kan være til Stede i Form af 2 Methylgrupper. Benzolets Formel kan ikke være $C_4{<}^{CH_3}_{CH_3}$ (ligegyldigt, hvorledes man tænker sig de 4 Kulstofatomer forbundne eller ordnede). Thi heraf kan kun afledes to Disubstituter, $C_4{<}^{CH_2X}_{CH_2X}$ og $C_4{<}^{CHX_2}_{CH_3}$. Brintatomerne kan heller ikke være til Stede i Form af 3 Methylengrupper. Thi da disse skal være

[1]) Ladenburg. Theorie d. aromat. Verbindungen. Braunschweig. 1876.

ganske ens bundne til de 3 resterende Kulstofatomer, er der kun to Muligheder:

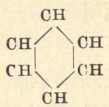


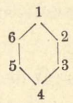
og:



Men heller ikke disse Formler tilsteder mere end to Disubstituter.

Benzolets 6 Brintatomer maa altsaa være til Stede i Form af 6 Methingrupper, $(CH)_6$, og naar disse alle skal være bundne ganske paa samme Maade, er kun een Kombination mulig, nemlig:



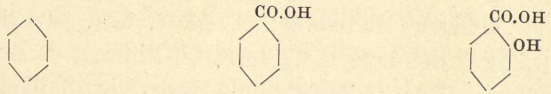


I dette Benzolmolekule kan nu alle Brintatomer ombyttes med de forskelligste Radikaler: Cl, Br, J, NO_2, OH, NH_2, $SO_2.OH$, CO.OH, CH_3 og i det hele C_nH_{2n+1}, C_6H_5 (Phenyl = Benzol — H) osv. Ombyttes kun 1 Brintatom, ligegyldig hvilket, med X, dannes altid samme Forbindelse. Benzol danner kun eet Monosubstitut. Ombyttes derimod 2 Brintatomer, kan det, naar Methingruppernes Plads betegnes ved Tal, ske ved 1 og 2 eller overhovedet ved to med hinanden forbundne Kulstofatomer (Orthoforbindelser), ved 1 og 3 eller overhovedet ved to Kulstofatomer, der skilles ved et Kulstofatom (Metaforbindelser), eller ved 1 og 4 eller overhovedet ved 2 Kulstofatomer, som skilles ved 2 andre (Paraforbindelser). Der er ikke flere Muligheder. Saaledes kendes 3 Dibrombenzoler, 3 Dimethylbenzoler, 3 Dihydroxylbenzoler, 3 Benzoldicarbonsyrer osv. Ortho-, Meta- og Paraforbindelserne danner 3 skarpt adskilte isomere Rækker, idet de enkelte Forbindelser i hver af Rækkerne ved simple Dobbeltdekompositioner kan omdannes til hinanden, hvorimod Overgange fra den ene Række til den anden kun finder Sted ved dybere gaaende Sønderdelinger (høje Temperaturer o. lign.), og det endda forholdsvis meget sjældent.

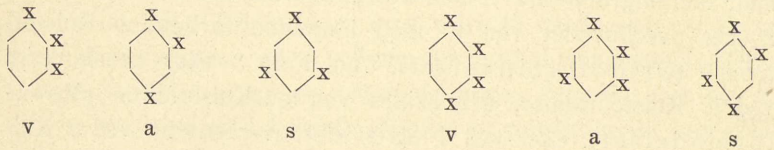
Efter den her givne Udvikling vil man af $C_6H_3X_3$ ligeledes

kunne fremstille 3 isomere, men ikke flere, idet de 3 X kan træde ind i Stedet for Brint paa 3 Maader, ved 1. 2. 3 ved 1. 2. 4 og ved 1. 3. 5. Alle andre Maader falder paa Grund af Benzolmolekulets fuldstændige Symmetri sammen med en af disse. Fremdeles ses let, at $C_6H_2X_4$ vil forholde sig som $C_6X_2H_4$, altsaa optræde i 3 Isomerier. Derimod vil C_6HX_5 og C_6X_6 ligesaa lidt som C_6H_5X og C_6H_6 kunne optræde i isomere Former. Er Substituenterne forskellige, vil man af C_6H_4XY ligeledes kun kunne have 3 isomere, af $C_6H_3X_2Y$ derimod 6 (se nedenfor), og er alle Substituenter forskellige, tillader Teorien tydeligt nok ved Tri-, Tetra-, Penta- og Hexasubstituterne at forudse et meget stort Antal Isomerier, hvilke det dog saa meget mindre er nødvendigt at gaa ind paa, som disse Forhold hidtil er ret ufuldstændigt bekendte.

Hyppig angives i de grafiske Formler hverken Benzolets Kulstofatomer eller de ikke substituerede Brintatomer, saa at f. Eks. Benzol, dets Monocarbonsyre og dets Orthooxycarbonsyre ligefrem betegnes:



De 3 isomere $C_6H_3X_3$ og ligeledes de 3 isomere $C_3H_2X_4$ adskilles ved Tilføjelserne *v*, *a* og *s*, (vicin, af lat. vicinus, Nabo, asymmetrisk og symmetrisk:



Stedsbestemmelse i de aromatiske Forbindelser.

Til Bestemmelse af, til hvilken af de 3 Rækker (Ortho-, Meta- og Pararækken) et givet Disubstitut af Benzol hører, benyttes sædvanlig som Grundlag de 3 isomere Dicarbonsyrer, $C_6H_4(CO.OH)_2$:

Phtalsyre (1. 2), Isophtalsyre (1. 3) og Terephtalsyre (1. 4),

hvis Egenskaber afviger stærkt fra hinanden.

Phtalsyre krystalliserer i Blade, er letopløselig i kogende Vand, letopløselig i Vinaand og Æther.

Isophtalsyre krystalliserer i Naale, er tungtopløselig i kogende Vand, letopløselig i Vinaand og Æther.

Terephtalsyre er et Krystalpulver, som er næsten uopløseligt i kogende Vand og næsten uopløseligt i Vinaand og Æther.

Naar altsaa et Disubstitut ved simple Processer og især saadanne, som ikke kræver høje Temperaturer, kan omdannes til en af disse Syrer, saa regner man det til Ortho-, Meta- eller Paraforbindelserne. Saaledes giver f. Eks. det faste, krystallinske Dibrombenzol (S. 359) ved Indvirkning af Jodmethyl og Natrium (sml. S. 321,4°) et Dimethylbenzol, som ved Chromsyre let iltes til Terepthalsyre:

$$C_6H_4Br_2 + 2\,CH_3J + 4\,Na = C_6H_4(CH_3)_2 + 2\,NaJ + 2\,NaBr$$
$$\text{og } C_6H_4(CH_3)_2 + 6\,O = C_6H_4(CO.OH)_2 + 2\,H_2O$$

Heraf følger, at baade det faste Dibrombenzol og det her nævnte Demethylbenzol er Paraforbindelser. Naar man nu ved simple Dobbeltkompositioner kan fremstille dette Dibrombenzol eller dette Dimethylbenzol af andre Benzoldisubstituter, saa er ogsaa disse Paraforbindelser o. s. fr.

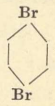
Men at de 3 Phtalsyrer virkelig har den ovennævnte Konstitution, er bevist paa en Maade, hvis Princip Körner[1]) har angivet 1874. Betegnes de 3 isomere Dibrombenzoler:



Orthodibrombenzol (Kp. 224°, Smp. −1°)

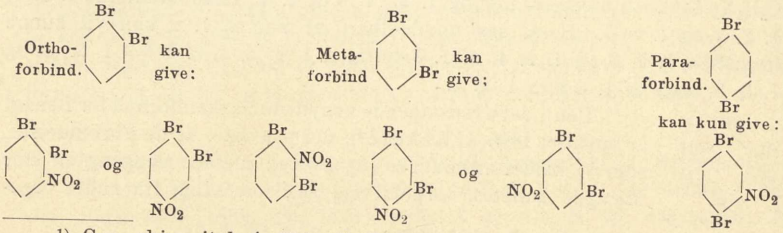


Metadibrombenzol (Kp. 200°, Smp. +1°)



Paradibrombenzol (Kp. 219°, Smp. +89°)

saa er det klart og bevist ved Forsøg, at man ved at substituere et Brintatom i Orthoforbindelsen med f. Eks. NO_2, vil kunne danne 2 forskellige Nitrodibrombenzoler, medens man af Metaforbindelsen kan faa 3, men af Paraforbindelsen kun 1 Nitrodibrombenzol:

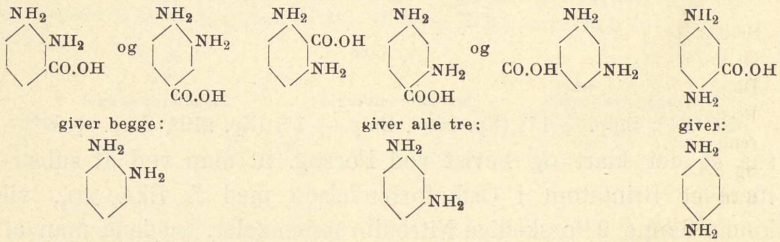


[1]) Gaz. chim. ital. 4, 304. J. B. 1875, 299—366.

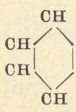
Deraf følger nu for det første Konstitutionen af de 3 Dibrombenzoler og af de 3 tilsvarende Dimethylbenzoler, som paa ovennævnte Maade kan vindes af dem. Da nu Meta- og Paradimethylbenzol ved Iltning med Chromsyre giver resp. Iso- og Terephtalsyre, er ogsaa disse resp. Meta- og Paraforbindelser. Orthodimethylbenzol sønderdeles rigtignok fuldstændig af Chromsyre, men da de to andre Syrers Konstitution er bestemt, maa Phtalsyre være en Orthoforbindelse, hvad da ogsaa er stadfæstet ved, at den kan faas af Orthodimethylbenzol ved Iltning med Kaliumpermanganat. Se ogsaa S. 345.

Men fremdeles følger af det ovenstaaende, at Benzol kan danne 6 isomere Trisubstituter $C_6H_3X_2Y$, og at naar alle 6 kendes, og man fra 3 af dem, ved at ombytte Y med H, faar dannet et og samme $C_6H_4X_2$, da er dette en Metaforbindelse. Giver to af de andre paa samme Maade et og samme, men fra det foregaaende forskelligt $C_6H_4X_2$, da er dette en Orthoforbinnelse. Giver endelig det sidste $C_6H_3X_2Y$ ved samme Reaktion et tredie $C_6H_4X_2$, da er dette en Paraforbindelse.

Dette Bevis er faktisk ført for de 3 isomere Diamidobenzoler[1]). Der gives nemlig 6 Diamidobenzoesyrer, som alle ved Fraspaltning af Kulsyre giver Diamidobenzoler (Phenylendiaminer):



Fremdeles indses let, at man, naar man kender alle 3 isomere Forbindelser $C_6H_4X_2$, ogsaa kan drage Slutninger angaaende Forbindelserne $C_6H_3X_3$. Disubstituterne er nemlig 1. 2, 1. 3 og 1. 4, Trisubstituterne 1. 2. 3, 1. 2. 4 og 1. 3. 5. Heraf ses umiddelbart, at man af 1. 2 kun vil kunne fremstille 1. 2. 3 og 1. 2. 4, af 1. 3 derimod 1. 2. 3, 1. 3. 4 (= 1. 2. 4) og 1. 3. 5, men af 1. 4 kun 1. 2. 4.



Den i det ovenstaaende benyttede Sexkantformel for Benzol er opstillet 1865 af Kekulé[2]), der paaviste, at de Forbindelser, som vi kalder aromatiske, og hvoraf allerede dengang en stor Mængde kendtes, forholdt sig saa forskelligt fra andre orga-

[1]) P. Griess. Ber. 7, 1226 (1874). [2]) Bull. [2] 3, 98.

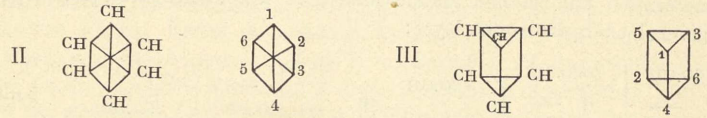
niske Forbindelser, at de maatte udsondres som en særskilt Gruppe. I den anførte Benzolformel er Kulstofatomerne aabenbart betragtede som trivalente. Eller rettere sagt (da trivalent Kulstof har en meget ringe Sandsynlighed for sig, se S. 331), der er ikke gjort rede for, hvorledes de 6 Kulstofatomers 4de Valens er bunden. Dette er i Virkeligheden endnu et aabent Spørgsmaal. Kekulé antog, at de 6 Kulstofatomer var afvekslende enkelt- og dobbeltbundne. Herved fremkom den berømte Kekulé'ske Benzolformel:



der endnu maa siges at være den, som bedst stemmer med alle Benzolderivaternes Forhold.

De Indvendinger, som er gjorte imod den, er væsenlig to.

Claus[1]) og Ladenburg[2]) fremhævede, at Kekulès Formel egenlig kræver 4 Disubstituter, idet Forbindelserne 1. 2 og 1. 6 ikke kan betragtes som identiske. Claus opstillede derfor Formlen II (Diagonalformlen), medens Ladenburg foretrak III (Prismeformlen):



Numereringen af Pladserne i Prismeformlen svarer til den i den rene Sexkantformel, saaledes at 1. 2 og de dermed identiske i begge betegner Orthoforbindelser, 1. 3 osv. Metaforbindelser og 1. 4 osv. Paraforbindelser. Dette viser sig dels ved Anvendelse af Körner's Metode (S. 349) paa Prismeformlen, dels af, at der med de anvendte Numereringer, baade i den rene Sexkantformel og i Prismeformlen er 2 identiske s-Stillinger, 1.3 5 og 2.4.6; 3 identiske p-Stillinger 1.4, 2.5 og 3.6; 6 identiske o-Stillinger, og 6 identiske m-Stillinger.

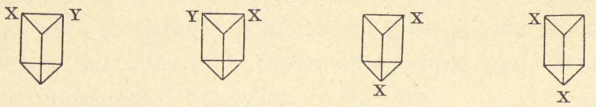
Men baade Diagonal- og Prismeformlen lider dog af lignende Mangler som Kekulé's Formel. Efter den første bliver der ingen væsenlig Forskel paa o- og p-Forbindelser. Baade i Forbindelserne 1.2 og 1.4 ligger Substituenterne ved to direkte forbundne Kulstofatomer. Claus[3]) har ganske vist opstillet den Hjælpehypotese, at de diagonale Bindinger er af en anden og løsere Natur end de periferiske. Men herved indføres Valenser af en ganske egen Art, og som er uden Analogier. Heller ikke lader Diagonalformlen sig forene med Benzolderivaternes Additionsprodukter. De af

---

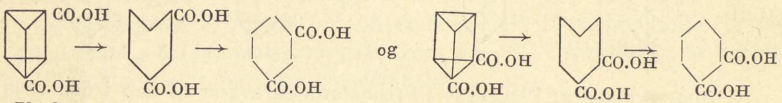
[1]) Claus: Theoret. Betracht. u. deren Anvendung z. Systematik. d. org. Chemie. Freiburg i. Br. 1867, 207. [2]) Ber. 2, 140 (1869). [3]) Ber. 15, 1405 (1882), 20, 1423 (1887). J. pr. Ch. [2] 37, 455 (1888), 42, 458 (1890), 48, 576 (1893), 49, 505 (1894).

Terephtalsyren ved Brintning dannede Dihydroterephtalsyre og Tetrahydroterephtalsyre skulde saaledes endnu indeholde resp. 2 eller 1 Diagonalbindinger, men de indeholder, som Baeyer[1]) har vist, resp. 2 eller 1 Dobbeltbindinger.

Prismeformlen viser de samme Mangler. Metaforbindelser med uensartede Substituenter skulde efter den være enantiomorfe (S. 35), og det samme skulde finde Sted med Orthoforbindelser endog med ensartede Substituenter[2]):

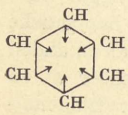


Men saadanne Forhold forekommer faktisk ikke. Endnu tydeligere viser Prismeformlens Mangler sig i Benzolderivaternes Additionsprodukter. Naar et Benzolderivat ved Addition af 6 At. Brint gaar over til et Hexamethylenderivat, bliver 2 p-Bindinger og 4 m-Bindinger til o-Bindinger og 2 o-Bindinger til m-Bindinger. Eksempelvis kan Phtalsyre efter Prismeformlen ved Addition af 6 At. Brint ikke give Hexahydrophtalsyre, hvad den faktisk gør, men Hexahydroisophtalsyre, medens Isophtalsyre efter Prismeformlen paa samme Maade maa give Hexahydrophtalsyre, medens den giver Hexahydroisophtalsyre:



Phtalsyre Isophtalsyre

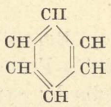
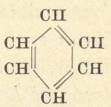
Den anden væsentlige Indvending, der er gjort mod Kekulés Benzolformel, er, at dens Dobbeltbindinger forholder sig ganske anderledes end alifatiske Forbindelsers Dobbeltbindinger. Disse hæves som bekendt let ved Addition af Halogener og Haloidbrinter og sprænges ved Iltning med Kaliumpermanganat (S. 331 n). Benzolets Dobbeltbindinger forholder sig ikke saaledes. Men i Benzolderivater, i hvilke endog blot den ene Dobbeltbinding er hævet, f. Eks. Dihydroterephtalsyre, har de 2 andre fuldstændig Karakter af alifatiske Dobbeltbindinger. Det samme gælder den ene resterende Dobbeltbinding i Tetrahydroterephtalsyre. Kun naar alle 3 Dobbeltbindinger er tilstede, altsaa f. Eks. i selve Terephtalsyren, forsvinder Olefinkarakteren fuldstændig. Til Forklaring af disse mærkelige Forhold har Armstrong[3]) og Baeyer[4]) opstillet den s. k. centriske Benzolformel, der



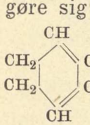
[1]) A. 245, 112, 118 (1888). [2]) Marckwald. Die Benzoltheorie, Stuttgart, 1898, 15 (A. S.) Noget ganske lignende gælder alle Benzolformler, hvori de 6 Kulstofatomer ikke ligger i eet Plan. Marckwald. De fleste af dem staar ogsaa af kemiske Grunde tilbage for Kekulé's. Graebe. Ber. 35, 526 (1902). [3]) J. ch. soc. 51, 264 (1887). [4]) A. 245, 103 (1888).

skal betegne, at de 6 Kulstofatomers 4de Valens paa en eller anden Maade binder hverandre inde i Molekulet, saa at dette ikke indeholder nogen Dobbeltbinding. Ved Addition af 2 At. Brint, Brom o. l. sprænges nu hele dette System, og der opstaar en Ring med 2 sædvanlige Dobbeltbindinger. Det ses, at den centriske Formel ligesom Diagonalformlen indfører en ny Slags Valensbinding, hvortil ellers ingen Analogi kendes.

De to nævnte Indvendinger mod Kekulé's Formel taber dog i høj Grad i Vægt, naar Benzolet opfattes som en tautomer Forbindelse, et Begreb, der 1865 ikke kendtes. Allerede S. 33 er det fremhævet, at der under Tautomeri i videre Forstand ogsaa indbefattes saadanne Tilfælde, hvor af 2 Forbindelser, som Strukturteorien fordrer, kun 1 eksisterer, idet den anden straks gaar over til denne. Anvendt paa Kekulé's Benzolformel vil dette sige, at de to Kombinationer

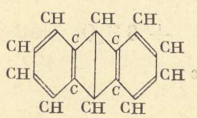
I  og II 

stadig gaar over til hinanden, idet alle 3 Dobbeltbindinger bestandig saa at sige svinger fra Stillingerne i I til Stillingerne i II, uden at Brintatomerne forandrer Plads. Under en saadan Forudsætning vil der ingen Forskel være paa Orthostillingerne 1. 2 og 1. 6. Desuden vil Dobbeltbindingerne have en saa flydende Karakter, at deres sædvanlige Egenskaber ikke kan gøre sig gældende. I en Forbindelse af hosstaaende Formel vil en saadan

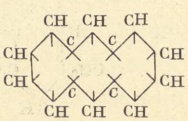


Forskydning af Dobbeltbindingerne derimod ikke være mulig, uden at Brintatomerne forandrer Plads, og her optræder Dobbeltbindingerne derfor med deres sædvanlige Karakter. Ved en saadan Antagelse fjerner vi os ikke fra de sædvanlige Forestillingsformer, vi antager ikke Valenser eller Forbindelsesformer, der er aldeles uden Analogi, og vi kan beholde Kekulé's Formel, som overfor de andre, ovenfor nævnte har de ubestridelige Fortrin at give en Forklaring af de kombinerede Benzoler f. Eks. Naphtalin og Anthracen, der stemmer med de faktiske Forhold, og at være i Overensstemmelse med Benzolets og Benzolderivaternes Dannelse af og Spaltning til alifatiske Forbindelser.

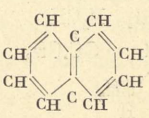
Hvad det første Punkt angaar, skal her blot anføres, at de med Kekulé's Benzolformel som Grundlag opstillede Formler for Anthracen (I) og Naphtalin (II) stemmer med disse Forbindelsers Forhold, medens dette ikke er Tilfældet med de af den centriske Formel afledede (I a og II a).



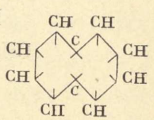
I



Ia



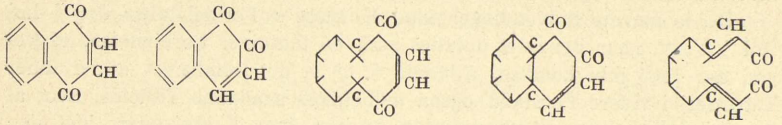
II



IIa

Efter I maa den midterste p-Stilling i Anthracenmolekulet være aen væsenlig anden Natur end de andre. Vi skal senere ved Anthracense, at dette netop er Tilfældet. Efter I a skal der ingen saadan Forskel vre.

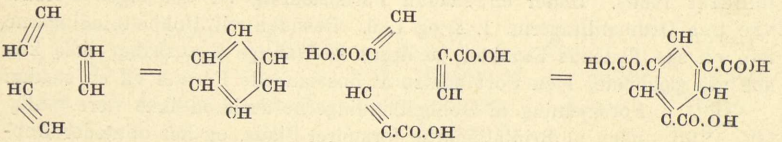
Efter II maa der være to Naphtochinoner, a og b (se Naphtalin), der II a derimod 3 (c, d og e):



a b c d e

men en Forbindelse som den sidstanførte har ikke kunnet fremstilles ge saa lidt som Derivater deraf.

Ogsaa de Maader, hvorpaa Benzol og Benzolderivater opstaaraf alifatiske Forbindelser. stemmer med Kekulé's Formel. Saaledes danes Benzol ved Ophedning af Acetylen til Rødglødhede; symm. Trimethylbenol (Mesitylen) ved Destillation af Methylacetylen (Allylen) med konc. Svvlsyre; symm. Tribrombenzol af fordraabet Monobromacetylen i Lyst; symm. Benzoltricarbonsyre (Trimesinsyre) af Propiolsyre i Sollys osv.

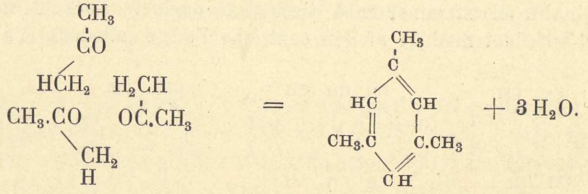


3 Mol. Acetylen Benzol 3 Mol. Propiolsyre Trimesinsyre

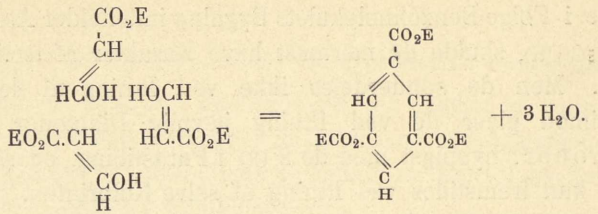
Endnu tydeligere viser følgende Processer Benzolderivaters Opbygmg i Overensstemmelse med Kekulé's Formel.

3 Mol. Acetone giver ved passende Ophedning med konc. Svovlsre symm. Trimethylbenzol (Mesitylen) under Udskillelse af 3 Mol. Vand.

3 Mol. β-Oxyacrylsyreæther, CH(OH)=CH.CO.OE (der faas af lige Mol. myresurt og eddikesurt Æthyl ganske som Aceteddikeæther af 2 Mol. eddikesurt Æthyl, men i Modsætning til Aceteddikeæther kun kende i Enolform) forener sig let til symm. benzoltricarbonsurt (trimesinsurt) Ætyl under Udskillelse af 3 Mol. Vand.



3 Mol. Acetone Mesitylen



3 Mol. β-Oxyacryls. Æthyl Trimesinsurt Æthyl

Ved den første af disse Processer dannes 3 Dobbeltbindinger symmetrisk afvekslende med 3 forhaandenværende Enkeltbindinger, ved den sidste dannes 3 Enkeltbindinger symmetrisk afvekslende med 3 forhaandenværende Dobbeltbindinger.

Ogsaa mange Spaltninger af Benzolderivater stemmer bedst med Kekulé's Benzolformel.

Karakteristiske Forhold hos de aromatiske Forbindelser.

Fra de alifatiske Forbindelser adskiller de aromatiske sig især ved følgende Forhold.

1) Med konc. Salpetersyre danner alle aromatiske Forbindelser, som endnu har Brint i Benzolgruppen, Nitrosubstituter, idet for Eksempel $C_6H_4X_2 + NO_2.OH = C_6H_3(NO_2)X_2 + H_2O$. Alifatiske Nitroforbindelser, maa i Reglen fremstilles paa ganske anden Maade (S. 192).

2) Ved Indvirkning af konc. Svovlsyre danner de aromatiske Forbindelser ligefrem Sulfonsyrer, idet f. Eks. $C_6H_3X_2Y + HO.SO_2.OH = C_6H_2(SO_3H)X_2Y + H_2O$, en Proces, der næsten aldrig lader sig udføre i de fede Legemers Gruppe.

3) Ombyttes Brintatomer i Benzolgruppen med Halogener, faas Forbindelser, der nærmest skulde svare til Alkylhaloider, men som adskiller sig fra disse ved hverken at angribes af alkoholisk Kaliumhydroxyd eller af Sølvacetat eller af Kaliumacetat. Indtræder samtidig andre elektronegative Radikaler (f. Eks. Cl, NO_2, SO_3H) i Steden for Brint i Benzolgruppen, saa paavirkes de halogene Stoffer lettere af Alkalier.

4) Erstattes Brintatomer i Benzolgruppen med Hydroxyl, saa skulde man efter Erfaringerne fra de alifatiske Forbindelser vente Dannelsen af Alkoholer, men de saaledes dannede Forbindelser, Phenoler, har kun en svag Lighed med Alkoholer; de er langt mere elektronegative og ligner snarest svage Syrer.

Da de i Følge Benzolmolekulets Bygning indeholder Atomgrupper som ≡C(OH), skulde de nærmest have Karakter af tertiære Alkoholer. Men de sønderdeles ikke ved Iltning til flere Syrer; tværtimod giver de ved Iltning jævnlig Diketoner, de s. k. Chinoner, hyppigst med de 2 CO i Parastilling, og som undertiden kan fremstilles ved Iltning af selve Kulbrinten. Disse Chinoner har imidlertid næsten lige saa meget Karakter af Overilter som af Ketoner (sml. S. 386).

5) De aromatiske Forbindelser, som indeholder Gruppen Amid, $-NH_2$, i Stedet for Brintatomer i Benzolgruppen, viser sig afvigende fra alifatiske Amidforbindelser deri, at de ikke som disse (S. 205 n, 221) sønderdeles af Salpetersyrling saaledes:

$$R\text{-}NH_2,HCl + HNO_2 = R\text{-}OH + H_2O + N_2 + HCl$$

men danner en egen Slags Overgangsprodukter, de s. k. Diazoforbindelser, idet

$$R\text{-}NH_3Cl + HNO_2 = R\text{-}N(N).Cl + 2\,H_2O$$

Disse Diazoforbindelser, der er væsenlig forskellige fra de alifatiske Diazoforbindelser (S. 231, 237—238, 242) ved, at de ikke som disse at har begge Kvælstofatomer bundne til eet Kulstofatom, er af stor Vigtighed i de aromatiske Forbindelsers Kemi, idet de aromatiske Nitroforbindelser, som saa let opstaar i Følge (1), lige saa let lader sig reducere til Amidforbindelser, og alle disse danner Diazoforbindelser, der i alt væsenligt forholder sig som de nedenfor (ved Anilin) omtalte Diazobenzolsalte og danner Gennemgangsled ved Fremstillingen af en meget stor Mængde aromatiske Legemer.

6) Endelig er det meget ejendommeligt, at Benzol og Benzolderivater, som det ovenfor (S. 352) er anført, viser et helt andet Forhold end andre umættede Forbindelser som Olefiner, Olefinsyrer, Olefinalkoholer osv. De forbinder sig vel undertiden i Sollys med Chlor og Brom, men de dannede Forbindelser er ubestandige. Med Haloidbrinter forener de sig ikke. Heller ikke iltes de af alkalisk Kaliumpermanganatopløsning (sml. S. 331 n). Selv over for Chromsyre holder Benzolresten sig i Reglen, medens alifatiske Atomgrupper (Alkyler o. l.), som er traadt ind i Steden for Benzolbrinten, iltes helt ud til Carboxyl (S. 390).

Stenkulstjære som Raamateriale for aromatiske Forbindelser.

Medens de alifatiske Forbindelser vel afledes af, men kun ganske undtagelsesvis fremstilles af Paraffiner, er Udgangspunktet for Fremstillingen af aromatiske Forbindelser Benzol og Benzolderivater, som findes i Stenkulstjære.

Denne er som bekendt et Biprodukt ved Fabrikationen af Belysningsgas og Kokes. I Gennemsnit udgør den 3-5 Proc. af Kullenes Vægt, men baade dens Mængde og Beskaffenhed varierer betydeligt efter Kulsorterne og Ophedningsmaaden. Stenkulstjære er en noget tyktflydende Vædske af Vf. 1.1 til 1.3. Den er sort af fintdelt Kul (10—30 Proc. af Tjærens Vægt), og den indeholder en Mængde forskellige Forbindelser, af hvilke Benzol, Toluol (Methylbenzol, $C_6H_5.CH_3$), Naphtalin ($C_{10}H_8$), Anthracen ($C_{14}H_{10}$) og Phenol ($C_6H_5.OH$) fremstilles deraf i det store i nogenlunde ren Tilstand, medens Dimethylbenzoler (Xyloler, $C_6H_4[CH_3]_2$) og Toluolphenoler (Kresoler, $C_6H_4[CH_3].OH$) vindes som Blandinger af isomere, Pyridin- og Chinolinbaser (se senere) som Blandinger af homologe Forbindelser.

Efter at Tjæren ved længere Lagring har udskilt sit Vandindhold, underkastes den en raa brudt Destillation. Den lettest flygtige Del, som gaar over før 170°, behandles med Natronlud, som opløser Phenoler og Kresoler; med middelstærk Svovlsyre, som opløser Pyridin- og Chinolinbaser, og med konc. Svovlsyre, som opløser Olefiner, Thiophen (se dette) m. m. De saaledes rensede Olier destilleres nu brudt med Damp i meget fuldkomne Kolonneapparater. Herved isoleres rent Benzol, rent Toluol, en Blanding af begge (Handelsbenzol) og endelig Xylol, især Metaxylol, der udgør 70-80 Proc. af Xylolblandingen. Naphtalin udkrystalliserer ved Afkøling især af de tunge Olier, som ved den første Destillation gaar over mellem 170—230°, Anthracen af dem, der destilllerer over 270°. Udbyttet af de forskellige Bestanddele af Tjæren er omtr. 1 til 1.5 Proc. Benzol og Toluol, 0.6 Proc. Xyloler, 0.4—0.5 Proc. Phenol, 1-3 Proc. Kresoler, 6—10 Proc. Naphtalin, 0.2—0.4 Proc. Anthracen. Mængden af Pyridin og Chinolin er højst ubetydelig (0,02 til 0,04 %).

25-30% Affaldsolier anvendes som Blandinger i forskellige tekniske Øjemed (Conservering af Træ, Udblødning af Beget, Tjærefernisser osv.), 50-60% af Tjæren bliver tilbage efter Destillationen som Beg, der især anvendes i Briquettefabrikationen.

I. Benzol.

Benzol blev opdaget 1825 i Gas af Olie af Faraday[1]), der ogsaa bestemte dets Sammensætning og Dt. og kaldte det bicarburet of hydrogen. I 1833 fik Mitscherlich[2]) det ved tør Destillation af Benzoesyre med Kalk og kaldte det Benzin, hvilket Navn Liebig ændrede til Benzol. Af de flygtigste Dele af Stenkulstjære (Stenkulsnaphta) fremstillede Leigh[3]) 1842 Benzol og Nitrobenzol, og 1848 viste Mansfield[4]), at Stenkulsnaphtaen ogsaa indeholder Benzolets højere homologe.

Benzol dannes 1) syntetisk af Acetylen (S. 338). — 2) I ren Tilstand faas det ved tør Destillation af Benzoesyre med Kalk, idet

$$\underset{\text{Benzoesyre}}{C_6H_5.CO.OH} = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + CO_2 \text{ (sml. S. 321,1°)}$$

Paa samme Maade dannes Benzol i øvrigt ogsaa af Benzolets Polycarbonsyrer:

$$\underset{\text{Phtal-, Isophtal- og Terephthalsyre}}{C_6H_4(CO.OH)_2} = C_6H_6 + 2\,CO_2$$

$$\underset{\text{3 isomere Tricarbonsyrer}}{C_6H_3(CO.OH)_3} = C_6H_6 + 3\,CO_2$$

$$\underset{\text{Mellithsyre}}{C_6(CO.OH)_6} = C_6H_6 + 6\,CO_2$$

og af en Mængde andre aromatiske Stoffer, men kun med Anvendelse af Benzoesyre finder Metoden praktisk Anvendelse. — 3) Den langt overvejende Mængde Benzol vindes dog ved tør Destillation af Stenkul. Af Stenkulstjære fremstilles den paa ovennævnte Maade. Dog indeholder Tjæren kun den mindste Del af det Benzol, der dannes ved Kullenes Destillation. Den største Del findes i Gassen. Hver m³ Gas indeholder 30 g Benzol og 9 g Toluol. Men de

---

[1]) Ph. Tr. 1825, 440. [2]) A. 9, 43. [3]) Roscoe og Schorlemmer: Ausführl. Lehrb. d. Ch. 4, 59. Braunschweig 1886-89. [4]) J. ch. soc. 1, 244.

kan ikke vindes her af uden i højeste Grad at svække Gassens Lysevne. Derimod vindes de af Gas fra Kokesfabrikationen[1]). Benzol kommer meget rent i Handelen. Dog indeholder det undertiden noget Thiophen, C_4H_4S, og giver da ved Rystning med koncentreret Svovlsyre og lidt Isatin en mørkeblaa Farve (den s. k. Indopheninreaktion[2]). Fra Thiophen kan det befries ved gentagen Rystning med kold konc. Svovlsyre eller ved Kogning med Mercuridacetat[3]). Til fuldstændig Rensning lader man det fryse i en Kuldeblanding, presser Krystallerne ved lav Temperatur og gentager, om fornødent, disse Operationer. — Benzol er en farveløs, letbevægelig Vædske af behagelig Lugt. Kp. 80°.4, Smp. 5°.4, Vf. 0.9. Det er uopløseligt Vand, letopløseligt i Vinaand, Æther, Methylalkohol. Det opløser Jod, Svovl, Phosphor (især i Varmen), desuden Fedtstoffer, flygtige Olier, Harpixer, flere Alkaloider f. Eks. Chinin, Morfin, Strychnin) o. m. a. Det er brændbart med stærkt sodende Flamme. Dets vigtigste kemiske Forhold omtales nedenfor.

Ved Substitution af Benzolets Brintatomer med andre Grundstofatomer eller med Radikaler mærkes følgende almindelige Regler:

1° Et polyvalent Grundstofatom synes ikke at kunne træde i Steden for flere Brintatomer i samme Benzolkerne.

2°. Naar Cl, Br, J, NO_2, SO_3H træder ind for Brint i en Benzolkerne, hvori et Brintatom i Forvejen er substitueret af Cl, Br, J, OH, NH_2, CH_3, dannes hovedsagelig en Paraforbindelse, dog ogsaa noget Orthoforbindelse, men kun meget lidt Metaforbindelse.

3° Naar de samme Substituenter træder ind for Brint i en Benzolkerne, hvori et Brintatom i Forvejen er substitueret af NO_2, SO_3H, CO_2H, CHO, $COCH_3$ eller CN, dannes hovedsagelig en Metaforbindelse, dog ogsaa noget Orthoforbindelse, men kun meget lidt Paraforbindelse[4]).

Som oplysende Eksempler paa Anvendelsen af disse Regler skal nævnes Fremstillingen af de S. 349 nævnte 3 Dibrombenzoler. p-Dibrombenzol fremstilles ved Indvirkning af Brom (og lidt Jod, S. 360) paa Benzol, idet der først dannes Monobrombenzol og derpaa efter 2° væsenlig p- Dibrombenzol. — Til Fremstilling af m-Dibrombenzol

[1]) Sml. Caro. Ber. 25, Ref. 972 (1892). — [2]) V. Meyer Ber. 16, 1465 (1883). [3]) Dimroth. Ib. 32, 759 (1899). [4]) Se Armstrong. J. ch. soc. 51, 258, 583; Morley. Ib. 579 (1887).

bromes Nitrobenzol, hvorved efter 3° væsenlig dannes m-Bromnitrobenzol, hvori saa Nitrogruppen ombyttes med Brom gennem m-Bromamidobenzol (S. 362), surt m-Bromdiazobenzolsulfat (S. 369), m-Bromdiazobenzolperbromid, m-Dibrombenzol (S. 360, n). — Til Fremstilling af o-Dibrombenzol nitrerer man Brombenzol, hvorved efter 2° væsenlig dannes p-Nitrobrombenzol. Ved Ophedning med Brom og lidt Jern (se nedenfor) skulde, naar man tager Hensyn, til at Benzolkernen allerede indeholder substitueret Brom, efter 2° dannes et Bromsubstitut, hvor de 2 Bromatomer stod i Parastilling, men da p-Stillingen allerede er besat med NO_2, faar Substitutionen det Forløb, der betinges af denne efter 3°, d. v. s. at det nye Bromatom træder ind i m-Stilling til NO_2. altsaa i o-Stilling til det tilstedeværende Bromatom. Derpaa reduceres NO_2 til NH_2 og Amidogruppen erstattes med Brint ved passende Behandling med Salpetersyrling og Alkohol (S. 370).

Af de talrige Forbindelser, der afledes af Benzol, skal vi først omtale dem af dets Substitutionsprodukter, hvori Substituenten ikke er et Kulbrinteradikal. Naar dette nemlig er Tilfældet, saa er Forbindelsen som oftest ikke rent aromatisk, men har en dobbelt Karakter. Saaledes er Methylbenzol, $C_6H_5.CH_3$, vel en aromatisk Forbindelse for Phenylgruppens Vedkommende, medens den for Methylgruppens i det hele forholder sig som et hvilketsomhelst andet substitueret Methan f. Eks. Æthan, $CH_3.CH_3$.

Halogensubstituter af Benzol.

dannes ikke let ved Indvirkning af halogene Stoffer alene (i Sollys opstaar med Chlor eller Brom Additionsprodukter, $C_6H_6X_6$), men 1) meget let i Nærværelse af Jod, Aluminium- eller Jernchlorid[1]) (eller simplere blot Metallerne). Paa denne Maade dannes endog C_6Cl_6 (Smp. 229°), det saakaldte Julin's Chlorkulstof[2]), og C_6Br_6. — 2) Undertiden fremstilles de af Phenoler og Phosphorhaloider. — 3) Hyppigt faas de af Diazobenzolsalte med Haloidbrinter og Cuprohaloider (S. 329 n), Monojodbenzol ligefrem af Diazobenzolsalte og Jodkalium:

$$C_6H_5.N_2.Cl + KJ = C_6H_5J + 2\,N + KCl$$

Ved Kogning af Diazoperbromider (S. 368 n) med absolut Alkohol, ombyttes Diazogruppen med Brom. F. Eks.

$$NO_2.C_6H_4.N_2.Br_3 + CH_3.CH_2.OH = NO_2.C_6H_4.Br + 2\,N + 2\,HBr + CH_3.CHO$$

[1]) Gustavson. Bull. [2] 28, 152, 347 (1877). [2]) (Julin), Phillips og Faraday. Ph. Tr. 1821, 392.

Naar X = Cl eller Br, er Forbindelserne C_6H_5X flydende, og det samme er Tilfældet med de Forbindelser $C_6H_4X_2$, som hører til Ortho- eller Metarækken, hvorimod de, der hører til Pararækken, er faste og krystallinske. $C_6H_3X_3$ ligesom alle højere Substituter er faste. Af Jodiderne er kun C_6H_5J flydende, de øvrige faste. De adskiller sig alle skarpt fra Alkylhaloidforbindelserne ved deres store Modstandsevne mod Alkalier og Sølvforbindelser. Saaledes sønderdeles de hverken ved Kogning med vinaandige Alkalier eller med Sølvacetat, ja end ikke af smeltende Alkalihydrater, sikkert fordi Halogenet er forenet med et dobbelt bundet Kulstofatom. Vinylbromid, $HBrC{=}CH_2$, forholder sig paa samme Maade. Derimod kan de paa anden Maade berøves Halogenet. Saaledes giver de med Natriumamalgam og Vand Benzol. Og opløses f. Eks. Brombenzol, under Tilsætning af Natrium, i vandfri Æther, saa dannes Diphenyl, idet: $2\,C_6H_5Br + 2\,Na = 2\,NaBr + C_6H_5.C_6H_5$. Er der samtidig Alkyljodid, f. Eks. $C_nH_{2n+1}J$, til Stede, saa dannes Benzoler, hvis Brint er substitueret med Alkyl (se f. Eks. S. 349 og 388). Indtræder andre elektronegative Radikaler i Benzolgruppen samtidig med Halogenerne, saa paavirkes disse sidste hyppigt lettere af Alkalier. Halogenphenoler og Halogenbenzolsulfonsyrer sønderdeles saaledes ved Smeltning med Alkalihydrater (sml. Phenoler, S. 378). Dinitrobrombenzol giver ved Ophedning med vinaandigt Ammoniak Dinitroanilin (sml. Aminer S. 202). Trinitrochlorbenzol giver allerede ved Kogning med Vand Pikrinsyre (S. 382).

Af Jodbenzol kan dannes mærkelige Forbindelser med polyvalent Jod. Opløses det i Chloroform og tilledes Chlor, dannes gult, krystallinsk Jodidchlorid, $C_6H_5JCl_2$. Ved længere Sammenrivning med Natronlud giver dette Chlornatrium og amorft, gulligt, i koldt Vand uopløseligt Jodosobenzol, $C_6H_5J.O$, der med Syrer danner Salte, afledede af $C_6H_5J(OH)_2$ (Jodidchloridet er altsaa det saltsure Salt). Jodosobenzol spaltes ved Ophedning for sig eller Kogning med Vand til Jodbenzol og Jodobenzol, $C_6H_5JO_2$, hvilket sidste krystalliserer af varmt Vand i hvide Naale[1]).

En omhyggelig Blanding af lige Mol. Jodoso- og Jodobenzol giver med fugtigt Sølvilte Diphenyljodoniumhydroxyd, $J^{III}(C_6H_5)_2.OH$, idet

$$C_6H_5JO + C_6H_5JO_2 + AgOH = AgJO_3 + J(C_6H_5)_2.OH.$$

[1]) Willgerodt. Ber. 25, 3495 (1892).

Det vandige, stærkt alkaliske Filtrat giver ved Neutralisation med Syrer Diphenyljodoniumsalte, af hvilke Nitrat og Carbonat er letopløselige, Chlorid, Bromid, Jodid, $J(C_6H_5)_2J$, (polymert med Jodbenzol) og Dichromat tungtopløselige[1]). Ogsaa blandede Jodoniumforbindelser kendes, f. Eks. $J(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5).Cl$. Forholdet minder ganske om Sulfiner, Phosphiner osv. (S. 211, 214).

Nitrobenzoler.

Det vigtigste af disse er Mononitrobenzol, **Nitrobenzol**[2]), $C_6H_5.NO_2$, der faas ved lidt efter lidt at sætte Benzol til en kold Blanding af 3 D. konc. Svovlsyre og 2 D. Salpetersyre (Vf. 1.4). Tilsidst varmes noget. Det opsvømmende Nitrobenzol skilles fra, vaskes med Vand, hvori det synker tilbunds, afvandes med Chlorcalcium og destilleres, naar det er klart. $C_6H_6 + NO_2.OH = C_6H_5.NO_2 + H_2O$. I det store lader man Syreblandingen flyde til Benzolet. Nitrobenzol er en lysegul Vædske (Kp. 209°; Smp. 5°.7), der lugter som Bittermandelolie. Det er vægtfyldigere end Vand og næsten uopløseligt heri, derimod let opløseligt i Vinaand, Æther og konc. Salpetersyre. Den (meget fortyndede) vandige Opløsning smager stærkt sødt. Det anvendes noget i Parfumeriet under Navnet Essence de Mirbane istedetfor den langt dyrere Bittermandelolie; dog maa erindres, at Nitrobenzol er giftigt. I stor Maalestok anvendes det til Anilin, som let opstaar deraf ved Reduktion:

$$C_6H_5.NO_2 + 6H = C_6H_6.NH_2 + 2H_2O.$$

Paa lignende Maade kan alle aromatiske Nitroforbindelser omdannes til Amidoforbindelser (sml. S. 192). Ogsaa som Iltningsmiddel anvendes Nitrobenzol, f. Eks. ved Fremstilling af Rosanilin og Chinolin (se disse).

De 3 isomere Dinitrobenzoler $C_6H_4(NO_2)_2$ er alle faste og krystallinske. Ved Behandling af Nitrobenzol med en Blanding af rygende Salpetersyre og konc. Svovlsyre dannes efter den almindelige Regel (S. 359) især m-Dinitrobenzol, dog ogsaa o-, men kun lidt p-Dinitrobenzol, hvilke begge er lettere opløselige i Vinaand end m-Forbindelsen.

Ved Ophedning af m-Dinitrobenzol med Salpetersyre og

---

[1]) Hartmann og V. Meyer. Ber. 27, 504, 1897 (1894). [2]) Mitscherlich. Pogg. 31, 625 (1834).

rygende Svovlsyre faas (ligeledes efter Reglen) det symmetriske Trinitrobenzol. Højere Nitrobenzoler synes ikke at eksistere.

Amidobenzoler.

Af disse er **Anilin**, $C_6H_5.NH_2$, (Phenylamin) uden Sammenligning det vigtigste. Det er først fremstillet ved tør Destillation af Indigo[1]), derpaa iagttaget i Stenkulstjære[2]), saa fremstillet ved Destillation af Indigo med konc. Kalilud[3]), endelig 1842 af Zinin[4]) ved Reduktion af Nitrobenzol med Svovlammonium. Aaret efter viste A. W. Hofmann[5]). at alle disse under forskellige Navne beskrevne Stoffer var identiske, og Berzelius[6]) fastslog for Forbindelsen Fritzsche's Navn: Anilin (af Sanskritordet anil, blaa, under hvilket Navn Portugiserne indførte Indigo til Europa). Nu fremstilles det altid efter Zinin's Methode, om man end anvender andre Reduktionsmidler, i Laboratoriet Tin og Saltsyre[7]), i det store fintdelt Støbejern og Saltsyre[8]) Med Støbejern bruges kun meget lidt Saltsyre, idet Processen væsenlig er:

$$4\,C_6H_5NO_2 + 9\,Fe + 4\,H_2O = 4\,C_6H_5NH_2 + 3\,Fe_3O_4$$[9])

Derpaa destilleres med Kalk i en Strøm af Vanddamp. I den nyeste Tid vindes det ogsaa ved Elektrolyse[10]).

I Laboratoriet overhældes 9 D. bændlet Tin med 5 D. Nitrobenzol. Derpaa tilsættes efterhaanden 20 D. konc. Saltsyre. Tilsidst varmer man, fortynder med 10 D. Vand, tilsætter efterhaanden 15 D. Natriumhydroxyd i 20 D. Vand og afdestillerer Anilinet med Vanddamp; af det vandige Destillat udskiller man opløst Anilin med Kogsalt, udryster med Æther, afdestillerer denne og destillerer Anilinet.

Anilin er en farveløs Vædske, der let bliver brun i Luften; det lugter ejendommeligt, men ikke aminagtigt, og har en brændende Smag. Kp. 184°, Smp. — 8°, Vf. 1,03. I Vand er det temmelig tungtopløseligt (1 : 31); i Vinaand, Æther og Benzol opløses det let. Selv opløser det mange Stoffer f. Eks. Indigo. Det er giftigt. Uagtet det fuldstændig har Karakter af et primært Amin og med 1 Ækv. Syre let danner Salte, reagerer det ogsaa i vandig Opløsning neutralt og forholder sig overfor Salpeter-

---

[1]) Unverdorben. Pogg. 8, 397 (1826). [2]) Runge. Ib. 31, 513 (1834). [3]) Fritzsche. J. pr. Ch. 20, 453 (1840). [4]) Ib. 27, 149. [5]) A. 47, 37. [6]) B. Jb. 24, 595. [7]) Roussin C. R. 52, 797 (1861). [8]) Béchamp. A. ch. ph. [3] 42, 186 (1854). [9]) Wohl. Ber. 27, 1815 (1894). [10]) S. f. Eks. Chilesotti. Z. f. Elektrochemie 7, 768 (1901).

syrling ganske forskelligt fra de alifatiske primære Aminer (S. 356 og 368). Med en Opløsning af Chlorkalk eller Chlornatron farves den vandige Opløsning intensivt blaaviolet. Ved Iltning af (urent) Anilin med Kaliumdichromat og konc. Svovlsyre fik Perkin[1]) 1856 et sort Bundfald, der opløstes i Alkohol med intensiv blaaviolet Farve. Denne Opløsning var det første teknisk fremstillede Anilinfarvestof (Mauve eller Mauvein). Kalium opløses i Anilin under Brintudvikling; der dannes herved, som det synes, 2 Forbindelser, $C_6H_5.NHK$ og $C_6H_5.NK_2$ (sml. nedenf.). Anilinsaltene krystalliserer i Reglen let; Chlorhydratet lader sig sublimere; Oxalatet er meget tungtopløseligt; Acetatet kan ikke krystallisere.

Som primært Amin forener Anilin sig ved Opvarmning med Alkylhaloider til krystallinske Salte, der ved Destillation med Kaliumhydroxyd giver sekundære og tertiære Aniliner f. Eks. $C_6H_5.NH(CH_3)$ (Methylanilin), $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$ (Diæthylanilin), osv. Ogsaa de tertiære Aniliner forener sig med Alkylhaloider til kvaternære Ammoniumhaloider, hvori 1 Brintatom er substitueret med Phenyl, 3 med Alkyl. Disse sønderdeles ikke af Kaliumhydroxyd, men med Sølvilte og Vand ombytter de som sædvanligt (S. 207) Halogen med Hydroxyl og danner stærkt alkaliske Hydroxyder. De sekundære og tertiære Aniliner af denne Art er næsten alle farveløse Olier, der har en mere udpræget Ammoniakkarakter end Anilinet selv.

Det vigtigste Alkylanilin er Dimethylanilin, $C_6H_5NM_2$ ($M = CH_3$), der fremstilles i det store af Anilin, acetonefri Methylalkohol og forholdsvis lidt Saltsyre ved Ophedning i lukkede Kar til 200°. Det fryser ved 0°.5 og skilles derved fra Anilin og Monomethylanilin. Bringes Natriumnitrit i dets saltsure Opløsning, saa udskilles gule Naale af saltsurt p-Nitrosodimethylanilin, $\overset{1}{NO}.C_6H_4.\overset{4}{N}M_2,HCl$, den vigtigste aromatiske Nitrosoforbindelse:

$$NO.OH + C_6H_5.NM_2,HCl = H_2O + NO.C_6H_4.NM_2,HCl$$

Ved Kogning med Alkalier giver p-Nitrosodimethylanilin p-Nitrosophenol og Dimethylamin, hvilket sidste fremstilles saaledes:

$$NO.C_6H_4.NM_2 + H_2O = NO.C_6H_4.OH + HNM_2.$$

[1]) Se J. ch. soc. 14, 232 (1862).

Med Brint in statu nasc. giver p-Nitrosoforbindelsen: p-Amidodimethylanilin (Smp. 41°), der bl. a. anvendes til **Methylenblaat.** I sur Opløsning giver det nemlig med Svovlbrinte og Jernchlorid (Iltningsmiddel) en mørkeblaa Farve (fin Reaktion paa Svovlbrinte), idet

$$ClH,M_2N.C_6H_4.NH_2 + NH_2.C_6H_4.NM_2,HCl + NH_4Cl =$$
$$M_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.NM_2,HCl \text{ og:}$$
$$M_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.NM_2,HCl + H_2S + 3O =$$
$$3H_2O + M_2N.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_3NM_2Cl$$

Methylenblaat

Methylenblaat kommer i Handelen som Zinkchloriddobbeltsalt. I Stedet for Svovlbrinte anvendes i Tekniken Natriumthiosulfat, hvorved Halvdelen af p-Amidodimethylanilinet kan erstattes af Dimethylanilin:

$$M_2N.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.NM_2,HCl + H_2S_2O_3 + 4O =$$
$$M_2N.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_3,NM_2Cl + H_2SO_4 + 3H_2O$$

Forskelligt fra Alkylanilinerne forholder de Forbindelser sig, der fremkommer, naar Phenyl træder ind for Brint i Anilinets Amidgruppe. Saadanne Forbindelser dannes ved Ophedning af Anilinsalte med Anilin ($C_6H_5.NH_2,HCl + C_6H_5NH_2 = (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl$) eller ved Indvirkning af Brombenzol paa Anilinkalium ($C_6H_5.NK_2 + 2C_6H_5Br = (C_6H_5)_3N + 2KBr$). De er faste og krystallinske og mangler tildels Ammoniakkarakteren: Diphenylamin forener sig vel med konc. Syrer til Salte, men disse sønderdeles allerede af Vand; Triphenylamin forener sig slet ikke med Syrer. Phenyl viser sig ogsaa her som langt mere elektronegativt end Alkoholradikalerne (sml. Phenoler og sekundære og tertiære Amider S. 218). En Opløsning af Diphenylamin i konc. Svovlsyre farves intensivt blaa ved det mindste Spor af Salpetersyre.

Iøvrigt forholder Anilin sig paa den ene Side som et primært Amin: det danner med Syrer Anilider, analoge med Amiderne, Anilinosyrer, Anilimider; fremdeles phenylsubstituerede Urinstoffer, Guanidiner, Sennepsolier osv., der alle fremstilles ganske som de tilsvarende alifatiske Forbindelser og sædvanlig dannes endnu lettere end disse.

Af disse talrige Forbindelser skal her kun omtales Acetanilid og Phenylglycin.

Acetanilid[1]), $CH_3.CO.NHC_6H_5$ (Phenylacetamid). Det faas ved

[1]) Bernthsen. A. 251, 1. [2]) Gerhardt. A. ch. ph. [3] 37, 328 (1853).

omtr. 12 Timers Ophedning af Anilin med Iseddike i en Retort med omvendt Svalerør og derpaa følgende Destillation. Det stivner i Forlaget og omkrystalliseres af kogende Vand. Smp. 115°, Kp. 304°. Det er tungtopløseligt i koldt, letopløseligt i kogende Vand ligesom i Vinaand og Æther. Fra 1886 anvendes det som Antipyreticum under Navnet Antifebrin[1]).

Phenylglycin[2]), $C_6H_5.NH.CH_2.CO.OH$ (Anilinoeddikesyre) fremstilles ved Ophedning af Monochloreddikesyre med 2 Mol. Anilin og Vand. Det er krystallinsk (Smp. 127°) og anvendes fra 1901 i stor Maalestok til Fremstilling af Indigotin (se dette).

Paa den anden Side viser Anilin sig som et substitueret Benzol: saaledes giver det med konc. Svovlsyre en krystallinsk Sulfonsyre, $C_6H_4(NH_2)SO_3H$ (Sulfanilsyre[3]). Af konc. Salpetersyre iltes vel Anilinet selv, men Acetanilid giver med kold rygende Salpetersyre fast Nitroacetanilid:

$$C_6H_5NH(C_2H_3O) + NO_2.OH = C_6H_4(NO_2)NH(C_2H_3O) + H_2O,$$

som med Alkalier sønderdeles til Kaliumacetat og Nitroanilin. Paa samme Maade kan Monochlor- og Monobromanilin fremstilles. Alle de her nævnte Monosubstituter af Anilin er Paraforbindelser (sml. den almindelige Regel S. 359). s-Trichloranilin (der dannes direkte af Anilin og Chlor) forener sig ikke med Syrer (sml. S. 365). Af de 3 Dinitrobenzoler (S. 362) faas ved Reduktion i vinaandig Opløsning med Svovlbrinte 3 tilsvarende Nitroaniliner, der alle er faste og krystallinske. Ved Reduktion af disse eller direkte af Dinitrobenzolerne med Tin og Saltsyre faas de 3 ligeledes faste og krystallinske Diamidobenzoler (Phenylendiaminer), $C_6H_4(NH_2)_2$, der er opløselige i Vand og forener sig med 2 Ækv. Syre til krystallinske Salte. Af disse mærkes især det efter Reglen S. 359 lettest tilgængelige Metaphenylendiamin (Smp. 62°, Kp. 287°), der anvendes til vigtige Farvestoffer (S. 373—74). p-Phenylendiamin (Smp. 147°) faas lettest af Amidoazobenzol (S. 375).

---

[1]) Cahn og Hepp. Centr. Bl. f. klin. Med. 1886 Nr. 33. [2]) Michaelson og Lippmann. C. R. **61**, 739 (1865). Schwebel. Ber. **10**, 2046 (1877). [3]) Gerhardt. J. ph. [3] **10**, 5 (1845).

Azo- og Diazoforbindelser.

Imellem Nitrobenzol og Anilin kendes to Rækker af Overgangsformer:

I	$C_6H_5NO_2$	C_6H_5NO	$C_6H_5NH.OH$		$C_6H_5NH_2$
	Nitrobenzol	Nitrosobenzol	Phenylhydroxylamin		Anilin
II	$C_6H_5.NO_2$	$C_6H_5.N$	$C_6H_5.N$	C_6H_5NH	$C_6H_5NH_2$
	$C_6H_5.NO_2$	$C_6H_5.N$ >O	$C_6H_5.N$	C_6H_5NH	$C_6H_5NH_2$
	2 Mol. Nitrobenzol	Azoxybenzol	Azobenzol	Hydrazobenzol	2 Mol. Anilin

De kan fremstilles paa den ene Side ved Reduktion af Nitrobenzol, paa den anden Side ved Iltning af Anilin. Sker Reduktionen i neutral Vædske, foregaar den efter I, sker den i alkalisk Vædske, efter II. Ogsaa ved Elektrolyse af Nitrobenzol i alkoholisk Opløsning dannes ved Katoden de samme Forbindelser. Er Vædsken sur, forløber Reduktionen efter I, og man kan saaledes faa 90 % af Nitrobenzolet reduceret til Anilin; er Vædsken alkalisk, foregaar den efter II, og paa denne denne Maade faas især et godt Udbytte af Azobenzol, men kun lidt Anilin[1]).

Phenylhydroxylamin fremstilles lettest af Nitrobenzol ved Reduktion med Zinkstøv og Salmiak, Nitrosobenzol ved Iltning af Phenylhydroxylamin med Chromsyre. Begge er krystallinske og farveløse, Nitrosobenzol i smeltet eller opløst Tilstand intensivt grønt.

Ogsaa den anden Række Overgangsprodukter er alle krystallinske og tungt- eller uopløselige Vand. Tilsvarende Forbindelser dannes af særdeles mange aromatiske Nitro- og Amidoforbindelser. Azoxyforbindelserne er sædvanlig gule. Azoforbindelserne røde, Hydrazoforbindelserne farveløse, og de bevarer Forbindelsernes oprindelige Karakter. Saaledes er Azoxy-, Azo-, Hydrazobenzoesyre (S. 401) endnu Syrer; de tilsvarende ovennævnte Benzolforbindelser neutrale Legemer; Azoxy-, Azo-, Hydrazotoluidin (af Nitrotoluidin) har Karakter af Aminer. Af de her nævnte er:

Azobenzol[2]), $C_{12}H_{10}N_2$, det vigtigste. Det faas ved Destilla-

[1]) Se Haber's Skema Zeitschr. f. Elektrochemie. 4, 506 (1898). Haber og Schmidt. Z. ph. Ch. 32, 271 (1900). [2]) Mitscherlich. A. 12, 311 (1834).

tion af Nitrobenzol med vinaandigt Kaliumhydroxyd (der virker reducerende, idet $CH_3.CH_2.OH + KOH = CH_3.CO.OK + 4H$; sml. S. 69), hvorved det tilsidst destillerer over som en rød Olie, der stivner krystallinsk. Det renses ved Omkrystallisation af Vinaand eller Ligroin, men er ganske uopløseligt i Vand. Smp. 68°, Kp. 295°. Dets Amidoforbindelser (hvori et eller flere Brintatomer er ombyttede med NH_2) spiller en vigtig Rolle som Farvestoffer (S. 373).

Ved Reduktion af Azobenzol med Tin og Saltsyre eller af Nitrobenzol med Zink og Natronlud dannes det neutrale Hydrazobenzol, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$ (symm. Diphenylhydrazin), der ved Indvirkning af konc. Saltsyre omlejrer sig paa en mærkelig Maade til Benzidin, $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, et Diamin, der fremstilles saaledes i det store og danner vigtige Farvestoffer (se nærmere ved Benzidin).

Diazobenzolsalte, $Ar.N_2.X$, hvor Ar er et aromatisk Radikal, X en Syrerest, kan fremstilles paa forskellig Maade, f. Eks. ved lltning af Hydraziner med Kvægsølvilte; saaledes giver surt svovls. Phenylhydrazin: surt svovls. Diazobenzol: $C_6H_5.HN.NH_2,H_2SO_4 + 2HgO = C_6H_5N_2.SO_4H + 2H_2O + 2Hg$. Men den eneste Fremstillingsmaade, der har Betydning, er den s. k. Diazotering, hvorved en sur Opløsning af en aromatisk Amidoforbindelse behandles med Salpetersyrling. F. Eks.:

$$\underset{\text{Saltsurt Anilin}}{C_6H_5\overset{V}{N}H_3Cl} + NO.OH = \underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5\overset{V\,III}{N}NCl} + 2H_2O$$

Det ses, at N^{III} træder i Steden for 3H i Ammoniumsaltet, og at det dannede Diazosalt, derfor ogsaa er et Ammoniumsalt, hvori det ene Brintatom er erstattet med Phenyl, de 3 med N^{III}, og hvori Chloratomet er bundet til N^{V}. Diazobenzolsaltene har i Virkeligheden Karakter af Ammoniumsalte. De er farveløse, reagerer neutralt, er opløselige i Vand, og deres vandige Opløsninger er næsten fuldstændigt elektrolytisk dissocierede. I Vinaand og især i Æther er de tungtopløselige. De danner tungtopløselige, gule Platinchloriddobbeltsalte, f. Eks. $(C_6H_5N_2)_2PtCl_6$ og Perbromider, f. Eks. $C_6H_5.N_2.Br_3$. Med Sølvilte og Vand giver Haloidsaltene alkaliske Opløsninger af f. Eks. $C_6H_5N_2.OH$, der dog meget let sønderdeles. Diazobenzolsalte exploderer voldsomt ved

Opvarmning, Nitratet endog stærkere end Knaldkvægsølv. De fremstilles derfor ikke hyppig i fast Form, i saa Fald ved at opløse vedkommende Amidoforbindelse i Alkohol[1]) eller Iseddike[2]), tilsætte vedkommende Syre og derpaa under Afkøling Amylnitrit f. Eks. $C_6H_5NH_3Cl + C_5H_{11}O.NO = C_6H_5.N_2.Cl + C_5H_{11}.OH + H_2O$.

I de allerfleste Tilfælde er Diazosaltene kun Overgangsled til andre Forbindelser og isoleres derfor ikke. Diazoteringen udføres da ved at opløse Amidoforbindelserne i fortyndet Syre (i Reglen 3 Ækv. Saltsyre eller 4 Ækv. Svovlsyre) og under Isafkøling tilsætte den beregnede Mængde Natriumnitrit, opløst i 5-10 D. Vand, lidt efter lidt, saa at der ikke sættes mere Nitritopløsning til, før den tilsatte har reageret. Altsaa f. Eks. (da normale Diazosulfater ikke eksisterer):

$$C_6H_5NH_2 + 2\,H_2SO_4 + NaNO_2 = C_6H_5.N_2.SO_4H + NaSO_4H + 2\,H_2O.$$

I den saaledes dannede Opløsning lader nu Diozogruppen $-N_2X$ sig med stor Lethed ombytte med de forskelligste Radikaler, naar disse anvendes i Form af Forbindelser med Brint eller Metaller, der nemlig forener sig med X til Syrer eller Salte, medens Diazogruppens Kvælstof udvikler sig som saadant.

Allerede ved Kogning med Vand sønderdeles Diazosaltene under Dannelse af Phenoler, idet f. Eks.:

$$C_6H_5.\overset{\text{V}}{\underset{\text{N}^{\text{III}}}{\overset{\text{III}}{\text{N}}}}.SO_4H + HO.H = C_6H_5.\overset{\text{V}}{\underset{\text{HO.N}^{\text{V}}.\text{H}}{\overset{\text{III}}{\text{N}}}}.SO_4H = C_6H_5.OH + N_2 + HSO_4H$$

Amidgruppens Ombytning med Hydroxyl (S. 205 n) sker altsaa ved de aromatiske Forbindelser i to Sæt.

Med Jodkalium dannes allerede i Kulden Jodbenzol. Med Cyankalium, Rhodankalium, Saltsyre eller Brombrintesyre kan man, navnlig let ved Tilsætning af de tilsvarende Cuprohaloider[3]) eller blot metallisk Kobber[4]), indføre Cyan (som Nitril), Rhodan, Chlor og Brom i Steden for Diazogruppen, rimeligvis under forbigaaende Dannelse af let dekomponible Dobbeltsalte, hvoraf flere kendes. F. Eks.:

---

[1]) Knoevenagel. Ber. 23, 2994 (1890), 28, 2048 (1895). [2]) Hantzsch og Jochem. Ib. 34, 3338 (1901). [3]) Sandmeyer. Ber. 17, 2650 (1884), 23, 1880 (1890). [4]) Gattermann. Ber. 23, 1218.

$$C_6H_5\overset{v}{\underset{\overset{III}{N}}{N}}.Cl + Cu_2Cl_2 = C_6H_5.\overset{III}{N}.Cl \quad = C_6H_5Cl + N_2 + Cu_2Cl_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Cl\overset{III}{N}.Cu_2Cl$$
$$\text{eller} \quad + Cu_2Br_2 = C_6H_5\overset{III}{N}.Cl \quad = C_6H_5Br + N_2 + Cu_2BrCl$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Br\overset{III}{N}.Cu_2Br$$

Da de dannede Cyanider sønderdeles af Alkalier eller Syrer paa samme Maade som Nitriler, har man altsaa her et Middel til at indføre Carboxyl i Steden for Diazogruppen.

Opvarmes Diazosalte med Alkohol, foregaar to Processer, analoge med de foregaaende, nemlig:

$$Ar.\overset{III}{N}.Cl + C_2H_5OH \quad = \quad Ar..N.Cl \quad = Ar.O.C_2H_5 + N_2 + ClH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_2H_5.O.\overset{III}{N}.H \qquad \text{Phenolæther}$$
$$Ar.\overset{III}{N}.Cl + H.O.CH_2.CH_3 = Ar.N.Cl \quad = ArH + N_2 + ClH + O{:}CH.CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H.\overset{III}{N}.O.CH_2.CH_3 \qquad \text{Arom. Kulbrinte} \qquad \text{Aldehyd}$$

Ved Anvendelse af faste, rene Diazosalte er den første, ved Anvendelse af Diazosaltopløsninger den sidste Proces den overvejende. Ved denne dannes altsaa en aromatisk Kulbrinte med Brint i Steden for Diazogruppen. Mange flere Omsætninger af Diazosalte med brint- eller metalholdige Forbindelser er bekendte.

Da nu alle aromatiske Nitroforbindelser kan reduceres til Amidoforbindelser og disse igennem de tilsvarende Diazoforbindelser kan bringes til at optage OH, Cl, Br, J, CN, CO.OH, H netop paa samme Plads, hvor Grupperne NO_2 og NH_2 fandtes, og da de saaledes dannede Forbindelser paa ny ved Behandling med Salpetersyre kan give Nitro- og derpaa Amido- og Diazoforbindelser, der igen kan sønderdeles paa forskellig Maade, indser man, hvilken overordenlig Vigtighed Diazosaltene har for de aromatiske Forbindelsers Teori.

Under visse Betingelser omsætter Diazosaltene sig med andre Stoffer, uden at der udskilles Kvælstof. De vigtigste Forbindelser, der dannes saaledes, er:

A. Aromatiske Hydraziner, altsaa Hydrazin, hvori et eller flere Brintatomer er ombyttede med aromatiske Radikaler.

B. Diazoamidoforbindelser d. v. s. aromatiske Amidforbindelser, hvori et af Amidbrintatomerne er ombyttet med en Diazogruppe.

C. Azofarvestoffer d. v. s. Azobenzoler, hvori et eller flere Brintatomer er ombyttede med Amid eller Hydroxyl.

A. Aromatiske Hydraziner.

Den af disse Forbindelser, som uden Sammenligning er den vigtigste, er **Phenylhydrazin**, $C_6H_5.HN.NH_2$, og med den viser de øvrige i alle Forhold den største Analogi. Mangfoldige Anhydrider af Phenylhydrazin med Aldehyder og Ketoner i videste Forstand er allerede omtalte i det foregaaende ligesom dets mærkelige Betydning for Udviklingen af Sukkerarternes Kemi. Her skal blot tilføjes, at Phenylhydrazoner, især ved Fraspaltning af Vand, giver Anledning til Dannelse af en Mængde heterocykliske Forbindelser, hvoraf enkelte særlig vigtige skal omtales senere.

Phenylhydrazin fremstilles 1) ved at reducere stærkt saltsure Diazobenzolopløsninger med en Opløsning af Tinforchlorid i konc. Saltsyre[1]). Herved udskilles snart Krystaller af saltsurt Phenylhydrazin, som dekomponeres med Overskud af Natronlud, hvorefter det tildels udskilte Phenylhydrazin udrystes med Æther og efter dennes Afdampning destilleres i Vakuum. Processen er tilsyneladende simpel: $C_6H_5.N_2.Cl + 4H = C_6H_5NH.NH_2,HCl$, men er saaledes at forstaa, at der først adderes 2 At. Brint til ved den 3-dobbelte Binding; dernæst fraspaltes Chlorbrinte, hvorved N^V bliver til N^{III}:

$$C_6H_5.\overset{V}{N}\equiv\overset{III}{N}\,Cl + 2H = C_6H_5.\overset{V}{N}=\overset{III}{N}\,ClH = C_6H_5.\overset{III}{N}=\overset{III}{N}H + HCl,$$

og endelig adderes paa ny 2 At. Brint til, saa at Dobbeltbindingen hæves:

$$C_6H_5N=NH + 2H = C_6H_5NH.NH_2.$$

2) I det store sættes en svagt sur Opløsning af et Diazobenzolsalt til en iskold Opløsning af normalt Natriumsulfit; herved dannes s. k. diazobenzolsulfonsurt Natrium, der ved Brintning med Svovlsyrling eller med Zinkstøv og Eddikesyre giver det hvide, tungtopløselige phenylhydrazinsulfonsure Natrium. Af dettes varme, konc. Opløsning udskiller konc. Saltsyre ved Afkøling salts. Phenylhydrazin i Krystaller, der behandles efter (1).

[1]) V. Meyer og Lecco. Ber. **16**. 2976 (1883).

Ad denne Vej opdagedes Phenylhydrazin 1875 af E. Fischer[1]). Processerne er [sml. (1)]:

$$C_6H_5.\overset{V}{N}\equiv\overset{III}{N}\,Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5.\overset{V}{N}=N.SO_3Na\,(ClNa) =$$

$$NaCl + C_6H_5\overset{III}{N}=\overset{III}{N}.SO_3Na \xrightarrow{+2H} C_6H_5.NH.NH.SO_3Na$$

S. k. diazobenzolsulfons. Na — Phenylhydrazinsulfons. Na

$$C_6H_5.NH.NH.SO_3Na + HCl + H_2O = C_6H_5NH.NH_2HCl + HO.SO_2.ONa$$

Phenylhydrazin danner farveløse Krystaller (Smp. 23°, Kp. 241°); det er tungtopløseligt i koldt, lettere i varmt Vand, tungtopløseligt i Alkalier, men blander sig med Vinaand, Æther, Chloroform og Benzol. Det er at betragte som et sekundært Amin, hvori det ene Alkyl er Phenyl, det andet er ombyttet med Amid. Det viser i alle Forhold en udpræget Aminkarakter, danner talrige, let krystalliserende Salte med 1 Ækv. Syre, forener sig med Alkyljodider til Ammoniumjodider (med EJ opstaar samtidig: $H_2N.NHPhEJ$ og $JEH_2N.NHPh$); danner paa normal Maade Hydrazider f. Eks. $CH_3CO.HN.NHPh$ (analoge med Amider); forener sig med Svovlkulstof og tør Kulsyre til sulfocarbazinsure og carbazinsure Salte f. Eks. $CO<^{HN.NHPh}_{O.H_3N.NHPh}$, analoge med de carbaminsure osv. Overfor Iltningsmidler er det ubestandigt. Fehling's Vædske reduceres deraf allerede i Kulden, Kobbervitriolopløsning ved Opvarmning under Udskillelse af Kobberforilte, Udvikling af Kvælstof og Dannelse af Benzol:

$$C_6H_5NH.NH_2 + 2\,CuO = C_6H_6 + N_2 + H_2O + Cu_2O.$$

Symmetrisk Diphenylhydrazin, PhHN.NHPh. er = Hydrazobenzol (S. 368). Asymmetrisk Diphenylhydrazin (Smp. 34°) faas af Diphenylamin (S. 365) ved først med Salpetersyrling at danne Nitrosoforbindelsen og derpaa reducere denne (sml. S. 206). I Phenylhydrazin lader et Brintatom sig let ombytte med Natrium, og derpaa ved Indvirkning af Bromalkyler med Alkyl. F. Eks. Methylphenylhydrazin, $Ph.NCH_3.NH_2$ (S. 279), Asymmetrisk Benzylphenylhydrazin, $PhN(C_6H_5,CH_2)$, (S. 279) faas lige frem af Benzylchlorid (S. 394) og Phenylhydrazin[2]).

B. *Diazoamidoforbindelser*

dannes ved Indvirkning af Diazoforbindelser paa primære eller sekundære aromatiske Aminer i neutral eller eddikesur Opløsning, idet et Brintatom i Amidgruppen forener sig med Diazosaltets Syrerest og fraspaltes, hvorved det pentavalente Kvælstofatom bliver trivalent. F. Eks.:

---

[1]) Ber. 8, 589; A. 190, 67. [2]) Minunni. Ber. 32, 3235, Anm. 2 (1899).

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{C_6H_5.N^{V}}\equiv N + \underset{\text{Anilin}}{HNH.C_6H_5} = \underset{Cl\,\widehat{\ }\,H}{C_6H_5.N^{V}}=N.NHC_6H_5 = HCl + \underset{\text{Diazoamidobenzol}^{1)}}{C_6H_5\overset{III}{N}=\overset{III}{N}.NHC_6H_5}$$

Diazoamidoforbindelserne er gule, krystallinske, neutrale, uopløselge i Vand, fortyndede Syrer og Alkalier, opløselige især i varm Vinaand og Benzol. De kan smelte uden Sønderdeling, men forpuffer ved højere Temp. Ved Henstand med konc. Saltsyre gendannes Diazochloridet og Aminet. I vinaandig Opløsning og ved Tilstedeværelse af lidt saltsurt Anilin[2]) omdannes Diazoamidobenzol til det isomere, stærke Amin Amidoazobenzol[3]), $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_2$, der kan fældes af Opløsningen med Vand og omkrystalliseres af Vinaand (Smp. 126°, Kp. over 360°). At det har den angivne Konstitution, bevises ved, at det kan fremstilles ved at nitrere Azobenzol, $C_6H_5N:NC_6H_5$, og reducere det dannede Nitroazobenzol med Svovlammonium.

C. *Azofarvestoffer.*

Azobenzol er vel rødt, men ikke noget Farvestof. Saadanne fremkommer først, naar et eller flere Brintatomer deri ombyttes med Amid eller Hydroxyl. Man deler derfor Azofarvestofferne i Amidoazobenzoler og Oxyazobenzoler.

I. **Amidoazobenzoler**. Hertil hører det nysnævnte Amidoazobenzol. De kan altsaa fremstilles 1) ved Omlejring af Diazoamidoforbindelser, og paa den Maade fremstilles Amidoazobenzol ogsaa i det store, dog uden at Diazoamidobenzolet først isoleres[4]). Fremdeles 2) af Diazosalte og tertiære aromatiske Aminer f. Eks.:

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{C_6H_5.\overset{V}{N}.}\equiv N + C_6H_5.N(CH_3)_2 = \underset{Cl\,\widehat{\ }\,H}{C_6H_5.\overset{V}{N}}=N\text{-}C_6H_4.N(CH_3)_2 =$$

$$\underset{\substack{\text{Dimethylamidoazobenzol}\\ \text{(Smørgult)}}}{C_6H_5.\overset{III}{N}=\overset{III}{N}.C_6H_4.N(CH_3)_2} + HCl$$

eller Metaphenylendiaminer f. Eks.:

$$C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_4(NH_2)_2 = \underset{\substack{\text{Diamidoazobenzolchlorhydrat}\\ \text{(Chrysoidin)}}}{C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH_2)_2,HCl}$$

---

[1]) Griess. A **121**, 258 (1862), **137**, 58 (1866). Fremst. Städel og Bauer. Ber. **19**, 1952 (1886). [2]) Kekulé. Z. Ch. 1866. 689; Goldschmidt og Bardach. Ber. **25**, 1347 (1892). [3]) Martius og Griess. J. pr. Ch. **97**, 257 (1866). [4]) Städel og Bauer. l. c.

3) Ved Indvirkning af Salpetersyrling paa salts. Metaphenylendiamin kan dettes ene Amidgruppe diazoteres og det dannede Diazosalt virke paa et andet Mol. Metaphenylendiamin:

$$NH_2.C_6H_4.NH_3Cl + NO.OH = NH_2.C_6H_4.N_2.Cl + 2H_2O$$

og $$NH_2.C_6H_4.N_2.Cl + C_6H_4.(NH_2)_2 = \underset{\text{Triamidoazobenzol}}{NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3.(NH_2)_2,HCl}$$

Eller — og det er Hovedprocessen — begge Amidgrupperne kan diazoteres og derpaa indvirke paa 2 Mol. Metaphenylendiamin under Dannelse af en Bis- eller Disazoforbindelse, f. Eks.:

$$(NH_2).C_6H_4 + Cl.N_2.C_6H_4.N_2Cl + C_6H_4.(NH_2)_2 =$$
$$(NH_2)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3.(NH_2)_2, 2\,HCl\,[1])$$

Den fremkomne Blanding er det meget anvendte brune Farvestof Vesuvin (Bismarckbrunt, Manchesterbrunt). Dets Farve er saa intensiv, og det dannes saa let, at en sur svovlsur Opløsning af Metaphenylendiamin farver 1 D. Salpetersyrling i 10 Millioner D. Vand tydelig gul.

Ved at anvende homologe Metaphenylendiaminer eller i Steden for Anilin andre aromatiske Aminer kan man fremstille talrige andre Azofarvestoffer. Deres Dannelse foregaar i Reglen overordenlig let, og de udskilles straks eller i alt Fald ved Udsaltning med Kogsalt (sml. S. 78). Amidoazoforbindelserne er krystallinske, gule, røde eller brune, næsten eller ganske uopløselige i Vand, men opløselige i organiske Opløsningsmidler. Til Farvning anvendes især de saltsure Salte, hvis Farve hyppig er ganske forskellig fra Forbindelsens egen, eller Sulfonsyren eller sulfonsure Salte, der i Almindelighed er letopløselige. Saadanne Sulfonsyrer kan faas paa to Maader, enten ved Opvarmning af Azoforbindelsen med rygende Svovlsyre eller ved til Fremstillinger af Diazosaltet i Steden for det aromatiske Amin at anvende dets Sulfonsyre. Eksempelvis skal nævnes, 1) at Amidoazobenzol, der tidligere som saltsurt Salt (Anilingult) anvendtes til Farvning, nu bruges i Form af $NaO.SO_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(SO_2.ONa).NH_2$, (Syregult), et sulfonsurt Natriumsalt, der faas ved at behandle Anilingult med rygende Svovlsyre og neutralisere Sulfonsyren med Soda — og 2) at Natriumsaltet af Sulfanilsyre (S. 366) ved Diazotering, Tilsætning af saltsurt Dimethylanilin, Neutralisation med Natronlud og Udsaltning udskiller det

[1]) Se Täuber og Walder. Ber. **30**, 2899 (1897) og Eiermann, ib. **31**, 188 (1898).

s. k. Helianthin (Methylorange), $Na.O.SO_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, der benyttes som Indikator, idet den fortyndede, gule Opløsning farves rød af Mineralsyrer, dog ikke af Kulsyre eller Svovlbrinte.

Amidoazobenzolerne har, som allerede Navnet antyder, i kemisk Henseende en dobbelt Funktion. De er dels Aminer, dels Azoforbindelser. Som Aminer forener de sig med Mineralsyrer (ikke med Eddikesyre) til krystallinske Salte; fremdeles kan de alkyleres og, hvad der især er vigtigt, diazoteres. Som Azoforbindelser kan de ved kraftige Reduktionsmidler (Tin og Saltsyre) optage Brint og herved spaltes til to Amidoforbindelser, idet Dobbeltbindingen mellem Kvælstofatomerne hæves. Det viser sig herved, at den ene i Reglen er en Paradiamin, og deraf kan sluttes. at Azogruppen i den oprindelige Forbindelse stod i Parastilling til Amidgruppen. Saaledes giver Amidoazobenzol ved Reduktion: Anilin og Paraphenylendiamin (S. 362 n.); Diamidoazobenzol giver Anilin og Triamidobenzolet 1. 3. 4:

$$C_6H_5.N{:}N.C_6H_4.NH_2 + 4\,H = C_6H_5NH_2 + \overset{4}{N}H_2.C_6H_4.\overset{1}{N}H_2$$

$$C_6H_5.N{:}N\,C_6H_3(\overset{1}{N}H_2)(\overset{3}{N}H_2) + 4\,H = C_6H_5NH_2 + \overset{4}{N}H_2.C_9H_3(\overset{1.3}{N}H_2)_2$$

Helianthin spaltes ved Reduktion til Sulfanilsyre og p-Amido-Dimethylanilin:

$$HO.SO_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + 4\,H = HO.\overset{4}{S}O_2.C_6H_4.\overset{1}{N}H_2 + \overset{4}{N}H_2.C_6H_2.\overset{1}{N}(CH_3)_2$$

Kun naar Parastillingen er optaget, træder Azogruppen ind i Orthostilling til Aminets Amidgruppe[1]).

Ophedes Amidoazobenzoler med Salte af aromatiske Aminer, dannes blaa eller violette Farvestoffer, af hvilke flere gaar i Handelen under Navnet Induliner.

II. **Oxyazobenzoler.** Diazosalte danner Farvestoffer ikke blot med aromatiske Aminer, (i neutral eller svagt sur Opløsning), men ogsaa med Phenoler (i alkalisk Opløsning). Operationen er ogsaa her meget simpel, idet man blot lader den svagt sure Opløsning af Diazosaltet langsomt og under Isafkøling flyde til den stærkt alkaliske Opløsning af Phenolet. Sædvanlig forbliver Farvestoffet opløst i den alkaliske Vædske, men udfældes ved Tilledning af Kulsyre. Eksempelvis skal nævnes, at Sudanbrunt, $C_6H_5.\overset{4}{N}_2.C_6H_3.\langle\overset{OH[1]}{OH[3]}$, faas af Diazobenzolsalte og den divalente Phenol

[1]) Nölting og Witt. Ber. 17, 77 (1884).

Resorcin. Ogsaa her indtræder Azogruppen i Parastilling til Hydroxylet og kun, naar Parastillingen er optaget, i Orthostilling. Er begge besatte, dannes intet Farvestof. Ogsaa her erfares Konstitutionen ved en reducerende Spaltning, hvorved der dannes et Amin og et Amidophenol. Saaledes giver Sudanbrunt Anilin og $\overset{4}{N}H_2.C_6H_3(\overset{1\ 3}{O}H)_2$. Oxyazofarvestofferne er krystallinske, af livlige gule og brune Farver. Paraforbindelserne opløses i Alkalier, Orthoforbindelserne vanskeligt. De vigtigste Oxyfarvestoffer vindes af Naphtalinets Amider og Phenoler og deres Sulfonsyrer, og da alle 4 Grupper af Forbindelser er langt talrigere end de tilsvarende Benzolforbindelser (sml. S. 449) og kan kombineres paa de forskelligste Maader, dels indbyrdes, dels med Benzolderivater, er Emnet næsten uudtømmeligt[1]). Eksempelvis — og Eksemplet er valgt mellem de simpleste Forbindelser — kan man lade Diazosaltet af Sulfanilsyre (S. 366) virke paa α-Naphtol:



og saaledes faa dannet α-Naphtolorange:



. Se fremdeles

$N_2.C_6H_4.SO_2.ONa$.

Benzidinfarvestoffer.

Diazoforbindelserne er opdagede af P. Griess[2]). Om deres Konstitution er fremsat mange forskellige Meninger, i ældre Tid især af Griess selv, Kekulé[3]), Blomstrand[4]), E. Fischer[5]). Fra 1894 har Spørgsmaalet især været debatteret af Bamberger og Hantzsch[6]). For Øjeblikket er de[7]) enige i at betragte de i sur Vædske af aromatiske Aminer og Salpetersyrling dannede Diazosalte, $Ar.N_2.X$ som Ammoniumsalte (sml. ovenfor S. 368) De deraf med Alkalier opstaaende normale krystallinske Diazotater, $Ar.N_2.OMe$(Me = et Alkalimetal), der endnu danner Farvestoffer med alkaliske Phenolopløsninger, betragter Bamberger nu[8]) som $Ar.\overset{V}{\underset{III}{N}}$-OMe, idet han anser det tilsvarende Hydroxyd som en amfoter Elektrolyt, der danner Salte baade med Syrer og Baser[9]). De dermed isomere s. k. Isodiazotater, der opstaar af de nævnte Diozotater ved Ophedning i alkalisk Opløsning, og som ikke danner Farvestoffer med alkaliske Phenolopløsninger, men som med Jodalkyler giver Nitrosaminer f. Eks. Ar.NE.NO, betragter baade B. og H. som ArN:N.OMe. De tilsvarende Hydroxyder lader sig sjældent isolere, i Reglen omsætter de sig straks til Nitrosaminer, Ar.NH.NO. Ogsaa heri er B. og H. enige. Der-

[1]) I 1902 beregnede Witt, at det var let at fremstille 3159000 Azofarvestoffer, at mindst 25000 var patenterede, og at mindst 500 fabrikeredes i større Maalestok. [2]) A. **113**, 201 (1860), Ph. Tr. **154**, 667 (1865). [3]) Lehrb. der organ. Ch. **2**, 715 (1866). [4]) Ch. d. Jetztzeit, Heidelberg 1869, 272. [5]) Ber. **10**, 1337 (1877); A. **190**, 86 (1878). [6]) En klar Oversigt over Striden gav Blomstrand. J. pr. Ch. [2] **53**, 169 (1896), **54**, 305, **55**, 481, (1897). [7]) Bamberger. A. **313**, 97 (1900). Hantzsch. Die Diazoverb. Stuttgart. 1902. (A. S.) [8]) Ber. **36**, 4054 (1903). [9]) Se dog Hantzsch. Ber. **37**, 1084 (1904).

imod betragter Hantzsch Diazotater og Isodiazotater som strukturidentiske, men stereoisomere, nemlig:

Diazotaterne (labile) Ar.N Isodiazotaterne (stabile) ArN
som Synforbindelser: Y N" som Antiforbindelser: N" Y

altsaa analogt med de stereoisomere Oximer (S. 39). Dog kendes kun virkelig forskellige Forbindelser for Y=OMe, SO_3Me og Cy. Men Hantzsch har længe forfægtet den Anskuelse, at Diazosaltene, naar de spaltes af Vand, Syrer osv. (S. 339 f.) under Udvikling af Kvælstof, først gaar over til Synforbindelser. Dog synes han nu at have opgivet denne Betragtningsmaade[1]).

Benzolsulfonsyrer.

Benzol opløses allerede i Kulden i svagt rygende Svovlsyre under Dannelse af Benzolsulfonsyre, $C_6H_5.SO_3H$, der let kan faas i Form af det krystallinske Natriumsalt ved at lade Opløsningen dryppe til en isafkølet, mættet Kogsaltopløsning[2]). Det tørre Natriumsalt giver ved Opvarmning med Phosphorpentachlorid let Sulfonsyrechloridet (Smp. 15°), der, da det ikke opløses eller dekomponeres af koldt Vand, kan skilles fra Phosphoroxychloridet ved at dryppe Blandingen i Isvand og udryste Sulfonsyrechloridet med Æther. Benzolsulfonsurt Æthyl, $C_6H_5.SO_2.OE$, faas ved Henstand af Syrechloridets Opløsning i absolut Alkohol. Naar Syrechloridlugten er forsvunden, sættes Blandingen til Isvand, hvorved Alkylsaltet udskilles og efter Tørring kan destilleres i Vakuum[3]). Om dets Anvendelse til Ætherfabrikation s. S. 163. Benzolsulfonsyren selv krystalliserer med $^3/_2$ Mol. Vand i henflydende Krystaller. Smeltes Kaliumsaltet med Kaliumhydroxyd dannes Kaliumfenolat og Kaliumsulfit:

$$C_6H_5.SO_3K + 2\,KOH = C_6H_5.OK + SO_3K_2 + H_2O$$

Af Phenolatet kan Phenol udskilles ved Syrer. Opvarmes Benzolsulfonsyren med rygende Svovlsyre, dannes let Metabenzoldisulfonsyre[4]). $C_6H_4(SO_3H)_2$, (sml. S. 359) medens den isomere Parasyre først opstaar ved længere Indkogning med rygende Svovlsyre. Ogsaa m-Benzoldisulfonsyre danner henflydende Kry-

[1]) Id. ib. 1087. [2]) Gattermann. Ber. 24, 2121 (1894). [3]) Krafft og Roos. Ber. 25, 2255 (1892). [4]) Barth og Senhofer. Ber. 8, 1478 (1875).

staller og giver et smukt krystalliserende Kaliumsalt, som ved Smeltning med Kaliumhydroxyd danner den divalente Phenol Resorcin:

$$C_6H_4(SO_3K)_2 + 4\,KOH = C_6H_4(\overset{13}{O}K)_2 + 2\,SO_3K_2 + 2\,H_2O.$$

Oxybenzoler.

(*Phenoler*).

Disse vigtige Forbindelser, der staar i samme Forhold til de aromatiske Kulbrinter som Alkoholerne til Methankulbrinterne, men som, netop fordi de afledes af aromatiske Kulbrinter, afviger stærkt fra Alkoholerne, **fremstilles** 1) ved Smeltning af aromatiske Sulfonsyrers Kaliumsalte med Kaliumhydroxyd, hvorved dannes Kaliumsulfit og Kaliumphenolater (s. Benzolsulfonsyre), af hvilke Phenolerne frigøres ved fortyndede Syrer[1]). Undertiden er Natriumhydroxyd at foretrække (se S. 384, 444). Da nu Phenolerne selv med konc. eller rygende Svovlsyre danner Phenolsulfonsyrer f. Eks.: $p\text{-}HO.C_6H_4.SO_3H$, som atter ved Smeltning med Kaliumhydroxyd ombytter SO_3H med OH, saa kan ad denne Vej ogsaa fremstilles polyvalente Phenoler. Saadanne faas ogsaa ved Smeltning af halogensubstituerede Phenoler med Kaliumhydroxyd, f. Eks. $C_6H_4J.OK + 2\,KOH = C_6H_4(OK)_2 + KJ + H_2O$, og derfor ogsaa af halogensubstituerede Phenolsulfonsyrer. Ved polyvalente Phenoler medfører Kalismeltningen dog jævnlig Forskydning af Hydroxylgruppen. Saaledes giver den nysnævnte p-Phenolsulfonsyre m-Dioxybenzol (Resorein). — 2) Phenolsyrer (s. S. 403 f.) sønderdeles ved Ophedning for sig eller med Kalk til Phenoler og Kulsyrer (sml. S. 321 og 358):

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix} = C_6H_5.OH + CO_2$$

Salicylsyre — Phenol

$$C_6H_3\langle\begin{matrix}(OH)_2\\CO.OH\end{matrix} = C_6H_4(OH)_2 + CO_2$$

Protocatechusyre — Pyrocatechin

$$C_6H_2\langle\begin{matrix}(OH)_3\\CO.OH\end{matrix} = C_6H_3(OH)_3 + CO_2$$

Gallussyre — Pyrogallol

[1]) Wurtz. C. R. 64, 749 (1867). Kekulé ib. 752. Dusart ib. 859.

3) Af Diazosulfater ved Kogning med Vand (se S. 369). I Diamidobenzoler kan begge Amidgrupper i Reglen ikke diazoteres samtidig. Den ene maa acetyleres (sml. S. 366), hvorpaa den anden diazoteres og Diazogruppen erstattes af Hydroxyl. Efter Ombytning af Acetyl med Brint kan nu ogsaa den anden Amidgruppe diozoteres osv. — 4) I symmetriske Triamidobenzoler ombyttes NH_2 med OH allerede ved Kogning med Saltsyre. — 5) Endelig dannes mange Phenoler ved tør Destillation af organiske Stoffer (se nedenfor). — Nogle forekommer som saadanne eller som arylsvovlsure Kaliumsalte i Urin, især hos Planteædere; saaledes phenylsvovlsurt Kalium = $C_6H_5.O.SO_2.OK$ og kresylsvovlsurt Kalium $C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2}.O.OK$ (sml. S. 393).

Egenskaber. Phenolerne minder vel i adskilligt om Alkoholerne. Saaledes danner de Alkyl-Æthere (Anisoler) paa normal Maade nemlig ved Ophedning af Kaliumphenolaterne med Alkyljodider eller alkylsvovlsure Salte, f. Eks. $C_6H_5.OK + CH_3J = C_6H_5.O.CH_3 + KJ$. Flere saadanne skal omtales neden for. Fremdeles danner de Arylsalte, dog i Reglen kun ved Indvirkning af Syrechlorider eller Syreanhydrider paa Phenolet, og i Reglen kun med svage Syrer. Men i det hele har Phenolerne en meget mere elektronegativ Karakter end Alkoholerne og nærmer sig stærkt Syrerne. Saaledes danner de med Alkalihydrater virkelige Salte, der ikke sønderdeles af Vand (sml. S. 69), men vel af Kulsyre, og som ved Dobbeltdekomposition giver Phenolater af tunge Metaller. De substituerede Phenoler f. Eks. Dichlorphenol, $C_6H_3Cl_2.OH$, og Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$, er endog stærke Syrer. Medens Alkoholerne ved Behandling med Haloidbrinter let ombytter Hydroxyl med Halogen, forholder Phenolerne sig ogsaa i denne Henseende analogt med Syrerne, idet Processen her maa udføres med Phosphorpentachlorid. Dog dannes samtidig Phenolets normale Phosphat f. Eks. $(C_6H_5)_3PO_4$. Sml. S. 117, 3°. I Phenoler substitueres Benzolbrinten langt lettere af Chlor, Brom osv. end i selve Kulbrinterne. Med Jernchlorid giver Phenoler sædvanlig stærke Farvereaktioner, med Diazobenzolsalte i alkalisk Opløsning Oxyazofarvestoffer (S. 375). Ved Ophedning med Phtalsyreanhydrid giver de Phenolphtaleiner, der opløses i Alkalier med intensive Farver (S. 429). Særdeles mange, om ikke alle Phenoler virker antiseptisk.

Efter denne almindelige Karakteristik af Phenolerne skal vi nærmere omtale nogle af de vigtigste.

Monooxybenzol.

Phenol[1]) (Carbolsyre), $C_6H_5.OH$, dannes i ringe Mængde af Benzol ved Indvirkning af Ozon eller Brintoverilte eller samtidig Paavirkning af Luft og Aluminiumchlorid. I fuldkommen ren Tilstand fremstilles det af benzolsulfonsurt Kalium ved Smeltning med 6 Mol. Kaliumhydroxyd. Men det vindes i Almindelighed af Stenkulstjære fra Gasværkerne (deraf Navnet: φαίνω, skinner), og da af den Del, der destillerer over mellem 170 og 230°, og hvoraf Naphtalinet er udkrystalliseret. Af den flydende Rest udtrækkes Phenol og homologe (Kresoler, S. 393) med fortyndet Natronlud, som ikke paavirker Kulbrinterne, og udskilles igen med fortyndet Svovlsyre. Det saaledes erholdte Raaprodukt destilleres i Kolonneapparater. Ved Afkøling af Destillatet udkrystalliserer et Hydrat, $2\,C_6H_6O_3,H_2O$, som ved Centrifugering skilles fra Moderluden (der indeholder Kresoler), derpaa igen opløses i Natronlud og fældes brudt med Syre, hvorved Kresolerne fældes først.

Rent Phenol danner lange, farveløse Naale. Selv de reneste Handelsprodukter bliver efterhaanden rødlige. Smp. 43°. Da MP efter S. 22 for Phenol er 75 og Vandets Mol. = 18, vil et Indhold af 1.8 D. Vand i 100 D. Phenol nedsætte dettes Frysepunkt 7°.5. Kp. 184°. Vf. ved 0° 1.084. Ved 20° opløses 1 D. Phenol i 15 D. Vand, 1 D. Vand i 3 D. Phenol. I Vinaand, Æther og Iseddike opløses det meget let. Phenol har en ejendommelig Lugt, en brændende Smag, angriber Epidermis og er giftigt. Det koagulerer de fleste Proteinstoffer og dræber de organiserede Gæringsvækkere. Som antiseptisk Middel[2]) fortrænges Phenol dog nu mere og mere af Kresoler og Kresolblandinger. I stor Maalestok anvendes det til Pikrinsyre, Salicylsyre, Rosolsyre, hvorom mere senere. En vandig Phenolopløsning farves violet af Jernchlorid og giver med Bromvand et hvidt Bundfald af Tribrom-

[1]) Runge. Pogg. **31**, 69, **32**, 308 (1834). Laurent A. ch. ph. [3] **3**, 195 (1841). [2]) Lister og Davis 1867. Se Crace-Calvert. C. R. **71**, 321 (1870).

fenol, $C_6H_2Br_3.OH$. Alkalimetallernes Phenolater krystalliserer af vandig Opløsning. De giver ved Ophedning med Alkyljodider eller alkylsvovlsure Alkalier, de saakaldte **Anisoler**, Phenolæthere, idet f. Eks.

$$C_6H_5.ONa + C_nH_{2n+1}J = C_6H_5.O.C_nH_{2n+1} + NaJ \text{ (sml. S. 161).}$$

Disse er farveløse, i Vand uopløselige, flygtige Vædsker, der af Jodbrinte sønderdeles som andre Æthere (S. 163), dog først ved høj Temp.

$$C_6H_5.O.C_nH_{2n+1} + HJ = C_6H_5.OH + C_nH_{2n+1}J.$$

Betydelig lettere spaltes de ved Opvarmning med tørt Aluminiumchlorid under Dannelse af Chloralkyl og $Cl_2Al.OPh$, hvilket sidste sønderdeles af Vand, saa at Phenolet kan udrystes med Æther [1]) De har Navn af den egenlige Anisol, Phenylmethylæther, (Kp. 154°) som først fremstilledes ved Destillation af Anissyre (S. 407), med Baryumhydroxyd, altsaa i Analogi med Phenolerne selv (S. 378):

$$\underset{\text{Anissyre}}{C_6H_4{<}^{OCH_3}_{CO.OH}} = \underset{\text{Anisol}}{C_6H_5.OCH_3} + CO_2.$$

Æthylanisol (Kp. 170°) kaldes hyppig Phenetol.

Af Phenolets mangfoldige Substitutionsprodukter er især nogle Nitrosubstituter og Derivater deraf vigtige.

Mononitrophenoler. Ved Indvirkning af fortyndet Salpetersyre paa Phenol dannes o- og p-Nitrophenol, ved lavere Temp. især den sidste, der ikke er flygtig med Vanddamp og derfor let skilles fra o-Forbindelsen. p-Nitrophenol (Smp. 114°) giver ved Brintning p-Amidophenol (Smp. 184°), som med Chromsyre let iltes til Chinon (S. 386), og som i Form af Salte tjener som Fremkalder i Fotografien under Navnet Rhodinal. Omdannes p-Nitrophenol paa ovenfor nævnte Maade til p-Nitroæthylanisol (p-Nitrophenetol), og brintes dette, faas p-Amidoæthylanisol (p-Phenetidin), der ved vedholdende Kogning med Iseddike giver Acetphenetidin, $C_6H_4{<}^{OE}_{NH(C_2H_3O)}$ i hvide Krystalblade (Smp. 135°), som er meget tungtopløselige i Vand og fra 1887 anvendes meget som Febermiddel [2]) under Navnet Phenacetin.

---

[1]) Hartmann og Gattermann. Ber. **25**, 3531 (1892). [2]) Kast og Hinsberg. Med. C. Bl. **25**, 145.

Trinitrophenol, Pikrinsyre, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$, dannes ved Indvirkning af Salpetersyre paa en Mængde aromatiske eller med disse nærbeslægtede Stoffer f. Eks. Salicin, Indigo[1]), Benzoeharpix, Perubalsam, Aloe, Silke, Uld osv., men fremstilles nu altid ved at opløse Phenol i konc. Svovlsyre og nitrere den dannede Sulfonsyre med Salpetersyre, hvorved Pikrinsyren udskilles som en Olie, der ved Afkøling krystalliserer. Den opløses i Sodaopløsning; det i Sodaopløsning tungtopløselige Natriumsalt omkrystalliseres, og den tungtopløselige Pikrinsyre frigøres med Svovlsyre. Pikrinsyren krystalliserer i bleggule Blade (Smp. 122°), der ved meget forsigtig Opvarmning kan sublimere, men ved rask Ophedning forpuffer. Den smager meget bittert (deraf Navnet: πικρός, bitter), er tungt opløselig i koldt, lettere i varmt Vand, let i Vinaand og Æther. Opløsningen farver Silke og Uld (men ikke Bomuld) gult, og Syren anvendes derfor som Farvestof. Saltene krystalliserer let; Kaliumsaltet er tungtopløseligt. De udmærker sig næsten alle ved at eksplodere ved Opvarmning eller Stød, og flere af dem, især Ammoniumsaltet, anvendes derfor i Pyrotekniken. Pikrinsyren selv eksploderer ikke ved Stød, men vel ved en Foreksplosion af Knaldkvægsølv eller Skydebomuld. Da den er meget brisant, anvendes den til Fyldning af Granater. Pikrinsyre fælder flere Alkaloider (f. Eks. Strychnin, Chinin, Cinchonin) næsten fuldstændigt selv af sure Opløsninger i Form af pikrinsure Salte. Med forskellige Kulbrinter (Benzol, Naphtalin, Anthracen o. fl.) danner den krystallinske Forbindelser. En varm Cyankaliumopløsning bliver purpurrød med Pikrinsyre under Dannelse af s. k. isopurpursurt Kalium[2]).

Da Pikrinsyren let opstaar af symm. Trinitrobenzol, maa dens 3 Nitrogrupper være symmetrisk beliggende.

Dioxybenzoler, $C_6H_4(OH)_2$.

Som sædvanligt kendes 3 isomere Former, Pyrocatechin (1.2), Resorcin (1.3) og Hydrochinon (1.4)[3]). De er faste, farveløse (men blive let mørkere i Lys og Luft), krystallinske og flyg-

---

[1]) Woulfe 1771. [2]) Hlasiwetz. A. **110**, 289 (1859). [3]) Om Konstitutionen se Th. Petersen. Ber. **7**, 58 (1874).

tige og opløses alle let baade i Vand, Vinaand og Æther. I vandig Opløsning reducerer de alle Fehling's Vædske.

1) **Pyrocatechin** faas ved tør Destillation af Garvestofekstrakterne Catechu[1]) og Kino (S. 412 n.), men lettest med Aluminiumchlorid[2]) (S. 381) af en af sine Anisoler, Guajacol, $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{OH}$, en tungtopløselig Olie, der findes i den Del af Bøgekreosot, som destillerer over ved omtr. 200°, og som ogsaa faas ved tør Destillation af Guajacharpix. En vandig Opløsning af Pyrocatechin bliver med Jernchlorid grøn (naar derpaa tilsættes Natriumacetat, violet) og giver med ammoniakalsk Chlorcalcium et krystallinsk Bundfald af Calciumphenolatet.

2) **Resorcin** dannes ved Smeltning af mange Harpixer (Galbanum[3]), Asa foetida) med Kaliumhydroxyd og ved tør Destillation af Fernambuktræekstrakt. I det store fremstilles det ved Smeltning af m-benzoldisulfonsurt Natrium med Natriumhydroxyd (sml. S. 377 og 378), Opløsning af Massen i Vand, Overmætning med Saltsyre og Udrystning med Æther. Det anvendes i stor Maalestok til Farvestoffet Eosin (S. 430). Smeltes Resorcin med et Overskud af Phtalsyreanhydrid i nogle Minutter, giver den smeltede Masse ved Opløsning i Alkalier en stærkt fluorescerende Vædske. En vandig Opløsning af Resorcin bliver med Jernchlorid violet. Ved Tilsætning af Natriumacetat forsvinder Farven.

3) **Hydrochinon**[4]) kan faas ved tør Destillation af Chinasyre (S. 413); ved Behandling af sit Glykosid, Arbutin (se dette) med fortyndet Svovlsyre; ved Iltning af Phenol med alkalisk Permanganatopløsning; ved Indvirkning af vandig Svovlsyrling paa Chinon; men lettest ved Iltning af Anilin i iskold svovlsur Opløsning med pulveriseret Kaliumdichromat eller Tildrypning af konc. Natriumdichromatopløsning; i Begyndelsen udskilles Anilinsort (et Farvestof af ikke nøje bekendt Sammensætning), men tilsidst opløses alt med brun Farve. Man tilsætter nu Natriumsulfit for at reducere samtidig dannet Chinon (S. 386) og udryster Hydrochinonet med Æther. — Ved Iltningsmidler gaar Hydrochinon let over til Chinon. Med Jernchlorid dannes som Over-

---

[1]) Reinsch. Buchn. Rep. [2] 18, 56 (1839). [2]) Hartmann og Gattermann. Ber. 25, 3532 (1892). [3]) Hlasiwetz og Barth. A. 130, 354 (1864). [4]) Wöhler A. 51, 150 (1844).

gangsled let det kantharideglindsende Chinhydron (S. 387). Hydrochinon anvendes meget som »Fremkalder« i Fotografien.

Trioxybenzoler.

Alle de 3 mulige Former kendes: Pyrogallol (1.2.3), Phloroglucin (1.3.5), og Oxyhydrochinon (1.2.4). Ligesom Dioxybenzolerne er de alle farveløse, krystallinske og letopløselige baade i Vand, Vinaand og Æther.

1) **Pyrogallol**, Pyrogallussyre. Det fremstilles af Gallussyre (S. 409) ved tør Destillation[1]) i en Kulsyrestrøm eller bedst ved Ophedning med Vand til 210° (hvorved Gallussyren spaltes til Pyrogallol og Kulsyre, s. S. 378) og danner ufarvede, fine, sammenfiltrede Naale af bitter Smag. Det smelter ved Opvarmning og fordamper derpaa uforandret. Alkaliske Opløsninger farves meget hurtigt rødbrune til sorte under Luftens Adgang, idet de absorberer Ilt, hvorved Pyrogallolet iltes til Kulsyre (NB samt noget Kulilte), Eddikesyre og sortebrune, amorfe Legemer. Opløsningen af Pyrogallol i Natron bruges derfor til Iltabsorption. En vandig Opløsning af Pyrogallol udskiller næsten øjeblikkelig de ædle Metaller af deres Salte og anvendes som Reduktionsmiddel i Fotografi og Galvanoplastik. Ogsaa til enkelte Farvestoffer (S. 430) benyttes det.

2) Phloroglucin[2]) kan faas af Phloretin (se dette) ved Kogning med Alkalier, af Catechu (S. 412 n.) ved Smeltning med Kaliumhydroxyd, men lettest af Resorcin ved Smeltning med Natriumhydroxyd (ikke Kaliumhydroxyd):

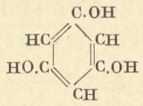
$$C_6H_4(OH)_2 + 3\,NaOH = C_6H_3(ONa)_3 + 2\,H_2O + 2H.$$

Den smeltede Masse overmættes med svag Svovsyre, og af Filtratet udrystes Phloroglucinet med Æther. Det kan ogsaa fremstilles af s-Trinitrobenzol ved Reduktion og Diazotering, og det kan dannes rent syntetisk af Malonsyreæther[3]). Phloroglucin krystalliserer af vandfri Æther vandfrit, af Vand med 2 Mol. Vand. Det vandfrie smelter ved 230° og sublimerer uforandret. Phloroglucin smager sødere end Sukker. Den vandige Opløs-

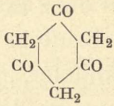
[1]) Scheele 1786. [2]) Hlasiwetz. W. Ak. B. 17, 390 (1855). [3]) Baeyer. Ber. 18, 3458 (1885).

ning farves violet af Ferridchlorid, den alkaliske brun til sort ved Rystning med Luft, og det reducerer Fehling's Vædske. Træstof (S. 306), som vædes med en svag Floroglucinopløsning og derpaa med Saltsyre, farves smukt rødt. En mættet Opløsning af Phloroglucin i Saltsyre af Vf. 1.1 farves kirsebærrød ved Opvarmning med et Spor af Pentoser (S. 274).

Phloroglucin er tautomert, idet det snart forholder sig som en trivalent Phenol, snart som en Triketon:



og



Som trivalent Phenol danner det Trianisoler, og ved Indvirkning af Chloracetyl erstattes de 3 At. Hydroxylbrint med Acetyl. Som Triketon giver det med Hydroxylamin et Trioxim og brintes let til en trivalent sekundær Alkohol.

3) Oxyhydrochinon[1]) kan faas af Hydrochinon paa samme Maade som Phloroglucin af Resorcin, men er endnu kun lidet bekendt. Af

Polyoxybenzoler

kendes Tetraoxybenzoler og Hexaoxybenzol, $C_6(OH)_6$, men intet Pentaoxybenzol.

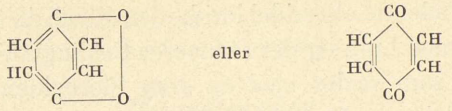
I det af Liebig[2]) og Brodie[3]) ved Indvirkning af tør Kulilte paa Kalium ved c. 80° erholdte Kuliltekalium, COK, erkendte Nietzki og Benckiser[4]) Kaliumphenolatet af Hexaoxybenzol, $C_6(OH)_6$, som kan faas deraf med Saltsyre i Form af graalige Naale, der er tungtopløselige i koldt Vand, Vinaand, Æther og Benzol, og som ved Ophedning med Zinkstøv reduceres til Benzol.

Chinoner

kan opfattes som aromatiske Kulbrinter, hvori 2 At. Brint er ombyttede med 2 At. Ilt (eller 2 CH-Grupper med 2 CO-Grupper). I Chinoner af Benzolet selv og dets Alkylsubstituter findes de to CO-Grupper altid i Parastilling, hvad der fremgaar af, at disse Chinoner saa let dannes af og omdannes til Hydrochinoner. Man kan opfatte saadanne Chinoner paa to forskellige Maader, som en Slags Overilter[5]) eller som Diketoner[6]):

---

[1]) Barth og Schreder. W. Ak, B. 87, II, 505 (1883), [2]) A. 11, 182 (1834). [3]) J. ch. soc. 12, 269 (1859). [4]) Ber. 18, 1833 (1885). [5]) Gräbe A. 146, 1 (1868). [6]) Fittig. Ber. 6, 168 (1873). Goldschmidt og Schmid. Ib. 18, 568 (1885).



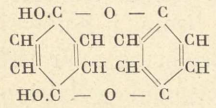
For den første Opfattelse taler, at de ilter Svovlsyrling til Svovlsyre (idet de selv brintes til Hydrochinoner); at de udskiller Jod af en sur Jodkaliumopløsning (hvorved de endogsaa kan bestemmes kvantitativt); at de med Phosphorpentachlorid ikke erstatter hvert af de 2 Iltatomer med 2, men kun med 1 At. Chlor, og at de med Brint in statu nascendi ikke brintes til divalente sekundære Alkoholer, men til divalente Phenoler. For Ketonformlen, som nu er den almindelig antagne, taler, at Chinoner med Hydroxylamin giver baade et Monoxim, der er identisk med p-Nitrosophenol (S. 364 n), og et Dioxim; at de i Chloroformopløsning adderer 2 eller 4 At. Brom, og at de i mange Maader viser Analogi med Anthrachinon (S. 442). Chinonerne er alle krystallinske og farvede (gule eller røde); de har en ejendommelig stærk Lugt, der minder om Halogenernes, de sublimerer let og er tungt- eller uopløselige i Vand.

Chinon, $C_6H_4O_2$, (Benzochinon) dannes af mange Plantestoffer ved Destillation med Brunsten og Svovlsyre, saaledes af Chinasyre[1]) (deraf Navnet), af Kaffegarvesyre (og derfor af Kaffebønner). Det kan ogsaa dannes ved Iltning af Benzol med Chromoxychlorid og af forskellige af dets Parasubstituter (f. Eks. Paraphenylendiamin, Paraamidophenol o. fl.). Lettest fremstilles det af Anilin paa samme Maade som Hydrochinon, kun tilsættes mere Kalium- eller Natriumdichromat, Reduktionen med Svovlsyrling undlades selvfølgelig, og Chinonet udrystes med Æther. Ved Iltning af Anilinet opstaar først Phenylhydroxylamin (S. 367), der ved Syrer let omlejrer sig til p-Amidophenol (S. 381), derpaa sandsynligvis Chinonimid, $NH:C_6H_4:O$, og tilsidst Chinon, $O:C_6H_4:O$. Chinon danner guldgule Prismer af ejendommelig Lugt (omtrent som Jodets); det smelter ved 116°, fordamper allerede ved almindelig Temp., meget let med Vanddamp, hvorved det dog delvis sønderdeles. Af Reduktionsmidler brintes det til Hydrochinon, saaledes af

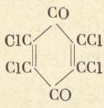
[1]) Woskresensky. A. 27, 368 (1838).

Jodbrinte (under Udskillelse af Jod) og af Svovlsyrlingvand; men da Chinon og Hydrochinon meget let forener sig til pragtfulde, guldgrønne Krystaller af Chinhydron, $C_6H_4\langle^{OH}_{OH},{}^{O}_{O}\rangle C_6H_4$, saa kan, ved Underskud af Svovlsyrling, ogsaa dette dannes. — Med Chlor danner Chinon let Substituter, af hvilke mærkes Tetrachlorchinon, Chloranil, $C_6Cl_4O_2$, der først fremstilledes af Indigo[1]) (sml. Anilin), men lettest faas ved Behandling af Phenol med Saltsyre og Kaliumchlorat. Det krystalliserer i gule Blade og giver med Svovlsyrling farveløse Krystaller af Tetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4(OH)_2$. Medens Benzolets Chlorsubstituter ikke paavirkes selv ved Kogning med vinaandige Alkalier, saa giver Chloranil allerede med vandige Alkalier Alkalisalte af Chloranilsyre, $C_6Cl_2(OH)_2O_2$. Disse danner dybt røde Krystaller, der opløses i Vand med intensiv violet Farve. Chloranilsyren viser sig i sit hele Forhold som halvt Phenol, halvt Chinon.

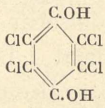
De her nævnte Chinonderivaters Formler er:



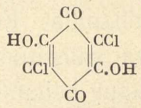
Chinhydron



Chloranil

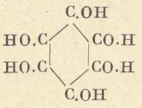


Tetrachlorhydrochinon

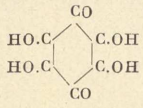


Chloranilsyre

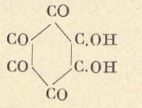
Chloranilsyren er altsaa Dichlordioxychinon. Tetraoxychinon faas ved Kogning af Inosit (S. 343) med konc. Salpetersyre i Form af sorteblaa Naale eller ved at ilte Hexaoxybenzol (S. 385) i Sodaopløsning med Luft. I Nærværelse af Kalilud og Luft iltes Tetraoxychinon til Rhodizonsyre[2]) (Dioxydichinoyl), hvis Kaliumsalt er violet, medens Syren selv er farveløs og dens vandige Opløsning intensiv gulrød. Af Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon og Rhodizonsyre faas ved Iltning med Chlor eller Salpetersyre det s. k. Trichinoyl[3]), C_6O_6, $8\,H_2O$, som et hvidt, i koldt Vand, Vinaand og Æther næsten uopløseligt Krystalpulver, der ved Reduktion med Svovlsyrling giver Rhodizonsyre, med Tinforchlorid Hexaoxybenzol. Ved Kogning med Vand danner Trichinoyl Kulsyre og den gule, krystallinske Krokonsyre[4]), $C_5O_3(OH)_2$, $3\,H_2O$.



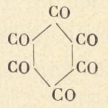
Hexaoxybenzol



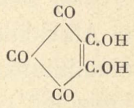
Tetraoxychinon



Rhodizonsyre



Trichinoyl



Krokonsyre

[1]) Erdmann. A. **48**, 309 (1843). [2]) Heller. A. **24**, 1 (1837). Om dens Konstitution s. Nietzki. Ber. **23**, 3136 (1890) og Maquenne A. ch. ph. [6] **22**, 269 (1891). [3]) Lerch. A. **124**, 34 (1862). Nietzki og Benckiser. Ber. **18**, 512 (1885). [4]) Gmelin. Pogg. **4**, 37 (1825).

II. Alkylbenzoler.

I Benzol kan Brintatomerne, det ene efter det andet, erstattes af Alkoholradikaler af de fede Legemers Gruppe. Saadanne Kulbrinter kalder vi Alkylbenzoler og vil derved betegne, at de har en dobbelt Karakter: for Benzolrestens Vedkommende ligner de Benzol i alle ovenanførte Forhold, for Alkoholradikalets Vedkommende ligner de ganske alifatiske Kulbrinter.

Alkylbenzoler **fremstilles** 1) ved at opløse Brombenzol og Alkyljodider, $C_nH_{2n+1}J$ o. l., i absolut Æther og til den blandede Opløsning under Afkøling sætte Natrium[1]), idet

$$C_6H_5Br + C_nH_{2n+1}J + 2\,Na = C_6H_5.C_nH_{2n+1} + NaBr + NaJ.$$

Af den ætheriske Opløsning afdestilleres Ætheren, og Resten fraktioneres. Behandles Forbindelserne $C_6H_5.C_nH_{2n+1}$ med Brom i Kulden, saa substitueres Brint i Benzolresten med Brom, og naar man paany behandler disse Bromsubstituter med Alkyljodid og Natrium, faas Dialkylbenzoler, $C_6H_4\langle^{C_nH_{2n+1}}_{C_pH_{2p+1}}$ (væsenlig Paraforbindelser sml. S. 359, 2°). Og denne Fremgangsmaade kan fortsættes.

2) Ved Ophedning af Syrer af Formlen $C_6H_5\langle^{C_nH_{2n+1}}_{CO.OH}$ (se S. 390) med Baryumhydroxyd dannes $C_6H_5.C_nH_{2n+1}$ og Baryumcarbonat (sml. S. 321). Saaledes giver Cuminsyre, $C_6H_4\langle^{C_3H_7}_{CO.OH}$, Cumol[2]), $C_6H_5.C_3H_7$ (Isopropylbenzol). Benzoesyre, hvor $n = 0$, giver analogt Benzol (S. 358).

3) Ved Sønderdeling af Sulfonsyrer med overhedet Vanddamp[3]) f. Eks.

$$a\text{-}C_6H_2(CH_3)_3.SO_2.OH + H_2O = HO.SO_2.OH + a\text{-}C_6H_3(CH_3)_3 \text{ [sml. (5)]}.$$

4) Behandles en Blanding af Benzol eller Alkylbenzoler og et Alkylchlorid i Kulden eller under svag Opvarmning med Chloraluminium, saa gaar Chlorbrinte bort, og der dannes Alkylbenzoler[4]), f. Eks. $C_6H_6 + C_2H_5.Cl = C_6H_5.C_2H_5 + HCl$. Af Chlor-

[1]) Tollens og Fittig. A. **131**, 303 (1864). Sml. S. 321 (4). Krafft. Ber. **21**, 3180 (1888). [2]) Gerhardt og Cahours. A. ch. ph. (3) **1**, 87 (1841). [3]) Armstrong og Miller. J. ch. soc. **45**, 148, 153 (1884). Kelbe. Ber. **19**, 92 (1886). [4]) Friedel og Crafts. C. R. **84**, 1392 (1877). A. ch. ph. (6) **1**, 449 (1884).

methyl og Benzol faas saaledes efterhaanden Methylbenzol (Toluol), Di-, Tri- og Tetramethylbenzoler, Penta- og Hexamethylbenzol. I Reglen heldes Svovlkulstof elles Petroleumsæther paa vandfrit Aluminiumchlorid, og Reaktionsblandingen tilsættes lidt efter lidt. Fugtighed maa absolut udelukkes. Efter at Chlorbrinteudviklingen er ophørt, tilsættes Vand og fortyndet Saltsyre. Efter Fraskilning af det vandige Lag vaskes med Vand, tørres og fraktioneres. Hvorledes Aluminiumchloridet virker, er uvist. Sædvanlig anvendes lige Mol. Kulbrinte, Alkylchlorid og Aluminiumchlorid, og dette indgaar tildels i de dannede Forbindelser; det virker altsaa ikke katalytisk. Det er højst mærkeligt, al Aluminiumchlorid ogsaa virker i modsat Retning altsaa til Fraspaltning af Alkyler af Alkylbenzoler[1]), saa at f. Eks. Toluol spaltes til Benzol og m-Xylol (med lidt p-Xylol). Processen har en meget stor Anvendelighed ogsaa til Fremstilling af andre Forbindelser, idet der foruden egenlige Alkylchlorider ogsaa kan anvendes Chloroform, Syrechlorider, ogsaa aromatiske Chlorider, naar kun Chloret er alifatisk bundet, altsaa f. Eks. $C_6H_5.CH_2.Cl$ og $C_6H_5.CH_2.CH_2.Cl$, men ikke f. Eks. C_6H_5Cl.

5) Af Stenkulstjæren (S. 357) kan vindes: rent Methylbenzol (Toluol), m-Dimethylbenzol (m-Xylol), idet de kun i ringe Mængde tilstedeværende o- og p-Xyloler iltes langt lettere af fortyndet Salpetersyre end m-Xylol; a-Trimethylbenzol (Pseudocumol), idet dettes Sulfonsyre er langt tungere opløselig i fortyndet Svovlsyre end det ledsagende s-Trimethylbenzols. Sml. (3). s-Trimethylbenzol (Mesitylen) vindes bedst ved Opvarmning af Acetone med stærk Svovlsyre[2]) og Fraktionering af Destillatet:

$$3\,CH_3.CO.CH_3 = 3\,CH{\equiv}C.CH_3 + 3\,H_2O = C_6H_3(CH_3)_3 + 3\,H_2O$$ (sml. S. 354).

Cymol (Methylisopropylbenzol, 1.4) findes i forskellige ætheriske Olier, men faas lettest ved Destillation af Campher med Phosphorsyreanhydrid[3]).

Egenskaber. Alle disse Kulbrinter er farveløse, flygtige Vædsker undtagen s-Tetramethylbenzol (Durol), Penta- og Hexamethylbenzol, der (ligesom flere højere homologe) er faste Legemer, som krystalliserer godt af varm Vinaand. Heri ligesom i Æther er alle opløselige; derimod er de uopløselige i

---

[1]) Se især Anschütz og Immendorff. Ber. 18, 657 (1885). [2]) Kane. Pogg. 44, 474, (1837). Fittig. A. 147, 42 (1868). [3]) Dumas og Peligot. B. Jb. 18, 341 (1838). Fittica. A. 172, 307 (1874).

Vand. Alle er mindre vægtfyldige end Vand. Toluol koger ved 110°. Træder en Methylgruppe ind i Alkoholradikalet, stiger Kp. 20 til 25°, træder den ind i Benzolresten, 25 til 30°. Overfor Iltningsmidler er deres Forhold meget karakteristisk. De, der kun indeholder eet Alkoholradikal, iltes alle til Benzoesyre, $C_6H_5.CO.OH$, idet Radikalet C_nH_{2n+1} iltes helt ud til Carboxyl. Indeholder de to Alkoholradikaler, saa giver de ved svagere Iltningsmidler (f. Eks. Kogning med fortyndet Salpetersyre) en Monocarbonsyre, $C_6H_4\begin{cases}C_nH_{2n+1}\\CO.OH\end{cases}$, idet kun det ene Alkoholradikal iltes til Carboxyl. Med stærkere Iltningsmidler, f. Eks. Kaliumdichromat og Svovlsyre, giver Meta- og Paraforbindelserne Dicarbonsyrer, de første Isophtalsyre, de sidste Terephtalsyre (S. 349 og 416—17), medens Orthoforbindelserne i Reglen fuldstændig destrueres af Chromsyre, men kan dannes ved i Steden for denne at anvende Kaliumpermanganat. Paa lignende Maade forholder Trialkylbenzolerne sig. Saaledes giver Mesitylen efterhaanden:

$C_6H_3\langle^{(CH_3)_2}_{CO.OH}$	$C_6H_3\langle^{CH_3}_{(CO.OH)_2}$	$C_6H_3.(CO.OH)_3$
Mesitylensyre	Uvitinsyre	Trimesinsyre

I Kulbrinter med flere Sidekæder iltes den længste først.

Disse Forhold har saa meget større Betydning, som der forekommer en Mængde Isomerier mellem disse Kulbrinter. Da de nemlig har den almindelige Formel C_mH_{2m-6}, saa vil først alle de være isomere, hvori Kulstofatomernes Antal er det samme. Men de almindelige Regler for Isomerier mellem Benzolsubstituter forøger Isomeriernes Antal betydeligt. Af C_9H_{12} f. Eks. vil man først som sædvanlig have:

$C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_4\langle^{CH_3}_{C_2H_5}$	$C_6H_5.C_3H_7$
Trimethylbenzol	Methylæthylbenzol	Propylbenzol

Men af den første Kulbrinte vil 3 isomere være mulige: 1.2.3, 1.2.4 og 1.3.5; af den anden ligeledes, nemlig: 1.2, 1.3 og 1.4; og da i den tredie Propylradikalet kan være enten det primære, $-CH_2.CH_2.CH_3$, eller det sekundære, $-CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$, vil der af denne kunne findes 2 isomere.

Da alle disse Kulbrinter indeholder baade en Benzolrest og

et eller flere Alkyler, har de, som ovenfor antydet, en dobbelt Karakter og kan derfor give 3 forskellige Slags Substitutionsprodukter. Foregaar Substitutionen i Benzolresten, faar vi aromatiske Forbindelser, hvori kun et eller flere af Benzolets Brintatomer er erstattede af Alkyl; sker Substitutionen i Alkylet, faas Forbindelser, der ganske ligner Alkoholer, Syrer, Aldehyder, Anhydrider af de fede Legemers Gruppe; substitueres endelig Brintatomer baade i Benzolresten og i Alkylet, faar vi blandede Forbindelser, der samtidig har Karakter af aromatiske og fede Legemer, f. Eks, Phenolalkoholer, Phenolsyrer, Phenolaldehyder, Anisolsyrer, Diazoalkoholer osv.

Disse overmaade talrige Forbindelsers Forhold kan vi kun oplyse med enkelte særlig vigtige og betegnende Eksempler, for Størstedelen hentede mellem Substituter af Benzolets nærmeste højere homologe, Methylbenzol, eller:

A. Toluol.

Denne Kulbrinte, $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$, dannes ved tør Destillation af mange organiske Stoffer[1]), bl. a. ogsaa af Tolubalsam[2]) (deraf Navnet), men vindes af de lette Stenkulstjæreolier sammen med Benzol og renses ligesom dette ved brudt Destillation i meget sammensatte Apparater. At den kan fremstilles i absolut ren Tilstand af Brombenzol, Jodmethyl og Natrium, er allerede omtalt. Den ligner i høj Grad Benzol, men koger ved 110° og fryser først ved — 102°.

1. Substitutioner i Toluolets Benzolrest.

Ved Indvirkning af Chlor eller Brom paa Toluol og andre Alkylbenzoler dannes Halogensubstituter, og det er herved højst mærkeligt og vigtigt, at i Kulden eller ved Nærværelse af lidt Jod foregaar Substitutionen i Benzolresten, ved Kulbrintens Kogepunkt derimod i Alkoholradikalet[3]). I første Tilfælde faas derfor først Monochlortoluol, $C_6H_4Cl.CH_3$, hvis Chlor er lige

[1]) Pelletier og Walter. A. ch. ph. **67**, 278 (1838). [2]) Deville. Ib. [3] **3**, 168 (1841). [3]) Beilstein og Geitner. A. **139**, 331 (1866).

saa stærkt bundet som Chloret i Chlorbenzol (S. 361); i sidste Tilfælde Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2.Cl$, hvis Chlor forholder sig som Chloret i Chloræthyl o. lign. (sml. nedenfor). Medens vi kun havde 1 Chlorbenzol, kender vi (foruden Benzylchlorid) 3 Monochlortoluoler, af hvilke ved ovennævnte Proces, overensstemmende med Reglen S. 359, 2°, fortrinsvis dannes Parachlortoluol (Smp. 7°) tillige med noget Orthochlortoluol (Smp. — 34°).

Ogsaa ved Opløsning af Toluol i kold, rygende Salpetersyre faas en Blanding af Paranitrotoluol (Smp. 54°) og Orthonitrotoluol, $C_6H_4\langle^{CH_3}_{NO_2}$ (Smp, 10°.5), som udfældes med Vand. Med Salpetersvovlsyre faas ved lav Temp. forholdsvis mere af Orthoforbindelsen ($^2/_3$). De kan vanskeligt adskilles fuldstændigt, men behandles Blandingen af dem med Reduktionsmidler (især pulveriseret Støbejern og Saltsyre), gaar de over til en Blanding af de tilsvarende Amidoforbindelser, nemlig:

Para-[1]) **Orthotoluidin,**[2]) $C_6H_4\langle^{CH_3}_{NH_2}$, af hvilke det første (»almindeligt« Toluidin) danner store, farveløse, prægtigt glindsende Krystalblade (Smp. 45°), medens det sidste er flydende. Og disse kan, om end ikke uden Vanskelighed, skilles fra hinanden. I det store benyttes hertil den Omstændighed, at p-Toluidin forener sig lettere med Syrer end o-Toluidin og uddriver dette af dets Salte. Man kan derfor neutralisere Blandingen brudt med Svovlsyre og destillere. Enten indeholder da Destillatet rent o-Toluidin eller Resten rent p-Toluidinsulfat. Man kan ogsaa fælde den saltsure Opløsning af Blandingen brudt med Oxalsyre, hvorved surt p-Toluidinoxalat først udskilles, medens o-Toluidinoxalatet forbliver opløst. p- og o-Toluidin er begge tungtopløselige i Vand, letopløselige i Vinaand og Æther. I alle væsenlige Forhold ligner de fuldstændigt Anilin. De anvendes i stor Maalestok til Fremstilling af Rosanilinsalte (S. 422), medens m-Toluidin og de fleste andre Metasubstituter af Toluol væsenlig kun har teoretisk Interesse.

---

[1]) Muspratt og A. W. Hofmann. A. 54, 1 (1845). [2]) Rosenstiehl. C. R. 67, 45 (1868).

Ved Ophedning med rygende Svovlsyre giver Toluol efter den almindelige Regel overvejende p- og mindre Mængder o-Toluolsulfonsyre. Men anvendes almindelig konc. Svovlsyre og en Temp. under 100°, stiger o-Syrens relative Mængde. Det er denne, som tjener til Fremstilling af det bekendte Sødningsstof Saccharin[1]), som fra 1885 er Genstand for Fabrikation. Det dannes af Sulfonsyrernes tørre Natriumsalte, $C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2.ONa}$, der som sædvanlig omdannes til Syrechloriderne $C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2Cl}$, af hvilke p-Forbindelsen er krystallinsk og derfor bliver tilbage ved Centrifugering[2]), medens den flydende o-Forbindelse med Ammoniak omdannes til Amidet $C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2.NH_2}$. Dette iltes i neutral Vædske med Kaliumpermanganat til $C_6H_4<^{CO.OK}_{SO_2.NH_2}$. Frigøres Syren heraf med Saltsyre, fraspaltes samtidig Vand, og der dannes $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH$, »Benzoesyresulfinid« (Saccharin) som et i kold Vand meget tungtopløseligt, i varmt Vand og i Vinaand ret opløseligt hvidt Pulver, der i ren Tilstand er 550 Gange saa sødt som Sukker, men ganske mangler dettes Næringsværdi.

Af Toluolphenoler kan de monovalente, de s. k. Kresoler, $C_6H_4<^{CH_3}_{OH}$, ad normal Vej (S. 369) fremstilles af Toluidinerne gennem de tilsvarende Diazoforbindelser. De er farveløse, krystallinske, tungtopløselige i Vand og lugter phenolagtigt. En Blanding af dem findes i Moderluden fra Phenolets Krystallisation. Blandinger af Kresoler og Sæber anvendes som lidet giftige Desinfektionsmidler under Navnene Kresolin, Lysol o. m. a. Den s. k. raa Carbolsyre indeholder kun lidet Phenol, den er en Blanding af de 3 Kresoler, 10-15% Kulbrinter m. m.

Af de 6 mulige og bekendte divalente Toluolphenoler, $C_6H_3<^{CH_3}_{(OH)_2}$, er især Orcin[3]) (1.3.5) mærkeligt. Det kan fremstilles syntetisk og optræder som Sønderdelingsprodukt af Erythrin, naar dette i længere Tid koges med Kalkmælk. Erythrin forekommer i forskellige Farvelavarter (Roccella, Lecanora) og kan udtrækkes af dem med Kalkvand, hvori det er opløseligt, og igen fældes med Saltsyre (Smp. 148°); det er, som alt bemærket (S. 82), en basisk Orsellinsyreæther af Erythrit. Ved længere Kogning med Kalkmælk spaltes dette Alkylsalt nærmest til Erythrit og

---

[1]) Fahlberg og Remsen. Ber. **12**, 469 (1879). [2]) Ved overhedet Vanddamp spaltes det til HCl, H_2SO_4 og Toluol, som igen omdannes til Sulfonsyrer. [3]) Robiquet. A. ch. ph. **42**, 245, (1829).

Orsellinsyre. Men denne sidste er en aromatisk Phenolsyre, nemlig[1]) $C_6H_2\begin{cases}CH_3 & [1]\\(OH)_2 & [3.5]\\CO.OH & [6]\end{cases}$, og sønderdeles som saadan (sml. S. 378) ved denne Behandling til Kulsyre og Orcin, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\(OH)_2\end{cases}$, der altsaa tillige med Erythrit findes i Filtratet fra Calciumhydroxyd og Calciumcarbonat. Efter at Kalken i dette Filtrat er udskilt ved Kulsyre, inddampes næsten til Tørhed, hvorpaa Orcinet udtrækkes med kogende Benzol, som ikke opløser Erythriten[2]). Orcin krystalliserer med 1 Mol. Vand i farveløse Krystaller (Smp. 56°); det smager ubehagelig sødt, er opløseligt i Vand, Vinaand, Æther og Benzol og forholder sig i alle væsenlige Henseender som en Phenol. Ved samtidig Indvirkning af Ammoniak og Luft forener det sig med Ammoniak og Ilt under Udskillelse af Vand og danner Orseillens Farvestof, det s. k. Orcein. Ved Indvirkning af Ammoniak, Luft og Alkalicarbonat paa Orcin dannes Lakmusfarvestoffet[3]). Intet af dem kendes i fuldkommen ren Tilstand. Handelsprodukterne indeholder kun nogle faa Procent af de egenlige Farvestoffer. Resten er Calciumcarbonat, Gips, Kogsalt o. m. a.

En Anisolphenol af Toluol, det s. k. Kreosol, $C_6H_3\begin{cases}OH & [1]\\OCH_3 & [2]\\CH_3 & [4]\end{cases}$, forekommer sammen med Guajacol (S. 383), o. fl. a. Phenoler og Anisoler i Kreosot af Bøgetræ[4]).

2. Substitutioner i Toluolets Methylgruppe.

Vi har allerede nævnt, at man ved Indvirkning af Chlor paa kogende Toluol faar dannet Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2.Cl$. Det er en farveløs Vædske (Kp. 176°) af Alkylchloridernes sædvanlige Egenskaber, dog med en irriterende Lugt. Med Natriumacetat sønderdeles det paa sædvanlig Maade til Chlornatrium og eddikesurt Benzyl, et Alkylsalt, der ved Kogning med Natronlud ligefrem giver:

Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2.OH$, (Phenylcarbinol). Denne, der er isomer med Anisol (S. 381) og Kresol (S. 393), fremstilles ogsaa af sit Aldehyd, Bittermandelolie (se nedenfor), ved Behandling med vinaandigt Kaliumhydroxyd i Kulden[5]), idet:

$$\underset{\text{Bittermandelolie}}{2\,C_6H_5.CHO} + KOH = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5.CH_2.OH} + \underset{\text{Benzoes. Kalium}}{C_6H_5.CO.OK},$$

[1]) Henrich. Ber. 37, 1406 (1904). [2]) Stenhouse. J. ch. soc. 19, 221 (1867). [3]) Se Henrich og Dorschky. Ber. 37, 1416 (1904). [4]) Se især Tiemann og Koppe. Ber. 14, 2005 (1881). [5]) Cannizzaro. A. ch. ph. [3] 40, 234 (1854).

eller ved Indvirkning af Natriumamalgam (sml. S. 257). Lettest faas den ved Elektrolyse af Benzoesyre i alkoholisk, temmelig stærk svovlsur Opløsning. Af substituerede Benzoesyrer dannes paa samme Maade substituerede Benzylalkoholer[1]). Som Alkylsalte af Benzoe- og Kanelsyre forekommer Benzylalkohol i Peru[2])- og Tolubalsam, og i Storax (S. 436), som eddikes. Benzyl i Jasminolie. Benzylalkohol er en farveløs Olie (Kp. 204°), der er ret opløselig i Vand og i alle Forhold i Vinaand, Æther, Svovlkulstof og Eddikesyre. Ved Iltning gaar den let over til sit Aldehyd, Bittermandelolie, og viser i det hele alle de primære Alkoholers Egenskaber, danner en Æther, Alkylsalte, et Mercaptan, Aminer, Phosphiner osv. Koges Benzylchlorid med vinaandigt Cyankalium, faas et Nitril, $C_6H_5.CH_2.CN$, der ved Kogning med Alkalier giver den med Benzoesyre (Phenylmyresyre) homologe Phenyleddikesyre, $C_6H_5.CH_2.CO.OH$ (Smp. 76°), altsaa ganske som Eddikesyre faas af Methylalkohol.

Ligesom Jodalkyler med Sølvnitrit giver Nitroparaffiner (S. 192), danner Benzyljodid paa samme Maade: $C_6H_5.CH_2.NO_2$, der ogsaa faas ved Opvarmning af Toluol med fortyndet Salpetersyre under Tryk (sml. S. 323). Det er en neutral Olie, der kan brintes til Benzylamin og derfor er en virkelig Nitroforbindelse. Ligesom Nitroparaffinerne er den opløselig i Natronlud som et Natriumsalt, $C_4H_5.CHNa.NO_2$ eller $C_6H_5CH:NO.ONa$ (S. 192), og udskilles uforandret heraf med Kulsyre eller Eddikesyre. Mineralsyrer udskiller derimod en krystallinsk isomer (Smp. 84°), efter al Sandsynlighed $C_6H_5.CH:NO.OH$, der efterhaanden gaar over til Nitroforbindelsen. Denne sidste er en »Pseudosyre«; thi dens Natriumsalt reagerer stærkt alkalisk, men taber efterhaanden sin alkaliske Reaktion, idet Pseudosyren gaar over til den virkelige Syre: $C_6H_5.CH:NO.OH$.

Benzaldehyd[3]), Bittermandelolie, $C_6H_5.CHO$, dannes 1) af Amygdalin (se Glykosider) som ved Indvirkning af Emulsin spaltes til Bittermandelolie, Cyanbrinte og Druesukker[4]). Til Fremstilling udpresses den fede Mandelolie (S. 136) af de bittre Mandler. Oliekagerne henstilles nogen Tid, udrørte med Vand, og derpaa afdestilleres Bittermandelolien, bedst med overhedet Vanddamp. Den raa Olie er blaasyreholdig og derfor meget giftig. Den kan renses paa forskellig Maade, saaledes ved Rystning med en

[1]) Mettler. Ber. 38, 1748 (1905). [2]) E. A. Scharling. V. S. Skr. [5] n. m. 4, 61 (1855). [3]) Opdaget af Martrès. J. pharm. 5, 289 (1803). [4]) Liebig og Wöhler. A. 3, 249 (1832), 22, 1 (1837).

stærk Opløsning af surt Natriumsulfit, hvormed Bittermandelolie, som andre Aldehyder (S. 258), forener sig til en krystallinsk, i kold Vinaand tungtopløselig Forbindelse, der vaskes med Vinaand, og sønderdeles med Sodaopløsning, hvorpaa den opsvømmende Olie afvandes med Chlorcalcium og destilleres[1]). 2) Til teknisk Brug fremstilles Bittermandelolie ved i længere Tid at lede Chlor i kogende Toluol, hvorved dannes det s. k. Benzalchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$ der ved Ophedning med Vand og Kalkmælk omsætter sig til Chlorcalcium og Benzaldehyd. Dette afdestilleres med Vanddamp og renses som oven for. Samtidig med Benzalchlorid dannes mere eller mindre Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$, der med Kalken omsætter sig til letopløseligt benzoesurt Calcium, hvoraf Benzoesyren kan udskilles med en Syre:

$$C_6H_5.CHCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + C_6H_5.CHO + H_2O$$
$$2\,C_6H_5.CCl_3 + 4\,Ca(OH)_2 = 3\,CaCl_2 + (C_6O_5.CO.O)_2Ca + 4\,H_2O$$

Imidlertid kommer Benzalchloridet let til at indeholde Chlor, som er traadt i Steden for Brint i Benzolkernen, og som altsaa ikke paavirkes af Kalken. Teknisk Bittermandelolie er derfor i Reglen chlorholdig. — 3) Ved Étard's Reaktion[2]). Mange Alkylbenzoler forener sig med Chromylchlorid, opløst i Chloroform eller Svovlkulstof, og giver da ved Sønderdeling med Vand Aldehyder eller Ketoner. Toluol giver saaledes Benzaldehyd:

$$C_6H_3.CH_3 + 2\,CrO_2Cl_2 = C_6H_5.\dot{C}H\begin{matrix}CrO\langle^{OH}_{Cl_2}\\ CrO\langle^{Cl_2}_{OH}\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5.CHO + 2\,Cr\langle^{(OH)_2}_{Cl_2}$$

$$\text{og } 3\,Cr\langle^{(OH)_2}_{Cl_2} = 2\,CrCl_3 + CrO_3 + 3\,H_2O$$

Fremdeles dannes Benzaldehyd ved tør Destillation af benzoesurt og myresurt Calcium (sml. S. 255), og ved Indvirkning af Natriumamalgam og svag Svovlsyre paa Benzoesyre (Reaktion paa Benzoesyre). Bittermandelolie er en farveløs, stærkt lysbrydende Vædske (Kp. 180°, Vf. ved 15° 1.05) af behagelig Lugt. Den opløses i omtr. 300 D. Vand og i alle Forhold i Vinaand og Æther. Ved Tilledning af Chlor giver den Benzoylchlorid (Benzoesyrens Chlorid). I det hele forholder den sig ganske analogt med de fede Syrers Aldehyder. Allerede i Luften iltes

[1]) Bertagnini. A. 85, 179, 268, (1853). [2]) Étard. A. ch. ph. [5] 22, 218 (1881).

den til Benzoesyre[1]). Med Cyanbrinte forener den sig til et Nitril, der derfor ogsaa findes i den af Amygdalin fremstillede raa Bittermandelolie, og som ved lang Kogning med konc. Saltsyre giver r-Phenylglykolsyre, $C_6H_5.CH(OH).CO.OH$, (r-Mandelsyre[2]), der ved Indvirkning af Penicillium glaucum spaltes og efterlader d-Mandelsyre. Sml. S. 103 og ved Amygdalin.

Som andre Aldehyder giver Benzaldehyd med Hydroxylamin et Aldoxim, $C_6H_5.CH=N.OH$, Benzantialdoxim (Smp. 35°), der i ætherisk Opløsning med Chlorbrinte gaar over til det strukturidentiske, men stereoisomere Benzsynaldoxim (Smp. 125°). Dette giver, i Modsætning til Antiformen, med Eddikesyreanhydrid let Benzonitril under Tab af Vand[3]) og gaar ved Overhedning igen over til Antiformen. Sml. S. 39.

Benzaldehyd anvendes som saadant i Parfumeriet, desuden til Fremstilling af Malachitgrønt o. l Farvestoffer (S. 421), Kanelsyre (S. 436) og Benzoesyre.

Ved Antagelsen af sammensatte Radikaler i Kemien har Bittermandelolie spillet en vigtig Rolle, idet Liebig og Wøhler[4]), i deres berømte Undersøgelse af den, 1832, for første Gang viste, at et iltholdigt Radikal, Benzoyl, C_7H_5O, med Lethed kunde overføres fra en Forbindelse til en anden.

Benzoesyre, $C_6H_5.CO.OH$, forekommer dels fri, dels som Alkylsalte i forskellige flygtige Olier, Balsamer og Harpixer, især i Benzoeharpiks, ogsaa i forraadnet Urin af Planteædere som Sønderdelingsprodukt af Hippursyre (s. nedenfor). Den fremstilles 1) i det mindre af Benzoeharpiks (se Harpikser) ved forsigtig tør Destillation[5]), eller ved at udkoge Harpiksen med Kalkmælk, inddampe Filtratet (som indeholder letopløseligt benzoesurt Calcium) stærkt, udskille Syren med Saltsyre og omkrystallisere den af kogende Vand[6]). — 2) I det store fremstilles den ved at lede Chlor i kogende Toluol, saa længe det optages, og dekomponere det dannede Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$, ved Ophedning med Vand og Kalkmælk (sml. S. 396, 2°) eller med Vand og lidt Ferridbenzoat[7]). Dog er den saaledes dannede Benzoesyre altid chlorholdig. — 3) Af Hippursyre (S. 400).

---

[1]) Sml. Baeyer og Villiger. Ber. 33, 1581 (1900). [2]) Winckler. A. 4, 246 (1832), 18, 310. [3]) Se nærmere Luxmoore. J. ch. soc. 69, 177 (1896) og ce S. 38 citerede Kilder. [4]) A. 3, 249. [5]) Blaise de Vigenère 1608. [6]) Scheele 1775. [7]) Schultze. Ber. 28, Ref. 879 (1895).

Da Planteædernes Urin indeholder denne sidste i betydelig Mængde, saa inddamper man Urinen og koger den med konc. Saltsyre, hvorved Hippursyren spaltes til letopløseligt saltsurt Glycin og tungtopløselig Benzoesyre (S. 225)[1]; eller man lader Urinen raadne, hvorved samme Sønderdeling foregaar, fælder Phosphorsyre m. m. med Kalkmælk og sønderdeler det benzoesure Calcium i Filtratet med Saltsyre. Men i øvrigt kan Benzoesyre dannes syntetisk paa mange Maader. Vi har allerede nævnt, at alle Alkylbenzoler med eet Alkoholradikal kan iltes til Benzoesyre (S. 390 ø.). Denne dannes ligeledes, naar man ledes Kulsyre i en ætherisk Opløsning af Brombenzol under Tilsætning af Natrium:

$$C_6H_5.Br + CO_2 + 2\,Na = C_6H_5.CO.ONa + NaBr;$$

eller bedre af Jodbenzol, Magnium og Kulsyre[2]; ved Ophedning af Phtalsyre med Kalk til c. 340°:

$$C_6H_4(CO.OH)_2 = C_6H_5.CO.OH + CO_2;$$

ved Ophedning af tørt benzolsulfonsurt og myresurt Kalium:

$$C_6H_5.SO_3K + HCO.OK = C_6H_5.CO.OK + SO_3KH;$$

ved Opvarmning af Benzonitril, $C_6H_5.CN$, med Saltsyre eller Alkalier:

$$C_6H_5.CN + 2\,H_2O = C_6H_5.CO.OH + NH_3.$$

Dette Benzonitril kan fremstilles paa forskellig Maade, bl. a. ved tør Destillation af benzolsulfonsurt Kalium med Cyankalium, idet det oprindeligt dannede Cyanphenyl, $C_6H_5.\overset{v}{N}C$, ved den høje Temp. gaar over til $C_6H_5.\overset{III}{C}N$. I alt Fald gaar det virkelige Cyanphenyl (dannet af Chloroform, Anilin og vinaandigt Kaliumhydroxyd og af samme almindelige Egenskaber som de virkelige Alkylcyanider, S. 187) ved Opvarmning til 220° over til Benzonitril.

Disse syntetiske Dannelsesmaader af Benzoesyre er vigtige, fordi de analoge Processer kan benyttes til Fremstilling af mange andre aromatiske Syrer.

Benzoesyre krystalliserer i farveløse, glindsende Naale. Den ved tør Destillation af Harpixen fremstillede Syre har en be-

[1]) Dessaignes. A. ch. ph. [3] 17, 50 (1846). [2]) Gatt. 301.

hagelig aromatisk Lugt, som hidrører fra Spor af fremmede Stoffer. Det er den, der anvendes i Medicinen (sml. Ravsyre). Den rene Syre er uden Lugt. Den smelter ved 121° og koger ved omtr. 250°, men fordamper allerede ved betydelig lavere Temp. og er let flygtig med Vanddamp. Dampene fremkalder Hoste. Den opløses af 372 D. Vand paa 15°, meget lettere af varmt, let af Vinaand, Æther og Benzol; ogsaa af Petroleumsæther (Forskel fra Hippursyre).

Hvad Syrens Styrke angaar, er 100 K = 0,00600 (sml. S. 93).

Saltene (Benzoater) er næsten alle letopløselige i Vand, de fleste ogsaa i Vinaand. Kun Bly-, Sølv- Cuprid- og Mercurosaltet lige som det isabellefarvede Ferridsalt, der fældes af neutrale benzoesure Alkalier ved Jernchlorid, er tungt- eller uopløselige. Af alle benzoesure Salte udskilles fri Benzoesyre ved Tilsætning af svag Svovl-, Salt- eller Salpetersyre.

Benzoesyrens Anhydrid (Smp. 42°), Chlorid (Kp. 198°), Amid (Smp. 128°) osv. fremstilles ganske analogt med de tilsvarende Forbindelser af de fede Syrer og har analoge Egenskaber. Dog omsætter Benzoylchlorid sig ikke nær saa hurtigt med Vand som andre Syrechlorider; det anvendes hyppig til at indføre Benzoyl, $-CO.C_6H_5$, i Steden for Hydroxylbrint eller Amidbrint i Alkoholer, Phenoler og Aminer, en Proces, der især gaar let for sig i Nærværelse af Natronlud eller kuls. Alkalier (Schotten-Baumanns Reaktion[1]). Ogsaa Ketoner dannes paa samme Maade som af de fede Syrer. Saaledes faas ved tør Destillation af Calciumbenzoat Benzophenon, idet:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CO.|O \\ C_6H_5.|CO.O \end{matrix}\right\} Ca = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_9H_5 \end{matrix}\right\} CO + CO_3Ca.$$

Det krystalliserer meget let, er uopløseligt i Vand, letopløseligt i Vinaand og Æther og giver ved Brintning med Natriumamalgam og Vand Diphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2.CH.OH$, (Benzhydrol) (Smp. 68°). Ved Ophedning af en Blanding af lige Mol. Calciumbenzoat og et Calciumsalt af en fed Syre dannes en hel Række blandede Ketoner, $C_6H_5.CO.C_nH_{2n+1}$, i Form af flygtige Olier, der ved Iltning giver Benzoesyre og de fede Syrer

[1]) Schotten. Ber. 17. 2545 (1884). Baumann. Ber. 19, 3218 (1886).

$C_nH_{2n}O_2$, ved Brintning de sekundære Alkoholer $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}CH.OH$, (sml. S. 260 og 257). Saadanne blandede Ketoner, af hvilke her blot skal nævnes Acetophenon[1]), $C_6H_5.CO{\cdot}CH_3$ (Smp. 20°.5, Kp. 202°), ogsaa kaldet Hypnon, fordi det er anvendt som Sovemiddel (ὕπνος, Søvn), faas dog lettest af de aromatiske Kulbrinter og alifatiske Syrechlorider (f. Eks. C_6H_6 og $CH_3.CO.Cl$) ved Chloraluminiumprocessen.

Som et vigtigt Derivat af Benzoesyre maa endnu nævnes:

Hippursyre, $\begin{matrix}CH_2.NH(CO.C_6H_5)\\ | \\ COOH\end{matrix}$, der i Følge Sammensætning, Dannelsesmaade og Egenskaber er Glycin, hvori et af Amidgruppens Brintatomer er ombyttet med Benzoyl. Hippursyre findes især i Planteædernes Urin[2]) og hidrører vel her fra den Chinasyre (S. 413), der forekommer i Hø. I Menneskets Urin findes den normalt i ringe Mængde, under visse Sygdomme i større. Efter Nydelse af Benzoesyre, Bittermandelolie, Kanelsyre eller Chinasyre optræder en tilsvarende Mængde Hippursyre i Urinen, men Benzoesyre, der indsprøjtes i Blodet, genfindes næsten uforandret i Urinen. Hippursyre fremstilles ved at inddampe Ko- eller Hesteurin betydeligt og efter Afkøling tilsætte et Overskud af Saltsyre. Den herved udfældede Syre renses ved Omkrystallisation af kogende Vand under Tilsætning af Chlorvand. Syntetisk kan den dannes baade ved Opvarmning af Monochloreddikesyre med Benzoesyrens Amid (sml. S. 222) og af Glycin, Benzoylchlorid[3]) og Natronlud[4]) (Eksempel paa Schotten-Baumann's Reaktion, S. 399).

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\ | \\ CO.OH\end{matrix} + NH_2(CO.C_6H_5) = \begin{matrix}CH_2.NH(CO.C_6H_5)\\ | \\ CO.OH\end{matrix} + HCl$$

$$\text{og}\quad \begin{matrix}CH_2NH_2\\ | \\ CO.OH\end{matrix} + Cl.CO.C_6H_5 = \begin{matrix}CH_2.NH(CO.C_6H_5)\\ | \\ CO.OH\end{matrix} + HCl$$

Hippursyre danner farveløse Krystaller, der først opløses i 600 D. koldt Vand; i svag Saltsyre er den endnu tungere opløselig. Den forholder sig som 1-basisk Syre; Zinksaltet er temmelig tungtopløseligt i koldt Vand. Ved Kogning med konc. Saltsyre eller med Alkalier sønderdeles den til Glycin og Benzoesyre.

---

[1]) Friedel. C. R. 45, 1013 (1857). [2]) Rouelle. 1776. Liebig. Pogg. 17, 389 (1829). [3]) Dessaignes. C. R. 37, 251 (1853). [4]) Baum. Ber. 19, Ref. 307 (1896).

Ornithursyre, et Dibenzoylsubstitut af Ornithin (S. 227), og som i meget minder om Hippursyre, men er meget tungtopløselig ogsaa i varmt Vand, findes i Urin af Fugle, som er fodrede med Benzoesyre[1]), og er ogsaa fremstillet syntetisk[2]).

3. Substitutioner samtidig i Toluolets Phenyl- og Methylgruppe.

a. Halogen-, Nitro- og Amidosubstituter.

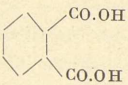
Af disse skal kun nogle Substitionsprodukter af Benzoesyre kortelig berøres. Halogensubstituter af Benzoesyre kan fremstilles ved Iltning af de tilsvarende Toluolforbindelser. Saaledes faas af p- og m-Bromtoluol ved Iltning med Chromsyre de tilsvarende Brombenzoesyrer, medens o-Forbindelserne i Reglen fuldstændig sønderdeles af Chromsyre, men kan faas ved Iltning med Kaliumpermanganat. Ganske lignende er Forholdet ved Nitroforbindelserne. Behandles Benzoesyren selv med Halogener eller konc. Salpetersyre, dannes i Overensstemmelse med Reglen S. 359 overvejende m-Substituter, med Salpetersyre dog tillige, og ved lav Temp. rigelig, o-Nitrobenzoesyre, hvis Baryumsalt er meget lettere opløseligt end m-Syrens, et Forhold der tjener til deres Adskillelse. Begge Syrer er krystallinske og tungtopløselige i koldt Vand. Af Nitrobenzoesyrerne kan som sædvanligt ved Reduktionsmidler (Tin og Saltsyre) fremstilles tilsvarende Amidobenzoesyrer, og heraf igen salpetersure Diazobenzoesyrer, der kan omdannes paa normal Maade (S. 369 f.). Paa den anden Side giver Nitrobenzoesyrerne ligesom Nitrobenzol (S. 367) Azoxy-, Azo- og Hydrazobenzoesyrer. Den vigtigste af disse Forbindelser er:

o-Amidobenzoesyre, $C_6H_4(NH_2).CO.OH$, (**Anthranilsyre**[3]), idet den er et Overgangsled ved Fremstilling af Indigo af Naphtalin. I dette Øjemed ilter man Naphtalin til Phtalsyre med konc. Svovlsyre og noget Kvægsølv[4]) (sml. S. 19 og 415). Phtalsyren omdannes til sit Anhydrid og dette til Phtalimid (S. 416),

[1]) Jaffé. Ber. **10**, 1925; **11**, 406 (1878). [2]) S. P. L. Sørensen. Carlsb. L. M. **6**, 41, (1903), 193 (1905). [3]) Fritzsche. A. **39**, 83 (1841). [4]) Sapper. Ber. **33**, Sonderheft S. LXXX (1900).



$+ 9\,O = 2\,CO_2 + H_2O +$



$\longrightarrow C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O \longrightarrow C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle NH,$

Phtalsyreanhydrid — Phtalimid

hvilket sidste ved Tilledning af Chlor i alkalisk Opløsning giver Phtalaminsyre og dens Monochlorsubstitut:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle NH + NaOH = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.ONa\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\langle\begin{matrix}CO.NHCl\\CO.ONa\end{matrix}$$

Ved en Bechmann'sk Omlejring (sml. S. 205 og 265) opstaar heraf $C_6H_4\langle\begin{matrix}NH.CO.Cl\\CO.ONa\end{matrix}$, som i den alkaliske Vædske taber HCl og giver $C_6H_4\langle\begin{matrix}N:CO\\CO.ONa\end{matrix}$, der som andre Carbimider (S. 189) af Natronlud sønderdeles til Natriumcarbonat og et primært Amin, her Anthranilsyrens Natriumsalt[1]). Anthranilsyren krystalliserer i Blade, er tungtopløselig i koldt Vand, kan ved forsigtig Ophedning sublimere, men spaltes ved Destillation til Kulsyre og Anilin: $NH_2.C_6H_4.CO.OH = NH_2.C_6H_5 + CO_2$ (deraf Navnet: ἄνθραξ, Kul—Anilin). Kobbersaltet er meget tungtopløseligt, hvad der tjener til fuldstændig Udskillelse af Syren. At den er en Orthoforbindelse følger af dens Fremstilling af Naphtalin.

Ligesom Ammoniak med Monochloreddikesyre giver Glycin, danner Anthranilsyre paa samme Maade Phenylglycinorthocarbonsyre (Smp. 212°), et Overgangsled mellem Anthranilsyre og Indigo[2]) (se dette).

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}NH_2\\CO.OH\end{matrix} + Cl.CH_2.CO.OH = HCl + C_6H_4\langle\begin{matrix}NH.CH_2.CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$$

b. Andre Substituter af Toluol.

Af de herhen hørende talrige Forbindelser skal særlig nævnes Eksempler paa Phenolalkoholer, Phenolaldehyder og Phenolsyrer samt Forbindelser, der slutte sig til disse.

---

[1]) Hoogewerf og van Dorp R. P. B. **10**, 6 (1891). [2]) Heumann. Ber. **23**, 3432 (1890).

Salicylalkohol[1]) $C_6H_4\langle^{OH}_{CH_2.OH}\,^{[1]}_{[2]}$, Saligenin, o-Oxybenzylalkohol. Denne Forbindelse afledes af Toluol ved, at et af Phenylets og et af Methylets Brintatomer ombyttes med Hydroxyl. Den er altsaa halvt Phenol, halvt Alkohol. Det er klart, at 3 isomere er mulige, og de kendes alle 3. Saligenin fremstilles af Salicin (S. 335), som nemlig ved omtr. 40° sønderdeles af Emulsin (S. 315) til Saligenin og Druesukker under Optagelse af Vand. Ved Henstand udkrystalliserer en Del af Saligeninet; Resten udrystes med Æther. Det opløses ogsaa af Vinaand og 1 Mol. af Vand. Det smelter ved 86° og sublimerer let. Af Jernchlorid farves Opløsningen blaa. Ved Iltning giver det først Salicylaldehyd, derpaa Salicylsyre. Af fortyndede Syrer omdannes det let til et tungtopløseligt, amorft Anhydrid, Saliretin.

Salicylaldehyd, $C_6H_4\langle^{OH}_{CHO}\,^{[1]}_{[2]}$, (o-Oxybenzaldehyd) forekommer i mange urteagtige Spiræa-Arter, hvoraf det kan vindes ved Destillation med Vand[2]), og i Larven af Chrysomela populi. Det dannes desuden ved forsigtig Iltning af Saligenin eller Salicin med Chromsyre[3]) og fremstilles ved en meget mærkelig Reaktion[4]), nemlig ved Opvarmning af Phenol med Natronlud og Chloroform, idet:

$$C_6H_5.OH + 2\,NaOH + CHCl_3 = C_6H_4\langle^{ONa}_{CHCl_2} + NaCl + 2\,H_2O$$

og $C_6H_4\langle^{ONa}_{CHCl_2} + 2\,NaOH = C_6H_4\langle^{ONa}_{CHO} + 2\,NaCl + H_2O$ (sml. S. 396).

Efter Afdestillation af Overskud af Chloroform frigøres Salicylaldehydet af det dannede Phenolat ved svag Overmætning med Svovlsyre og afdestilleres derpaa med Vanddamp, hvorved det skilles fra samtidig dannet p-Oxybenzaldehyd. Denne Reaktion synes at kunne anvendes ganske almindeligt paa Phenoler, Phenolsyrer, Anisoler og Anisolsyrer. Der opstaar altid samtidig 2 isomere, af hvilke den ene (som Salicylaldehyd) har Gruppen CHO i Ortho-, den anden samme Gruppe i Parastilling i For-

---

[1]) Piria. A. ch. ph. [3] **14**, 257 (1845). [2]) Pagenstecher. Buchn. R. **49**, 337, (1834). [3]) Piria. A. ch. ph. **69**, 281 (1838). [4]) Reimer og Tiemann. Ber. **9**, 423, 824, 1268 (1876).

hold til Phenolhydroxylet. Findes i en Phenolsyre Carboxylgruppen selv i Parastillingen, saa uddrives den ligefrem af Aldehydgruppen. F. Eks.:

$$C_6H_4\langle^{OH}_{CO.OK}\ ^{[1]}_{[4]} + CHCl_3 + NaOH = C_6H_4\langle^{ONa}_{CHCl_2} + KCl + CO_2 \text{ osv.}$$

Salicylaldehyd er en vellugtende Vædske (Smp. ÷ 20°, Kp. 196°.5), der er noget opløselig i Vand. Det er halvt Phenol, halvt Aldehyd. Som Phenol farves det violet af Jernchlorid og danner Phenolater med Baser; som Aldehyd danner det et tungtopløseligt Dobbeltsalte med surt Natriumsulfit og iltes let til Salicylsyre.

Salicylsyre, $C_6H_4\langle^{OH}_{CO.OH}$ (o-Oxybenzoesyre) er først fremstillet 1838 af Piria[1]) ved Smeltning af Salicylaldehyd med Kalihydrat:

$$C_6H_4\langle^{OH}_{CHO} + 2\,KOH = C_6H_4\langle^{OK}_{CO.OK} + H_2O + 2\,H$$

Den udgør i Form af salicylsurt Methyl (sml. S. 64), $C_6H_4\{^{OH}_{CO.OCH_3}$, Hovedbestanddelen af Vintergrøntolie[2]) (af Gaultheria procumbens) og fremstilledes tidligere af denne ved Forsæbning; fra 1874 derimod paa en Maade, der oftere anvendes til Fremstilling af Phenolsyrer, nemlig ved samtidig Indvirkning af Natrium og Kulsyre paa Phenol[3]) (Kolbe's Proces). Sml. S. 398 n. I Praksis ophedes Natriumphenolat i en Kulsyrestrøm til 180°, hvorved et Natriumsalicylat, hvori ogsaa Phenolhydroxylets Brint er ombyttet med Natrium, bliver tilbage, medens Halvdelen af Phenolet destillerer over som saadant:

$$2\,C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\{^{ONa}_{CO.ONa} + C_6H_5.OH.$$

Det har imidlertid vist sig[4]), at der ved Indvirkning af Kulsyre paa Natriumphenolet ved almindelig Temp. dannes phenylkulsurt Natrium, som ved 120—30° i lukkede Kar kvantitativt omsætter sig til det isomere Natriumsalicylat:

---

[1]) A. ch. ph. **69**, 298. [2]) Cahours. C. R. **16**, 853 (1843). [3]) Kolbe og Lautemann. A. **113**, 125 (1860); Kolbe. J. pr. Ch. [2] **10**, 95 (1874). [4]) Schmitt. J. pr. Ch. [2] **31**, 397 (1885).

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_5.O.CO.ONa = C_6H_4\langle^{OH}_{CO.ONa}$$

I Tekniken presses derfor Kulsyre ind i Autoklaver med Natriumphenolat, og derpaa ophedes til 120—150°; dog benyttes ogsaa den ældre Metode. Af Reaktionsproduktet frigøres Salicylsyren med Saltsyre og renses paa forskellig Maade (Omkrystallisation af Vand; Destillation med overhedet Vanddamp; Dialyse; Omdannelse til Calciumsalt). Det er højst mærkeligt, at naar man anvender Kalium- i Stedet for Natriumphenolat, saa dannes vel ved lavere Temp. (150°) Salicylsyre, men ved højere (220°) den isomere Paraoxybenzoesyre. Salicylsyren kan ogsaa dannes ved en Fremgangsmaade, analog med den ovenfor nævnte til Fremstilling af Phenolaldehyder, nemlig ved Opvarmning af Phenol med svagt vinaandig Natronlud og Tetrachlormethan[1]).

$$C_6H_5.OH + 2\,NaOH + CCl_4 = C_6H_4\langle^{ONa}_{CCl_3} + NaCl + 2\,H_2O$$

og $C_6H_4\langle^{ONa}_{CCl_3} + 4\,NaOH = C_6H_4\langle^{ONa}_{CO.ONa} + 3\,NaCl + 2\,H_2O$ (sml. S. 397).

Ligesom ved Chloroformprocessen (se ovenfor) dannes her samtidig Paraoxybenzoesyre og Salicylsyre, den første endog i overvejende Mængde, og Chlorkulstofprocessen synes at have en ligesaa almindelig Karakter som hin. — Salicylsyren krystalliserer let, smelter ved 156°, sublimerer ved forsigtig Opvarmning (især i Vakuum) uforandret, men spaltes ved hurtig Opvarmning til 220° til Phenol og Kulsyre (S. 378). Den opløses i omtr. 1000 D. Vand paa 0°, i omtr. 13 D. Vand paa 100°, let i Vinaand, Æther og Chloroform. Med Jernchlorid farves en Salicylsyreopløsning dybt blaaviolet, og en alkalisk Opløsning af Syren farves brun i Luften (Phenolreaktioner). Salicylsyrens Alkalisalte er alle letopløselige og krystallinske; ligeledes det normale Calciumsalt.

Salicylsyren anvendes i Medicinen som antiseptisk Middel og forskellige salicylsure Alkaloidsalte som virksomme Lægemidler. Ogsaa i Tekniken anvendes denne Syre til flere vigtige Azofarvestoffer.

At Salicylsyren og derfor ogsaa dens Alkohol og Aldehyd er Orthoforbindelser, følger af, at den kan dannes af Anthranilsyre (S. 402) ved Indvirkning af Salpetersyrling i Varmen[2]).

---

[1]) Hasse. Ber. **10**, 2185 (1877). [2]) Gerland. J. ch. soc. **5**, 133 (1852).

Salicylsyren viser (som Phenolsyrer i det hele) i sine almindelige Forhold megen Lighed med Glykolsyrerækken, kun med den Forskel, som betinges af, at Phenoler er mere elektronegative end Alkoholer. Saaledes giver den med Alkalicarbonater normale salicylsure Salte, med stærke Alkalier derimod Salte, som tillige er Phenolater. Opvarmet med Alkoholer og og Svovlsyre danner den normale Alkylsalte, f. Eks. salicylsurt Methyl (se ovenfor), Æthyl og Amyl, der alle er vellugtende Vædsker, som benyttas i Parfumeriet. Ved Opvarmning med Alkalier forsæbes disse paa sædvanlig Maade (se ovenfor). Behandles de derimod i Kulden med konc. Natronlud, saa udskilles krystallinske natriumsalicylsure Alkylsalte (sml. S. 179). Disse danner med Syrer igen salicylsure Alkylsalte; ved Kogning med Vand sønderdeles de til Natriumsalicylat og Alkoholer; ved Ophedning med Alkyljodider giver de Jodnatrium og Forbindelser, der er halvt salicylsure Alkylsalte, halvt Anisoler, f. Eks. $C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\CO.OC_2H_5\end{cases}$, og af hvilke ved Forsæbning dannes Salte af Anisolsyrer, f. Eks. $C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\CO.ONa\end{cases}$, som ved Tilsætning af Syrer udskiller de frie Anisolsyrer.

Foruden ved disse Forhold viser Salicylsyrens Analogi med Glykolsyrerækken sig i, at den (i Xylolopløsning med Phosphoroxychlorid som Afvandingsmiddel, sml. S. 164) danner Anhydridet Salicylid, der ligesom Glycolid (S. 167) kendes i polymere Former. Tetrasalicylid, $\begin{matrix}CO.C_6H_4.O.CO.C_6H_4.O\\O.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.CO\end{matrix}$' kan udtrækkes af Blandingen med kogende Chloroform og krystalliserer pragtfuldt med 2 Mol. Krystalchloroform[1]). Sml. S. 327.

Salicylsurt Phenyl, $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CO.O.C_6H_5\end{matrix}$, (Salol)[2]) faas af lige Mol. Natriumsalicylat og Natriumphenolat ved Indvirkning af Phosphoroxychlorid eller Carbonylchlorid (sml. S. 164):

$$2\,HO.C_6H_4.CO.ONa + 2\,C_6H_5.ONa + POCl_3 = 2\,HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_5 + 3\,NaCl + NaPO_3$$

$$HO.C_6H_4.CO.ONa + C_6H_5.ONa + COCl_2 = HO.C_6H_4.CO.OC_6H_5 + 2\,NaCl + CO_2$$

Reaktionsmassen udvaskes med Vand, og det tilbageblivende Salol omkrystalliseres af Vinaand. Farveløse Krystaller (Smp. 42°), der anvendes som antiseptisk Middel.

---

[1]) Anschütz. A. 273, 94 (1893). [2]) Nencki. D. R. P. 38973 (1886).

Som Eksempel paa en Anisolalkohol, et Anisolaldehyd og en Anisolsyre skal her nævnes Anisalkohol, Anisaldehyd og Anissyre, der dog ikke svarer til Salicylsyre osv., men til den isomere Paraoxybenzoesyre (1.4).

Anisaldehyd, $C_6H_4\langle^{O.CH_3}_{CHO}\ ^{[1]}_{[4]}$, faas af en Anisol, det s. k. Anethol, $CH_3.O.C_6H_4.CH = CH.CH_3$ (altsaa en Methylanisol af Phenylpropylen, S. 434 n.), der udkrystalliserer ved Afkøling af mange flygtige Olier[1]) (Anis-, Fennikel-, Esdragon- og Stjerneanisolie) og kan renses ved Omkrystallisation af Æther (Smp. 23°.5). Anetholets Konstitution fremgaar af, at det kan dannes syntetisk af Anisaldehyd og propions. Natrium[2]) efter Perkin's Reaktion (S. 133 n):

$$CH_3.O.C_8H_4.CH\boxed{O} + CH_3.C\boxed{H_2}.CO.OH = H_2O + \underset{\text{p-Oxymethylcrotonsyre}}{CH_3.O.C_6H_4.CH = CH_3.C.CO.OH}$$

som ved Ophedning afgiver Kulsyre: $\underset{\text{Anethol}}{CH_3.O.C_6H_4.CH = CH_3.CH}$

Den giver ved Iltning med svag Salpetersyre Anisaldehyd og Oxalsyre[3]), ved Iltning med Chromsyre den tilsvarende Anissyre[1]), $C_6H_4\langle^{O.CH_3}_{CO.OH}$. Anisaldehydet renses som sædvanligt ved at forene det med surt Natriumsulfit og giver med vinaandigt Kaliumhydroxyd (analogt med Bittermandelolie) samtidig Anisalkohol[4]), $C_6H_4\langle^{O.CH_3}_{CH_2.OH}$, og Anissyre. Anisaldehyd er en Olie af krydret Lugt, Anisalkohol og Anissyre er krystallinske. Den sidste giver med Jodbrinte: Jodmethyl og Paraoxybenzoesyre og karakteriserer sig derved paa en Gang som en Anisol (S. 381) og som en Paraforbindelse. Ved tør Destillation med Calciumhydroxyd giver Anissyre paa normal Maade Anisol, $C_6H_5.O.CH_3$ (S. 381).

Af andre Phenolsyrer, som afledes af Toluol, mærkes Protocatechusyre og Gallussyre.

Protocatechusyre, $C_6H_4\langle^{(OH)_2}_{CO.OH}\ ^{[1.2]}_{[4]}$, dannes ved Smelt-

---

[1]) Cahours. A. ch. ph. [3] 2, 274 (1841). [2]) Perkin. J. ch. soc. 32, 668 (1877). [3]) Cahours. A. ch. ph. [3] 14, 484 (1845). [4]) Cannizzaro og Bertagnini. A. 98, 188 (1856).

ning med Kaliumhydroxyd af Piperinsyre[1]) (se denne), af mange Garvestoffer (S. 412), bl. a. af Catechu, bedst af ostindisk Kino med Natriumhydroxyd, af flere Harpikser og Gummiharpikser og af mange Paraforbindelser (Bromparaoxybenzoesyre, Bromanissyre, Eugenol (S. 439). Massen opløses i Vand, overmættes med Syre, og Protocatechusyren udrystes med Æther, ved hvis Fordampning den krystalliserer med 1 Mol. Vand, der gaar bort ved 100°. Den er tungtopløselig i koldt, letopløselig i kogende Vand og i Vinaand; den vandige Opløsning farves mørkt blaagrøn med Jernchlorid. Syren sønderdeles ved tør Destillation til Kulsyre og Pyrocatechin (S. 378 og 383) og kan omvendt dannes af Pyrocatechin ved Ophedning med Ammoniumcarbonat til 140° tillige med en isomer Syre (1.2.3). Sml. Kolbe's Proces (S. 404). Indføres Aldehydgruppen, -CHO, i Pyrocatechin ved Chloroformprocessen (S. 403), dannes Protocatechusyrens krystallinske Aldehyd, $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2 & [1.2]\\ CHO & [4]\end{cases}$, hvoraf

Vanillin[2]) $C_6H_2\begin{cases}OH & [1]\\ O.CH_3 & [2]\\ CHO & [4]\end{cases}$, er en Anisol. Vanillin er Vanillens aromatiske Stof. Det findes ofte udkrystalliseret paa Vanille (Frøkapslerne af Vanilla planifolia), som dog kun indeholder 1 til 2 Proc. deraf, og ganske almindeligt, skønt i meget smaa Mængder, i Ved. Det kan fremstilles 1) af Vanille ved Udtrækning med Æther og skilles da fra andre i Æther opløselige Stoffer ved, at det som Aldehyd forener sig med surt Natriumsulfit og derfor ved Rystning med en konc. Opløsning af dette Salt gaar over i den vandige Opløsning. — 2) Af Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8$, et Glykosid, der forekommer i Naaletræernes Kambialsaft og udkrystalliserer ved Inddampning af denne. Coniferin er letopløseligt i varmt Vand og spaltes af Emulsin (S. 315), under Optagelse af 1 Mol. Vand, til Druesukker og Coniferylalkohol, $C_6H_3\begin{cases}OH & [1]\\ OCH_3 & [2]\\ CH{:}CH.CH_2.OH & [4]\end{cases}$ (S. 297), hvilken sidste kan udrystes med Æther og faas krystallinsk ved Ætherens Fordampning. Ved Iltning af Coniferylalkohol eller lettere af Coniferinet selv

[1]) Strecker. A. 118, 280 (1861). Se ogsaa Fittig. A. 168, 111 (1873).
[2]) Carles. Bull. [2] 17, 12 (1872).

med Chromsyre dannes Vanillin, som udrystes af Vædsken med Æther[1]) — 3) Af Guajacol, $C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\OH\end{cases}$ (S. 383), ved Chloroformprocessen[2]). — 4) Af Eugenol (s. S. 439) eller af Isoeugenol (smst.) ved Iltning med Kaliumpermanganat[3]), Natriumoverilte eller Ozon[4]). — 5) af Protocatechualdehyd eller dets Alkalisalt med Dimethylsulfat[5]); og paa mange andre Maader. — Vanillin krystalliserer i lange, farveløse Naale (Smp. 81°, Kp. 285°) af intensiv Vanillelugt, og sublimerer let. Det er letopløseligt i varmt Vand, Vinaand og Æther. Det er samtidig Phenol, Anisol og Aldehyd og deler Egenskaber med alle 3 Slags Forbindelser. Som Phenol danner det Phenolater med Baser. Som Anisol giver det ved Ophedning med Saltsyre (sml. S. 381) Chlormethyl og Protocatechualdehyd og viser herved tillige, at det hører til samme Række som dette. Som Aldehyd forener det sig med surt Natriumsulfit og giver ved lang Tids Indvirkning af Natriumamalgam Vanillylalkohol, $C_6H_3\begin{cases}OH\\O.CH_3\\CH_2.OH\end{cases}$, der krystalliserer let og ved Iltningsmidler igen danner Vanillin. Allerede ved Henliggen i Luften iltes Vanillin til den tilsvarende Vanillinsyre; men ved andre Iltningsmidler lader denne sig vanskeligt fremstille af Vanillin, derimod faas den let af Coniferin ved Iltning med Kaliumpermanganat, og den kan, skønt kun ad en lille Omvej (Acetylkreosol), fremstilles ved Iltning af Kreosol (S. 394).

En Methylenanisol af Protocatechualdehyd er Piperonal (Heliotropin), $C_6H_3\begin{cases}O\\O\\CHO\end{cases}CH_2\ [1][2][4]$, der først er fremstillet ved Iltning af Piperinsyre[6]) (se denne). Det kan ogsaa faas af Protocatechualdehyd, Methylenjodid (S. 328) og Alkalier[7]), men fremstilles teknisk af Safrol eller lettere af Isosafrol (S. 440) ved Iltning ganske som Vanillin af Eugenol og Isoeugenol. Glindsende Krystalblade (Smp. 37°), der lugter som Heliotroper.

Gallussyre, $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO.OH\end{cases}$ [1.2.3] findes udbredt i Planteriget,

[1]) Tiemann og Haarmann Ber. 7, 613 (1874). [2]) Tiemann og Reimer. Ber. 9, 424 (1876). [3]) E. Erlenmeyer. Ber. 9, 273. [4]) Otto og Verley (1895) L. C. 901. [5]) R. Sommer. D. R. P. 122851; C. C. 1901, II, 517. [6]) Fitlig og Mielck. A. 152, 35 (1869). [7]) Wegscheider. W. Ak. B. 102, IIb, 391 (1893).

snart i Bladene (The), snart i Blomster, Frugter (Dividivi, S. 412), Rødder osv., sandsynligvis altid som Omdannelsesprodukt af Gallusgarvesyre (s. nedenfor). Den fremstilles 1) af denne (eller af pulveriserede Galæbler) ved en Gæringsproces, hvorved visse Svampformer er medvirkende[1]), eller lettere ved at koge Garvesyre med fortyndet Saltsyre og inddampe Vædsken, hvoraf da Gallussyren udkrystalliserer ved Henstand og Afkøling[2]). Gallussyre danner fine, silkeglindsende Naale, der indeholder 1 Mol. Krystalvand, som gaar bort ved 100°. Ved omtrent 200° smelter den og spaltes derpaa snart til Kulsyre og Pyrogallol (S. 378 og 384). Den maa derfor have de 3 Hydroxyler vicine. Det samme gælder en isomer Syre, Pyrogallolcarbonsyre, som kan faas ved Opvarmning af Pyrogallol med surt Kaliumcarbonat[3]). Sml. Kolbe's Proces S. 404. Men hvilken af dem, der er 1.2.3.4 og hvilken 1.2.3.5 (de eneste mulige Former), er ikke ganske sikkert. Gallussyre er tungt opløselig i Æther og i koldt Vand, let i varmt Vand og i Vinaand, ret letopløselig i Eddikeæther. Gallussyre danner som 1-basisk Syre kun normale Alkylsalte, men da den samtidig er trivalent Phenol, giver den med Chloracetyl Triacetylgallussyre, $C_6H_2<^{(O.C_2H_3O)_3}_{CO.OH}$, og kan den efter Omstændighederne ombytte indtil 4 At. Brint med Metal. Ved Overskud af stærkt alkaliske Baser tiltrækker Saltene hurtig Ilt af Luften og farves røde, blaa eller grønne, idet de tilsidst fuldstændig destrueres. Med Jernchlorid giver en vandig Opløsning af Gallussyre et blaasort Bundfald af vekslende Sammensætning, men som baade indeholder Ferro- og Ferridsalt. Den fælder ikke Alkaloidsalte eller Limopløsning og forener sig ikke med Hudens limgivende Væv (sml. Garvesyre). Fri Gallussyre reducerer let Salte af ædle Metaller under Udskillelse af Metallet og reducerer Fehling's Vædske. Den anvendes som Fremkalder i Fotografien, til Fremstilling af Pyrogallol og til forskellige Farvestoffer. Ved Opvarmning med konc. Svovlsyre danner den Rufigallussyre (S. 445). Ved Opvarmning i vinaandig Opløsning med Arsensyre (som herved ikke forandres) gaar den under Tab af $^1/_2$ Mol. Vand over til Anhydridet

---

[1]) Scheele. 1786. [2]) Stenhouse. Phil. Mag. 22, 419 (1843). [3]) Kostanecki. Ber. 18, 3205 (1888).

Digallussyre[1]), der dog ikke, som man har troet, er identisk med Tannin, hvilket sidste har en langt mere kompliceret Bygning og sandsynligvis er en Blanding af flere Gallussyreanhydrider[2]).

Gallusgarvesyre, Tannin, forekommer især i Galæbler, sygelige Dannelser, der fremkaldes ved Stik af Insekter paa Blade og Stængler af forskellige Planter, især Ege (tyrkiske Galæbler) og Rhusarter (kinesiske Galæbler, der indeholder indtil 77 % Tannin); desuden i Sumach (S. 412) og flere andre Garvestoffer. Den fremstilles altid af knuste Galæbler, som udtrækkes med vinaandholdig Æther; Udtrækket blandes med noget Vand; Æther og Vinaand afdestilleres, og Tanninet faas ved Inddampning af den vandige, sirupstykke Opløsning, men maa renses ved fornyet Opløsning i almindelig (vandholdig) Æther; herved udskiller Garvesyren sig opløst i Ætherens Vand som en tyk Syrup, der skilles fra Ætheren og afdampes. Tannin er et amorft, næsten ganske farveløst, glindsende Pulver, der bliver mørkere i Lyset; det har en meget sammensnerpende Smag, opløser sig let i Vand, Vinaand og Glycerin, næppe i Æther, temmelig let i Eddikeæther- Af den vandige Opløsning kan det udsaltes ved forskellige normale Salte f. Eks. Salmiak eller Kogsalt; af koncentrerede Opløsninger ogsaa ved fortyndede Syrer. Ved Opvarmning smelter det og sønderdeles derpaa til Kulsyre, Pyrogallol og en sort Masse. Ved Indvirkning af Gær eller et i Galæblerne indeholdt Gæringsstof sønderdeles Tannin i vandig Opløsning til Gallussyre og Vand, og det samme sker ved Opvarmning med fortyndede Syrer. Som det synes, forekommer Tanninet i Galæblerne i Form af et meget ubestandigt Glykosid, saaledes at det raa Tannin ved de nævnte Processer foruden Gallussyre giver en iøvrigt meget vekslende Mængde Sukker, medens det rene kun giver Gallussyre og derfor sikkert bestaar af Anhydrider af denne. I Overensstemmelse hermed indeholder det Phenolhydroxyler, hvis Brint kan ombyttes med Acetyl. Tannin drejer Polarisationsplanet til højre, men efter Rensningen i forskellig Grad. De gallusgarvesure Salte har en temmelig vekslende Sammensætning og er i det hele

[1]) H. Schiff, A. 175, 165 (1875). [2]) Walden. Ber. 31, 3167 (1898).

meget ubestandige. Overfor Alkalier forholder de sig omtrent som de gallussure Salte (optager Ilt af Luften og farves stærkt). Med Jernchlorid danner Tannin ligesom Gallussyre et blaasort Bundfald, der let opløses af Syrer, og som har en meget vekslende Sammensætning. Herpaa beror Galæblers Anvendelse til Blæk og til Sortfarvning. Tannin fælder Opløsninger af Albumin og andre Proteinstoffer og benyttes derfor i stor Maalestok til Klaring og Konservering af Vin og Øl. Det fælder Alkaloidsalte og Limopløsninger og forener sig ved en ejendommelig Overfladevirkning med Hudens limgivende Væv. Renset og fintdelt Hud kan optage Tanninet næsten fuldstændig af dettes Opløsning. Da Tannin forener sig baade med Plantetrevlestoffer og med Farvestoffer til temmelig bestandige Forbindelser, saa anvendes det i stor Maalestok som Bejtse ved Farvning af Bomuld og Linned. Paa Grund af sine sammensnerpende Egenskaber benyttes det i Medicinen.

Garvestoffer. Lignende Forbindelser som Tannin forekommer udbredte i Planteriget f. Eks. i Chinabark, Kaffebønner, Gultræ (Veddet af Chlorophora tinctoria, L.) og de nedenfor nævnte Garvematerialier. De er svage Syrer, smager sammensnerpende og giver med Ferridsalte sorteblaa eller grønne Forbindelser. Næsten alle fælder Alkaloidsalte, Proteinstoffer, Limopløsninger, og mange af dem forener sig med Hudens limgivende Væv til temmelig bestandige Forbindelser (Læder). De fældes alle af Blyacetat og Brækvinsten, og af disse Bundfald kan de frigøres med Svovlbrinte. Mange kan ogsaa fældes af Syrer, især af Svovlsyre. Mange af dem er Glykosider og spaltes ved Kogning med fortyndede Syrer til Sukker og røde amorfe Farvestoffer, der ogsaa findes i Planterne selv (Barkens brune Farve). De fleste giver ved Smeltning med Kalihydrat Phenoler og Phenolsyrer (især Protocatechusyre). Kun ganske enkelte er krystallinske. I det hele er de meget ufuldstændig bekendte og har i ren eller renset Tilstand ingen Anvendelse. Derimod benyttes i stor Maalestok de Raastoffer, hvori de forekommer, eller Ekstrakter deraf til Garvning (s. limgivende Væv) og Farvning. Til Garvning er Egebark (hvori Egegarvesyre) uden Sammenligning det vigtigste. Den faas ved Afbarkning af unge Ege om Foraaret. Ogsaa Barken af Hemlockgranen (Abies canadensis), af El, Pil, Birk og flere udenlandske Træer finder Anvendelse til Garvning; ligeledes Sumach (pulveriserede Blade og Stilke af Rhus coriaria, Sydeuropa), Dividivi (Bælgene af Cæsalpinia coriaria, Venezuela o. fl. St.), Catechu (Ekstrakt af Vedet af Acacia Catechu, Bagindien), Kino (den indtørrede Saft af Pterocarpus Marsupium, Malabarkysten, og forskellige Eucalyptusarter, Australien), Gambir (Ekstrakt af Blade og unge Stængler af Nauclea Gambir; især Malacca). Flere af disse anvendes ogsaa i Farveriet; her anvendes ligeledes

Galæbler, Valonea (eller Agerdopper; Frugtskaale af Quercus Valonia, Lilleasien, og Q. macrolepis; Grækenland, Syditalien).

Af det næste Led efter Gallussyre (S. 409 n.) i Rækken af Toluolets Phenolsyrer, $C_6H\begin{cases}(OH)_4\\CO.OH\end{cases}$, er Chinasyre[1]), $C_6H_7\begin{cases}(OH)_4\\CO.OH\end{cases}$ et Brintningsprodukt, idet den er Tetraoxy-Hexamethylencarbonsyre (sml. S. 343). Den forekommer især i Chinabark, bunden til Kalk og Chinaalkaloider, men ogsaa i Kaffebønner, i Vaccinium myrtillus, i Enghø osv. Af Chinabark fremstilles den ved at udtrække den med Vand, udfælde Chinagarvesyre, Alkaloider m. m. ved Kalkmælk og inddampe Filtratet stærkt. Heraf udkrystalliserer ved Henstand chinasurt Calcium, hvoraf Syren frigøres med Oxalsyre. Chinasyren krystalliserer let (Smp. 162°), er letopløselig i Vand, tungtopløselig i stærk Vinaand, uopløselig i Æther. Den er venstredrejende, reduceres ved Ophedning med Jodbrintesyre til Benzoesyre og giver ved Iltning med Svovlsyre og Brunsten bl. a. let Chinon (S. 386). Opvarmet med Eddikesyreanhydrid optager den 4 Acetylgrupper i Stedet for 4 At. Brint og viser sig derved som Tetraoxysyre.

Ganske lignende Forhold, som vi nu have lært at kende hos Toluolets Substitutionsprodukter, genfindes for de højere homologe, Æthylbenzol, Propylbenzol osv. Et Par vigtige Forbindelser, som afledes af Propylbenzol, $C_6H_5.C_3H_7$, er Phenylalanin og Tyrosin.

Phenylalanin, $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO.OH$ (β-Phenyl α-Amidopropionsyre) er et konstant Spaltningsprodukt af en Mængde Proteinstoffer og kan fremstilles syntetisk ved en Malonsyreæthersyntese[2]).

Tyrosin, p-Oxyphenylalanin, $HO.C_6H_4.CH(NH_2).CO.OH$, dannes ligeledes ved Sønderdeling af de fleste Proteinstoffer ved Forraadnelse (findes bl. a. i gammel Ost) eller ved Kogning med Syrer eller Alkalier. Det er først fremstillet ved Smeltning af frisk Ost (τυρός, Ost) med Kalihydrat[3]). Det faas samtidig med Leucin (S. 226) af Casein og skilles let derfra ved sin ringe Opløselighed i Vand; i størst Mængde vel af Silkefibroin (se

---

[1]) Hofmann. 1790. [2]) S. P. L. Sørensen. Carlsb. L. M. 6, 12 (1903).
[3]) Liebig. A. 57, 127 (1846).

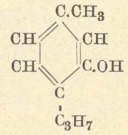
Proteinstoffer) ved Kogning med fortyndet Svovlsyre. Ogsaa syntetisk kan det fremstilles paa flere Maader, f. Eks. ved at nitrere Phenylalanin, brinte Nitrophenylalaninet til Amidophenylalanin og sønderdele dette med 1 Mol. Salpetersyrling. Tyrosin krystalliserer i fine, silkeglindsende Naale; det er tungtopløseligt selv i varmt Vand, meget tungtopløseligt i Vinaand, uopløseligt i Æther. Det syntetiske er racemisk; det, der er fremstillet af Proteinstoffer ved Kogning med Syrer, er venstredrejende. Ved Kogning med salpetersyrlingholdig Mercuridnitratopløsning (Millon's Reagens) farves det rødt ligesom Proteinstoffer (se disse). Ved Smeltning med Kalihydrat giver det Ammoniak, p-Oxybenzoesyre og Eddikesyre.

B. Dialkylbenzoler.

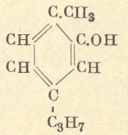
Deres almindelige Forhold er omtalte (S. 390). De simpleste Dialkylbenzoler, de 3 Xyloler, $C_6H_4(CH_3)_2$, er oftere berørte i det foregaaende. Af de mange Derivater af andre Dialkylbenzoler skal her eksempelvis nævnes nogle, der afledes af Cymol, $C_6H_4<^{C_3H_7}_{CH_3}$ (p-Methylisopropylbenzol). Denne vigtige Kulbrinte, der staar i nær genetisk Forbindelse med mange Terpener og Campherarter, udgør en Hovedbestanddel (over 40 %) af »romersk Kommenolie«[1]) (af Frøene af Cuminum Cyminum) og flere andre flygtige Olier; først fremstilledes den ved Destillation af Campher med Phosphorsyreanhydrid[2]). Cymol ansaas længe for p-Methylpropylbenzol, indtil Widman[3]) 1891 beviste, at Propylradikalet deri ikke var det primære, men det sekundære eller, som det hyppig kaldes, Isopropyl (S. 62 ø). Cymol er en vellugtende Olie (Kp. 175°).

Af dets Phenoler mærkes især Thymol og Carvacrol:

Thymol:



Carvacrol:



[1]) Gerhardt og Cahours. A. ch. ph. [3] 1, 102, 372 (1841). [2]) Dumas og Peligot. B. Jb. 18, 341 (1838). [3]) Ber. 24, 439.

Thymol (Thymiancampher[1]) forekommer i Thymianolie (af Thymus vulgaris), men vindes især af Ajowanolie (af Frugten af Carum Ajowan), som indeholder 50 % deraf. Carvacrol vindes af Olien af Origanum hirtum (s. k. »spansk Humleolie«), som indeholder indtil 80 % deraf. Som Phenoler faas de begge ved Udrystning af Olierne med Natronlud, og i Konstitution er de kun forskellige ved Hydroxylets Plads. Denne bevises ved, at de begge ved Ophedning med Phosphorsyreanhydrid giver Propylen, men medens Thymol samtidig giver m-Kresol (S. 393), giver Carvacrol o-Kresol. Thymol danner prægtige Prismer (Smp. 50°) af Thymianlugt, Carvacrol en tyk Olie (Smp. + 0°.5).

I romersk Kommenolie findes ogsaa Cuminol, $C_6H_4<^{C_3H_7}_{CHO}$, et Aldehyd, der forholder sig til Cymol som Bittermandelolie til Toluol. Cuminolet udskilles med surt Natriumsulfit og faas af den dermed dannede krystallinske Forbindelse ved Destillation med Soda. Det er en vellugtende Olie (Kp. 232°), der analogt med Benzaldehyd sønderdeles af alkoholisk Kaliumhydroxyd til Cuminalkohol, $C_6H_4<^{C_3H_7}_{CH_2.OH}$, og Cuminsyre, $C_6H_4<^{C_3H_7}_{CO.OH}$. Ogsaa med svage Iltningsmidler gaar Cuminol over til Cuminsyre, men ved Chromsyre iltes det til Terephtalsyre og viser sig derved at høre til Pararækken (S. 349). Cuminalkohol er flydende, (Kp. 246°) Cuminsyre fast og krystallinsk (Smp. 117°). Den sidste giver ved Ophedning med Kalkhydrat Isopropylbenzol (Cumol, S. 388).

Den vigtigste Rolle, de 3 Dicarbonsyrer, $C_6H_4(CO.OH)_2$, Phtalsyre, Isophtalsyre og Terephtalsyre, spiller med Hensyn til Bestemmelsen af Dialkylbenzolernes Isomerier, er allerede omtalt i det foregaaende (S. 349). Disse Syrer skal nu her nærmere omtales.

Phtalsyre[2]) (1.2) fremstilles i det store, tidligere især ved Iltning af Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, med kogende Salpetersyre; nu især ved at ilte Naphtalinet selv med konc. Svovlsyre og Mercuridsulfat ved over 300°. Den krystalliserer let i Blade og

[1]) Neumann, 1719. Lallemand C. R. 37, 498 (1853). [2]) Laurent. A. ch. ph. 61, 113 (1836). Marignac. A. 42, 215 (1842).

er ret opløselig i kogende Vand ligesom i Vinaand og Æther. Den smelter ved 180°-190°, men spaltes allerede ved denne, lettere ved højere Temp. til Anhydrid og Vand. Af Saltene mærkes det meget tungtopløselige, vandfrie Baryumsalt.

Phtalsyreanhydrid[1]), $C_6H_4<^{CO}_{CO}>O$, vindes i det store ved Ophedning af Syren, bedst i en Kulsyrestrøm. Det sublimerer i lange Naale (Smp. 128°, Kp. 234°) og anvendes til de vigtige Phtalein- og Rhodaminfarvestoffer (S. 430). Ved Ophedning med 1 Mol. Phosphorpentachlorid danner Phtalsyreanhydrid (sml. S. 160) det olieagtige Phtalylchlorid[2]) (Smp. 0°, Kp. 275°), $C_6H_4<^{CO.Cl}_{CO.Cl}$. I Overensstemmelse med denne Formel reduceres Phtalylchlorid med Iseddike og Overskud af Natriumamalgam til Phtalylalkohol[3]) $C_6H_4<^{CH_2.OH}_{CH_2.OH}$, men ved mange andre Reaktioner optræder Phtalylchlorid som $C_6H_4<^{CCl_2}_{CO}>O$ (s. f. Eks. 427). Ved Ophedning af Phtalsyreanhydrid i tør Ammoniak (sml. S. 219) eller med Rhodanammonium[4]) eller ved at opløse det i Ammoniak, afdampe og ophede den smeltede Rest, til alt Vand er gaaet bort, dannes Phtalimid, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH$, der kan sublimere i tynde Blade (Smp. 233°) og er næsten uopløseligt i koldt Vand. Dets Opløsning i absolut Alkohol udskiller med den beregnede Mængde alkoholisk Kaliumhydroxyd Phtalimidkalium, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NK$, der med Alkyljodider let omsætter sig til Alkylphtalimider og derfor spiller en vigtig Rolle ved Fremstilling af primære Aminer og Aminsyrer (S. 204 og 223). Om Phtalsyreanhydridets Omdannelse til Anthranilsyre og den derpaa baserede Indigosyntese se S. 402 og 465.

Isophtalsyre[5]) (1.3) dannes ved Iltning af alle Metadialkylbenzoler (lettest af Metaxylol) ligesom af deres Monocarbonsyrer og Aldehyder. Den krystalliserer i fine Naale, der er tungtopløselige selv i kogende Vand, men letopløselige i Vinaand og Æther. Den smelter først over 300° og sublimerer

[1]) Se S. 415 Anm. 2. [2]) H. Müller. Z. Ch. 1863, 257. [3]) Hessert. Ber. **12**, 646 (1879). [4]) Aschan. Ber. **19**, 1398 (1886). [5]) Fittig. A. **148** 11 (1868).

dernæst uforandret. Baryumsaltet indeholder $6\,H_2O$ og er letopløseligt.

Terephtalsyre[1]) (1.4) dannes ved Iltning med Chromsyre af alle Paradialkylbenzoler ligesom af deres Monocarbonsyrer og Aldehyder, lettest af romersk Kommenolie (Cymol og Cuminol). Paa samme Maade faas den, skønt ikke rigelig, af Terpentinolie (deraf Navnet). Den er et hvidt, krystallinsk Pulver, der er næsten uopløseligt baade i Vand, Vinaand og Æther. Den sublimerer over 300° uforandret og uden først at smelte. Baryumsaltet indeholder $4\,H_2O$ og er meget tungtopløseligt.

Af de talrige Forbindelser, der afledes af de øvrige Polyalkylbenzoler, skal her kun fremhæves den til Hexalkylbenzolerne svarende Syre:

Mellithsyre,[2]) $C_6(CO.OH)_6$ (Honningstensyre). Den forekommer i enkelte Brunkullag i Form af sit Aluminiumsalt, den s. k. Honningsten, $C_6(CO.O)_6\,Al_2, 18\,H_2O$, der danner honninggule Kvadratoktaedre, og den kan dannes ved Iltning af rensede Trækul med en alkalisk Opløsning af Kaliumpermanganat eller ved Kogning med konc. Svovlsyre (sml. Phtalsyre). Ogsaa ved Iltning af Hexamethylbenzol. Af Honningsten fremstilles Mellithsyren ved Kogning med Ammoniumcarbonat. Af Filtratet fra Aluminiumhydroxyd krystalliserer det normale Ammoniumsalt, der ved Fældning med Chlorbaryum giver det tungtopløselige, krystallinske Baryumsalt. Heraf frigøres Syren med Svovlsyre. Den krystalliserer i fine, silkeglindsende Naale, som er letopløselige i Vand og Vinaand. Ved Ophedning for sig spaltes den til Kulsyre og Pyromellithsyre; ophedes den med Glycerin, giver den Kulsyre og Trimesinsyre (der ogsaa dannes ved Iltning af Mesitylen, S. 390); ophedes Mellithsyre med Natronkalk, spaltes den til Kulsyre og Benzol (S. 358):

$$C_6(CO.OH)_6 = 2\,CO_2 + C_6H_2(CO.OH)_4$$ Pyromellithsyre (symm.)
$$C_6(CO.OH)_6 = 3\,CO_2 + C_6H_3(CO.OH)_3$$ Trimesinsyre (symm.)
$$C_6(CO.OH)_6 = 6\,CO_2 + C_6H_6$$ Benzol

[1]) Cailliot. A. ch. ph. [3] 21, 28 (1847). [2]) Klaproth. 1799. Baeyer. A. Suppl. 7, 1 (1870), 166, 325 (1873).

III. Phenylmethaner.

I den ovenfor (S. 391 ff.) givne Fremstilling af Toluolets Derivater har vi betragtet denne Kulbrinte som Methylbenzol, men den kan selvfølgelig lige saa godt opfattes som Phenylmethan, $(C_6H_5)CH_3$, og danner da Udgangspunktet for en anden Række aromatiske Kulbrinter:

$(C_6H_5)\,CH_3$ Phenylmethan (Toluol)
$(C_6H_5)_2CH_2$ Diphenylmethan
$(C_6H_5)_3CH$ Triphenylmethan
$(C_6H_5)_4C$ Tetraphenylmethan

Saadanne Kulbrinter kan fremstilles 1) paa lignende Maade som de S. 388 f. omtalte. Saaledes faas ved Chloraluminiumprocessen Diphenylmethan af Benzylchlorid (S. 394) og Benzol og ligeledes af Methylenchlorid og Benzol; Triphenylmethan af Benzalchlorid og Benzol og ligeledes af Chloroform og Benzol.

$$C_6H_6 + C_6H_5.CH_2Cl = (C_6H_5)_2CH_2 + HCl$$
$$2\,C_6H_6 + CH_2Cl_2 = (C_6H_5)_2CH_2 + 2\,HCl$$
$$2\,C_6H_6 + C_6H_5.CHCl_2 = (C_6H_5)_3CH + 2\,HCl$$
$$3\,C_6H_6 + CHCl_3 = (C_6H_5)_3CH + 3\,HCl$$

2) Ved Afvanding af en Blanding af aromatiske Alkoholer eller Aldehyder og Kulbrinter med konc. Svovlsyre eller Phosphorsyre eller Chlorzink. Saaledes faas Diphenylmethan af Benzylalkohol (S. 394 n.) og Benzol; af den til Diphenylmethan svarende Alkohol (Diphenylcarbinol) og Benzol faas Triphenylmethan; af Bittermandelolie og Benzol: Triphenylmethan:

$$C_6H_6 + C_6H_5.CH_2.OH = (C_6H_5)_2CH_2 + H_2O$$
$$C_6H_6 + (C_6H_5)_2.CH.OH = (C_6H_5)_3CH + H_2O$$
$$2\,C_6H_6 + C_6H_5.CHO = (C_6H_5)_3CH + H_2O$$

Baade Di- og Triphenylmethan er farveløse og krystallinske. De smelter under 100°, men koger først ved meget høje Temperaturer.

Diphenylmethan giver ved Iltning med Chromsyre Benzophenon, $(C_6H_5)_2.CO$, Benzoesyrens Keton.

Triphenylmethan[1]) (Smp. 92°, Kp. 358°) udskiller sig af Benzolopløsning i Krystaller, der indeholder 1 Mol. Krystalbenzol, smelter ved 75° og let forvitrer. Ved Iltning med Chromsyre giver det Triphenylcarbinol (Smp. 159°, Kp. over 360°), der ogsaa dannes ved Kogning af Triphenylmethylchlorid (s. nedenfor) med Vand. Ved Reduktion (Zink og Iseddike) giver Carbinolet igen Triphenylmethan.

Tetraphenylmethan kendes vel, men dannes ikke, som man skulde vente, og som man har troet, ved Chloraluminiumprocessen af Benzol og Tetrachlormethan. Her faas kun Triphenylmethylchlorid[2]) (Smp. 112°), idet:

$$3\,C_6H_6 + CCl_4 = (C_6H_5)_3CCl + 3\,HCl$$

Behandles Triphenylmethylchlorid i Benzolopløsning med Zink eller molekulært Sølv, dannes Chlormetal og Triphenylmethyl, som af Benzolopløsningen kan udskilles i farveløse Krystaller (Smp. 128°) ved Tilsætning af Acetone eller myresurt Æthyl[3]). Med Luftens Ilt forener Triphenylmethyl (R) sig yderst let til et Overilte, R.O.O.R, med Jod til RJ; med Æther danner det en krystallinsk Forbindelse $R_2.O.E_2$, hvori Iltatomet sikkert er tetravalent. Ledes tør Ammoniak i en Benzolopløsning af Jodidet, dannes RNH_2, og man kan fremstille RBr_5 og RJ_5 o. l. Forbindelser[4]). Da det nu oven i Købet viste sig, at Molekulet, kryoskopisk bestemt, tilnærmelsesvis var $(C_6H_5)_3C$, om end Resultatet var temmelig højt[5]), og at Forbindelsen ved Indvirkning af Chlorbrinte i Benzolopløsning kvantitativt gik over til Hexaphenylæthan, $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$ (Smp. 225°) en Kulbrinte, som omtrent samtidig var fremstillet[6]), saa syntes Triphenylmethyl virkelig at være $(C_6H_5)_3.C$ og et Kulstofatom deri trivalent. Ved fornyet Bestemmelse af Molekulet ad kryoskopisk Vej[7]) fandtes det imidlertid $(C_6H_5)_6C_2$, og da man har gjort det i høj Grad sandsynligt[8]), at den Kulbrinte af Smp. 225°, man hidtil havde anset for veritabelt Hexaphenylæthan, i Virkeligheden var $(C_6H_5)_3C.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$, turde det vel være sikkert, at Gomberg's Triphenylmethyl er det virkelige Hexaphenylæthan[9]), og at dets ejendommelige Egenskaber beror paa, at det indeholder lutter elektronegative Radikaler (sml. S. 247).

Diphenyl- og Triphenylmethanfarvestoffer.

Substitueres et Brintatom i hver af Triphenylmethanets Phenylgrupper med Amid eller Hydroxyl, dannes farveløse s. k.

[1]) Kekulé og Franchimont. Ber. 5, 907 (1872). [2]) Se Gomberg. Ber. 33, 3144 (1900). [3]) Id. ib. 34, 2726 (1901). [4]) Gomberg. Ber. 35, 1822 (1902). [5]) Id. ib. 34, 2731 (1901). [6]) Ullmann og Borsum. Ber. 35, 2877 (1902). [7]) Gomberg. Ber. 37, 2041 (1904). [8]) Tschitschibabin. Ber. 37, 4709 (1904), 38, 771 (1905). [9]) Se dog P. Jacobson. Ber. 38, 196 (1905) og Gomberg og Cone. Ib. 2447.

Leukoforbindelser, svarende til Triphenylmethan. Af disse kan Farvestofbaserne faas ved Iltning af det enkeltstaaende Brintatom til Hydroxyl, hvorved dannes farveløse Carbinoler, svarende til Triphenylcarbinol. Heraf dannes de egenlige Farvestoffer ved Ombytning af Hydroxylet med Syrerester. Saaledes har man f. Eks.:

$(NH_2.C_6H_4)_3CH$	$(NH_2.C_6H_4)_3.C.OH$	$(NH_2.C_6H_4)_3C.Cl$
Paraleukanilin	Pararosanilinhydrat (Farvestofbase)	Pararosanilinchlorid (Farvestof)

To Amidgrupper er ikke tilstrækkelige til at danne egenlige Farvestoffer, undtagen naar Amidbrintatomerne er ombyttede med Alkyl (sml. nedenfor: Malachitgrønt). Een Amidgruppe er selv under disse Forhold ikke nok.

Sammenhængen mellem Triphenylmethan og bekendte Farvestoffer ses af følgende Forhold[1]), der dog ikke i Praksis anvendes til Fremstilling af Farvestofferne.

Behandles Triphenylmethan med rygende Salpetersyre, saa omdannes det let til Trinitrotriphenylmethan, $(NO_2.C_6H_4)_3CH$, der udskilles af Opløsningen ved Tilsætning af Vand og ved Kogning med Iseddike faas som et gult, meget tungtopløseligt Krystalpulver. Naar man ilter en Opløsning af dette i Iseddike med Chromsyre ved 100°, dannes let Trinitrotriphenylcarbinol, $(NO_2.C_6H_4)_3.C.OH$, der fældes af Opløsningen med Vand og omkrystalliseres af Benzol. Opløser man denne Forbindelse i Iseddike og reducerer den ved Tilsætning af Zinkstøv, saa farves Vædsken øjeblikkelig pragtfuldt rød og giver, naar den hurtig heldes fra Zinket og fældes med Ammoniak, et farveløst Bundfald af Pararosanilinhydrat, $(NH_2.C_6H_4)_3.C.OH$, som altsaa er Triamidotriphenylcarbinol. Dette forener sig direkte med Syrer under Udskillelse af Vand til farvede Salte f. Eks.:

$$(NH_2.C_6H_4)_3.C.OH + HCl = (NH_2.C_6H_4)_3.C.Cl + H_2O,$$

idet Triphenylmethylradikalet ved Indtrædelse af de 3 Amidgrupper har faaet en metallignende Karakter. Behandles den saltsure Opløsning med Natriumnitrit, dannes paa sædvanlig Maade Diazoforbindelsen $(Cl.N_2.C_6H_4)_3.C.OH$, idet Radikalet nu ikke

[1]) E. og O Fischer. A. 194, 242 (1878). Ber. 37, 3355 (1904).

er positivt nok til at danne Salte, og koges Diazoforbindelsen med Alkohol, dannes paa sædvanlig Maade (S. 370) Triphenylcarbinol.

Fremdeles kan mærkes Analogien i Dannelsesmaade mellem Triphenylmethan og Leukomalachitgrønt (se nedenfor): det første kan faas ved Ophedning af Bittermandelolie og Benzol med Chlorzink, det sidste af Bittermandelolie, Dimethylanilin og Chlorzink, og Processerne er ganske analoge:

$$C_6H_5.CHO + 2\,HC_6H_5 = C_6H_5.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$$
$$C_6H_5.CHO + 2\,HC_6H_4NM_2 = \underset{\text{Leukomalachitgrønt}}{C_6H_5.CH(C_6H_4.NM_2)_2} + H_2O \quad [M{=}CH_3]$$

Af de talrige, herhen hørende Farvestoffer kan her kun nævnes nogle enkelte.

I. Diamidotriphenylmethan-Farvestoffer.

1. Tetramethyldiamido-Triphenylcarbinol, $\begin{matrix}(NM_2.C_6H_4)_2\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C.OH$. Leukoforbindelsen fremstilles paa ovennævnte Maade[1]) (dog anvendes ikke Chlorzink, men Saltsyre eller Svovlsyre som Kondensationsmiddel) og iltes i Form af Chlorid med Blyoverilte og Eddikesyre, Af Opløsningen fældes Blyet som Sulfat, og af Filtratet udskilles enten Chlorzinkdobbeltsaltet med Chlorzink og Kogsalt eller det farveløse Carbinol med Alkalicarbonat. Handelsvaren »Malachitgrønt« er enten Chlorzinkdobbeltsaltet eller det sure Oxalat, der begge er grønne, krystallinske og letopløselige i Vand.

2. Brillantgrønt[2]) fremstilles paa samme Maade, men af Diæthylanilin. Handelsvaren er det i Vand opløselige sure Sulfat.

3. Syregrønt. Ad samme Vej, men med Anvendelse af Æthylbenzylanilin, faas Leukoforbindelsen $\begin{matrix}C_6H_5\\(NEB.C_6H_4)_2\end{matrix}\!\!>\!CH$ [E=C_2H_5,B=$C_6H_5.CH_2$]. hvori rygende Svovlsyre sulfonerer Benzylets Phenylgruppe og giver Sulfonsyren $CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\(C_6H_4.NE.CH_2.C_6H_4.SO_2.OH)_2\end{matrix}$. Denne iltes med Blyoverilte til Sulfonsyren af Carbinolet, og Handelsvaren er Natriumsaltet af denne.

---

[1]) O. Fischer. Ber. **11**, 950 (1878). [2]) Id. ib. **14**, 2521 (1881).

II. Triamidotriphenylmethan-Farvestoffer.

1. Triamidotriphenylcarbinol, $(NH_2.C_6H_4)_3C.OH$, (Pararosanilin) og Triamidodiphenyltoluylcarbinol (Rosanilin), $\begin{matrix}(NH_2.C_6H_4)_2\\NH_2.C_6H_3M\end{matrix}\!\!>\!C.OH$ $(M=CH_3)$.

Pararosanilin kan fremstilles ved Iltning af en Blanding af 2 Mol, Anilin og 1 Mol. Paratoluidin[1]) (sml. nedenfor). Det kan dannes af Trinitrotriphenylcarbinol, som nævnt S. 420, ogsaa ved Ophedning af Aurin (S. 426) med Ammoniak til 120°:

$$(HO.C_6H_4)_3C.OH + 3\,NH_3 = (NH_2.C_6H_4)_3.C.OH + 3\,H_2O,$$

og paa flere andre Maader. Carbinolet selv er krystallinsk, tungtopløseligt i koldt Vand og farveløst, men danner med 1 Ækv. Syre guldgrøntglindsende, krystallinske Salte, hvis Opløsningen er smukt og intensivt karmesinrøde. Disse udgør en Bestanddel af de ganske lignende Rosanilinsalte, som fremstilles i det store ved Iltning af lige Mol. Anilin, p- og o-Toluidin[1]). Man antager, at Paratoluidinet iltes til p-Amidobenzoesyre:

$$p\text{-}NH_2.C_6H_4.CH_3 + 3\,O = p\text{-}NH_2.C_6H_4.CO.OH + H_2O,$$

og at denne in statu nascendi kondenserer sig med 2 Mol. Anilin, idet:

$$p\text{-}NH_2.C_6H_4.C\!<\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + 2\,C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Pararosanilin}}{NH_2.C_6H_4.C\!<\!\begin{matrix}(C_6H_4.NH_2)_2\\OH\end{matrix}} + H_2O;$$

eller med 1 Mol. Anilin og 1 Mol. o-Toluidin:

$$p\text{-}NH_2.C_6H_4.C\!<\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5.NH_2\\o\text{-}C_6H_4M.NH_2\end{matrix} = \underset{\text{Rosanilin}}{NH_2.C_6H_4.C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_3M.NH_2\\OH\end{matrix}} + H_2O$$

eller med 2 Mol. o-Toluidin, af hvilke det ene da iltes til Anilin:

$$p\text{-}NH_2.C_6H_4.C\!<\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_4(CH_3).NH_2\\C_6H_4(CH_3).NH_2\end{matrix} \xrightarrow{+O} \underset{\text{Rosanilin}}{NH_2\text{-}C_6H_4.C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_3(CH_3).NH_2\\OH\end{matrix}} + CH_2O + H_2O$$

Dannelsen af Pararosanilin og Rosanilin efter disse 3 Ligninger svarer til Anvendelse af lige Mol. Anilin, p- og o-Toluidin.

---

[1]) Rosenstiehl. A. ch. ph. [5] 8, 192 (1876).

Anilin alene giver ikke Rosaniliner ved Iltning[1]), p-Toluidin for sig heller ikke[2]). o-Toluidin giver hverken for sig eller med Anilin[3]), men 2 Mol. o-Toluidin giver med 1 Mol. p-Toluidin Rosaniliner. m-Toluidin kan hverken for sig eller med Anilin eller med p-Toluidin iltes til Rosaniliner[4]).

Af Iltningsmidler har man efterhaanden forsøgt mange. Det, der først anvendtes i det store, var Tinchlorid[5]). Nu bruges en syrupstyk Opløsning af Arsensyre[6]) eller Nitrobenzol[7]) (Nitrotoluol). I sidste Tilfælde anvendes de aromatiske Aminer som saltsure Salte, og samtidig tilsættes Jern eller Ferrochlorid som Iltoverføringsmiddel. Nitrobenzolets Phenylgruppe deltager ikke i Processen; det virker kun iltende under Udvikling af Kvælstof og Benzol[8]). Baade ved Arsensyre- og ved Nitrobenzolprocessen ophedes Blandingen under mekanisk Omrøring i 10 Timer til 180°-190°; den halvflydende Masse stivner ved Afkøling og indeholder ved Arsensyreprocessen væsenlig arsensyrlige, ved Nitrobenzolprocessen væsenlig saltsure Rosaniliner. Den findeles og udkoges med Vand. Af Opløsningerne udskiller Kogsalt de saltsure Salte, Fuchsin, i guldgrønne Krystaller, der ved Arsensyremetoden, selv efter gentagne Omkrystallisationer, er arsenholdige, og som bestaar af en Blanding af $(NH_2.C_6H_4)_3.CCl,4H_2O$ og $\begin{matrix}(NH_2.C_6H_4)_2\\NH_2.C_6H_3.M\end{matrix}\rangle CCl,4H_2O$. Opløsningen er intensivt fuchsiarød (deraf Navnet) og farver Uld og Silke direkte. Bomuld maa først bejtses (med Tannin eller Albumin). Chloridet er det almindeligt anvendte Salt. Dog bruges ogsaa det lettere opløselige Acetat (Rosein). Ogsaa med 4 Ækv. Syre danner Rosanilinerne Salte f. Eks. $(ClH.NH_2.C_6H_4)_3.Cl$, men disse er brune og lidet bestandige; af Vand spaltes de under Dannelse af de ensyrede Salte.

I Rosanilinerne og alle deres Derivater staar alle 3 Amidgrupper i Parastilling til Methan- eller Carbinolkulstofatomet[9]).

Koges Rosanilinsalte med 1 Ækv. Calcium- eller Natriumhydroxyd og rigeligt Vand, udskiller Filtratet ved Afkøling Car-

---

[1]) A. W. Hofmann. Proc. R. S. **12**, 646 (1863). [2]) Id. ib. 645. [3]) E. og O. Fischer. Ber. **13**, 2204 (1880). [4]) Rosenstiehl og Gerber. A. ch. ph. [6] **2**, 345 (1884). S. ogsaa Nölting. Ber. **22**, 2573 (1889). [5]) Verguin. Brevet du 8 avril 1859 Nr. 40635. [6]) Medlock. Repert, of Patent Inventions, Oct. 1860. 293. [7]) Coupier. 1866. Se Schützenberger i Bull. soc. Mulh. 1868, 925. [8]) M. Lange. Ber. **18**, 1918 (1885). [9]) E. og O. Fischer. Ber. **13**, 2204 (1880).

binolet i tungtopløselige, farveløse Krystaller, der dog snart farves af Luftens Kulsyre.

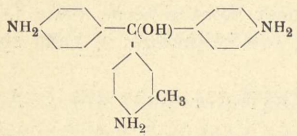
Med Svovlsyrling affarves en Fuchsinopløsning, men farves igen violetrød af mange Aldehyder, dog ingenlunde af alle, saaledes ikke af Sukkerarter[1]).

Ved Reduktionsmidler (f. Eks. Zink og Saltsyre, eller Ophedning med Svovlammonium) brintes Rosanilinsaltene til Leukkaniliner, idet f. Eks. $(NH_2.C_6H_4)_3CCl + 2H = (NH_2.C_6H_4)_3CH + HCl$. Leukanilinerne krystalliserer af varmt Vand i farveløse Krystaller, danner normalt Salte med 3 Ækv. Syre, f. Eks. $(ClH.NH_2.C_6H_4)_3CH$, og gaar ved Iltning igen over til Rosaniliner.

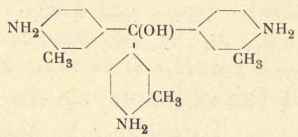
Efter de ovenfor beskrevne Metoder til Fremstilling af Rosanilin faas kun $^1/_3$ af det beregnede Udbytte, idet der samtidig dannes en Mængde Biprodukter, der vel for en Del kan anvendes som Farvestoffer, men for største Delen er ganske værdiløse. Men fra 1894 er indført et »Nyfuchsin«, hvis Fremstilling giver langt bedre Udbytte. Hertil behandles o-Toluidin paa passende Maade med Formaldehyd, og det dannede Diamidoditoluylmethan iltes sammen med saltsurt o-Toluidin ved Nitrobenzol:

$$2\,NH_2.C_6H_4M + O{:}CH_2 = (NH_2.C_6H_3M)_2CH_2 + H_2O$$
$$(NH_2.C_6H_3M)_2CH_2 + NH_2.C_6H_4M,HCl + 2\,O = (NH_2.C_6H_3M)_3.CCl + 2\,H_2O$$

Det nye Fuchsin har en smukkere Farvenuance og er lettere opløseligt. Desuden tillader Metoden mangfoldige Variationer[2]). Ogsaa i det nye Fuchsin staar alle Amidgrupperne i Parastilling til Carbinolkulstofatomet. Altsaa:



Alm. Fuchsincarbinol



Nyfuchsincarbinol

Fuchsinernes praktiske Betydning ligger mindre i deres Egenskab af Farvestoffer end i, at de danner Udgangspunkt for Fremstillingen af en Række andre Rosanilinfarvestoffer. Erstattes Amidbrintatomerne deri efterhaanden med Methyl eller Æthyl,

---

[1]) Schiff. A. **140**, 131 (1866) C. R. **64**, 182 (1867). V. Meyer. Ber. **13**, 2343 Anm., **14**, 1848 (1881). [2]) Se nærmere: Eberhardt og Welter Ber. **27**, 1814 (1894).

dannes mere og mere violette Forbindelser. Substitueres Amidbrinten med Phenyl, dannes blaaviolette til blaa Farvestoffer. Her kan kun kort omtales nogle faa Eksempler paa disse talrige Forbindelser.

2. Methylviolet (Violet de Paris) faas ved Iltning af Dimethylanilin med Cupridchlorid under Tilsætning af Phenol, hvis Virkning dog er ubekendt. Sandsynligvis iltes en af Methylgrupperne til Formaldehyd, og Processen fortsættes da analogt med Dannelsen af Nyfuchsin. Handelsvaren er Chloridet, et grøntglindsende amorft Stof, der opløses let i Vand og især i Vinaand med intensiv violet Farve. Det er en Blanding af flere Farvestoffer, Tetra-, Penta- og især Hexamethylpararosanilinchlorid.

Hexamethylpararosanilinchlorid, $(NM_2.C_6H_4)_3.CCl$, kommer rent eller som Chlorzinkdobbeltsalt i Handelen under Navnet Krystalviolet. Det fremstilles ved Indvirkning af Kulstofoxychlorid paa Dimethylanilin, hvorved først dannes Tetramethyldiamido-Benzophenon, den s. k. Michler's Keton[1]):

$$2\,NM_2.C_6H_5 + Cl_2CO = 2\,HCl + (NM_2.C_6H_4)_2CO,$$

som saa ved Aluminiumchlorid (eller andre Kondensationsmidler) kombineres med 1 Mol. Dimethylanilin:

$$(NM_2.C_6H_4)_2CO + C_6H_5NM_2,HCl = (NM_2.C_6H_4)_3CCl + H_2O$$

Krystalviolet danner baade som Chlorid og som Chlorzinkdobbeltsalt grøntglindsende Krystaller, der er letopløselige i Vand med intensiv blaaviolet Farve.

Med 2 Ækv. Syre, af hvilke da det ene maa være bundet til en af Amidgrupperne, giver Methylviolet grønne Salte, og i lige Maade kan Krystalviolet optage 1 Mol. Chlormethyl under Dannelse af et Ammoniumchlorid:

$$\begin{matrix} \overset{v}{Cl}NM_3.C_6H_4 \\ (NM_2.C_6H_4)_2 \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup CCl,$$

der kommer i Handelen som Chlorzinkdobbelsalt (Methylgrønt), danner grønne Opløsninger og, især før Indførelsen af Malachitgrønt, spillede en vigtig Rolle som grønt Farvestof[2]).

---

[1]) Michler. Ber. 9, 716 (1876). [2]) Om Methylviolet og Methylgrønt s. A. W. Hofmann og Girard. Ber. 2, 440 (1869). A. W. Hofmann. Ib. 6, 352 (1873), 18, 767 (1885). Fischer og Körner. Ib. 16, 2904 (1883).

3. Anilinblaat[1]) (Bleu de Lyon). Ophedes Carbinolerne af Rosanilin eller Pararosanilin med Anilin og Benzoesyre til 180° i nogle Timer, saa udskilles Ammoniak, eller, hvad der er det samme, Brint ombyttes med Phenyl. Efter de saaledes indtrædende Phenylgruppers Antal (højst 3) giver Produktet med Saltsyre rødviolette, blaaviolette eller rent blaa Farvestoffer. Hvad Rolle Benzoesyren spiller, er ubekendt. Smukkest bliver det Anilinblaat, der faas af rent Pararosanilinhydrat ved paafølgende Behandling med Saltsyre, $(C_6H_5.NH.C_6H_4)_3C.Cl$. Det er uopløseligt i Vand, men opløseligt i Vinaand. Ved passende Behandling med konc. eller rygende Svovlsyre dannes forskellige Sulfonsyrer, af hvilke Monosulfonsyrens Natriumsalt, som er opløseligt i varmt Vand, (»Nicholsons Blaat«) spiller en vigtig Rolle til Farvning af Silke og Uld.

At det tungtopløselige Anilinblaat saaledes uden at miste sin Karakter af Farvestof kan omdannes til letopløselige Sulfonsyrer eller sulfonsure Salte, opdagede Nicholson 1862[2]). Metoden har siden fundet Anvendelse paa mange Farvestoffer (Syrefuchsin, Syregrønt osv.), især paa saadanne, som indeholder en Benzylgruppe, idet Sulfonsyreresten synes særlig let at træde ind i denne, sml. S. 421 n.

III. Trioxytriphenylmethan-Farvestoffer.

De fremstilles ved Ophedning af Phenol eller en Blanding af Phenol og Kresol med konc. Svovlsyre og Oxalsyre til ca. 140° og Udkogning af Massen med Vand, hvorved Handelsprodukterne Corallin, i Reglen en Blanding af Aurin (Pararosolsyre) og Rosolsyre bliver tilbage[3]).

$$3\,HO.C_6H_5 + CO_2 = H_2O + (HO.C_6H_4)_3.C.OH \text{ (Aurin).}$$

$$\begin{matrix} 2\,HO.C_6H_5 \\ + HO.C_6H_4M \end{matrix} + CO_2 = H_2O + \begin{matrix} (HO.C_6H_4)_2 \\ HO.C_6H_3M \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C.OH \text{ (Rosolsyre)}$$

Kulsyren, som er Grundlag for Dannelsen af Gruppen ≡C.OH, hidrører selv in statu nascendi fra Oxalsyren. Carbinolerne kendes ikke som saadanne, men kun som Anhydrider (s. S. 431). Corallinet, og ligeledes dets Bestanddele, danner guldgrønne Masser, der er uopløselige i Vand, temmelig let opløselige i Vinaand med orangegul Farve og letopløselige i Alkalier med prægtig rød Farve. Af sidstnævnte Opløsning udskilles de igen af Syrer, selv af Kulsyre, hvorved den røde Farve forsvinder. Herpaa beror

[1]) Girard og de Laire. Repert. of Patent Inventions Nov. 1861, 384. A. W. Hofmann. Proc. R. S. 13, 9 (1863). [2]) Se Bulk. Ber. 5, 417 (1872). [3]) Kolbe og Schmitt. A. 119, 169 (1861). E. og O. Fischer. A. 194, 299 (1878).

Rosolsyrens Anvendelse som Indikator ved Titrering af Alkalier. Med Brint in statu nasc. danner Aurin og Rosolsyre farveløse Leukoforbindelser: $(HO.C_6H_4)_3.CH$ og $\begin{matrix}(HO.C_6H_4)_2\\HO.C_6H_3M\end{matrix}\!\!>\!CH$. I hvor nær Forbindelse de staar med Pararosanilin og Rosanilin ses af, at disses Diazosalte (s. S. 420n) ved Kogning med Vand giver resp. Aurin og Rosolsyre, samt at disse sidste ved Ophedning med Ammoniak ligefrem giver Pararosanilin og Rosanilin, som nævnt S. 422. Om Konstitutionen s. S. 431.

IV. Triphenylmethancarbonsyre-Farvestoffer.

Ligesom Aurin ikke kendes som Carbinol, men kun som Anhydrid af dette, saaledes kendes Triphenylcarbinolcarbonsyre, $H|O.CO.C_6H_4\!>\!C(C_6H_5)_2|OH$, ikke som saadan, men kun som Anhydridet **Phtalophenon**[1]) $O.CO.C_6H_4\!>\!C(C_6H_5)_2$ eller: $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\O\\CO\end{matrix}$

Denne Forbindelse, hvis Fremstilling og Egenskaber omtales nedenfor, er paa den ene Side et Triphenylmethan-Derivat, paa den anden Side afledes den af Phtalsyreanhydrid.

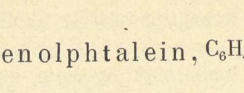
Som et Derivat af Triphenylmethan viser Phtalophenon sig ved, at det ved Opvarmning med vinaandigt Kaliumhydroxyd giver Kaliumsaltet af Triphenylcarbinolcarbonsyre, $KO.CO.C_6H_4\!>\!C(C_6H_5)_2.OH$, der igen med Brint in statu nasc. giver Triphenylmethancarbonsyre, hvide Naale (Smp. 162°), som er uopløselige i Vand, opløselige i Alkohol og Æther. Ved Opvarmning taber denne Syre Kulsyre og gaar over til Triphenylmethan:

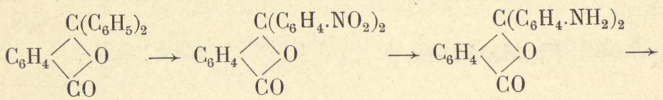
$$HO.CO.C_6H_4\!>\!CH(C_6H_5)_2 = CO_2 + (C_6H_5)_3CH$$

Som et Derivat af Phtalsyreanhydrid viser Phtalophenon sig ved at kunne fremstilles af Phtalsyrechlorid (betragtet som $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CCl_2\\O\\CO\end{matrix}$, sml. S. 416) og Benzol efter Chloraluminiummetoden:

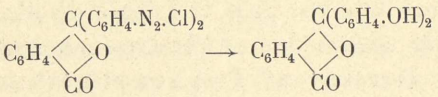
$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CCl_2\\O\\CO\end{matrix} + 2\,C_6H_6 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\O\\CO\end{matrix} + 2\,HCl$$

[1]) Friedel og Crafts. C. R. 84, 1452 (1877). Baeyer. A. 202, 50 (1880).

Phtalophenon krystalliserer af Alkohol i farveløse Blade (Smp. 115 °) og koger først over 400 °. Det er ikke noget Farvestof, men naar 1 At. Brint i hver af Phenylgrupperne ombyttes med Hydroxyl, faas Phenolphtalein,  , der vel selv er ufarvet, men med Alkalier giver intensivt røde Opløsninger. Phenolphtalein kan dannes ved Behandling af Phtalophenon med Salpetersyre, hvorved dannes Dinitrophtalophenon, som saa gennem Diamido- og Tetrazoforbindelsen og denne sidste Kogning med Vand giver Phenolphtalein:

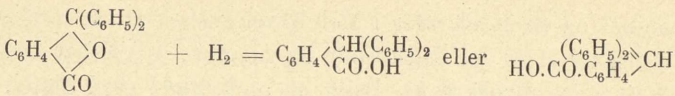


Phlalophenon

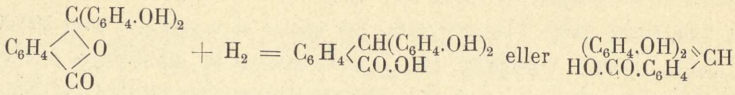


Phenolphtalein

Som Phenolphtaleinets Formel og Dannelsesmaade viser, er det Phtalsyreanhydrid, hvor i en af Carbonylgrupperne O er ombyttet med 2 Phenolrester $C_6H_4.OH$, og det er i Overensstemmelse hermed, at Phenolphtalein og en Mængde analoge Farvestoffer fremstilles ved Ophedning af Phtalsyreanhydrid og Phenoler med eller uden Afvandingsmiddel. Dog giver kun saadanne polyvalente Phenoler, der som Resorcin og Pyrogallol har 2 Hydroxyler i Metastilling, virkelig anvendelige Farvestoffer. Phtaleinerne er opløselige i alkalisk Vand til stærkt farvede Opløsninger, der hyppig viser pragtfuld Fluorescens. I disse alkaliske Opløsninger affarves de af Reduktionsmidler (f. Eks. ved Kogning med Zinkstøv) til de farveløse Phtaliner, ganske som Phtalophenon brintes til Triphenylmethancarbonsyre eller Aurin til Leukoaurin. Phtalinerne er derfor substituerede Triphenylmethaner og gaar ved Iltning (i alkalisk Vædske allerede ved Luft) igen over til Phtaleiner under Vanddannelse.

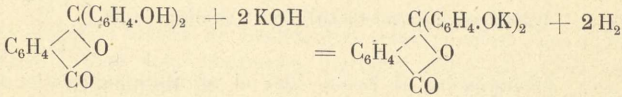


Phtalophenon — Triphenylmethancarbonsyre

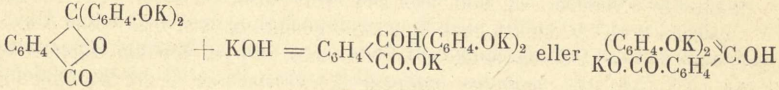


Phenolphtalein — Phenolphtalin eller Dioxy-Triphenylmethancarbonsyre

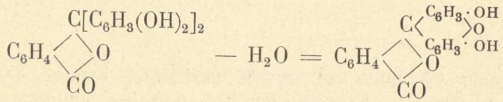
Phenolphtalein[1]) fremstilles ved længere Tids Opvarmning af Phenol, Phtalsyreanhydrid og konc. Svovlsyre til 120° (sml. S. 444n). Ved Udkogning af Massen med Vand bliver Phenolphtaleinet tilbage; det opløses i fortyndet Natronlud og udfældes igen med Eddikesyre. Det kan krystallisere af Alkohol. Smp. 250°. I ren Tilstand er det farveløst, men opløses i fortyndede Alkalier med pragtfuld rød Farve, hvorfor det anvendes som Indikator ved Titrering, (til Farvning egner det sig ikke), idet:



Men ved konc. Alkalier bliver Opløsningen igen farveløs, idet Lactonringen sprænges og der dannes en Carbinol:



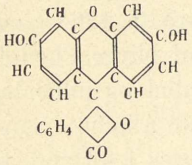
Fluorescein[2]) er et indre Anhydrid af Resorcinphtalein:



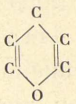
og fremstilles ved Ophedning af Phtalsyreanhydrid med Resorcin til c. 200°. Massen udkoges med Vand, opløses i Natronlud, og af denne Opløsning fældes Fluoresceinet med svag Svovlsyre som et amorft, gult, i Æther opløseligt Bundfald, der efterhaanden bliver

[1]) Baeyer. Ber. **4**, 658 (1871), **12**, 642 (1879). A. **202**, 68 (1880).
[2]) Baeyer. A. **183**, 1 (1876), **202**, 36 (1880). R. Meyer. Ber. **21**, 3376 (1888), **24**, 1412 (1891).

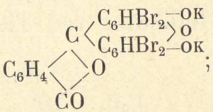
krystallinsk og da indeholder 1 Mol. Krystalvand. Omkrystalliseret af Ætheralkohol er det mørkerødt og vandfrit. I Alkalier opløses det let til Salte, hvori 2 At. Brint er ombyttede med Metal. De konc. Opløsninger af disse er rødgule, de fortyndede gule med en pragtfuld grøn Fluorescens, der endnu er kendelig i over 500,000 D. Vand. Langt vigtigere som Farvestoffer er adskillige af dets Afledningsprodukter, der for største Delen fremstilles af Fluorescein.



Da Phtalsyren er en Ortho-, Resorcinet en Metaforbindelse, bliver Fluoresceinets grafiske Formel hosstaaende. Det ses heraf, at Fluorescein ligesom alle dets Derivater indeholder en Pyronring (S. 475), nemlig:



Nogle af de vigtigste Afledningsprodukter af Fluorescein er:

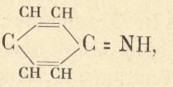
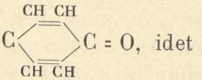
Eosin, Tetrabromfluoresceinkalium, nemlig  ;

Erythriner, Alkylanisoler af Eosin, idet et af Kaliumatomerne er ombyttet med Alkyl; Phloxin, som er Natriumsaltet af Eosin, kun at 2 Brintatomer i Pthalsyreresten er substituerede med Chlor; Erythrosin, den til Eosin svarende Jodforbindelse osv. Alle er pragtfuldt røde Farvestoffer i forskellige Nuancer, og som især paa Silke viser en smuk Fluorescens.

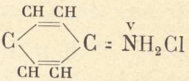
Ogsaa med Pyrogallol, med Metaamidophenol og især med dettes Alkylderivater danner Phtalsyreanhydrid Phtaleiner. De af Metaamidophenoler (især $(NE_2.C_6H_4.OH)$ saaledes dannede Rhodaminer er af ualmindelig Skønhed. Ogsaa ved Anvendelse af Ravsyreanhydrid i Stedet for Phtalsyreanhydrid har man fremstillet rhodaminlignende Farvestoffer.

Den simpleste og, som det synes, naturligste Maade, hvorpaa de af Triphenylmethan afledede Farvestoffer kan opfattes, er den ovenfor udviklede, i Følge hvilken Di- og Triphenylmethan-Farvestofbaserne er Carbinoler og de egenlige Farvestoffer Alkylsalte af disse. Denne Opfattelse er især gjort gældende af Rosenstiehl[1]), V. v. Richter[2]) og Lothar Meyer[3]). Da det imidlertid syntes besynderligt, at Carbinolet selv var farveløst, men Saltene farvede, antog Nietzki[4]), at de farvede Salte af

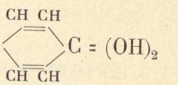
[1]) Bull. [2] 33, 342 (1880); [3] 13, 431, 546 (1895). [2]) Ber. 21, 2475 (1888). [3]) Ber. 28, 519 (1895). [4]) Nietzki: Chemie d. org. Farbstoffe 2. Udg. 88. Berlin 1889.

Rosanilingruppen indeholdt en Chinonimidgruppe:  , Aurin- og Phtaleinfarvestofferne en Chinongruppe  , idet Chinon selv og især adskillige Oxychinoner f. Eks. Alizarin (S. 446) og Naphtazarin (S. 452) var stærkt farvede Forbindelser. Uagtet man nu aldeles ikke kendte Chinonimid og altsaa ikke vidste, om det med Syrer dannede farvede Forbindelser, vandt Nietzki's Opfattelse stærk Tilslutning, og man forklarede alle de nævnte Farvestoffer paa denne Maade.

Herefter er Leukopararosanilin og Pararosanilin selv ganske som ovenfor $(NH_2.C_6H_4)_3.CH$ og $(NH_2.C_6H_4)_3.C.OH$, men Pararosanilinets Chlorid opstaar, idet $(NH_2.C_6H_4)_2 = C<^{C_6H_4.NH_2}_{OH}$ under Indvirkning af Syrer omsætter sig til $(NH_2.C_6H_4)_2 = C = C_6H_4 = \overset{v}{N}H_2.OH$, som med Saltsyre giver:

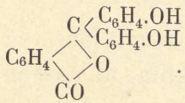
$(NH_2.C_6H_4)_2 = C = C_6H_4 = \overset{v}{N}H_2Cl$ eller 

Paa lignende Maade er Leukoaurin, som vi ogsaa har opfattet det, $(HO.C_6H_4)_3.CH$, men dets (ubekendte) Carbinol, $(HO.C_6H_4)_3.COH$, omsætter sig i Dannelsesøjeblikket til:

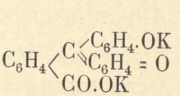
$(HO.C_6H_4)_2 = C = C_6H_4 = (OH)_2$ eller 

Da dog her findes 2 Hydroxyler ved samme Kulstofatom, fraspaltes straks Vand og dannes $(HO.C_6H_4)_2 = C = C_6H_4 = O$.

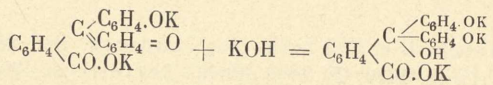
Phtaleinerne opfattes paa samme Maade som anført S. 428, Phenolphtalein altsaa som

 .

Men med lidt Alkali sprænges Lactonringen under Dannelse af en Chinongruppe[1]):



Med mere Alkali dannes en Carbinol, og Farven forsvinder:



[1]) Bernthsen C. Z. **16**, 1956 (1891). Friedlaender. Ber. **26**, 172 (1893).

De Argumenter, der anføres til Fordel for de »chinoïde« Formler[1]), maa dog i det hele siges at være svage, og i de allersidste Aar er der fra fremragende Kemikere fremkommet en hel Række Undersøgelser, som afgjort taler imod dem[2]). Der er jo desuden noget besynderligt i, at Aurinerne og Phtaleinerne begge farves stærkt af Alkalier, men at dette med de chinoide Formler for de sidstnævnte skal bero paa Dannelsen af en Chinongruppe, for de førstnævnte derimod enten paa, at en Chinongruppe tilintetgøres:

$$= C = C_6H_4 = O + KOH = = C(OH).C_6H_4.OK,$$

en Proces, der hos Phtaleinerne netop fremkalder Affarvning (S. 431 n) — eller paa, at Phenolet omdannes til Phenolat:

$$(HO.C_6H_4)_2 = C = C_6H_4 = O + 2\,KOH = (KO.C_6H_4)_2 = C = C_6H_4 = O),$$

hvad der ikke er mindre paafaldende, end at Rosanilincarbinolet farves ved at gaa over til Alkylsalt.

IV. Andre aromatiske Kulbrinter.

A. Phenylparaffiner.

Ligesom Toluol kan opfattes som Phenylmethan, kan selvfølgelig Æthylbenzol opfattes som Phenylæthan osv., hvoraf man da igen vil kunne have Diphenylæthan, Triphenylæthan osv. Af saadanne Forbindelser kendes mange. Af disse skal her blot kort omtales symmetrisk Diphenylæthan og nogle mærkelige Afledningsprodukter deraf:

s-Diphenylæthan[3]), $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$, (Dibenzyl) faas ved Opvarmning af Benzylchlorid med Natrium, Udtrækning af Massen med Æther og Fordampning af denne, som farveløse Krystaller (Smp. 52°, Kp. 284°). Den tilsvarende Ketonalkohol:

---

[1]) Se Nietzki l. c. E. Fischer og Jennings. Ber. 26, 2221 (1893) Miolati. ib. 1789, 28, 1696 (1895). Tortelli. ib. 1702. Hantzsch og Ossvald. Ber. 33, 278 (1900), 37, 3434 (1904). [2]) Willstätter og Pfannenstiel. Ber. 37, 4606 (1904). R. Meyer og Spengler. Ber. 36, 2949 (1903). Baeyer. Ber. 38, 570, 580, 1162 (1905). [3]) Cannizzaro og Rossi C. R. 53. 541 (1861).

Benzoin[1]) $C_6H_5.CHOH.CO.C_6H_5$, fremstilles bedst ved Kondensation af 2 Mol. Benzaldehyd ved Opvarmning med en fortyndet vinaandig Opløsning af Cyankalium; mulig idet:

$$C_6H_5.CH\langle^{OH}_{OH} + HCO.C_6H_5 = C_6H_5.CHOH.CO.C_6H_5 + H_2O$$

Processen (»Benzoinreaktionen«) minder om Aldolkondensationen (S. 263); den er ikke kendt i sine Enkeltheder, men meget almindelig. Benzoin er krystallinsk (Smp. 137°, Kp. 344°). Som Ketonalkohol reducerer det Fehling's Vædske allerede i Kulden. Ved Reduktion i sur Opløsning giver det Benzylphenylketon, $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$ (Desoxybenzoin), i alkalisk derimod Pinakonet $C_6H_5.CHOH.CHOH.C_6H_5$, Hydrobenzoin, hvilket sidste ligesom Vinsyre kendes i 4 optisk forskellige Former[2]). Ved Iltning (Afbrintning) med Chlor, Salpetersyre o. m. a. Iltningsmidler giver Benzoin Diketonen:

Benzil[3]), $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, der kan betragtes som Benzoesyrens Radikal i fri Tilstand (sml. S. 267). Benzil danner gule Krystaller (Smp. 95°), der er uopløselige i Vand, letopløselige i Alkohol og Æther. Som Diketon giver det med Hydroxylamin et Dioxim, der kendes i 3 Former[4]) og er et af de bekendteste Eksempler paa Kvælstofforbindelsers geometriske Isomeri (S. 39). Man giver dem nemlig Formlerne[5]):

$C_6H_5.C$———$C.C_6H_5$	$C_6H_5.C$ $C.C_6H_5$	$C_6H_5.C$——$C.C_6H_5$
$\|\|$ $\|\|$	$\|\|$ $\|\|$	$\|\|$ $\|\|$
N.OH HO.N	HO.N N.OH	N.OH N.OH
Synform	Antiform	Amfiform

Deres Forhold viser, at de er strukturidentiske, men Fordelingen af de 3 Formler synes dog ingenlunde sikker.

Benzilsyre[6]), $(C_6H_5)_2.COH.CO.OH$, altsaa Diphenylglykolsyre, dannes ved Kogning af Benzil med vinaandigt Kaliumhydroxyd, idet der sker en Bechmann'sk Omlejring (S. 265 n.). At Strukturen er den angivne, fremgaar bl. a. af, at Syren med Jodbrinte giver Diphenyleddikesyre.

---

[1]) Liebig og Wøhler. A. 3, 276 (1832). Zinin A. 34, 186 (1840). [2]) Erlenmeyer jun. Ber. 28, 1869 (1895), 30, 1531 (1897). [3]) Laurent. A. ch. ph. 59, 402 (1835). Zinin. A. 34, 188. [4]) Auwers og V. Meyer. Ber. 21, 784, 3510 (1888), 22, 537, 565, 705 (1889). [5]) Hantzsch og Werner. Ber. 23, 24 (1890). Beckmann og Köster. A. 274, 1 (1893). [6]) Liebig. A. 25, 25 (1838).

B. Phenylolefiner.

Ogsaa i Æthylen og andre Olefiner kan et eller flere Brintatomer erstattes af Phenyl. Et Eksempel paa saadanne Kulbrinter er

Phenylæthylen, $C_6H_5.CH=CH_2$, Styrol, der findes i flydende Storax (Saften af Liquidambar orientalis, Lilleasien) og kan faas deraf ved Destillation med Vand. Det dannes ligeledes ved tør Destillation af Kanelsyre (S. 436) med Kalk, idet:

$$C_6H_5.CH=CH.CO.OH = C_6H_5.CH=CH_2 + CO_2$$

og fremstilles lettest af β-Phenyl-β-Brompropionsyre (S. 437), der nemlig allerede i Kulden sønderdeles af Sodaopløsning[1]):

$$C_6H_5.CHBr.CH_2.CO.OH + Na_2CO_3 = C_6H_5.CH=CH_2 + NaBr + NaHCO_3 + CO_2$$

Styrol er en letbevægelig Vædske (Kp. 146°), der dog ved Opbevaring og især i Sollys polymeriserer sig til det faste, amorfe Metastyrol. I mange væsenlige Forhold viser Styrolet sig som Olefin. Saaledes forener det sig direkte med Cl_2, Br_2 og J_2, og naar disse Forbindelser behandles med vinaandigt Kaliumhydroxyd, afgiver de efterhaanden alt Halogen i Form af Haloidbrinte og danner Phenylacetylen, $C_6H_5.C\equiv CH$, ligeledes en farveløs Olie (Kp. 140°), der forholder sig analogt med Acetylen overfor ammoniakalsk Cuprochlorid.

Symmetrisk Diphenylæthylen $C_6H_5.CH=CH.C_6H_5$ (Stilben[2]), kan fremstilles ved at lede Toluoldamp gennem et rødglødende, med Blyilte fyldt Jernrør:

$$2\,C_6H_5.CH_3 + 2\,PbO = C_6H_5.CH=CH.C_6H_5 + 2\,Pb + 2\,H_2O$$

og danner glindsende ($\sigma\tau\iota\lambda\beta\eta$, Glands) Krystalblade (Smp. 124°, Kp. 306°), som er meget tungtopløselige i kold Alkohol. Med Brom giver det et Dibromid, som med vinaandigt Kaliumhydroxyd fraspalter 2 HBr under Dannelse af Diphenylacetylen, $C_6H_5.C\equiv C.C_6H_5$, (Tolan[3]). Ogsaa dette er krystallinsk (Smp. 60°).

Phenylpropylen, $C_6H_5CH=CH.CH_3$ (symm. Phenylmethylæthylen, Propenylbenzol) er en Vædske (Kp. 174°), der vindes af Kanel-

---

[1]) Bernthsen og Bender. Ber. **15**, 1983, Note (1882). [2]) Laurent. C. R. **16**, 856 (1843). [3]) Limpricht og Schwanert. A. **145**, 347 (1868).

alkohol (se denne). Det selv har ingen Betydning, men deraf afledes en Række Forbindelser, der forholder sig til Phenylpropylen, ganske som Benzoesyre, Salicylsyre, Protocatechusyre, Vanillinsyre, Kresol og deres Derivater forholder sig til Toluol. De vigtigste af disse Forbindelser er:

$C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.OH$	Kanelalkohol,	svarende til	$C_6H_5.CH_2.OH$	Benzylalkohol
$C_6H_5.CH{=}CH.CHO$	Kanelaldehyd	—	$C_6H_5.CHO$	Benzaldehyd
$C_6H_5.CH{=}CH.CO.OH$	Kanelsyre	—	$C_6H_5.CO.OH$	Benzoesyre
$C_6H_4\langle^{OH\ [1]}_{CH{=}CH.CO.OH\ [2]}$	Cumarsyre	—	$C_6H_4\langle^{OH\ [1]}_{CO.OH\ [2]}$	Salicylsyre
$C_6H_3\langle^{(OH)_2\ [1.2]}_{CH{=}CH.CO.OH\ [4]}$	Kaffesyre	—	$C_6H_3\langle^{(OH)_2\ [1.2]}_{CO.OH\ [4]}$	Protocatechusyre
$C_6H_3(OH\ [1])(OCH_3\ [2])(CH{=}CH.CH_2.OH\ [4])$	Coniferylalkohol	—	$C_6H_3(OH\ [1])(OCH_3\ [2])(CH_2.OH\ [4])$	Vanilylalkohol
$C_6H_3(OH\ [1])(OCH_3\ [2])(CH{=}CH.CHO\ [4])$	(ubek. Aldehyd)	—	$C_6H_3(OH\ [1])(OCH_3\ [2])(CHO\ [4])$	Vanillin
$C_6H_3(OH\ [1])(OCH_3\ [2])(CH{=}CH.CO.OH\ [4])$	Ferulasyre	—	$C_6H_3(OH\ [1])(OCH_3\ [2])(CO.OH\ [3])$	Vanillinsyre
$C_6H_3(OH\ [1])(OCH_3\ [2])(CH{=}CH.CH_3\ [4])$	Isoeugenol	—	$C_6H_3(OH\ [1])(OCH_3\ [2])(CH_3\ [4])$	Kresol

Kanelalkohol[1]), $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.OH$, (*β*-Phenylallylalkohol, Cinnamylalkohol, Styron) faas ved Forsæbning af sin Kanelsyreæther (se nedenfor) med Kalilud og Destillation af den frigjorte Alkohol i Vanddamp. Den krystalliserer i Naale (Smp. 33°, Kp. 250°), der er noget opløselige i Vand og lugter som Hyacinther. Ved Reduktion med Jodbrinte giver den Phenylpropylen.

Kanelaldehyd[2]), $C_6H_5.CH{=}CH.CHO$, (*β*-Phenylacrolein) udgør Hovedbestanddelen af Kanelolie (af Barken af Persea Cinnamomum) og Cassiaolie (af Bladene af Persea Cassia) og kan, som Aldehyd, faas deraf paa sædvanlig Maade, idet man

[1]) Simon. A. 31, 274 (1839). Strecker A. 70. 10 (1849). Fremst. Barbier og Leser. Bull. [3] 33, 858 (1905). [2]) Dumas og Peligot. A. ch. ph. 57, 305 (1834).

sønderdeler dets i kold Vinaand tungtopløselige, krystallinske Forbindelse med surt Kaliumsulfit med fortyndet Svovlsyre. Det kan ogsaa fremstilles syntetisk, bedst ved at henstille Benzaldehyd, Acetaldehyd og svag Natronlud ved c. 30° i 8—10 Dage, udryste med Æther og destillere i luftfortyndet Rum[1]):

$$\begin{array}{l} C_6H_8.CH\,\overline{|O} \\ +\ CH\,\underline{|H_2}.CHO \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \quad\ \ \| \\ \quad\ CH.CHO \end{array}$$

Kanelaldehyd er en farveløs Olie af stærk Kanellugt, og som let, allerede i Luften, ilter sig til Kanelsyre. For sig kan det ikke destilleres, men let i Vanddamp.

Kanelsyre[2]) $C_6H_5.CH{=}CH.CO.OH$ (β-Phenylacrylsyre) forekommer i Balsamer (Tolu- og Perubalsam, og især Storax), dels fri, dels som Alkylsalte. Den fremstilles:

1. Af flydende Storax, der indeholder Styrol (S. 434), fri Kanelsyre, kanelsurt Cinnamyl (Styracin), kanels. Phenylpropyl, lidt kanels. Benzyl (Cinnamein) og Kanelsyreætheren af et ikke nærmere bekendt, alkoholagtigt Stof, Storesin. Styrolet fjernes ved Ophedning med Vanddamp. Resten filtreres i Dampbad gennem Tøj og henstilles derpaa 2 Dage med 4-Procents Natronlud, som opløser den frie Kanelsyre og noget Storesin, der kan fældes med Kulsyre. Af Filtratet udskilles derpaa Kanelsyren med Saltsyre[3]). Den med kold fortyndet Natronlud behandlede Storax koges derpaa vedholdende med 8 Procents Natronlud, saalænge der gaar Oliedraaber af Kanelalkohol over. Af Natronopløsning og Vaskevand fældes Kanelsyren med Saltsyre[4]). Den fældede Syre omkrystalliseres af kogende Vand eller kogende Ligroin. Den kan ogsaa fremstilles:

2. Syntetisk ved Perkin's Reaktion nemlig ved Ophedning af Benzaldehyd (eller Benzalchlorid), vandfrit Natriumacetat og Eddikesyreanhydrid[5]). Simplest opfattes Processen saaledes:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\,\overline{|O} \\ +\ CH\,\underline{|H_2}.CO.ONa \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \quad\ \ \| \\ \quad\ CH.CO.ONa \end{array} + H_2O$$

og Eddikesyreanhydridet som Afvandingsmiddel. At Forholdet er dette, og ikke det omvendte, nemlig at det er Eddikesyreanhydridet, der

---

[1]) Krszysica Ber. 17, 2117 (1884). [2]) Trommsdorff 1780. Dumas og Peligot. A. ch. ph. 57, 305 (1834). [3]) v. Miller. A. 188, 196 (1877). [4]) Beilstein og Kuhlberg. A. 163, 123 (1872). [5]) Perkin. J ch. soc. 31, 389 (1877). Gatt. 268.

omsætter sig med Benzaldehyd, og Natriumacetatet, der virker som Afvandingsmiddel, ses af, at man med Eddikesyreanhydrid og Natriumpropionat faar $C_6H_5.CH=C(CH_3).CO.OH$[1]), altsaa β-Phenylmethacrylsyre (sml. S. 133), idet:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\left|\overline{O}\right| \\ +CH_3.C\left|H_2\right|.CO.OH \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5.CH \\ CH_3.\overset{\shortparallel}{C}.CO.OH \end{array} + H_2O$$

Overhovedet er det, naar man anvender Eddikesyrens homologe ved Perkin's Reaktion, altid 2 At. Brint ved α-Kulstofatomet, der gaar bort i Form af Vand. Imidlertid foregaar Processen ikke ganske som her angivet, men i to Sæt. Ved Fremstilling af Kanelsyre f. Eks. dannes først β-Phenylhydracrylsyre:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.ONa + C_6H_5.CHOH.CH_2.CO.ONa, \text{ (sml. Aldol)}$$

som saa fraspalter Vand:

$$C_6H_5.CHOH.CH_2.CO.ONa = C_6H_5.CH=CH.CO.ONa + H_2O.$$

Kanelsyren danner glindsende Krystalblade (Smp. 133°, Kp. 300°). Den opløses af 3500 D. Vand paa 17°, langt lettere i kogende, let i Alkohol, Æther og Ligroin. Kanelsyre frembyder paa den ene Side stor Analogi med Benzoesyre, paa den anden Side viser den sig som Olefinsyre (sml. S. 134), idet den direkte forener sig med H_2 til Phenylpropionsyre, med HBr til β-Phenyl-β-Brompropionsyre, med Br_2 til β-Phenyl-$\alpha\beta$-Dibrompropionsyre, og idet den ved Smeltning med Kaliumhydroxyd giver Eddikesyre, Benzoesyre og Brint. β-Phenyl-β-Brompropionsyre giver ved Kogning med Vand β-Phenylhydracrylsyre; β-Phenyl-$\alpha\beta$-Dibrompionsyre ved Kogning med vinaandigt Kaliumhydroxyd først Monobromkanelsyre, derpaa Phenylpropiolsyre (sml. S. 460,3).

Den med Kanelsyre isomere α-Phenylacrylsyre, $CH_2=C(C_6H_5).CO.OH$, (Atropasyre)[2]) er først fremstillet som et Spaltningsprodukt af Atropin; dernæst syntetisk af Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$, der som andre Ketoner forener sig med Cyanbrinte til Nitrilet af α-Phenylmælkesyre; denne Syre fraspalter ved Kogning med konc. Saltsyre Vand og giver Atropasyre. Denne sidste er krystallinsk (Smp. 107°) og sønderdeles, i Modsætning til Kanelsyre, ved Smeltning med Kaliumhydroxyd til Myresyre, Phenyleddikesyre og Brint.

Til hver af de to Phenylacrylsyrer skulde der teoretisk svare en stereoisomer i Lighed med Forholdet mellem Fumar- og Maleinsyre. Det synes imidlertid, som om der ikke blot er 2, men 3 saadanne Syrer, Allo-

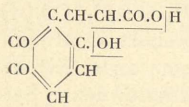
[1]) Fittig. A. 227, 48 (1885). [2]) Kraut. A. 128, 280 (1863).

kanelsyre, naturlig og kunstig Isokanelsyre, dog er Spørgsmaalet endnu uafgjort.

Cumarsyre og Cumarin. Ligesom Benzaldehyd ved Perkin's Reaktion giver Kanelsyre, giver o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) paa samme Maade Cumarsyre, $C_6H_4<^{OH}_{CH=CH.CO.OH}$. Da imidlertid Cumarsyre er halvt Phenol, virker Eddikesyreanhydridet derpaa (sml. S. 379) og danner Acetylcumarsyre, som dog let sønderdeles ved Kogning med fortyndet Natronlud. Af den afkølede Opløsning udskilles Cumarsyren med Saltsyre og kan omkrystalliseres af Vand. Krystallerne (Smp. 208°) er letopløselige i varmt Vand og danner gulgrønt fluorescerende Alkalisalte. Da Acetylcumarsyren ved Ophedning spaltes til Eddikesyre og Cumarin, dannes Cumarsyre og Cumarin samtidig:

$$\underset{\text{Acetylcumarsyre}}{C_6H_4<^{O.C_2H_3O}_{CH=CH.CO.OH}} = C_2H_3O.OH + \underset{\text{Cumarin}}{C_6H_4<^{O\ .\ CO}_{CH=CH}}$$

og kan skilles ved Sodaopløsning og Æther, i hvilken sidste Cumarinet er opløseligt[1]). Cumarin forekommer i Melilotus, i Asperula odorata (Bukar) o. fl. Planter, men især i Tonkabønner[2]). Det krystalliserer i Naale (Smp. 67°, Kp. 290°), er tungt opløseligt i koldt, lettere i varmt Vand, og lugter meget behageligt. Det fremstilles teknisk, dels af de tørrede Blade af Listris odoratissima (sydlige N. Amerika) dels ved Kondensation af Salicylaldehyd med Malonsyre (sml. S. 134 ø.). Det er et Anhydrid af Cumarsyre; altsaa en δ-Lacton. Men det dannes ikke ved Ophedning af Cumarsyre. Det opløses vel i fortyndet Natronlud ved Opvarmning, men udskilles igen af fortyndede Syrer, selv af Kulsyre[3]), saa at det synes tvivlsomt, om her virkelig, som man antager, dannes den med Cumarsyre geometrisk isomere Cumarinsyre. Ved lang Tids Kogning med konc. Kalilud opløses Cumarin til cumarsurt Kalium[4]).



Ganske analogt kan Kanelsyrens Dioxysyre, Kaffesyre[5]),

---

[1]) Tiemann og Herzfeld Ber. **10**, 283 (1877). [2]) Delalande A. ch. ph. [3] **6**, 343 (1842). [3]) Williamson. J. ch. soc. **28**, 850 (1875). [4]) Zwenger. A. Supl. **8**, 23 (1872). Tiemann. l. a. [5]) Hlasiwetz. A. **142**, 221, 354 (1867).

$C_6H_3 \begin{cases} (OH)_2 [1.2] \\ CH{=}CH.CO.OH\ [4] \end{cases}$, dannes af Protocatechualdehyd ved Perkin's Reaktion, og ligeledes Coniferylalkoholens Syre, Ferulasyre[1]), $C_6H_3 \begin{cases} OH\ [1] \\ OCH_3\ [2] \\ CH{=}CH.CO.OH\ [4] \end{cases}$, af Vanillin. Kaffesyre dannes ogsaa ved Kogning af Kaffeekstrakt, eller rettere af den deri indeholdte Kaffegarvesyre, med Kalilud. Ferulasyren findes i Asa foetida (s. Gummiharpikser). Begge er krystallinske, tungtopløselige selv i varmt Vand, letopløselige i Vinaand og Æther. Kaffesyrens Krystaller er gule.

Alle disse Syrers Olefinsyrekarakter fremtræder særdeles tydeligt ved, at de sønderdeles af smeltende Kaliumhydroxyd under Brintudvikling ganske analogt med Acrylsyrerækkens Syrer (S. 135). Saaledes giver Kanelsyre: Eddikesyre og Benzoesyre (S. 437); Cumarsyre: Eddikesyre og Salicylsyre; Kaffesyre: Eddikesyre og Protocatechusyre; Ferulasyre: Eddikesyre og Vanillinsyre, (hvilken sidste dog sønderdeles videre).

Isoeugenol[2]), $C_6H_3(\overset{1}{O}H)(O.\overset{2}{C}H_3)(CH{=}\overset{4}{C}H.CH_3)$, isomert med Eugenol[3]), $C_6H_3(\overset{1}{O}H)(O.\overset{2}{C}H_3)(CH_2.\overset{4}{C}H{=}CH_2)$, i hvilket sidste Radikalet $-CH_2.CH{=}CH_2$ er Allyl. Eugenol forekommer især i den flygtige Olie af Eugenia caryophyllata (Nellikeolie), men ogsaa i mange andre Planter. Af Nellikeolie vindes Eugenol let, idet det som en Phenol opløses af Natronlud og igen udskilles ved Syrer, hvorpaa det kan udrystes med Æther og faas ved dennes Fordampning. Eugenol er en farveløs, stærkt lysbrydende Olie (Kp. 247°, Vf. 1.07) af intensiv Nellikelugt. Ved længere Tids Opvarmning med amylalkoholisk Kaliumhydroxyd til 140° omdannes det til det isomere Isoeugenol (Kp. 261°, Vf. 1,08).

Dette sidste kan ogsaa dannes syntetisk af Vanillin med Natriumpropionat ganske som Anethol af Anisaldehyd (S. 407), og heraf følger ligesom for Anethol, at det monovalente Radikal C_3H_5, det indeholder, er $-CH{=}CH.CH_3$. Herved er tillige sandsynligt, at det isomere Radikal i Eugenol er Allyl.

Baade Eugenol og Isoeugenol giver ved Iltning af deres

---

[1]) Tiemann og Nagai. Ber. 11, 652 (1878). [2]) Chureh. J. ch. soc. 28, 113 (1875). Tiemann Ber. 27, 2580 (1894). [3]) Bonastre A. ch. ph. 35, 274 (1827). Ettling A. 9, 68 (1834). Liebig. Handb. d. Chemie, Heidelberg 1843, 937.

Acetylforbindelser Acetylvanillin. Teknisk vindes Vanillin bedst af Isoeugenolnatrium med Natriumoverilte, idet: $-CH{=}CH.CH_3 + 3\,O = -CHO + HO.CO.CH_3$.

Safrol[1]) (Smp. 8°, Kp. 232°), Hovedbestanddelen af Sassafrasolie (af Sassafras officinale, N. Amerika), er sammensat som Eugenol, kun med $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!\!>CH_2$ i Stedet for $\begin{matrix}-OH\ [1]\\-O.CH_3)\ [2]\end{matrix}$, og gaar ligesom dette ved alkoholisk Kali over til Isosafrol. Af Safrol og Isosafrol vindes Piperonal (S. 409 og 471 n.) ved Iltning ganske som Vanillin af Eugenol og Isoeugenol.

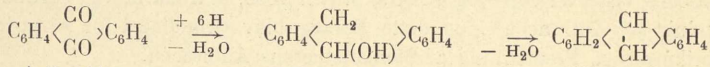
Ligesom Benzolresten C_6H_5 optræder monovalent, kan Benzolresten C_6H_4 optræde som divalent Radikal (Phenylen), og vi har allerede set Eksempler derpaa, idet Phenylendiaminerne, Pyrocatechin, Resorcin og Hydrochinon, Phthalsyrerne osv. jo netop indeholder dette Radical. Et vigtigt og mærkeligt Phenylensubstitutionsprodukt af Æthan er

Anthracen, $C_{14}H_{10} = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}{>}C_6H_4$,

altsaa Diphenylenæthan. Denne Kulbrinte[2]) findes i de Destillater af Stenkulstjæren (ἄνθραξ, Kul), der gaar over fra omtr. 270°, og vindes af denne s. k. »Anthracenolie«, idet de Stoffer, som udkrystalliserer deraf ved Afkøling og Henstand, d. v. s. især Anthracen, Phenanthren (S. 448 ø) og Carbazol (S. 466), ved Centrifugering eller ved Presning i Filterpresser befries for flydende Urenheder. Det saaledes vundne raa Anthracen indeholder dog højst 30—40 % rent Anthracen. Indblandingerne fjernes ved Udtrækning med de Pyridinbaser af lavt Kp., som findes i Stenkulstjæren (S. 357). Saaledes kan faas et Produkt med 80—90 % Anthracen, som ved Destillation med overhedet

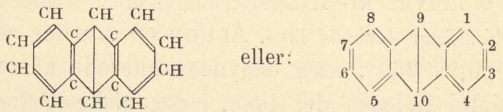
[1]) Grimaux og Ruotte. C. R. 68, 928 (1869). [2]) Dumas og Laurent. A. ch. ph. 50, 187 (1832). Om Anthracenets Historie s. Graebe og Liebermann A. Suppl. 7, 258 (1870). Se ogsaa Fittig. Ber. 6, 167 (1873).

Vanddamp erholdes i den fintdelte Tilstand, hvori det let kan iltes til Anthrachinon (se nedenfor). Kemisk rent kan Anthracen faas af Anthrachinon, idet dette ved Kogning med Zinkstøv og Ammoniak reduceres til Dihydroanthranol, som derpaa ved Kogning med Vand og Vinaand, ja allerede ved Henliggen i Luften, fraspalter Vand og giver rent Anthracen[1]).



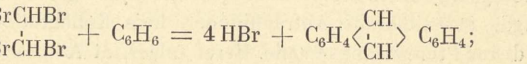
Anthrachinon — Dihydroanthranol — Anthracen

Man antager, at Anthracenets Konstitution udtrykkes ved en af hosstaaende Formler:



og betegner de 10 Brintatomers Plads med de angivne Tal. Det vil heraf straks ses, at Pladserne 1, 4, 5. 8 er identiske (α-Forbindelser), 2,3,6,7 ligeledes, men forskellige fra de foregaaende (β-Forbindelser), og endelig, at Pladserne 9 og 10 indtager en Særstilling (Mesoforbindelser). Heraf følger, at allerede Anthracenets Monosubstituter vil kunne optræde i 3 isomere Former. Ved de fleste Omdannelser af denne Kulbrinte bliver de midterste Brintatomer (9 og 10) først angrebne under Dannelse af Mesoforbindelser.

At Anthracenet har ovenstaaende Bygning, følger bl. a. af dets Syntese. Det kan f. Eks. dannes af symm. Tetrabromæthan (af Acetylen og Brom) og Benzol ved Chloraluminiumprocessen[2]):



dog sker her flere Sidevirkninger. Ogsaa paa mange andre Maader kan Anthracen dannes syntetisk. Vigtigst er i saa Henseende, at alle de Iltningsprodukter deraf, hvori Anthracen-

[1]) v. Perger. J. pr. Ch. [2] **23**, 137 (1881). [2]) Anschütz og Eltzbacher. Ber. **16**, 623 (1883)

kernen er uforandret (især Anthrachinoner og Oxyanthrachinoner, se nedenfor) ved Destillation med Zinkstøv (der altid indeholder Zinkhydroxyd) kan reduceres til Anthracen[1]) f. Eks.:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4 + Zn(OH)_2 + 3\,Zn = 4\,ZnO + C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\rangle C_6H_4$$

Saaledes viste Graebe og Liebermann 1868, at Alizarin var et Iltningsprodukt af Anthracen[2]), og dette Forsøg blev Grundlaget for Alizarinets fabrikmæssige Fremstilling af Stenkulstjærens Anthracen.

Anthracen danner farveløse Krystalblade, der, dog kun i ganske ren Tilstand, fluorescerer med prægtig blaa Farve. Ogsaa alle Anthracenderivater, hvori de to midterste Brintatomer er ombyttede med monovalente Radikaler, fluorescerer; Anthrachinon og deraf afledede Forbindelser derimod ikke. Anthracen smelter ved 213° og koger ved omtr. 360°, men begynder allerede at sublimere ved 100°. I Vand opløses det ikke, i organiske Opløsningsmidler vanskeligt, kun i kogende Benzol og Toluol nogenlunde let.

Af de talrige Additions- og Substitutionsprodukter, Anthracen danner, er uden Sammenligning det vigtigste:

Anthrachinon, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\OO\end{matrix}\rangle C_6H_4$. Denne mærkelige Forbindelse dannes af Anthracen ved mange Iltningsmidler og kan ogsaa, og paa flere forskellige Maader, fremstilles syntetisk. Her skal kun nævnes dens Syntese af Phtalsyre, fordi den giver Sikkerhed for, at Anthrachinonets Konstitution er den angivne. Af Phtalsyreanhydrid i varm Benzolopløsning dannes med Aluminiumchlorid som Kondensationsmiddel den krystallinske o-Benzoylbenzoesyre[3]), og denne giver ved Ophedning med Phosphorsyreanhydrid eller konc. Svovlsyre kvantitativt Anthrachinon[4]):

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O + C_6H_6 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO.C_6H_5\\CO.OH\end{matrix} = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4 + H_2O$$

Homologe og substituerede Benzoylbenzoesyrer giver paa samme Maade en Mængde substituerede Antrachinoner, hvis Konstitution er given allerede ved denne Fremstillingsmaade. Heraf følger, at Anthrachinon er en Diketon (en Anskuelse, som først Fittig[5]) har hævdet), og desuden, at de 2 Carbonyler staar i Orthostilling til den ene Phenylengruppe (Phtalsyrens). Men nu giver Monobromphtalsyre nøjagtig paa samme Maade Monobrom-o-Benzoylbenzoesyre og denne igen Monobromanthrachinon:

---

[1]) Graebe og Liebermann. A. Suppl. 7, 257 (1870). [2]) Ber. 1, 49.
[3]) Friedel og Crafts. C. R. 86, 1368 (1878). Ber. 13, 1612.
[4]) Behr og van Dorp. Ber. 7, 578 (1874). [5]) Ber. 6, 167 (1873).

$$C_6H_3Br\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O \rightarrow C_6H_3Br\langle\begin{matrix}CO.C_6H_5\\CO.OH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_3Br\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4,$$

hvor de 2 Carbonyler staar i Orthostilling til Bromphenylenet. Ophedes nu Bromanthrachinonet med Kaliumhydroxyd og lidt Vand til 160°, dannes et Oxyanthrachinon $C_6H_3(OH)\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4$, som ved Iltning med Salpetersyre giver Phtalsyre: altsaa maa de 2 Carbonyler ogsaa staa i Orthostilling til den anden Phenylengruppe[1]). I det store fremstilles Anthrachinon ved Iltning af meget findelt Anthracen med Kaliumdichromat og fortyndet Svovlsyre og renses ved Opløsning i konc. Svovlsyre ved lidt over 100° og Udfældning med Vand, hvorved Indblandinger omdannes til opløselige Sulfonsyrer, men Anthrachinonet ikke paavirkes. Det fældede Anthrachinon udvaskes, tørres og sublimeres. I det mindre koges Anthracenet med Iseddike og Chromsyre, og det dannede Anthrachinon renses ved Behandling med rygende Svovlsyre og Fældning med Vand.

Anthrachinon danner gule Naale (Smp. 285°), der sublimerer uforandret og opløses nogenlunde let i varm Benzol, men vanskeligt i næsten alle andre sædvanlige Opløsningsmidler. Ved Ophedning med Kaliumhydroxyd til 250° giver det Kaliumbenzoat:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4 + 2\,KOH = 2\,C_6H_5.CO.OK$$

og derfor (S. 358) ved tør Destillation med Natronkalk Benzol. Ved Ophedning med Zinkstøv reduceres det til Anthracen (se ovenfor). Med Halogenerne danner det let Substitutionsprodukter, saaledes med Brom ved 150° Dibromanthrachinon, ved 250° Tribromanthrachinon, der begge danner lysegule Naale, som kan sublimere uden Forandring. Behandles Anthrachinon ved høj Temp. med rygende Svovlsyre, saa dannes efter Ophedningens Varighed Anthrachinonsulfon- eller Disulfonsyrer.

Ophedes lige D. Anthrachinon og ryg. Svovlsyre (med 45% SO_3) til 160°, saa bliver omtr. Fjerdedelen af Anthrachinonet upaavirket, omtr. Halvdelen danner Monosulfonsyre [2], omtr. Fjerdedelen de to Disulfonsyrer [2.6] og [2.7]. Den vigtige (sml. nedenfor) Monosulfonsyre [2] isoleres derved, at dens Natriumsalt, der danner sølvglindsende Krystaller (i

[1]) v. Pechmann. Ber. 12, 2124 (1879).

Tekniken: «Sølvsalt«), er tungtopløseligt i koldt Vand, uopløseligt i Natronlud og Vinaand. Ved Siden af Monosulfonsyre [2], dannes dog i ringe Mængde Monosulfonsyre [1]. Ved Tilsætning af lidt Mercurosulfat og Anvendelse af en rygende Svovlsyre med 20% SO_3 dannes derimod fortrinsvis Monosulfonsyre [1], hvis Kaliumsalt er meget tungtopløseligt, og som ved Ophedning med Ammoniak ombytter Sulfonsyregruppen med NH_2, saa at man faar Amidoanthrachinon [1], der lader sig diazotere osv.[1]) (sml. Naphtalinets α-Forbindelser).

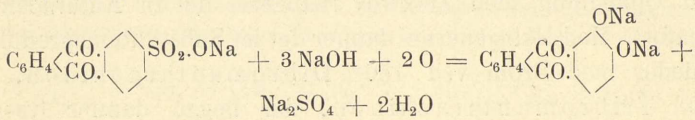
Anthrachinonphenoler

(Hydroxylanthrachinoner, Oxyanthrachinoner) dannes

1) som andre Phenoler (S. 378) ved Smeltning af Bromanthrachinoner eller især Anthrachinonsulfonsyrer med Natriumhydroxyd[2]). Det er her mærkeligt, at man af Monosulfonsyre [2] ikke alene faar den tilsvarende Monooxyanthrachinon, men tillige, og især ved højere Temp., under Brintudvikling Dioxyanthrachinon (sml. Phloroglucin S. 384) og paa samme Maade af de to ovennævnte Disulfonsyrer baade de to tilsvarende Dioxyanthrachinoner og Trioxyanthrachinonerne[3]). F. Eks.:

$$C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3.SO_3Na + 3\,NaOH = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2(ONa)_2 + Na_2SO_3 + H_2O + 2\,H$$

Lettere og regelmæssigere sker denne Iltningsproces ved Tilsætning af Kaliumchlorat ved Smeltningen. Saaledes faas af Monosulfonsyre [2] alene Dioxyanthrachinon [1.2] (Alizarin):



og paa samme Maade af Disulfonsyre [2.6]: Trioxyanthrachinon [1.2.6] (Flavopurpurin), og af Disulfonsyre [2.7]: Trioxyanthrachinon [1.2.7] (Anthrapurpurin).

2) Ved Ophedning af Phtalsyreanhydrid med Phenoler og konc. Svovlsyre[4]) til 150-190° (ved lavere Temp. og mere Phenol dannes Phtaleiner, S. 428). Saaledes

---

[1]) Se især: R. E. Schmidt. Ber. 37, 66 (1904). [2]) Graebe og Liebermann. Ber. 2, 14 (1868). A. Suppl. 7, 301, 303 Note (1870). [3]) Perkin. Ber. 9, 281 (1876). [4]) Grimm. Ber. 6, 506, Baeyer og Caro. Ber. 7, 968 (1874).

dannes ved Anvendelse af Phenol: Monooxyanthrachinonerne [1] og [2]:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O + C_6H_5.OH = H_2O + C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_3.OH;$$

ved Anvendelse af Hydrochinon: Dioxyanthrachinon [1.4] (Chinizarin[1]); ved Anvendelse af Pyrocatechin: Dioxyanthrachinonerne [1.2] (Alizarin) og Hystazarin [3.4]; ved Anvendelse af Resorcin: Dioxanthrachinonet [1.3] (Xanthopurpurin).

3) Ved Iltning af lavere Oxyanthrachinoner. Sml. ogsaa (1). Saaledes kan Trioxyanthrachinonet [1.2.4] (Purpurin) faas baade af Alizarin [1.2] og af Chinizarin [1.4] ved Iltning med Brunsten og Svovlsyre [2]), hvorved Hydroxylernes Plads deri er bestemt. Ogsaa ved flere Dages Indvirkning af rygende Svovlsyre med 70-80 % Anhydrid ved 25°-50° iltes ($SO_3 = SO_2 + O$) de forskelligste Oxyanthrachinoner, naar de kun har en Hydroxylgruppe i α-Stilling (S. 441). Naar Blandingen heldes paa Is, udskilles den højere Oxyanthrachinon i Form af en Svovlsyreæther, som sønderdeles først med Natronlud, derpaa ved Kogning med fortyndede Syrer[3]).

Saaledes giver Alizarin [1.2] og Chinizarin [1.4=5.8] paa denne Maade begge Tetraoxychinonet [1.2.5.8] (Chinalizarin, Alizarinbordeaux), og dette ved videre Iltning: Pentaoxyanthrachinonet [1.2.4.5.8] (Alizarincyanin R).

En Hexaoxanthrachinon (sandsynligvis [1.2.3.5.6.7]) er den for længst bekendte Rufigallussyre[4]), der faas ved Ophedning af Gallusyre med konc. Svovlsyre og Fældning med Vand[5]):

$$(HO)_3.C_6H\langle\begin{matrix}CO.OH\\H\end{matrix} + \begin{matrix}H\\HO.CO\end{matrix}\rangle C_6H(OH)_3 = 2\,H_2O + (HO)_3.C_6H\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H(OH)_3$$

Oxyanthrachinonerne, hvoraf her kun er nævnt nogle vigtige Eksempler, er krystallinske, hyppig flygtige, tungtsmeltelige (200°-400°), gule, røde eller brune, tungt- eller uopløselige i Vand, men opløselige i Alkalier med intensive Farver. Flere er vigtige Beitsefarvestoffer, dog er kun de Oxyanthrachinoner, der har Hydroxyl baade paa Pladserne [1] og [2], praktisk anvendelige

[1]) Gatt. 316. [2]) De Lalande. C. R. 79, 669 (1874). Baeyer og Caro. Ber. 8, 152 (1875). [3]) Se R. E. Schmidt. J. pr. Ch. [2] 43, 237 (1891). Gattermann. ibid. 251. [4]) Robiquet. L'Inst. Nr. 161, 179 (1836). A. 19, 204. [5]) Om dens Dannelse som Reaktion paa Gallussyre s. Barfoed. Org. qval. Anal. Kbhvn. 1878, 67.

Farvestoffer[1]). Af de ovennævnte gælder dette Alizarin, Purpurin, Flavo- og Anthrapurpurin, Chinalizarin og Alizarincyanin. Paa Grund af deres Uopløselighed anvendes de udrørte i Vand og maa derfor bringes i Handelen som Pasta, der hyppig blandes med lidt Glycerin e. l. for at undgaa Indtørring.

I Naturen forekommer flere lignende Forbindelser, der afledes af Methylanthracener. Ligesom alle Oxyanthrachinoner ved Ophedning med Zinkstøv giver Anthracen, giver Methyloxyanthrachinonerne paa samme Maade Methylanthracen.

Det berømteste og længst bekendte Oxyanthrachinon er

Alizarin[2]). Det findes i Kraprod (af Rubia tinctorum; i Orienten kaldet alizari). Denne indeholder forskellige Glykosider, hvoraf et, Ruberythrinsyre (s. Glykosider), med Syrer eller Alkalier eller ved et i Roden forekommende Ferment spaltes til Sukker og Alizarin, medens et andet, der ikke kendes nøjere som saadant, paa samme Maade giver Sukker og Purpurin. Men som Følge af Graebe's og Liebermann's Syntese af Alizarinet 1868 har det kunstige Farvestof nu ganske fortrængt det naturlige af Krap, der var anvendt allerede i Oldtiden og indtil omtr. 1875 dyrkedes i udstrakt Maalestok, især i Sydfrankrig.

Alizarin fremstilles i det store paa ovennævnte Maade, nemlig ved flere Dages Ophedning af Natriumsaltet af Anthrachinonmonosulfonsyre [2] med Natriumhydroxyd og Kaliumchlorat til 160-70°. Den smeltede Masse opløses i Vand, Alizarinet fældes af den intensivt blaaviolette Opløsning med Saltsyre eller Svovlsyre og faas rent ved forsigtig Sublimation.

Alizarin krystalliserer af Vinaand og Æther i brungule Naale med 3 Mol. Vand; det taber meget let sit Krystalvand og bliver derved rødt, smelter ved 290° og sublimerer derpaa i lange, orangefarvede Naale. I Vand er det næsten ganske uopløseligt, i varm Vinaand, Æther eller Benzol opløses det let med gul Farve. Som Phenol danner Alizarinet Salte. Saaledes opløses det i Alkalier med dyb violet Farve. Denne Opløsning

[1]) Liebermann og v. Kostanecki. Ber. 18, 2145 (1885). Liebermann. Ber. 34, 1040 (1901). Buntrock. Ibid. 2344. [2]) Colin og Robiquet. A. ch. ph. 34, 225 (1827). Om dets Hist. se Graebe og Liebermann. A. Suppl. 7, 291 (1870).

fælder Chlorcalcium purpurfarvet, Chlorbaryum blaat, Aluminiumsalte smukt rødt (Kraplak), Ferridsalte mørkt violet, næsten sort, Chromidsalte brunviolet. Derfor bejtses Tøj, som skal farves med Alizarin, efter Omstændighederne især med Aluminium-, Ferrid- eller Chromidsalte. Disse Salte hydrolyseres paa forskellig Maade under Udskillelse af Hydroxyderne, og naar Tøjet nu behandles med kalkholdige Alizarinopløsninger, vil Farvestoffet, forene sig med disse Hydroxyder og danner Lakfarver i Tøjets Porer.

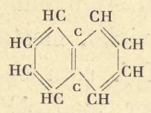
Alle i det foregaaende nævnte aromatiske Kulbrinter er, med Undtagelse af Benzolet selv, Kombinationer af Benzol med alifatiske Kulbrinter. Der er imidlertid paa Forhaand intet til Hinder for at tænke sig Kombinationer af flere Benzolgrupper med hinanden indbyrdes. Dette kan ske paa to væsenlig forskellige Maader.

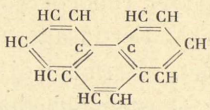
For det første er det klart, at ligesom Phenylgrupper kan træde ind i Stedet for Brintatomer i Kulbrinter som C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, saaledes vil de ogsaa kunne substituere Brintatomer i Benzolet selv og danne Forbindelser som

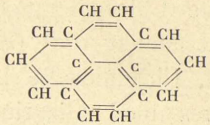
$(C_6H_5)C_6H_5$, Phenylbenzol (DiphenyI),
$(C_6H_5)_2C_6H_4$, Diphenylbenzol,
$(C_6H_5)_3C_3H_3$ Triphenylbenzol osv.

Om disse maa med Hensyn til mulige Isomeriers Antal gælde ganske det samme som for andre Substituter af Benzol. Man kender i Virkeligheden de her nævnte, der dannes ganske i Analogi med Alkylbenzolerne, og en stor Mængde Forbindelser, der afledes af dem.

Men dernæst er der Mulighed for, at to eller flere Benzolgrupper kan kombineres saaledes, at de har et eller flere Kulstofatomer fælles. Bekendte Kulbrinter, hvis hele Forhold tyder paa en saadan Bygning, er Naphtalin, $C_{10}H_8$, det med Anthracen isomere Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, og Pyren, $C_{16}H_{10}$, der alle findes i Stenkulstjæren:


Naphtalin


Phenanthren


Pyren

Af den første Slags Kulbrinter skal her kun omtales Diphenyl, af den sidste Slags Naphtalin, og da flere Diphenylderivater bedst forstaas, naar man kender Naphtalinets Forbindelser, skal dette omtales først.

Naphtalin, $C_{10}H_8$,

findes i Stenkulstjæren[1]), rigeligst i de Tjæreolier, som gaar over mellem 180° og 250°, og udkrystalliserer af disse ved Afkøling. Det renses ved Presning, Smeltning af Pressekagen med nogle Proc. konc. Svovlsyre og Sublimation af den fra Syren skilte Masse. Naphtalin danner farveløse, stærkt glindsende Krystalblade af ejendommelig Lugt og brændende Smag. Det smelter ved 80° og koger ved 218°, men fordamper rigeligt allerede ved Kogning med Vand og udkrystalliserer tidt i Gasrørene. I Vand er det næppe opløseligt, af varm Vinaand, Æther og Benzol opløser det let. Det anvendes til Phtalsyre (Indigo) og mange Farvestoffer, til Karburering af Gas, som Antisepticum osv.

Naphtalinets Konstitutionsformel[2]), i Følge hvilken det er en Kombination af 2 Benzolkerner, der har 2 indbyrdes dobbeltbundne Kulstofatomer fælles, bevistes 1868 af Graebe[3]). Simplest føres Beviset saaledes: Mononitronaphtalin kan iltes til Nitrophtalsyre, altsaa er den Benzolkerne, der indeholder Nitrogruppen, forbleven uforandret. Men brintes Nitronaphtalinet til Amidonaphtalin, og iltes dette, faas ikke Amidophtalsyre, men Phtalsyre; altsaa er nu den anden Benzolkerne forbleven uforandret.

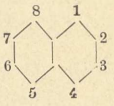


Af denne Konstitutionsformel følger, at Naphtalin i mange Forhold maa ligne Benzol. Kun er Isomerierne langt talrigere

---

[1]) Garden. Ann. of philos. **15**, 74 (1820). Se ogsaa Kidd. Ph. Tr. 1821, 209. [2]) Erlenmeyer. A. **137**, 346 (1866). [3]) A. **149**, 20.

og Forholdene i det hele mere indviklede. Ogsaa er Substituenterne i Reglen mindre stærkt bundne end i Benzolsubstituterne. Betegnes de 8 Brintatomer som i hosstaaende Figur ved de 8 første Tal, saa ser man, at Pladserne 1.4.5.8 er identiske[1]), medens 2.3.6.7 vel ligeledes er identiske, men har en fra de førstes forskellig Beliggenhed. Man kalder de Forbindelser, hvori de førstnævnte 4 Brintatomer er substituerede, α-Forbindelser, de, hvori de sidstnævnte 4 Brintatomer er substituerede, β-Forbindelser. Heraf følger en Egenskab hos Naphtalin, som skarpt adskiller det fra Benzol, nemlig, at allerede Monosubstituterne findes i to isomere Former. Desuden danner det 10 isomere Disubstituter med identiske, 14 med forskellige Substituenter. Naar flere Brintatomer substitueres, stiger Antallet af Isomerier enormt[2]).



Vigtigt for Afgørelsen af, om et Naphtalinderivat hører til α- eller β-Rækken, er det, at den ene af Naphtalinets Monophenoler (Naphtoler) ved Syntese er bevist at være en α-Forbindelse. Ved Ophedning af Benzaldehyd med ravsurt Natrium og Ravsyreanhydrid dannes en Benzylidenpropionsyre (γ-Phenylisocrotonsyre) under Fraspaltning af Kulsyre og Vand[3]) idet:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH\boxed{O} \\ +HO.CO.CH_2.C\boxed{H_2}\underline{\boxed{CO.O}}H \end{matrix} = H_2O + CO_2 + \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \| \\ CH.CH_2.CO.OH \end{matrix}.$$

Koges nu denne Forbindelse i nogen Tid (Kp. 302°), saa spaltes Vand fra, idet de i nedenstaaende Formel fremhævede Atomer forener sig, og der dannes Naphtol[4]) af Smp. 94°:

Benzylidenpropionsyre:  Naphtol

Hermed er det afgjort, at dette Naphtol er en α-Forbindelse, og da dette Naphtol staar i nær genetisk Sammenhæng med en Mængde andre af Naphtalinets Monosubstituter (Nitro- og Amido-

[1]) Atterberg. Ber. **10**, 549 (1877). [2]) For 8 forskellige Substituenter beregnes Antallet af Isomerier til 10 766 600. Rey. Ber. **33**, 1910; Kauffmann. Ib. 2131 (1900). [3]) Perkin. J. ch. soc. **31**, 395 (1877). [4]) Fittig og Erdmann. Ber. **16**, 43 (1883).

naphtalin, Naphtalinsulfonsyre osv.), er disses og derved tillige de isomere β-Derivaters Konstitution givet.

Med Chlor giver Naphtalin en Mængde Additions- og Substitutionsprodukter, med Brom fortrinsvis Substituter; med Salpetersyre i Kulden det gule, krystallinske α-Nitronaphtalin, $C_{10}H_7.NO_2$, (Smp. 61°), som med Jern og Saltsyre reduceres til det farveløse, krystallinske α-Naphtylamin, $C_{10}H_7.NH_2$ (Smp. 50°). Dettes Salte giver med Salpetersyrling α-Diazonaphtalinsalte f. Eks. $C_{10}H_7.N_2.Cl$, der ligesom Diazobenzolsalte kobler sig med Aminer og Phenoler; ved Kogning med Vand udvikler de Kvælstof og danner α-Naphtol, $C_{10}H_7.OH$ (Smp. 95°), der altsaa er Naphtalinets Phenol. Ved Behandling af Naphtalin med konc. Svovlsyre dannes ved højst 80° α-Naphtalinsulfonsyre, $C_{10}H_7.SO_2.OH$, som, naar man ikke sulfonerer fuldstændig, straks kan faas ren; ved højere Temp. (170°) væsenlig β-Naphtalinsulfonsyre[1]). Begge er krystallinske, men henflydende. β-Syrens Salte er betydelig tungere opløselige end α-Syrens, hvad der kan benyttes til deres Adskillelse. Ved Smeltning med Alkalier giver de resp. α-Napthol (Smp. 95°) og β-Napthol (Smp. 123°). Det første er det, der anvendes til Prøve for Kulhydrater (S. 276 n), det sidste er et virksomt antiseptisk Middel til udvortes Brug. Begge er krystallinske, α-Naphtol er tungtopløseligt ogsaa i varmt Vand, β-Naphtol opløses let af varmt Vand. Med Salpetersyrling danner β-Naphtol det s. k. α-Nitroso-β-Naphtol [1.2], gulbrune Prismer, som i eddikesur Opløsning benyttes til Paavisning af Spor af Kobolt ved Siden af Nikkel[2]).

Ved Ophedning med Ammoniak under Tryk, eller lettere med konc. Ammoniak og Ammoniumsulfit, gaar Naphtolerne over til Naphtylaminer. Processen er reciprok:

$$C_{10}H_7.OH + H.SO_3.NH_4 = C_{10}H_7.SO_3.NH_4 + H_2O$$
$$\text{og } C_{10}H_7.SO_3.NH_4 + 2\,NH_3 = C_{10}H_7.NH_2 + (NH_4)_2SO_3$$

Lettest sker Omsætningen med β-Naphtol, der herved danner β-Naphtylamin (Smp. 112°), men Processen er anvendelig paa en Mængde mere sammensatte Naphtoler[3]).

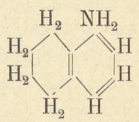
---

[1]) Gatt. 247. [2]) Se Ilinsky og Knorre. Ber. 18, 699, 704 (1885). S. P. L. Sørensen. Z. an. Ch. 5, 367 (1894). [3]) Se C. C. 1901, I, 349.

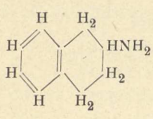
Ved Smeltning af Naphtalinmonosulfonsyrerne med Cyankalium dannes Nitrilerne af de tilsvarende Naphtoesyrer[1]), $C_{10}H_7.CO.OH$, der bedst faas af Nitrilerne ved Kogning med vinaandigt Kaliumhydroxyd. De er ligesom Benzoesyre tungtopløselige i Vand, krystallinske og flygtige.

Naphtalin og Naptalinderivater adderer let 4 At. Brint til den ene Benzolring, og denne antager derved næsten fuldstændig Karakter af en alifatisk Sidekæde, medens den anden Benzolring bevarer sin aromatiske Karakter[2]).

Eksempelvis faas ved Indvirkning af Natrium paa en Opløsning af α-Naphtylamin i Amylalkohol et (ar)Tetrahydro-α-Naphtylamin[3]), som har alle et aromatisk Amins Egenskaber: det har ingen ammoniakalsk Lugt, det kan diazoteres, og dets Diazosalte giver med Aminer og Phenoler Azofarvestoffer; det reagerer neutralt og paavirkes hverken af Kulsyre eller Svovlkulstof.



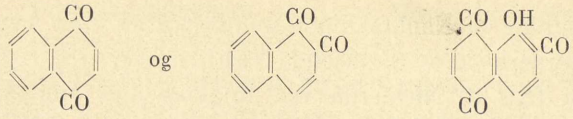
Derimod giver β-Naphtylamin under samme Betingelser vel i ringe Mængde den tilsvarende Forbindelse med samme aromatiske Karakter, men hovedsagelig (ac)Tetrahydro-β-Naphtylamin, som lugter ammoniakalsk, forener sig med Salpetersyrling til et Nitrit og forholder sig over for Kulsyre og Svovlkulstof som et alifatisk Amin.



Naphtalin danner to Chinoner, et p-Chinon[4]) (α-Naphtochinon) og et o-Chinon[4]) ($\alpha\beta$-Naphtochinon). Det første kan fremstilles ved Iltning af α-Naphtylamin (ligesom Benzochinon af Anilin) og danner gule Blade, der lugter som Chinon og er flygtige med Vanddamp. Ved Reduktion giver det baade et Hydrochinon og et Chinhydron. $\alpha\beta$-Naphtochinon danner røde Krystaller, har ingen Chinonlugt, er ikke flygtigt og sønderdeles lidt over 100°. Det kan bl. a. faas ved Reduktion af α-Nitroso-β-Naphtol til α-Amido-β-Naphtol og paafølgende Iltning. Formlerne er:

---

[1]) Merz. Z. Ch. 4, 34, 396 (1868). 5, 70 (1869). [2]) Bamberger. A. 257, 1 (1890). [3]) (ar) = aromatisk, (ac) = alicyklisk ɔ: samtidig alifatisk og cyklisk. [4]) Groves. J. ch. soc. 26, 209 (1873). [5]) Stenhouse og Groves. Ib. 32, 52 (1877).



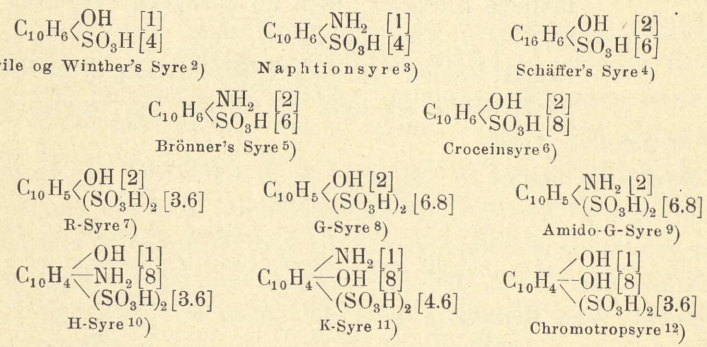
p-Naphtochinon og o-Naphtochinon Naphtazarin

Et Dioxy-p-Naphtochinon er Naphtazarin, der ligner Alizarin i Konstitution og Egenskaber. Et Naphtochinon [2.3] kendes ikke (sml. S. 354).

Naphtol- og Napthylamin-Farvestoffer.

Baade Naphtoler og Naphtylaminer kobler sig med Diazosalte til smukke og intensive Farvestoffer. Det kan bemærkes, at Diazogruppen ligesom i de tilsvarende Benzolderivater fortrinsvis træder ind i p-Stilling til OH og NH_2, naar denne Plads er fri, derimod i o-Stilling, naar den er optaget, ikke sjældent ogsaa samtidig i o- og p-Stilling. Da der i β-Derivaterne ingen p-Stilling findes til OH og NH_2, indtræder Diazogruppen her altid i o-Stilling til OH og NH_2, og vel at mærke altid paa Pladsen 1. Er denne Plads optaget, danner β-Derivaterne overhovedet ikke Azofarvestoffer.

De herhen hørende Azofarvestoffer anvendes næsten altid i Form af Sulfonsyrer eller sulfonsure Salte, og disse kan fremstilles enten af Diazosulfonsyrer af Naphtoler eller Naphtylaminer med Phenoler eller Aminer, eller af Naphtol- eller Naphtylaminsulfonsyrer med andre aromatiske Diazoforbindelser. De vigtigste Naphtol- og Naphtylaminsulfonsyrer[1]), her komme i Betragtning, er:



Nevile og Winther's Syre[2]) Naphtionsyre[3]) Schäffer's Syre[4])

Brönner's Syre[5]) Croceinsyre[6])

R-Syre[7]) G-Syre[8]) Amido-G-Syre[9])

H-Syre[10]) K-Syre[11]) Chromotropsyre[12])

---

[1]) Om deres Konstitution se især: H. Erdmann. A. **247**, 306 (1888). Armstrong og Wynne. J. ch. soc. Proc. 1890, 11, 15, 16, 125 ff; 1891, 27. E. Täuber. Die Sulfons. d. beider Naphtylamine u. Naphtole. Berlin 1892. Cleve. Sv. V. A. O. 1893, 343. Dressel og Kothe. Ber. **27**, 1193, 2137 (1894). [2]) Ber. **13**, 1949 (1880). Reverdin Ber. **27**, 3458 (1894). [3]) Piria. A. ch. ph. [3] **31**, 217 (1850). Cleve. Bull. [2] **26**, 241 (1876). [4]) A. **152**, 296 (1869). [5]) Ber. **16**, 1517 (1883). [6]) D. R. P. 18027. [7]) Griess. Ber. **13**, 1956 (1880). [8]) Ib. id. [9]) Ber. **19**, Ref. 277 (1886). [10]) D. R. P. 67062. [11]) D. R. P. 80741. [12]) D. R. P. 67563.

Disse Syrer kan fremstilles ved Behandling af Naphtoler eller Naphtylaminer med konc. Svovlsyre ved højere eller lavere Temp. og Adskillelse af de enkelte Syrer ved den større eller mindre Opløselighed af deres Salte. Naphtylaminsyrerne kan ogsaa faas af de tilsvarende Naphtolsyrer ved Ophedning med Ammoniak til høj Temp., Naphtolsyrerne af de tilsvarende Naphtylaminsyrer ved Diazotering og Kogning med Vand, ogsaa af Naphtalinsulfonsyrer ved Ophedning med Natriumhydroxyd, eller, især naar SO_3H staar i α-Stilling, blot ved Ophedning med Vand.

I det følgende skal rent eksempelvis nævnes nogle af de utallige Naphtol- og Naphtylaminfarvestoffer:

Orange II, $NaSO_3.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$ [2], faas af diazoteret Sulfanilsyre og β-Naphtol i alkalisk Opløsning, og spaltes ved Reduktion[1]) til Sulfanilsyre og Amido [1]- Naphtol [2], hvorved Konstitutionen er givet.

Roccellin, $NaSO_3.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_6.OH$[2], faas af diazoteret Naphtionsyre og β-Naphtol i alkalisk Opløsning og spaltes ved Reduktion til Naphtionsyre og Amido [1]- Naphtol [2].

Biebrich-Skarlagen, $NaSO_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(SO_3.Na).N_2.C_{10}H_6OH$ [2]. Ved intensiv Behandling af Amidoazobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$, med rygende Svovlsyre sulfoneres begge Benzolrester, og der dannes violette Naale af Amidoazobenzoldisulfonsyre, som diazoteres og i alkalisk Opløsning kobles med β-Naphtol. I alkalisk Opløsning reduceres Farvestoffet til Amidoazobenzoldisulfonsyre og Amido [1]- Naphtol [2], i sur derimod til Sulfanilsyre, p-Phenylendiaminsulfonsyre og Amido- [1]- Naphtol [2].

Naphtolsort, [6.8]$(NaSO_3)_2.C_{10}H_5.N_2.C_{10}H_6$ $N_2.C_{10}H_4<^{OH\ [2]}_{(SO_3Na)_2\ [3.6]}$, faas ved at diazotere Amido-G Syre, koble med α-Naphtylamin, diazotere og i alkalisk Opløsning koble med R-Syren. I sur Opløsning reduceres dette Farvestof til Amido-G-Syre, [1.4] Naphtylendiamin og en Syre

$$C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\ [1]\\OH\ [2]\\(SO_3H)_2\ [3.6]\end{cases}$$

Som Eksempel paa de s. k. Chromotropfarver, der anbringes paa Tøjet i sur Opløsning, men, naar dette bagefter koges med en Beitse, faar en ganske anden Farve, skal nævnes Chromotrop 2R

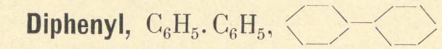
$$^{[8]\ HO}_{[6]\ HSO_3}\!\!>C_{10}H_3\begin{cases}OH\ [1]\\N_2.C_6H_5\ [2]\\SO_3H\ [3]\end{cases}$$

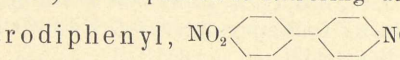
, der i sur Vædske farver Uld eosinrødt. Lerjordsalte forandrer Farven til violet, Kaliumdichromat til dybt sorteblaa. Det fremstilles af et Diazobenzolsalt og Chromotropsyre.

Som Eksempel paa et Oxyazofarvestof, der paa Grund af sin Uopløselighed maa dannes paa selve Tøjet, skal nævnes Nitroanilinrødt, som fremkommer ved at diazotere p-Nitroanilin (S. 366) og koble det med β-Naphtol. Man imprægnerer Bomulstøj med en alkalisk β-Naphtolopløsning og trækker det derpaa gennem Opløsningen af det diazotere de Nitro-

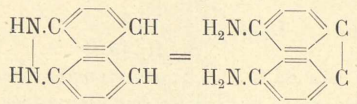
[1]) Om Reduktion af saadanne Forbindelser s. Witt. Ber. **21**, 3468 (1888).

anilin, hvorved dannes [4] $NO_2.C_6H_4.\overset{I}{N}=\overset{I}{N}.C_{10}H_6.OH$ [2]. For at undgaa Fremstillingen af de ubestandige Diazosalte i Farveriet, har man bragt holdbare Isodiazoforbindelser (S. 376) i Handelen, som i Berøring med Syrer gaar over til virkelige Diazosalte.

Diphenyl, $C_6H_5.C_6H_5$, 

Denne Kulbrinte kan fremstilles af Brombenzol og Natrium i ætherisk Opløsning[1]) (sml. S. 361), eller ved at lede Benzoldamp gennem et glødende Rør[2]): $2\,C_6H_6=C_6H_5.C_6H_5+2\,H$. Diphenyl krystalliserer af Alkohol i store, farveløse Tavler (Smp. 70°,5, Kp. 254°). Ved passende Nitrering danner det fortrinsvis Paradinitrodiphenyl, NO_2  NO_2, lange, farveløse Naale (Smp. 233°), som ved Reduktion giver den tilsvarende p-Diamidoforbindelse, Benzidin. At p-Dinitrodiphenyl virkelig har begge Nitrogrupper i p-Stilling til den anden Phenylgruppe, følger af, at man ved en mindre stærk Reduktion faar $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NO_2$, som ved Iltning med Chromsyre giver p-Nitrobenzoesyre, medens Forbindelsen ved Diazotering osv. danner et Bromnitrodiphenyl: $Br.C_6H_4.C_6H_4.NO_2$, som ved Iltning giver p-Brombenzoesyre[3]).

Benzidin, $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, er først fremstillet[4]) ved Reduktion af Azobenzol med vinaandigt Svovlammonium. Herved gaar Azobenzolet først over til Hydrazobenzol, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$, som ved Indvirkning af stærke Syrer omlejrer sig til Benzidin[5]):



Da Benzidin danner Grundlaget for vigtige Farvestoffer, fremstilles det teknisk, idet man ved Zinkstøv og varm Natronlud reducerer Nitrobenzol til Hydrazobenzol, befrier dette for Zinkilte med svag Saltsyre og derpaa med stærk Saltsyre omdanner det til Benzidin[6]). Ogsaa vindes dette ved elektrolytisk Reduktion af Azobenzol i sur Opløsning[7]). Ganske analogt faas det

[1]) Fittig. A. **121**, 363 (1862). [2]) Berthelot A. ch. ph. [4] **9**, 453 (1866). [3]) Schultz. A. **174**, 215 (1874). [4]) Zinin. J. pr. Ch. **36**, 93 (1845). [5]) A. W. Hofmann. Proc. R. S. **12**, 576 (1863). [6]) Se ogsaa Gatt. 190, 193. [7]) Löb. Ber. **33**, 2329 (1900). Elbs.: Elektrolyt. Darst. chem. Präp., **83**. Halle. 1902.

homologe o-Tolidin, $\overset{4}{N}H_2.C_6H_3(\overset{3}{C}H_3).C_6H_3(\overset{3}{C}H_3).\overset{4}{N}H_2$ af o-Nitrotoluol, og o-Anisidin, $\overset{4}{N}H_2.C_6H_3(\overset{3}{O}CH_3).C_6H_3(\overset{3}{O}.CH_3).\overset{4}{N}H_2$, af o-Nitroanisol Benzidin krystalliserer af varmt Vand i store, farveløse Blade (Smp. 122°); det kan sublimere, er letopløseligt i varmt Vand og i Vinaand og danner et meget tungtopløseligt Sulfat.

Benzidinfarvestoffer. Som aromatiske Aminer kan Benzidin (o-Tolidin, o-Anisidin) diazoteres og, da det indeholder 2 Amidgrupper, danne Tetrazoforbindelser f. Eks.:

$$Cl.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.Cl,$$

som i alkalisk Opløsning kobler sig med Aminer, Phenoler og deres Sulfonsyrer til en Mængde vigtige Farvestoffer, der har den Ejendommelighed, at de ogsaa uden Beitse kan anvendes paa Plantetaver (Bomuldsfarvestoffer). Koblingen sker imidlertid i to Sæt, idet Tetrazoforbindelsen først kobler sig med 1 Mol. Amin eller Phenol, og derpaa med et til, der kan være identisk med eller forskellig fra det første. Herved forøges Mangfoldigheden af Kombinationer ganske overordenlig. Medens disse Forbindelsers Karakter af Bomuldsfarver betinges af det diazoterede Diamin, betinges Farvenuancen af det Amin eller den Phenol, der kobles. Saaledes giver Phenol, Salicylsyre og deres homologe gule til orange, Naphtylaminsulfonsyrer røde, Naphtoler eller Naphtolsulfonsyrer violette til blaa Farver.

Det ældste af disse talrige Farvestoffer, det s. k. Congorødt, opdagedes 1883 af Bøttiger[1]). Det dannes af Benzidintetrazochlorid og Naphtionsyre i ammoniakalsk Opløsning og er efter Udsaltning:

$$\begin{matrix}[1]\,NH_2\\ [4]\,Na.SO_3\end{matrix}\!\!>C_{10}H_5.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5<\!\!\begin{matrix}NH_2\,[1]\\ SO_3Na\,[4]\end{matrix}$$

Det er et rødbrunt Pulver, som opløses i Vand med lakmusrød Farve. Papir, farvet dermed, bliver blaat med Syrer, fordi den tilsvarende Syre er blaa og uopløselig. Ved Reduktion giver Congorødt Benzidin og Naphtylendiamin [1.2]- Sulfonsyre [4], hvorved dets Konstitution er givet. Med o-Tolidin i Stedet for Benzidin faas ganske analogt Benzopurpurin 4 B.

Af andre Benzidinfarvestoffer skal eksempelvis nævnes:

Chrysamin G, $\begin{matrix}[1]\,HO\\ [2]\,NaO.CO\end{matrix}\!\!>C_6H_3.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.C_6H_3<\!\!\begin{matrix}OH\,[1]\\ CO.ONa\,[2]\end{matrix}$, af

---

[1]) D. R. P. 28753.

Benzidintetrazochlorid og Salicylsyre i alkalisk Opløsning. Farver Bomuld gult og spaltes ved Reduktion til Benzidin og Amidosalicylsyre (NH_2:OH:CO.OH = 4:1:2).

Congocorinth G, $^{[1]\,NH_2}_{[4]\,NaSO_3}\!>C_{10}H_5.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5\!<^{OH\,[1]}_{SO_3Na\,[4']}$ af Benzidintetrazochlorid, 1 Mol. Naphtionsyre og 1 Mol. af Nevile og Winthers Syre (S. 452).

Foruden af Benzidin, o-Tolidin og o-Anisidin dannes lignende Tetrazofarvestoffer af p-Phenylendiamin, Diamidostilben, $H_2\overset{4}{N}.C_6H_4.\overset{1}{C}H = \overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{4}{N}H_2$, og flere andre Diaminer. Ogsaa i Form af Sulfonsyrer kan saadanne Diaminer benyttes.

Tillæg til de aromatiske Forbindelser.

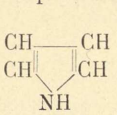
Heterocykliske Forbindelser.

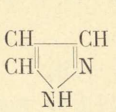
Medens Grundformen for Molekulerne af Polymethylener, Benzol og deres Afledningsprodukter maa tænkes som et System af ringformig forbundne Kulstofatomer, har vi allerede mellem de alifatiske Forbindelser omtalt en Mængde, hvori Kulstofatomer i Forbindelse med Kvælstof-, Ilt- eller Svovlatomer maatte antages ringformig forbundne. Saaledes Cyanursyre og dens Derivater, Ilter af divalente Alkyler, Lactoner, Lactamer og flere andre Derivater af Oxysyrer, Anhydrider og Imider af 2-basiske Syrer, Carbylsulfat, Diazomethan, Diazoeddikeæther, Bisdiazoeddikesyre, Diæthylendiamin, mange Ureider, især Urinsyre og overhovedet alle Purinderivater osv. Alle disse kunde med god Grund kaldes heterocykliske Forbindelser, idet den Atomring, deres Molekuler indeholder, bestaar af forskelligartede Atomer. Men i Almindelighed anvendes dog denne Benævnelse paa en Række Forbindelser, hvori Ringdannelsen er af en særlig stabil Natur, og som i mangt og meget paafaldende minder om Benzol og Benzolderivaterne. Disse Forbindelser, hvori Ringen foruden Kulstofatomer især indeholder Kvælstof-, Svovl- og Iltatomer, afledes navnlig af 5- og 6-leddede Ringsystemer.

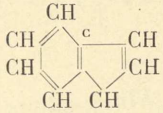
1. Femleddede, kvælstofholdige Ringsystemer

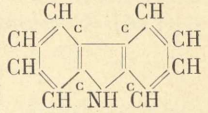
betegnes Azoler og efter Kvælstofatomernes Antal Monazoler, Diazoler, Triazoler og Tetrazoler. Kvælstof- og Brint-

atomernes Stilling betegnes hyppig med Tal, idet man gaar ud fra Imidkvælstofatomet og gaar til den Side af Ringen, hvor det nærmeste Kvælstofatom findes. Sml. dog ogsaa nedenfor. Kombinationer af Azol- og Benzolringe kaldes Phenazoler. Eksempler er:


Pyrrol
(Monazol)


Pyrazol
(1.2-Diazol)


Indol
(Phenazol)


Carbazol
(Diphenmonazol)

Talrige andre kendes, men kun disse og nogle vigtigere Derivater af dem skal omtales her.

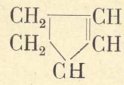
Pyrrol[1]) $C_4H_4.NH$, kan dannes syntetisk bl. a. ved Ophedning af Succinimid, $\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\!>\!NH$, med Zinkstøv. Det findes i Stenkulstjære[2]), men vindes af Benkulstjære[3]), idet man befrier Tjæreolien for Pyridinbaser o. l. med fortyndet Svovlsyre, derpaa opheder den fra 98—150° kogende Del deraf med Kalilud, saa længe der gaar Ammoniak bort, og opvarmer det, der nu gaar over ved 115—30°, med fast Kaliumhydroxyd, hvorved dannes Pyrrolkalium, $C_4H_4.NK$. Dette sønderdeles med Vand, og Pyrrolet destilleres over med Vanddamp. Pyrrol er en farveløs Vædske (Kp. 131°), der lugter chloroformagtigt og snart bliver brun i Luften. Det er uopløseligt i Vand, letopløseligt i Vinaand og Æther. Med konc. Svovlsyre og lidt Isatin (S. 460) giver det en blaa Vædske (den s. k. Indopheninreaktion[4]). En med Saltsyre vædet Fyrrespaan farves rød i Pyrroldamp. Med Jod, lettest i Nærværelse af Alkalier, danner det Tetrajodpyrrol, $C_4J_4.NH$ (Jodol), som gule Naale uden Lugt; dette anvendes som Antiseptikum i Stedet for Jodoform.



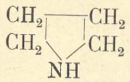
I Derivater af Pyrrol betegnes Imidbrinten med n, de andre 4 Brintatomer, to og to, med α og β. Pyrrol frembyder mange Overensstemmelser med Furfuran,

[1]) Literatur: G. Ciamician. Il pirrolo ed i suoi derivati. Roma. 1887. Id. Udførlig Oversigt over Pyrrolderivaterne Ber. **37**, 4200—4255 (1904). [2]) Runge. Pogg. **31**, 67 (1834). [3]) Anderson. Edinb. R. S. Tr. **20**, 259 (1851), **21**, 586 (1857). [4]) V. Meyer. Ber. **16**, 2974 (1882). Bauer. Ib. **37**, 1244 (1904).

C_4H_4O (S. 467), og Thiophen, C_4H_4S, (S. 466), hvis Konstitution ogsaa er ganske analog (S. 268), men ligner dog i sine almindelige kemiske Forhold langt mere Indol (S. 462) og Carbazol (S. 466). Pyrrol selv er en meget svag Base, men ved Brintning giver det Dihydropyrrol (Pyrrolin) og Tetrahydropyrrol (Pyrrolidin):


Pyrrolin

og

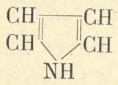

Pyrrolidin

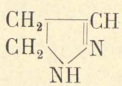
der begge, især det sidste, er stærkt basiske Vædsker, som koger under 100°. Pyrrol selv danner ingen Additionsprodukter, men Pyrrolin adderer 2 At. Brom. Dobbeltbindingernes Forhold er altsaa ganske analogt med Benzolets og Dihydrobenzolderivaternes (S. 352).

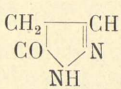
Chlorophyl og Hæmatin er sikkert Derivater af Pyrrol (se Proteinstoffer).

Pyrazol[1]), $C_3H_3N.NH$, er krystallinsk og viser i sine kemiske Forhold stor Lighed med Benzol. Her skal dog kun omtales et vigtigt Afledningsprodukt deraf, nemlig:

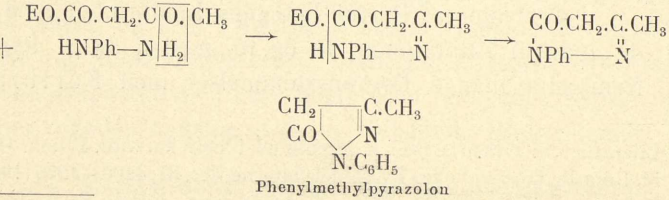
Antipyrin[2]). Ligesom Pyrrol danner Pyrrolin, danner Pyrazol Pyrazolin, og ved Ombytning af en Methylengruppe heri med Carbonyl dannes det ketonagtige Pyrazolon:


Pyrazol


Pyrazolin

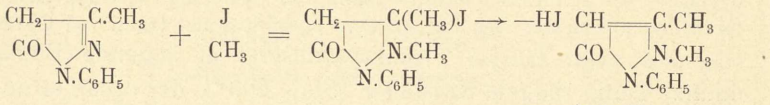

Pyrazolon

Pyrazolon (Smp. 165°) kan faas af Formyleddikeæther (isomer med pyrodruesurt Æthyl) og Hydrazin[3]), og ganske analogt giver Aceteddikeæther, der jo er en Keton, med Phenylhydrazin først olieagtig Aceteddikeætherphenylhydrazon, som ved svag Opvarmning fraspalter Alkohol under Dannelse af krystallinsk Phenylmethylpyrazolon:


Phenylmethylpyrazolon

[1]) Buchner. A. **273**, 256 (1893). Knorr. A. **279**, 188 (1894). [2]) Knorr. Ber. **17**, 549, 2037 (1884). [3]) Id. ib. **29**, 253 (1896).

Opvarmes dette sidste under Tryk med Jodmethyl og Methylalkohol, dannes jodbrintesurt Phenyldimethylpyrazolon, som med Natronlud giver Jodnatrium og Antipyrin:

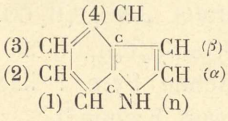


Antipyrin

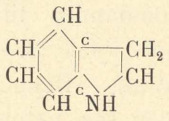
Antipyrin, der altsaa er n-Phenyl-$\alpha\beta$-Dimethyl-Pyrazolon, danner farveløse Krystalblade (Smp. 113°), som er letopløselige i Vand, Vinaand, Benzol og Chloroform. Dets vandige Opløsning bliver rød med Ferridchlorid, grøn med Salpetersyrling. Det er som bekendt et meget anvendt Antipyretikum

Indolderivater. Indigotin.

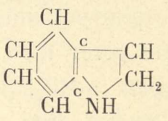
Indol, C_8H_7N, er en Kombination af Benzol og Pyrrol, analog med Naphtalin; det er Stamformen til Indigotin. Af dets nærmere Afledningsprodukter mærkes Oxindol, C_8H_7NO, det isomere Indoxyl, og Isatin, $C_8H_5NO_2$. Baade Indoxyl og Isatin virker hyppigt i tautomere Former.



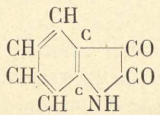
Indol



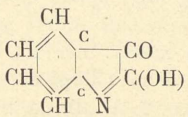
Oxindol



Indoxyl

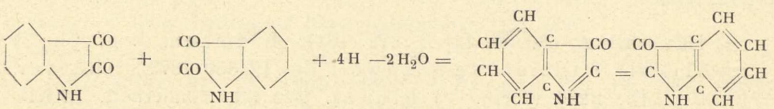


Labilt Isatin



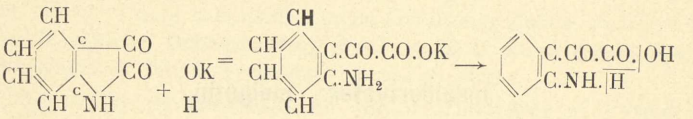
Stabilt Isatin

Indigotin er et Reduktionsprodukt af det labile Isatin, nemlig:



Indigotin

Isatin[1]) fremstilles 1) i Overensstemmelse hermed ved Iltning af Indigotin med Salpetersyre. Man koger Indigo med fortyndet Salpetersyre (eller Chromsyre), til den blaa Farve er forsvunden, filtrerer varmt og renser det af Filtratet udskilte Isatin ved Opløsning i Kalilud, udskiller forskellige Urenheder med lidt Saltsyre og af Filtratet Isatin ved Opvarmning med meget Saltsyre. Omkrystalliseret af kogende Vinaand danner Isatin rødgule Krystaller (Smp. 200°), der ogsaa er noget opløselige i Æther og i kogende Vand. I Kalilud opløses Isatin med violet Farve. Ved Kogning bliver Opløsningen gul og indeholder nu Kaliumsaltet af Isatinsyre, $[NH_2.C_6H_4.CO].CO.OH$, o-Amidobenzoyl-Myresyre, idet



Ved Kogning med Saltsyre sønderdeles det isatinsure Kalium let, idet Isatinsyren fraspalter Vand under Dannelse af Isatin, som ved Afkøling udkrystalliserer rent.

2) Isatinsyren og altsaa Isatin kan fremstilles syntetisk af o-Nitrobenzoesyre (S. 401), der paa sædvanlig Maade med Phosphorpentachlorid omdannes til Chloridet $o\text{-}NO_2.C_6H_4.CO.Cl$. Dette giver med Cyansølv (sml. S. 269 n), $o\text{-}NO_2.C_6H_4.CO.CN$ og derpaa $o\text{-}NO_2.C_6H_4.CO.CO.OH$. Reduceres denne Syre i kalisk Opløsning, faas, som man ser, netop isatinsurt Kalium[2]).

3. Ogsaa af o-Nitrokanelsyre kan Isatin fremstilles syntetisk[3]), og ved en let Afændring fører denne Metode til Baeyer's berømte Indigosyntese. Ved at nitrere kanelsurt Æthyl paa passende Maade faas 70 % i Form af o-nitrokanelsurt Æthyl, der let skilles fra den samtidig dannede Paraforbindelse ved dennes Uopløselighed i Alkohol[4]). Orthosyreætheren forener sig let med 2 At. Brom til o-Nitrophenyldibrompropionsurt Æthyl, som ved Opvarmning med 3 Mol. vinaandigt Kaliumhydroxyd giver o-Nitrophenylpropiolsurt Kalium. Ophedes den tilsvarende Syre, der gaar i Handelen som en brungul, 25 Procent holdende Pasta, med Vand til 120°, gaar Kulsyre bort, og der dannes o-Nitrophenylacetylen:

---

[1]) Laurent. A. ch. ph. [3] 3, 372 (1841). Erdmann. J. pr. Ch. 24 11 (1841). [2]) Claisen og Shadwell. Ber. 12, 350 (1879). [3]) Baeyer. Ber. 13, 2259 (1880). [4]) Brunck. Ber. 33, Sonderheft, LXXIV (1900).

$$NO_2.C_6H_4.CH{=}CH.CO_2E \longrightarrow NO_2.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2E \longrightarrow$$
$$NO_2.C_6H_5.C \equiv C.CO_2K \longrightarrow NO_2.C_6H_4.C \equiv CH.$$

Koges derimod med Alkalier, dannes Isatin i rigelig Mængde:

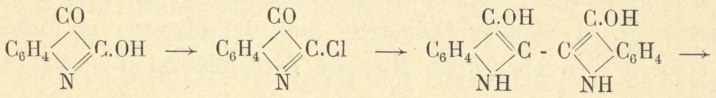
$$C_6H_4\langle\begin{matrix}C{\equiv}CH\\NO_2\end{matrix} = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\rangle CO$$

o-Nitrophenylacetylen — Isatin

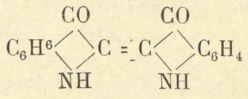
Er der samtidig lidt Druesukker eller et andet passende Reduktionsmiddel til Stede, gaar Isatinet in statu nascendi over til Indigotin[1]) (S. 459 n).

Denne Syntese af Indigo er dog for kostbar til at kunne konkurrere med den naturlige Indigo. Dog har man en Tid lang brugt at trykke Tøjer med en Blanding af o-Nitrophenylpropiolsyre, Borax og Natriumxanthogenat og fremkalde den førstes Reduktion til Indigotin ved Ophængning af Tøjerne i Varme.

At det labile Isatin in statu nascendi let reduceres til Indigotin, er nævnt under (3). Men ogsaa af det stabile Isatin kan Indigotin faas ad en Omvej. Ved Behandling af Isatin med Phosphorpentachlorid kan man faa brune Naale af Isatinchlorid, der opløses i Iseddike med brun Farve. Af Zinkstøv affarves denne Opløsning til Indigohvidt, som i Luften iltes til Indigotin[2]):

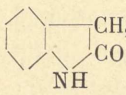


Stabilt Isatin — Isatinchlorid — Indigohvidt



Indigotin

Oxindol[3]), er, som Formlen viser, et Reduktionsprodukt af Isatin og kan i Virkeligheden faas ved Behandling af en vandig Isatinopløsning (1 %) med Natriumamalgam. Her danner Isatinets labile Form Overgangsleddet. Oxindol kan udrystes af Vædsken med Æther og udskilles ved dennes Fordampning i lange, farveløse Naale (Smp. 120°). Det er ogsaa opløseligt i Vinaand og varmt Vand og har baade sure og basiske Egenskaber. Konstitutionen bevises ved dets Syntese af Phenyleddikesyre[4]) (S. 395):

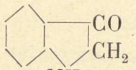


---

[1]) Baeyer. Ber. **13**, 2260 (1880). [2]) Baeyer. Ber. **11**, 1296 (1878).
[3]) Baeyer og Knop. A. **140**, 29 (1866). [4]) Baeyer. Ber. **11**, 582 (1878).

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_2.CO.OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4.NO_2 \\ CH_2\text{-}CO.OH \\ \text{o-Nitrosyre} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ CH_2.CO.OH \\ \text{o-Amidosyre} \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} C_6H_4.NH \\ CH_2{-}CO \\ \text{Oxindol} \end{array}$$

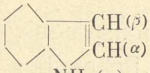
Indoxyl[1]) er isomert med Oxindol. Det skal udgøre den indigodannende Bestanddel af Isatis tinctoria, og det findes i Form af det s. k. »Kaliumindoxylsulfat«[2]),



$C_6H_4\langle^{CO}_{NH}\rangle CH.SO_2.OK$, især i Planteædernes Urin og efter Indgift af Indol i temmelig stor Mængde. Saltet spaltes ved Opvarmning med Saltsyre til surt Kaliumsulfat og Indoxyl og gendannes ved Opvarmning af Indoxyl med Kaliumpyrosulfat: $>CH_2 + K_2S_2O_7 = >CH.SO_3K + HSO_4K$). Indoxyl kan fremstilles ved Opvarmning af Indoxylsyre, $C_6H_4\langle^{CO}_{NH}\rangle CH.CO.OH$ (se nedenfor), der herved udvikler Kulsyre[3]). Det danner gule Krystaller (Smp. 85°), der opløses i Vand med gul Fluorescens, men er meget ubestandigt. I alkalisk Opløsning iltes det allerede af Luftens Ilt, i sur af den beregnede Mængde Ferridchlorid til Indigotin:

$$2\,C_6H_4\langle^{CO}_{NH}\rangle CH_2 + 2\,O = C_6H_4\langle^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4 + 2H_2O$$

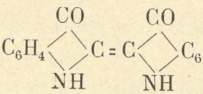
Indol[4]) kan fremstilles af Oxindol ved tør Destillation med Zinkstøv, og af Indoxyl ved Reduktion med Natriumamalgam eller med Zinkstøv og Natronlud. Det dannes ogsaa ved Proteinstoffernes Forraadnelse, eller naar de paavirkes af Bugspyttet, sammen med β-Methylindol (Skatol) og findes derfor sammen med dette i Fæces. Indol danner store Krystalblade (Smp. 52°), der lugter som Fæces (hvad dog er endnu mere karakteristisk for Skatol), og er flygtige med Vanddamp. Dampene farver en med Salt-



---

[1]) Baeyer. Ber. **14**, 1744 (1881). Baumann og Tiemann. Ib. **12**, 1100. [2]) Baumann og Brieger. Z. phl. Ch. **3**, 254 (1879). [3]) Vorländer og Drescher. Ber. **35**, 1701 (1902). [4]) Baeyer. A. **140**, 295 (1866). Suppl. **7**, 56 (1870).

syre og Vinaand vædet Fyrrespaan kirsebærrød. Ved Ozon kan Indol iltes til Indigotin[1]).

Indigotin, Indigoblaat,  Dette vigtige Farvestof, der allerede findes anvendt paa Tøjer i gammelægyptiske Grave og i den antike Tid kom fra Indien (ἰνδικός), vandtes idetmindste fra det 12. Aarhundrede i Europa af Vajd (Isatis tinctoria), der dog kun indeholder lidt deraf. Vel bragte Hollænderne 1631 300,000 Kg. Indigo fra Batavia til Amsterdam, men den tropiske Vare banede sig, paa Grund af Indførselsforbud af Hensyn til Vajddyrkningen, kun langsomt Indgang i Europa. Nu indføres den i stor Mængde, især fra Bengalen, Java og Guatemala, men fortrænges mere og mere af det syntetiske Indigotin (S. 465).

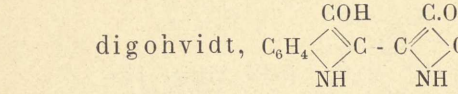
Indigotin eller dog Forbindelser, der let omdannes til Indigotin, forekommer i mange Planter, især i forskellige Arter Indigofera, Isatis og Polygonum; ogsaa i Urinen af Planteædere og, navnlig under sygelige Forhold, i Menneskeurin. Den paavises heri ved til nogle cm.³ at sætte først konc. Saltsyre og Chloroform, derpaa Chlornatron. Ved Nærværelse af Indoxylsulfonsyre (S. 462) farves Chloroformet blaat af Indigotin.

Indigotin vindes især af Bladene af Indigofera tinctoria og pseudotinctoria, i hvilke det dog ikke findes som saadant, men i Form af et Glykosid, Indican, der udtrækkes ved at lægge de afskaarne Skud i koldt eller varmt (50°) Vand. Ved Indvirkning af et Enzym i selve Bladene spaltes Indicanet til Druesukker og Indoxyl[2]):

$$\underset{\text{Indican}}{C_{14}H_{17}NO_6} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Indoxyl}}{C_8H_7NO}$$

Til den aftappede fluorescerende Vædske sættes Kalkvand, og naar den nu piskes med Luft, iltes Indoxylet til Indigoblaat, som afsætter sig. Bundfaldet vaskes og tørres, men den saaledes vundne Indigo er meget uren. Den indeholder 90—20 % Indigotin, men foruden Askebestanddele tillige Indigorødt (opløseligt i Vinaand), Indigobrunt (opløseligt i Alkalier), Indigolim (opløseligt i Vand), hvilket sidste har en særlig Betydning for Farvens Fiksering, en Virkning, der ved den syntetiske Indigo maa fremkaldes paa anden Maade (Lim). Rent Indigotin faas ved Behandling af Handelsvaren med alkaliske Reduk-

[1]) Nencki. Ber. 8, 727 (1875). [2]) Hoogewerff og ter Meulen. R. P. B. 19, 166 (1900).

tionsmidler i lukkede Kar. Herved brintes Indigotin til Indigohvidt,  , der opløses i Alkalier med gul Farve og, udsat for Luften, iltes og udskilles som rent, krystallinsk Indigotin. Som Reduktionsmidler anvendes Druesukker, Ferrohydroxyd, Zinkstøv, Arsensyrling og Natriumhydrosulfit, ogsaa Enzymer; som Alkalier Natronlud og Kalkmælk. Den gule, alkaliske Opløsning er Farvernes Indigokype. Naar Tøjerne dyppes deri og ophænges i Luften, udskilles Indigotin paa Taverne. Med Uld synes det at forbinde sig paa en egen Maade. Overmættes Indigokypen uden Luftens Adgang med Saltsyre, udskilles Indigohvidt krystallinsk. Dette er uopløseligt i Vand og fortyndede Syrer, opløseligt i Alkalier og ligeledes i Alkohol og Æther med gul Farve. Det iltes saa let, at det maa opbevares i Kulsyre eller Brint.

Indigotin er et blaat Pulver, der ved Tryk antager Kobberglands. Ophedet til 300°, giver det under delvis Sønderdeling en prægtig purpurrød Damp, der fortættes til kobberglindsende Krystaller af rent Indigotin. I Vakuum sublimerer det uforandret. Damptætheden svarer til Formlen[1]). Indigotin opløses ikke af Vand, Vinaand, Æther, svage Syrer eller Alkalier. Derimod kan det omkrystalliseres af kogende Anilin, Nitrobenzol, Phenol, Terpentinolie, Petroleum og er ogsaa ret opløseligt i kogende Chloroform. Rent faas det ved Krystallisation af Iseddike. Ved Iltning giver det Isatin, ved Destillation med Kalilud Anilin, ved Smeltning med Kaliumhydroxyd Anthranilsyre og Salicylsyre, ved Indvirkning af konc. Salpetersyre Nitrosalicylsyre og Pikrinsyre. Digereret med konc. Svovlsyre opløses det som Monosulfonsyren »Phønicinsvovlsyre« (Purpursvovlsyre), der er uopløselig i fortyndet Svovlsyre, men opløselig med blaa Farve i rent Vand. Behandles Indigotin med rygende Svovlsyre, dannes en Disulfonsyre, som er en amorf, i Vand opløselig blaa Masse, hvis Natriumsalt udskilles ved Neutralisation af Opløsningen med Soda (idet det er uopløseligt i en Glauber-

[1]) Sommaruga. A. 195, 305 (1879).

saltopløsning) og gaar i Handelen under Navnet Indigocarmin. Det anvendes noget til Farvning.

Indigosynteser. Til Masseproduktion af syntetisk Indigo anvendes især to Metoder, som begge oprindelig er angivne af Heumann[1]). Den ene gaar ud fra Phenylglycinorthocarbonsyre, der, som nærmere udviklet S. 402, fremstilles med Naphtalin som Udgangspunkt, og er fra 1897 bragt i Anvendelse af Firmaet Badische Anilin- und Sodafabrik i Ludwigshafen a/Rh. Den beror paa, at Phenylglycinorthocarbonsyren ved Smeltning med Kaliumhydroxyd giver Indoxylcarbonsyre:

$$C_6H_4\langle{}^{CO-\boxed{OH}}_{NH.CH\boxed{H}}\rangle.CO.OH = H_2O + C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH.CO.OH,$$

som dels, naar det alkaliske Udtræk udsættes for Luften, iltes under Udskillelse af krystallinsk Indigotin:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH.COOH + O = H_2O + CO_2 + C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C = (^1/_2 \text{ Mol. Indigotin}),$$

dels tilsteder Fremstillingen af fri Indoxylcarbonsyre (farveløst Krystalpulver af Smp. 122°), der under Navnet »Indofor« benyttes paa samme Maade som tidligere o-Nitrophenylpropiolsyre (S. 461). — Den anden i stor Stil anvendte Indigosyntese gaar ud fra Phenylglycin selv (S. 366) og anvendes af Firmaet Meister, Lucius & Brüning i Höchst a/M. Phenylglycin sønderdeles ganske analogt med Phenylglycincarbonsyre ved Smeltning med Kaliumhydroxyd under Dannelse af Indoxyl, der i den alkaliske Vædske let iltes til Indigotin:

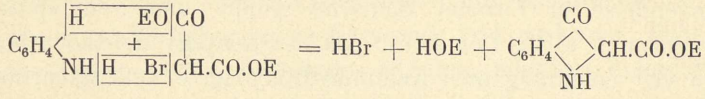
$$\underset{\text{Phenylglycin}}{C_6H_4\left\langle{}^{\boxed{HO}.CO}_{\boxed{H}\,NH}\right\rangle CH_2} = H_2O + \underset{\text{Indoxyl}}{C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH_2}$$

Men paa Grund af Kalismeltningens høje Temp. (300—350°) er Udbyttet kun c. 10 % af det teoretiske. Heri er dog fra 1901 indtraadt en fuldstændig Forandring, idet man i Stedet for

[1]) Ber. 23, 3043, 3431 (1890); J. pr. Ch. 43, 111 (1891).

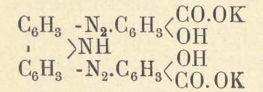
Kaliumhydroxyd anvender Nalriumamid, der allerede smelter ved 120° og allerede ved 180° virker paa Phenylglycinet, som herved giver tilnærmelsesvis det teoretiske Udbytte af Indigotin.

En meget interessant Indigosyntese er angivet af Blank[1]): Brommalonsyreæther forener sig ved almindelig Temp. med Anilin under Dannelse af Brombrinte og krystallinsk Anilidomalonsyreæther. Opvarmes denne sidste til 260°-65°, afgives Alkohol, hvorved ligefrem opstaar indoxylcarbonsurt Æthyl,



som ved Forsæbning og Iltning af den alkaliske Vædske med Luft glat gaar over til Indigotin. Da andre aromatiske Aminer f. Eks. Toluidin, β-Naphtylamin o. fl. kan anvendes i Steden for Anilin, kan Metoden give mange forskellige Slags Indigo.

Carbazol,  (sml. S. 457), er en anthracenlignende Kombination af 1 Pyrrol- og 2 Benzolringe. Det findes i raat Anthracen[2]) og kan vindes deraf ved Destillation med Kaliumhydroxyd i Form af Carbazolkalium, som bliver tilbage og sønderdeles med Vand (sml. Pyrrol). Glindsende Krystalblade (Smp. 238°, Kp. 351°), der let sublimerer. I Varmen opløses det af Benzol, Alkohol, Æther og Iseddike. Det kan dannes syntetisk ved at lede Diphenylamindampe gennem et glødende Rør: $(C_6H_5)_2NH = (C_6H_4)_2NH + H_2$. Brinten bliver dog ikke fri, men reducerer en anden Del af Diphenylaminet til Anilin og Benzol. Ligesom Pyrrol giver Carbazol den røde Fyrrespaan- og den blaa Indopheninreaktion og viser ogsaa her ved en mærkelig Lighed med Pyrrol[3]). Af p-Dinitrocarbazol (NO_2 i p-Stilling til NH) faas paa sædvanlig Maade gennem Diamidocarbazol en Tetrazoforbindelse (sml. Benzidin), der i alkalisk Opløsning med Salicylsyre giver Carbazolgult, et gulbrunt, opløseligt Pulver, som farver Bomuld ægte gult uden Bejtse.



2. Svovl- og iltholdige, med Pyrrol analoge Ringsystemer.

Hertil hører Thiophen og Furfuran, i hvilke Pyrrolets Imidgruppe er erstattet resp. med Svovl og Ilt.

Thiophen[4]), $C_4H_4.S$, findes i ringe Mængde (0,5 %) i Benzol af svovlholdige Stenkul og kan vindes deraf ved gentagen

[1]) Ber. **31**, 1812 (1898). [2]) Graebe og Glaser. A. **163**, 343 (1872), **167**. 125 (1873). [3]) Hooker. Ber. **21**, 3299 (1888). [4]) V. Meyer. Ber. **16**, 1465 (1883). Id. Die Thiophengruppe. Braunschweig. 1887.

Rystning med lidt konc. Svovlsyre, der opløser Thiophen i Form af en Sulfonsyre. I rigelig Mængde dannes det ved Ophedning af ravsurt Natrium med Phosphortrisulfid[1]).

$$\begin{matrix}CH_2.CO.ONa\\CH_2.CO.ONa\end{matrix} + P_2S_3 = \begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}\!\!>S + 2\,NaPO_2S$$

Det er en farveløs Vædske, hvis Kp. 84° ligger nær ved Benzolets, og en lignende Overensstemmelse i Kp. viser en Mængde Thiophenderivater med tilsvarende Benzolderivater. I det hele minder Thiophen i alle væsenlige Forhold om Benzol, men giver allerede 2 Monosubstituter, ligesom Pyrrol. Ligesom dette giver det Indopheninreaktion og opdagedes herved.

Furfuran[2]), C_4H_4O, (Furan) findes i det første Destillat af Fyrretjære[3]) og kan fremstilles ved Destillation af Pyroslimsyre eller Furfurol (s. nedenfor) med Natronkalk[4]), men bedst ved Ophedning af Pyroslimsyre i lukket Rør til 270°[5]):

$$\begin{matrix}CH{=}CH\\CH=C\text{-}CO.OH\end{matrix}\!\!>O - CO_2 = \begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}\!\!>O.$$

Furfuran er en farveløs Vædske (Kp. 32°), der ligesom dets Derivater giver Indopheninreaktion. Dets Dampe farver en med Saltsyre vædet Fyrrespaan græsgrøn. Vigtigere Afledningsprodukter af Furfuran er Pyroslimsyre og Furfurol.

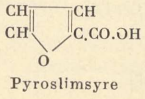
Pyroslimsyre[6]), $C_4H_3O.CO.OH$, er Furfuran- α-Carbonsyre (s. S. 457 n.) og faas ved tør Destillation af Slimsyre. Det kan her bemærkes, at Slimsyre ved Ophedning med rygende Chlor- eller Brombrintesyre giver en Furfurandicarbonsyre, den s. k. Dehydroslimsyre:

$$\begin{matrix}CHOH.CHOH.CO.OH\\CHOH.CHOH.CO.OH\end{matrix} \xrightarrow{-2H_2O} \begin{matrix}CH{=}CO\boxed{H}.CO.OH\\CH{=}C\boxed{OH}.CO.OH\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O}$$

Slimsyre

$$\begin{matrix}CH{=}C.\\CH{=}C.\end{matrix}\!\!>O\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} \xrightarrow{-CO_2}$$

Dehydroslimsyre

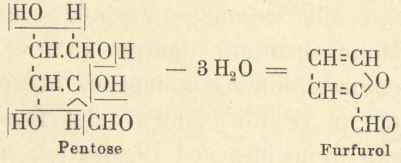


Pyroslimsyre

[1]) Volhard og Erdmann. Ber. **18**, 454 (1885). [2]) Se Marquis. A. ch. ph. [8] **4**, 196 (1905). [3]) Atterberg. Ber. **13**, 879 (1880). [4]) Limpricht. A. **165**, 281 (1873). [5]) Freundler. C. R. **124**, 1157 (1897). [6]) Scheele. 1780. Houton Labillardière. A. ch. ph. **9**, 365 (1818).

Ved tør Destillation fraspalter Dehydroslimsyre 1 Mol. Kulsyre[1]) under Dannelse af Pyroslimsyre, hvorved dennes Konstitution er givet. Pyroslimsyre danner flade, flygtige Naale (Smp. 134°), som er letopløselige i kogende Vand.

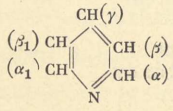
Furfurol[2]), $C_4H_3O.CHO$, er Pyroslimsyrens Aldehyd. Det faas ved Destillation af Klid (lat. furfur) eller Mel med en Blanding aI 1 D. Svovlsyre og 3 D. Vand eller ved Destillation af Pentoser med Saltsyre:



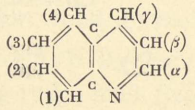
Furfurol er en Vædske (Kp. 162°) af aromatisk Lugt og af Aldehydernes sædvanlige Egenskaber. Bl. a. lader det sig ilte til Pyroslimsyre, brinte til den flydende Furfurylalkohol (Kp. 169°), og det giver et næsten uopløseligt Phenylhydrazon (Smp. 96°). Analogt med Benzaldehyd (S. 394n.) spaltes det af vinaandigt Kaliumhydroxyd til Pyroslimsyre og Furfurylalkohol. Furfuroldampe farver Papir, vædet med eddikesurt Anilin, rødt under Dannelse af Furfuroanilin, $C_4H_3O.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. En Blanding af lige Rumfang Xylidin og Iseddike samt noget Alkohol er et endnu skarpere Reagens[3]).

3. Seksleddede kvælstofholdige Ringsystemer.

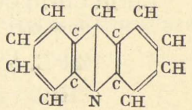
Atter her vil vi særlig betragte 3 Forbindelser, som minder om Benzol, Naphtalin og Anthracen, nemlig:



Pyridin



Chinolin

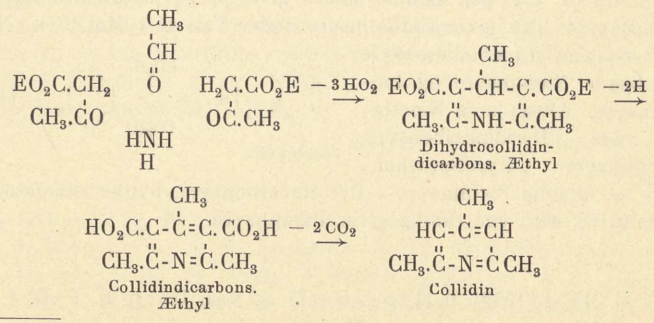


Acridin

[1]) Heinzelmann. A. 193, 184 (1878). [2]) Döbereiner. A. 3, 141 (1832). Stenhouse. A. 35, 301 (1840); Proc. R. S. 1850, 939; A. 156, 198 (1870). Fownes. A. 54, 52 (1845). Cros, Bewan og Smith. Ber. 28, 1940 (1895). [3]) Schiff. A. 239, 380 (1887).

Pyridin og Pyridinderivater.

I den s. k. Dippelsolie[1]), en yderst ildelugtende Blanding, der faas ved tør Destillation af fedtholdige Knogler, findes Pyridin, mindre Mængder af dets homologe, lidt Chinolin, desuden Anilin, Benzol, Phenoler, Pyrrol m. m. Heraf kan Pyridin vindes[2]), idet man behandler Olien med konc. Svovlsyre, som opløser Aminerne, frigør disse med Natronlud og fjerner Anilin og andre Indblandinger med Iltningsmidler, som ikke angriber Pyridinet, og renser dette yderligere. Nu vindes Pyridinbaserne især af den til Rensning af Stenkulstjæreolierne anvendte Svovlsyre. De har den almindelige Formel $C_nH_{2n-5}N$. Fra C_6 er de altsaa isomere med Anilin og dettes homologe, men er i Modsætning til disse tertiære Aminer. Det laveste Led i Rækken er Pyridin, C_5. Højere Led er C_6 Picolin (af pix, Tjære), C_7 Lutidin (Navnet af det isomere Tnluidin), C_8 Collidin (især $\alpha\gamma\alpha_1$-Trimethylpyridin) o. fl. De bekendte er flydende; de lavere Led er letopløselige i Vand og reagerer alkalisk. Paa Grund af deres ubehagelige Lugt anvendes en Blanding af dem, der dog især indeholder Pyridin, til Denaturering af Spiritus. Mange Alkylpyridiner kan fremstilles syntetisk ved Indvirkning af Ammoniak paa Aldehyder eller Ketoner under bestemte Forhold. Ved Destillation af Acrolein-Ammoniak faas saaledes β-Methylpyridin, idet $2\,C_3H_4O + NH_3 = C_5H_4[CH_3]N + 2\,H_2O$. Opvarmes Aceteddikeæther med Aldehyd-Ammoniak (S. 261) til 110°, og tilsættes derpaa fortyndet Saltsyre, dannes et Collidinderivat, dihydrocollidindicarbonsurt Æthyl, som ved Iltning med Salpetersyrling giver collidindicarbonsnrt Æthyl. Det hertil svarende Kaliumsalt fraspalter ved Ophedning med Calciumhydroxyd $2\,CO_2$ og danner Collidin:

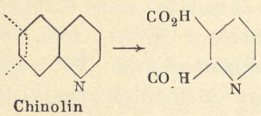


[1]) Dippel 1711. [2]) Anderson, Edinb. R. S. Tr. 20. 253 (1851) 21, 571 (1857).

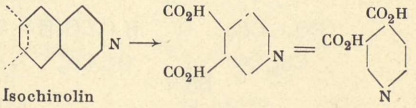
Metoden, som skyldes Hantzsch[1]), har en meget stor Almindelighed, idet man i Steden for Acetaldehyd kan anvende andre Aldehyder og i Steden for Aceteddikeæther Alkylsalte af andre β-Ketonsyrer.

Pyridin selv er en farveløs Vædske af ubehagelig, gennemtrængende Lugt. Kp. 114°.8. Vf. 1.00 ved 0°. Det kan blandes med Vand, Vinaand og Æther. Det kan dannes, naar man leder en Blanding af Acetylen og Cyanbrinte gennem et rødglødende Rør: $2\,C_2H_2 + CNH = C_5H_5N$, altsaa analogt med Benzolets Dannelse af Acetylen. Det angribes ikke ved Kogning med Salpetersyre eller Chromsyre. Med konc. Svovlsyre giver det ved høj Temp. en Sulfonsyre. Med Syrer danner det Salte, der i Reglen er letopløselige. Ferrocyanidet er dog tungtopløseligt og kan benyttes til Rensning af Pyridin. I sine Forbindelsers Isomeri minder det meget om Benzol, men det giver allerede 3 Monosubstituter (α, β, γ), 6 Disubstituter ($\alpha\beta$, $\alpha\gamma$, $\alpha\alpha_1$ $\alpha\beta_1$, $\beta\gamma$ og $\beta\beta_1$) osv. Alle Substituter med kulstofholdige Sidekæder iltes med Kaliumpermanganat til Carbonsyrer, som samtidig har Karakter af Aminer og Syrer. Selv Chinolin iltes saaledes til $\alpha\beta$-Pyridincarbonsyre (Chinolinsyre) ganske som Naphtalin til Phtalsyre. Alle Pyridinets Carbonsyrer giver ved tør Destillation med Kalk Pyridin (sml. Benzol).

Stedsbestemmelse i Mono-Alkylpyridiner sker ved, at man ilter dem paa den nysnævnte Maade, hvorved dannes en af de 3 Pyridinmonocarbonsyrer, Picolinsyre (Smp. 135°), Nicotinsyre (Smp. 229°) og Isonicotinsyre (Smp. 304°). Disse Syrers Konstitution fremgaar af, at Chinolin ved Bortiltning af 2 Kulstofatomer giver $\alpha\beta$-Pyridindicarbonsyre (Chinolinsyre), medens Isochinolin (S. 474) paa samme Maade giver $\beta\gamma$-Pyridindicarbonsyre (Cinchomeronsyre). Nu giver Chinolinsyre under Tab af 1 Mol. CO_2: Nicotinsyre, medens Cinchomeronsyre giver baade Nicotinsyre og Isonicotinsyre. Altsaa maa Nicotinsyre være β-Pyridincarbonsyre, Isonicotinsyre γ-Pyridincarbonsyre[2]) og følgelig Picolinsyre α-Pyridincarbonsyre, hvilket stadfæstes ved, at Coniin (S. 479) ved Iltning giver Picolinsyre.



Chinolin



Isochinolin

[1]) A. 215, 1 (1882). [2]) Hoogewerff og van Dorp. R. P. B. 1, 1, 107 (1882).

Hexahydropyridin, $(CH_2)_5NH$, (**Piperidin**), der altsaa forholder sig til Pyridin som Hexamethylen til Benzol, fremstilles 1) ved Brintning af Pyridin med Natrium og kogende Alkohol[1]). 2) Af Pentamethylendiaminchlorhydrat (S. 209) ved Ophedning[2]): $ClH,NH_2(CH_2)_5.NH_2,HCl = ClH,NH(CH_2)_5 + NH_4Cl$. 3) Af Peberets Alkaloid, Piperin (se nedenfor) ved Destillation med Natronkalk[3]). 4) Ved 24 Timers Kogning med vinaandigt Kaliumhydroxyd spaltes Piperin til Piperinsyre (se nedenfor), hvis tungtopløselige Kaliumsalt udkrystalliserer, og Piperidin, som kan afdestilleres[4]). Piperidin er en farveløs Vædske (Kp. 106°), som lugter ammoniakalsk og peberagtigt og kan blandes med Vand, Vinaand og Æther. Det er et stærkt alkalisk, sekundært Amin. Ved Ophedning med konc. Svovlsyre ($= SO_2 + 2\,OH$) til 300° iltes det til Pyridin: $C_5H_{11}N + 6\,OH = C_5H_5N + 6\,H_2O$.

To i Naturen forekommende Afledningsprodukter af Piperidin, nemlig Alkaloiderne Piperin og Coniin, skal her omtales lidt nøjere, saa meget mere som de begge kan fremstilles rent syntetisk.

Piperin findes i ret betydelig Mængde (4-9 %) i Frugterne af Piper nigrum og P. longum[5]). Det danner Prismer (Smp. 129°) af en yderst skarp Smag og er næsten uopløseligt i koldt Vand, men letopløseligt i Vinaand og Æther. Piperin er, som allerede antydet ovenfor, et Anhydrid af Piperidin og Piperinsyre. Piperinsyren er Methylendioxy-Cinnamenylacrylsyre[6]):

$$CH_2\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!\overset{(1)}{\underset{(2)}{C_6}}H_3.\overset{(4)}{C}H{=}CH.CH{=}CH.CO.OH,$$

(idet den for Kanelgruppen karakteristiske Atomgruppe, $C_6H_5.CH{=}CH$, kaldes Cinnamenyl) og kan fremstilles syntetisk i Overensstemmelse hermed. Med Aldehyd og Natronlud giver nemlig Piperonal (S. 409) ved en Aldolreaktion Piperonylacrolein (Smp. 70°):

---

[1]) Ladenberg. A. 247, 1 (1888). [2]) Id. Ber. 18, 2956, 3100 (1885). [3]) Wertheim og Rochleder. A. 70, 62 (1848). Cahours. A. ch. ph. [3] 38, 76 (1853). [4]) Babo og Keller. J. pr. Ch. 72, 53 (1857). [5]) H. C. Ørsted. V. S. O. 1819-20,13; Schw. 29, 80 (1819). [6]) Fittig. A. 159, 129, (1871); 168, 94 (1873).

$$\begin{matrix} CH_2.O_2.C_6H_3.CHO \\ + CHH_2.CHO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.O_2.C_6H_3.CH \\ \| \\ CH.CHO \end{matrix} + H_2O$$

og dette igen ved Perkin's Reaktion Piperinsyre[1]):

$$CH_2.O_2.C_6H_3.CH{=}CH.CH\begin{matrix} O \\ + CH H_2 \end{matrix}.CO.ONa =$$

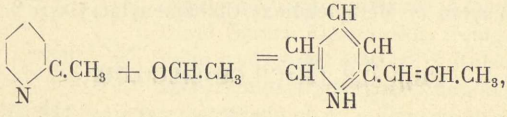
$$H_2O + \underset{\text{Piperinsyre}}{CH_2.O_2.C_6H_3.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.ONa}$$

Piperinsyre danner lange Naale (Smp. 217°); dens Chlorid kombinerer sig med Piperidin under Udskillelse af Chlorbrinte til Piperin[2]), som saaledes kan fremstilles syntetisk:

$$CH_2.O_2.C_6H_3.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.Cl + H\,N \begin{matrix} CH_2\ CH_2 \\ \diagdown\!\diagup \\ CH_2\ CH_2 \end{matrix} CH_2 .$$

Piperinsyre iltes i fortyndet Opløsning ved 0° af Kaliumpermanganat til Piperonal og Druesyre (sml. S. 409)

Coniin er α-Normalpropylpiperidin. Det findes tillige med mindre Mængder af flere andre Alkaloider især i den modne Frugt af Skarntyde[3]) (Conium maculatum), som indeholder c. 1% i Form af æble- og kaffesure Salte. Det vindes ved Destillation med Soda og Vanddamp. Det er en farveløs Vædske (Kp. 166°) af modbydelig Lugt og meget giftig. Temmelig tungtopløseligt i koldt, endnu tungere opløseligt i varmt Vand. Det er det første Alkaloid, som man har kunnet fremstille syntetisk[4]). Ved Ophedning af α-Picolin med Paraldehyd faas nemlig α-Propenylpyridin:

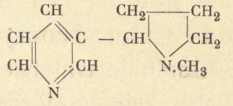


som med Natrium og Alkohol optager 8 At. Brint og danner α-Normalpropylpiperidin = r-Coniin. Af dettes vinsure Salt udskiller en Krystal af vins. d-Coniin dette Salt, medens vins. l-Coniin forbliver i Opløsning. d-Coniin er identisk med det naturlige.

---

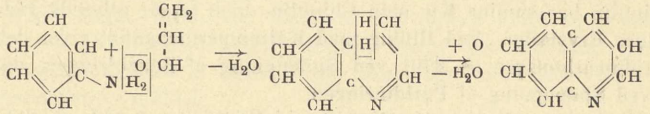
[1]) Ladenburg og Scholz. Ber. 27. 2958 (1894). [2]) Rügheimer. Ber. 15, 1390 (1882). [3]) Geiger. Mag. für Pharmacie 35, 72, 259 (1831). [4]) Ladenburg. Ber. 19, 2578 (1886).

Nicotin[1]) hører ligeledes herhen. Det er et Derivat, vel ikke af Piperidin, men af selve Pyridin. Det findes i Tobak, der indeholder 0,6 til 8% deraf (den gode i Reglen mindst) i Form af citron- og æblesure Salte. Det vandige Udtræk af Tobak gøres surt ved Svovlsyre og udrystes med Æther, som opløser Kulbrinter m. m. Derpaa gøres den vandige Opløsning stærkt alkalisk, og nu udtrækkes Nicotinet med Æther og faas ved dennes Fordampning som en Vædske (Kp. 246°), der er letopløselig i Vand, Vinaand og Æther, og let forandres af Luften, hvorved bl. a. det i ren Tilstand lugtløse Alkaloid antager en modbydelig Lugt. Det er meget giftigt. Det har vist sig at være en Kombination af Pyridin med en n-Methylpyrrolidingruppe i β-Stilling[2]). I Overensstemmelse hermed iltes det med Kaliumpermanganat til β-Pyridincarbonsyre (Nicotinsyre, S. 470), og hermed stemmer dets Syntese[3]).



Chinolin, C_9H_7N,

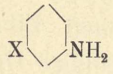
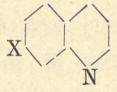
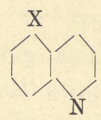
findes i Tjæren af Stenkul[4]), Brunkul og Knogler og dannes ligeledes ved tør Destillation af Chinaalkaloider[5]), men fremstilles nu altid efter Skraup's[6]) Metode ved flere Timers Kogning af en Blanding af 120 D. Glycerin, 38 D. Anilin, 100 D. Svovlsyre og 24 D. Nitrobenzol. Massen fortyndes med Vand, og det endnu tilstedeværende Nitrobenzol afdestilleres med Vanddamp. Derpaa tilsætter man Overskud af Natronlud og afdestillerer Chinolinet med Vanddamp. Nitrobenzolet virker kun iltende og kan erstattes med Arsensyre. Efter al Sandsynlighed afvander Svovlsyren Glycerinet til Acrolein, der kondenserer sig med Anilinet til Acroleinanilin, og ved Iltning af et Benzolbrintatom og et Brintatom af Acroleinrestens Methylengruppe lukkes den anden Ring:



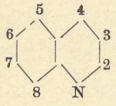
Anilin Acrolein Acroleinanilin Chinolin

[1]) Posselt og Reimann. Mag. f. Pharm. 24, 138 (1828). [2]) Pinner. Ber. 25, 2807 (1892), 26. 292, 765, 27, 2861. [3]) A. Pictet og Rotschy. Ber. 37, 1225 (1904). [4]) Runge. Pogg. 31, 68 (1834). [5]) Williams. Edinb. R. S. Tr. 21, 377 (1856). [6]) W. Ak. B. 83, II. 434 (1881).

Metoden kan anvendes ikke blot med Anilin selv, men med allehaande Substituter deraf. Ved o- eller p-Substituter af Anilin er ved selve Processen Produktets Konstitution givet, hvorimod m-substituerede Aniliner

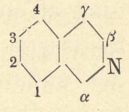
som  eller  kan give baade:  og 

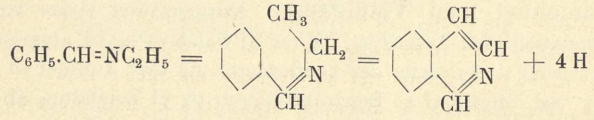
Chinolin er en svagt gullig, stærkt lysbrydende Olie (Kp. 240°, Vf. 1,1). Det er næsten uopløseligt i Vand (men dog hygroskopisk), letopløseligt i Vinaand og Æther. Det har en egen aromatisk Lugt og virker antiseptisk. I Luft og Lys bliver det let brunt. Ved Iltning med Kaliumpermanganat giver det $\alpha\beta$-Pyridincarbonsyre (S. 470), idet den ene Benzolring sprænges. Chinolinderivaterne viser et usædvanlig stort Antal Isomerier. Enten betegnes Pladserne i Pyridinringen (regnede fra Kvælstofatomet) med α, β, γ, Pladserne i Benzolringen med 1, 2, 3, 4, (S. 468), eller man betegner Kvælstofatomet med 1 og tæller derfra til 8 som paa hosstaaende Figur. Det vil ses, at ikke mindre end 7 Monosubstituter er mulige.



Chinaalkaloiderne (S. 502), er utvivlsomt Derivater af Chinolin om end deres Konstitution endnu ikke er fuldt oplyst.

Isochinolin af hosstaaende Konstitution forekommer i ringe Mængde i Stenkulstjæren sammen med Chinolin, hvorfra det skilles ved, at surt svovlsurt Isochinolin er meget tungtopløseligt[1]). Konstitutionen fremgaar bl. a. af, at Isochinolin dannes, naar Benzalæthylamin (af Benzaldehyd og Æthylamin) ledes gennem et glødende Rør[2]).





Isochinolin har samme Kp. som Chinolin, men fryser allerede ved 23° til farveløse Krystaller. Ved Iltning med Kaliumpermanganat giver det baade $\beta\gamma$-Pyridincarbonsyre (S. 470) ved Sprængning af Benzolringen, og Phtalsyre ved Sprængning af Pyridinringen.

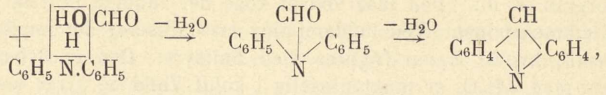
Alkaloiderne Papaverin, Narcotin og Hydrastin (S. 504) er sikkert Derivater af Isochinolin.

---

[1]) Hoogewerff og van Dorp. R. P. B. 4, 125 (1885) 5, 305.
[2]) Pictet og Popovici. Ber. 25, 733 (1892).

Acridin, $C_{12}H_9N$,

er Anthracen, hvori en af de midterste Methingrupper er ombyttet med et Kvælslofatom. Det kan udtrækkes af raat Anthracen med konc. Svovlsyre og dannes syntetisk ved Ophedning af Diphenylamin med Myresyre og Chlorzink[1]):

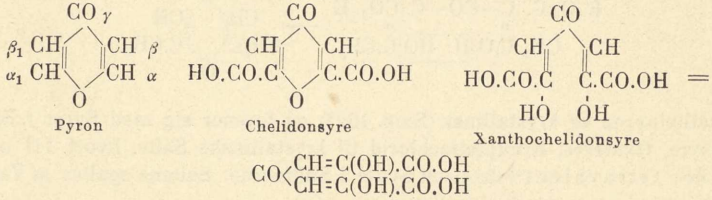


men Processen er meget almindelig, idet man i Steden for Myresyre kan anvende Eddikesyre, Benzoesyre osv. og i Steden for Diphenylamin dets homologe. Acridin danner farveløse og let flygtige Krystalblade (Smp. 110°, Kp. over 360°) af gennemtrængende Lugt og irriterende Virkning paa Epidermis og Slimhinder (acer, skarp). Af Kaliumpermanganat iltes Acridin til $\alpha\beta$-Chinolindicarbonsyre, idet den ene Benzolring sprænges.

4. Seksleddede iltholdige Ringsystemer.

Pyron og Pyronderivater.

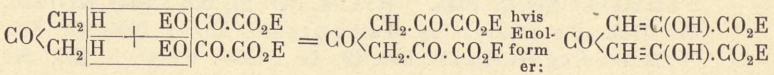
Det s. k. γ-Pyron[2]), $C_5H_4O_2$, danner letopløselige, neutrale Krystaller (Smp. 32°.5, Kp. 215°) og faas ved Ophedning af sin Dicarbonsyre, Chelidonsyre, som derved taber 2 Mol. Kulsyre.



Pyron — Chelidonsyre — Xanthochelidonsyre

$$CO\langle \begin{matrix} CH{=}C(OH).CO.OH \\ CH{=}C(OH).CO.OH \end{matrix}$$

Chelidonsyre[3]) findes sammen med Æblesyre og Citronsyre i Chelidonium majus og danner farveløse Naale (Smp. 262°). Den er tungtopløselig i koldt, ret opløselig i kogende Vand, tungtopløselig selv i kogende Alkohol, uopløselig i Æther. Den er 2-basisk, men giver ved Opvarmning med Alkalier under Aabning af Ringen Xanthochelidonsyre, der giver gule Salte med 4 Ækv. Metal, men i fri Tilstand let afgiver Vand og gendanner Chelidonsyre. Xanthochelidonsyre kaldes ogsaa Acetonedioxalsyre, idet dens Æthylsalt dannes af Acetone og Oxalæther med Natriumalkoholat som Kondensationsmiddel:



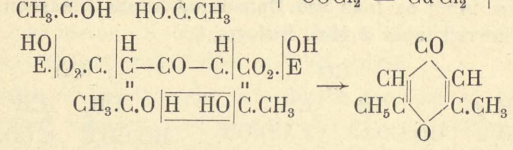
[1]) Bernthsen. A. **224**, 1 (1884). [2]) Fremst. Willstätter og Pummerer. Ber. **37**, 3744 (1904). [3]) Probst. A. **29**, 116 (1839).

Ved Kogning med konc. Saltsyre sønderdeles acetonedioxals. Æthyl under Dannelse af Acetonedioxalsyre, som dog in statu nasc. taber Vand og gaar over til Chelidonsyre[1]).

Mekonsyre er β-Oxychelidonsyre. Den findes i Opium ($\mu\acute{\eta}\kappa\omega\nu$, Valmue) i Form af Salte af Opiumsalkaloiderne og opdagedes samtidig med Morphin (s. d.). Den faas ved at koge det vandige Udtræk af Opium med Calciumcarbonat. Ved Inddampning krystalliserer det tungtopløselige Calciumsalt, hvoraf Syren frigøres med Saltsyre. Den er 3-basisk, krystalliserer med $3\,H_2O$, er tungtopløselig i koldt Vand og giver med Ferridsalte en lignende rød Farve som Rhodanbrinte. Allerede ved Kogning med Vand afgiver den Kulsyre og danner den krystallinske Monocarbonsyre Komensyre, som ved 200° taber Kulsyre og danner β-Oxypyron (krystallinsk, Smp. 121°).

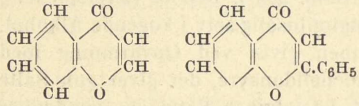
Et Methyloxypyron (Maltol) fordamper ved Ristning af Malt f. Eks. til Kaffesurrogat. Det kan udrystes af Kondensationsvandet med Chloroform, lader sig sublimere og giver samme Reaktion med Jernchlorid som Salicylsyre[2]).

En særlig interesse har $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyron, som faas af Cupridaceteddikeæther (i Enolform) og Phosgen og Kogning af Produktet med fortyndet Svovlsyre[3]):



Dimethylpyron er krystallinsk (Smp. 132°) og forener sig med Syrer f. Eks. Saltsyre, Oxalsyre, Brintplatinchlorid til krystallinske Salte, hvori Ilt optræder tetravalent[4]) ligesom Svovl i Sulfinerne. Saltene spaltes af Vand til Dimethylpyron og de frie Syrer.

Man kender et Benzopyron (Chromon) og et Phenylsubstitut deraf (Flavon). Af Flavon er flere naturlig forekommende gule Farvestoffer Hydroxylsubstituter. Saaledes Chrysin (i Poppelknopper), Quercetin (S. 275 og 513), Fisetin (i Fisettræ


Chromon

Flavon

[1]) Claisen. Ber. 24, 111 (1891) med tidligere Litt. Willstätter og Pummerer Ber. 37, 3734. [2]) Brand. Ber. 27, 806 (1894). Kiliani. Ib. 3115. Peratoner og Tamburello. C. C. 1905, II, 680. [3]) Conrad og Guthzeit. Ber. 19, 19, (1886). Feist. A. 257, 281 (1890). [4]) Collie og Tickle. J, ch. soc. 75, 710 (1899). En Sammenstilling af Litt. over tetravalent Ilt s. Walden Ber. 34, 4185 (1901), 35. 1764 (1902).

af Rhus Cotinus, S. Europa), Morin(i Træet af Maclura tinctoria, S. Amerika), Luteolin (i Reseda luteola) o. fl. Flere af dem er fremstillede syntetisk[1]). Rhamnetin (S. 513) er en Monomethylanisol af Quercetin.

Morpholin, $O\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle NH$,

er at opfatte som Piperidin, hvori den ene Methylengruppe er ombyttet med Ilt. Det kan fremstilles ved at ophede Dioxæthylamin (S. 211) med Svovlsyre paa 70% til 160°: $\begin{matrix}HO.C_2H_4\\HO.C_2H_4\end{matrix}\rangle NH = O\langle\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\rangle NH + H_2O$. Farveløs alkalisk Vædske (Kp. 129°), hvis Lugt minder om Piperidin[2]).

[1]) Disse Forhold er især opklarede af v. Kostanecki. Ber. **26**, 2901 (1893), **28**, 2302, **31**, 1757, **32**, 2449, **33**, 330, **34**, 1449, **37**, 784, 792, 1402 (1904). [2]) Knorr. Ber. **22**, 2083 (1889). A. **301**, 1 (1898). Se ogsaa: Ber. **34**, 1157 (1901).

Mindre bekendte Forbindelser.

A. Flygtige Olier, deres Bestanddele og Omdannelsesprodukter.

Flygtige eller ætheriske Olier[1]) forekommer i mange Planter, snart i Blade og Blomster, snart i Frugten, snart i Barken, Vedet eller Rødderne. De udmærker sig ved en ejendommelig stærk Lugt og vindes hyppigst af Plantedelene ved Destillation med Vand eller Vanddampe, jævnlig ved formindsket Tryk; ogsaa ofte ved Udtrækning med flygtige Vædsker f. Eks. Petroleumsæther, Tetrachlormethan, Svovlkulstof, Chlormethyl; undertiden ved Presning (Citronolie o. fl. af Frugtskallerne) eller ved Enfleurage, idet man lader Fedtstoffer eller Vaselin opløse den flygtige Olie og igen udtrækker dem med Vinaand eller isolerer dem ved Destillation med Vanddamp.

De ætheriske Olier er hyppigst flydende, undertiden faste, eller rettere: de bestaar jævnlig af en flydende Del, Elæopten ἔλαιον, Olie; πτηνός, flygtig), og en fast, Stearopten (στέαρ, Talg), af hvilke hyppigst den første, undertiden den sidste er den overvejende. Mange iltes ved Henstand til faste Forbindelser (Campherarter, Harpixer o. m. a.). Næsten alle udmærker sig ved en karakteristisk Lugt og stærk Lysbrydningsevne; mangfoldige drejer Polarisationsplanet. De fleste er farveløse eller gule. Nogle har dog andre Farver; saaledes er Bergamotolie (af Frugtskallen af Citrus bergamia) og Cajeputolie (af Bladene af Melaleuca leucodendron: Bagindien) grønne, Malurt-

[1]) Gildemeister og Hoffmann. Die aetherischen Oele. Berlin. 1899.

olie mørkegrøn, Chamilleolie blaa. De allerfleste er mindre vægtfyldige end Vandet, og koger ved en højere Temp. end dette, men destillerer dog over med Vanddamp. I Vand er de i Reglen temmelig tungtopløselige (1 til 2 Promille), men meddeler dog dette deres ejendommelige Lugt og Smag (»destillerede Vande«). I Vinaand er de fleste letopløselige (»lugtende Vande«). Ogsaa i fede Olier opløses mange (Pommader).

Bestanddelene af de flygtige Olier er meget varierende: Kulbrinter (og da fortrinsvis Terpener), Alkoholer, Alkylsalte, Aldehyder, Ketoner, Phenoler, Anisoler, Campherarter o. fl. Mange af dem er omtalte i det foregaaende. Meget sjældent bestaar den flygtige Olie af en enkelt Forbindelse. I Reglen er de Blandinger af en eller flere Terpener med andre Stoffer.

I. Terpener.

er Kulbrinter af den almindelige Formel $(C_5H_8)_n$. Man skelner mellem:

Hemiterpener, C_5H_8
Egenlige Terpener, $C_{10}H_{16}$ (Kp. 150-180°)
Sesquiterpener, $C_{15}H_{24}$ (Kp. over 250°)
Diterpener, $C_{20}H_{32}$ (Kp. over 300°)
Polyterpener (ikke uforandret flygtige).

Den eneste vigtige Hemiterpen er den tidligere (S. 340) omtalte Diolefin Isopren (Methyldivinyl).

Af egenlige Terpener mente man tidligere, at der eksisterede et meget stort Antal, men fra 1884, da Wallach[1]) begyndte sine indgaaende Undersøgelser over disse Forbindelser, synes deres Antal at være indskrænket til omtrent 15. De vigtigste er: Limonen, Dipenten, Sylvestren, Pinen, Camphen, Phellandren, Terpinen, Carvestren, Fenchen og Terpinolen. De 3 sidste forekommer ikke naturligt. Sylvestren findes i

[1]) Wallach og Brass. A. 225, 305. En Oversigt over sine Arbejder om T. til 1891 gav Wallach i Ber 24, 1525 (1891). Se fremdeles: Heusler: Die Terpene. Braunschweig 1896; Art. Terpene i Fehling's Neues Handwörterb. d. Chemie (1900) og V. Meyer og Jacobson: Lehrb. d. org. Ch. II, 1 Abt. Leipzig. 1902.

svensk Terpentinolie[1]), d-Phellandren i Phellandria aquatica[2]); l-Phellandren danner næsten udelukkende australsk Eucalyptusolie (af E. amygdalina[3]); Terpinen udgør herved $^1/_3$ af Merianolie (af Origanum Majorana L.[4]). De øvrige vil blive omtalte nedenfor. Flere af dem forekommer i optisk aktive Former. Ved højere Temp. og Indvirkning af Mineralsyrer bliver de fleste inaktive. r-Former kan faas ved Blanding af lige Dele af samme d- og l-Terpen. Men Forholdene er her meget forskellige. r-Formerne af Pinen og Camphen er undtagen m. H. t. Drejningsevnen ikke til at skelne fra de aktive. Man blandes lige Dele d- og l-Limonen, faas Dipenten, hvis Forbindelser har ganske andre Koge- og Smeltepunkter end Limonenernes. Sylvestren er højredrejende, og Carvestren synes at være dens inaktive Form.

De egenlige Terpener er sædvænlig stærkt lysbrydende, farveløse Vædsker. Kun Camphen er fast og krystallinsk (Smp. c. 50°). Pinen, Camphen og Fenchen koger ved 155°-160°, Limonenerne, Dipenten og Sylvestren ved 175°-178°. Vægtfylden er for dem alle 0,85 til 0,88.

Ved Forbindelsernes fysiske Egenskaber vilde det saaledes være vanskeligt at orientere sig i denne Gruppe. Dette blev først muligt ved en omhyggelig Undersøgelse af Terpenernes kemiske Forhold. Støttet paa ældre Iagttagelser, at enkelte Terpener kunde forene sig med Salpetersyrlinganhydrid[5]) og Nitrosylchlorid[6]), har Wallach undersøgt disse Forhold systematisk og fundet, at man ved passende Behandling af flere Terpener (Pinen, Limonen, Dipenten, Sylvestren) med Alkylnitriter og Saltsyre eller med Alkylnitriter og Salpetersyre faar karakteristiske og vel krystalliserende Terpennitrosochlorider, $C_{10}H_{16}\langle^{NO}_{Cl}$ eller Nitrosonitrater, $C_{10}H_{16}\langle^{NO}_{NO_3}$, medens andre (Phellandren, Terpinen) med Salpetersyrling danner Nitrositer, $C_{10}H_{16}\langle^{NO}_{NO_2}$ af bestemte Smeltepunkter. Fremdeles, at adskillige Nitrosochlorider med Reagenser, som fraspalter Saltsyre, danner smukt krystalliserende Nitrosoterpener, $C_{10}H_{15}NO$ (Pinen,

[1]) Atterberg. Ber. **10**, 1202 (1877). [2]) Pesci G. ch. it. **16**, 225 (1886). [3]) Wallach og Gildemeister. A. **246**, 278 (1888). [4]) Biltz. Ber. **32**, 995 (1899). [5]) Cahours. A. ch. ph. [3] **2**, 305 (1841). Pesci. J. B. 1884, 547. [6]) Tilden og Shenstone. J. ch. soc. **31**, 554 (1877).

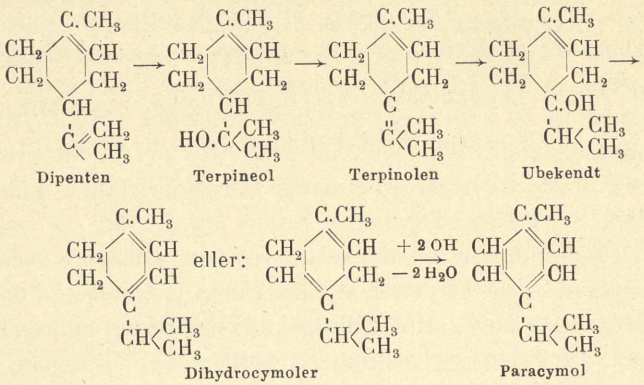
Limonen, Dipenten). Og endelig, at saavel Nitrosochlorider som Nitrosonitrater og Nitrositer med primære og sekundære Aminer danner smukt krystallinske Nitrolaminer, $C_{10}H_{16}<^{NO}_{NHR}$ eller $C_{10}H_{16}<^{NO}_{NR_2}$, med skarpe Smeltepunkter, og som derfor er særlig skikkede til at identificere mange Terpener (Pinen, Limonen, Dipenten, Sylvestren, Terpinen).

Til Bedømmelse af Konstitutionen er det derimod af Vigtighed, at nogle Terpener, f. Eks. Pinen, Camphen, Fenchen, kun forener sig med 1 Mol. Chlorbrinte eller Brom, andre, f. Eks. Limonen, Dipenten, Sylvestren, Carvestren og Terpinolen, derimod med 2 Mol. Chlorbrinte eller Brom.

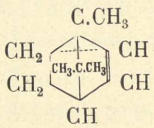
Da nemlig Dobbeltbindinger fremkalder Addition af HCl eller Br_2, Ringbindingen derimod ikke, og da en Diolefin C_{10} har Formlen $C_{10}H_{18}$, saa maa en Kulbrinte $C_{10}H_{16}$ med 2 Dobbeltbindinger tillige have een Ringbinding, medens en Kulbrinte $C_{10}H_{16}$ med kun een Dobbeltbinding tillige maa have 2 Ringbindinger. En Kulbrinte $C_{10}H_{16}$ af den første Slags er Dihydrocymol, og da mange Terpener ved forskellige Processer netop omsætter sig til p-Cymol, $C_{10}H_{14}$ (p-Methyl-Isopropylbenzol), antager man, at de afledes af denne Kulbrinte. Da imidlertid de to Mol. HCl ikke adderes lige let eller under samme Forhold af de ovennævnte Terpener med to Dobbeltbindinger, antager man, at den ene Dobbeltbinding findes i Benzolkernen, den anden i Isopropylgruppen[1]), og giver derfor f. Eks. Dipenten nedenstaaende Formel, hvis Rigtighed stadfæstes ved, at denne Terpen af stærk Svovlsyre under Udvikling af Svovlsyrling ($SO_2 + 2\,OH$) iltes til Paracymol. Herved maa forudsættes, at de paa følgende Side opførte Mellemled dannes ved Addition af Vand paa et Sted af Molekulet og Fraspaltning af Vand paa et andet. Lignende Overgange forekommer hyppigt i Terpenernes Kemi.

---

[1]) Wagner. Ber. 27, 1653 (1894). Tiemann og Semmler. Ber. 28, 2141 (1895).



Som Eksempel paa Terpener med 1 Dobbeltbinding og 2 Ringbindinger skal anføres Camphen, hvis Formel antages at være:

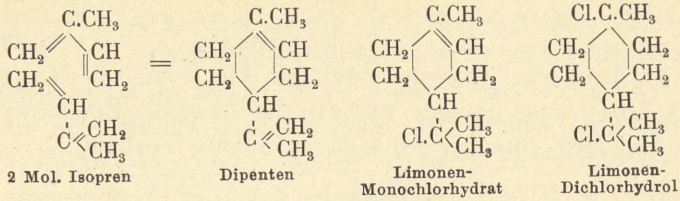


At ogsaa en saadan Forbindelse staar i et nært Forhold til p-Cymol, forklares let ved en Sprængning efter den punkterede Linie. Vi skal senere se, at baade Dipentenets og Camphenets her antagne Konstitution staar i ret god Overensstemmelse med deres Dannelsesmaader og Omdannelser.

Af monocykliske Terpener skal her eksempelvis omtales Limonen, af dicykliske Pinen og Camphen.

Limonen er en af de almindeligste Terpener. d-Limonen findes i Kommen- og Dildolie og især i Pommeransskalolie (af Citrus aurantium), som indeholder 90 % deraf; l-Limonen især i Olien af Grankogler (af Abies excelsa); r-Limonen (Dipenten, Cinen) i en Mængde flygtige Olier. Den sidste gik under mange Navne, indtil Wallach[1]) viste, at alle de paagældende Produkter var identiske. Alle tre har Citronlugt og Kp. c. 176°. Dipenten kan dannes ved Blanding af lige Dele d- og l-Limonen (alle dets Derivater kan dannes analogt) eller ved Ophedning af Isopren, $CH_2{=}C(CH_3).CH{=}CH_2$, til 260°:

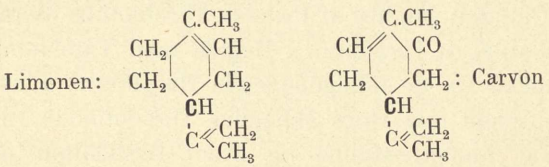
[1]) A. 225, 318 (1884).



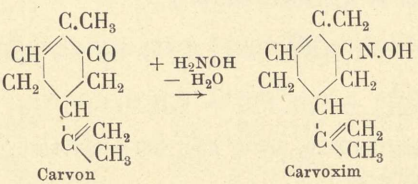
2 Mol. Isopren — Dipenten — Limonen-Monochlorhydrat — Limonen-Dichlorhydrol

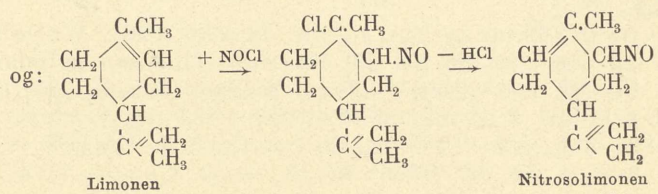
Ogsaa faas det ved Ophedning af Pinen, Camphen, d- eller l-Limonen til 250—300°. Dipenten findes derfor i den ved høj Temp. fremstillede russiske og svenske Terpentinolie (S. 484). Ligeledes dannes det ved Ophedning af Terpinhydrat (s. S. 486) med surt Kaliumsulfat. Forholdsvis renest faas det ved tør Destillation af Kautschuk. Med tør Chlorbrinte giver Limonenerne Monochlorhydrat, med fugtig Chlorbrinte Dichlorhydrat (se Formlerne ovenfor).

Imellem Limonen og Carvon, $C_{10}H_{14}O$, findes en ejendommelig Sammenhæng, idet deres Konstitutionsformler er:



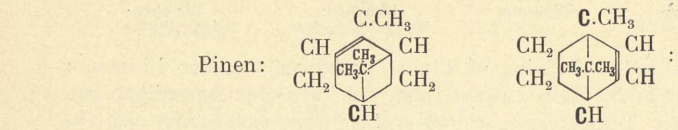
Ogsaa Carvon forekommer i optisk forskelligc Former. Det asymmetriske Kulstofatom er fremhævet i begge Formler. d-Carvon udgør 50—60 % af Kommenolie (af Frugterne af Carum Carvi), l-Carvon findes i Krusemynteolie (af Urten Mentha viridis). Ved Blanding af dem faas r-Carvon. Alle 3 er tyndtflydende Vædsker med Kp. 225°. Carvonerne har Karakter af Ketoner og giver bl. a. med Hydroxylamin Oximer. Paa den anden Side forener Limonenerne sig med Nitrosylchlorid til Nitrosochlorider, hvoraf vinaandigt Kaliumhydroxyd fraspalter Chlorbrinte under Dannelse af Nitrosolimonener af samme Sammensætning som Carvoximerne:





Det viser sig nu, at Nitroso-l-Limonen er identisk med d-Carvoxim, Nitroso-d-Limonen med l-Carvoxim og Nitrosodipenten med r-Carvoxim[1]).

Af dicykliske Terpener skal her kun omtales Pinen og Camphen, som antages at have hosstaaende Konstitution[2]), der i det Hele stemmer ret godt med deres Forhold:



Pinen er Hovedbestanddelen af Terpentinolie og vindes deraf ved brudt Destillation. Af Terpentingangene i Pinus- og Abiesarter udflyder dels frivillig, dels ved Indsnit den s. k. Terpentin, en tyktflydende Balsam, (S. 498), der bestaar af en Opløsning eller Blanding af almindelig Harpiks med Terpentinolie, og som i Oldtiden vandtes af Pistacia Terebinthus (deraf Navnet). Ved Destillation af Terpentin, i Reglen med Vanddampe, skilles Terpentinolien fra de tilbageblivende Harpikser. I Sverig, Finland og Rusland faas store Mængder Terpentinolie ved tør Destillation af Naaletræstubbe og brudt Destillation af Tjæren. Ogsaa i mange andre flygtige Olier findes Pinen. Det indeholder et asymmetrisk Kulstofatom (det i Formlen fremhævede) og kendes ogsaa i optisk forskellige Former. d-Pinen er overvejende i amerikansk Terpentinolie (af Pinus australis) og især i den, der vindes af Naalene af den sibiriske Ceder (Pinus Sembra[3]). l-Pinen findes især i fransk Terpentinolie (af P. maritima og P. Pinaster). r-Pinen faas ved Blanding af begge. Ingen af dem kendes i ganske ren Tilstand, men deres Egenskaber er de samme. Det baade af d- og l-Pinen fremstillede Nitrosochlorid giver ved Fraspaltning af NOCl med Anilin og Alkohol rent inaktivt Pinen under samtidig Dannelse af Amidoazobenzol[4]).

$$C_{10}H_{16}\langle^{NO}_{Cl} + C_6H_5NH_2 = C_{10}H_{16} + H_2O + C_6H_5.N_2.Cl \quad \text{og:}$$

$$C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + HCl$$

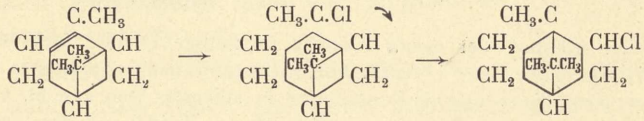
Dette er det eneste Tilfælde, hvori man har kunnet regenerere en Terpen af dens Nitrosochlorid.

---

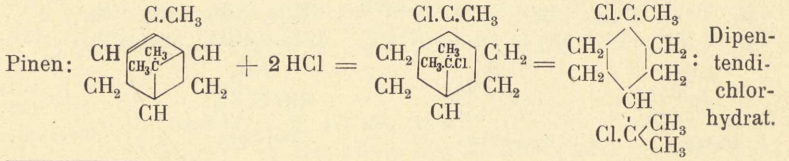
[1]) Goldschmidt og Zürrer. Ber. 18, 2220 (1885). Wallach. A. 245, 256 (1888) 246, 236, 270, 171 (1892). Tiemann og Semmler. Ber. 28, 2145 (1895). [2]) Pinen: Wagner. Ber. 27, 1651 (1894). Camphen: Bredt Ber. 26, 3056 (1893). Sml. dog Semmler. Ber. 35, 1016 (1902). [3]) Flawitzky. J. pr. Ch. [2] 45, 115 (1892). [4]) Wallach. A. 258, 343 (1890).

Pinen er en farveløs, stærkt lysbrydende Vædske (Kp. 156°, Vf. 0,86), der lugter som Terpentin; det er næsten uopløseligt i Vand og opløses først i 10 D. Vinaand paa 86 %, men kan blandes med absolut Alkohol, Æther og Iseddike. Selv opløser det Svovl, Phosphor, Fedtstoffer og Harpikser (Terpentinfernisser). Det absorberer Ilt af Luften (stærkest ved 100°[1]) og i Dagslys) sandsynligvis under Dannelse af et Overilte, fra hvilket ogsaa dets Lugt skal hidrøre. Naar dette Iltningsprodukt fjernes, er Terpentinolie næsten lugtløs[2]). Udsættes Pinen (eller Terpentinolie) længere Tid for Lugt og Lys, bliver det tykflydende. Ved Opvarmning med fortyndet Salpetersyre kan det bl. a. iltes til Terephtalsyre. I det hele paavirkes det let af Iltningsmidler og giver efter Omstændighederne en Mængde Iltningsprodukter (Alkoholer, Ketonsyrer, Syrer, Lactoner). Konc. Salpetersyre kan tænde Terpentinolie[3]). Halogenerne virker heftigt derpaa, Jod endogsaa under Forpufning. Ved Ophedning til 270° giver Pinen Dipenten, med konc. Svovlsyre kan det omdannes til Camphen.

Ledes tør Chlorbrinte i godt afkølet Pinen, dannes Chlorhydratet $C_{10}H_{16},HCl$ som hvide Krystaller (Smp. 131°), der lugter som Campher (»kunstigt Campher«[4]). Denne Forbindelse har vist sig identisk med Bornylchlorid[5]) (S. 492), uden at det dog er ganske klart, hvorledes Omdannelsen sker:



Med fugtig Chlorbrinte giver Pinen Dipentendichlorhydrat[6]):



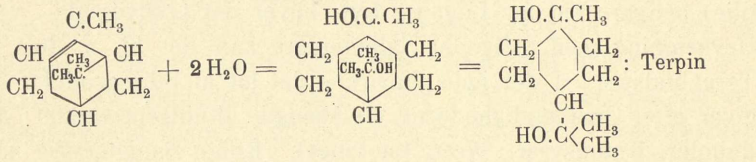
---

[1]) Engler og Weissberg. Ber. **31**, 3046 (1898). [2]) Schiff. C. Z. **20**, 361 (1896). [3]) Ole Borch. 1671. [4]) Kindt. Tr. **11**, II, 132 (1803). [5]) Wagner og Brickner. Ber. **32**, 2303 (1899). [6]) Tilden og Williamson J. ch. soc. **63**, 292 (1893).

Ved længere Henstand med Vinaand og fortyndet Salpetersyre eller Svovlsyre (bedst $^1/_4$ Salpetersyre paa c. 40 % $HNO_3 + {}^1/_4$ Alkohol[1]) danner Pinen (eller Terpentinolie) Terpinhydrat[2]), store, farveløse Krystaller, der kan omkrystalliseres af varmt Vand eller Vinaand:

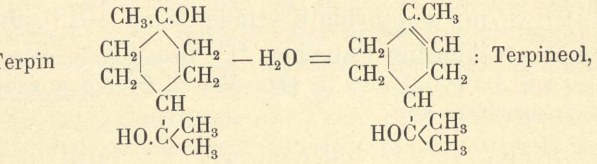
$$C_{10}H_{16} + 3\,H_2O = C_{10}H_{18}(OH)_2,H_2O.$$

Ved Opvarmning eller i tør Luft taber Terpinhydrat et Mol. Vand, og giver den divalente Alkohol Terpin (Smp. 104°), der igen ved Omkrystallisation af vandholdig Vinaand gaar over til Terpinhydrat.

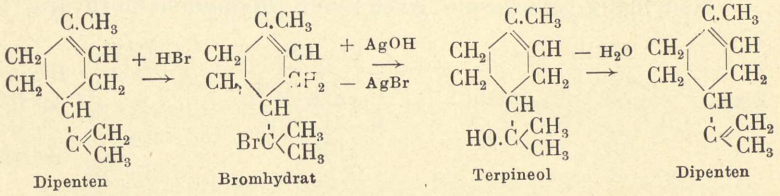


Terpin kendes i 2 Modifikationer, der vistnok hidrører fra lignende Forhold som Fumar- og Maleinsyrens Isomeri[3]).

Ved Kogning af Terpinhydrat med meget fortyndet Svovlsyre fraspaltes 1 Mol. Vand, og der dannes Terpineol[4])



en tertiær Alkohol, der ogsaa i optisk forskellige Former forekommer i flere flygtige Olier, især i Cardamomeolie[5]) (af Frøene af Elettaria Cardamomum; Ostindien), og hvis Konstitution er sikker[6]). Den kan bl. a. fremstilles af Dipentenbromhydrat med Sølvilte og Vand[7]), og den gaar ved Ophedning til 180° med surt Kaliumsulfat over til Dipenten[8]).

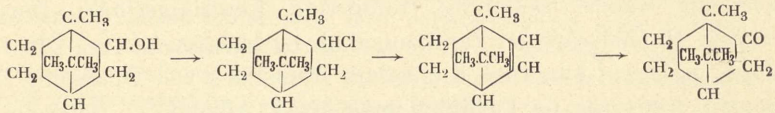


Dipenten — Bromhydrat — Terpineol — Dipenten

[1]) Hempel. A. 180, 71 (1876). [2]) Blanchet og Sell. A. 6, 268 (1833). [3]) Baeyer. Ber. 26, 2865 (1893). [4]) Bouchardat og Voiry. A. ch. ph. [6] 11, 562 (1887). [5]) Schimmel's Bericht for Okt. 1897, 9. [6]) Wagner Ber. 27, 1652 (1894). Wallach. lb. 28, 1773 (1895). [7]) Semmler. Ib. 2189. [8]) Wallach og Kerkhoff. A. 275, 103 (1893).

Terpineol smelter ved 35° og lugter som Syringer.

Camphen[1]) er den eneste i Naturen fundne faste Terpen. Den smelter ved c. 50°, sublimerer let og koger ved c. 160°. Den forekommer i optisk forskellige Former i flere flygtige Olier, især i Olien af Pinus sibirica[2]) og dannes af Bornylchlorid, baade det af Borneol (S. 492) og det af Pinen fremstillede (S. 485) ved Opvarmning med vinaandigt Kaliumhydroxyd eller andre saltsyrebindende Midler (bedst af Bornyljodid med Kaliumphenolat[3]) eller ved at spalte Vand fra Borneol med surt Kaliumsulfat. Ved Iltning med Platinsort og Luft[1]) eller med Chromsyre giver Camphen almindeligt Campher[4]), hvoraf det har sit Navn. Herefter er Forholdet følgende:



Borneol — Bornylchlorid — Camphen — Campher

Dog dannes af Bornylchlorid samtidig med Camphen en anden fast Kulbrinte $C_{10}H_{16}$, Bornylen (Smp. 98°, Kp. 150°), der mulig er den, som har den ovenstaaende Formel og staar i det nævnte Forhold til Borneol og Campher, medens det egenlige Camphen staar i et lignende Forhold til Isoborneol[3]).

Sesqviterpener, $C_{15}H_{24}$. Hertil hører Cadinen i Olierne af Bladene af Juniperusarter, og Frugten af Piper cubeba; Caryophyllen i Nellikeolie (S. 439) og i Copaivabalsam (S. 498); Humulen i Humleolie (af Blomsterne af Humulus lupulus; Galipen i Olien af Angosturabark (Galipea Cusparia). De synes at repræsentere alkylsubstituerede Hydronaphtaliner[5]).

Af **Polyterpener** skal her blot omtales Kautschuk og Guttapercha[6]).

Kautschuk vindes af Mælkesaften af en Mængde tropiske og subtropiske Træer, især Hevea guyanensis og brasiliensis (Brasilien[7]), Castilloa elastica (Centralamerika), Ficus elastica (Ostindien) og flere Landolphia-Arter (Afrika). Ved Indsnit i Træerne flyder Saften ud. Den friske Mælkesaft af Castilloa elastica indeholder Oliedraaber, der hver er omgiven af en tynd Hinde, og denne Olie omdannes paa forskellig Maade til Kautschuk. Ved Rystning af den friske Saft med Æther

---

[1]) Berthelot C. R. 47, 266 (1858). [2]) Goluboff. C. C. 1888. 1622. [3]) Wagner og Brykner. Ber. 33, 2123 (1900). [4]) Riban. A. ch. ph. [5] 6, 386 (1875). Armstrong og Tilden. J. ch. soc. 35, 756 (1879). [5]) Semmler. Ber. 36, 1037 (1903). [6]) Wiesner. Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. 2. Udg. 1, 356 Leipzig. 1900. [7]) La Condamine 1751.

uden Luftens Adgang opløses Olien og bliver ved Fordampning af den ætheriske Opløsning, der kan indeholde over 40 % opløst Stof[1]), især i Lyset tilbage som rent Kautschuk. Ligeledes og næsten momentant gaar den over til Kautschuk, naar man til den ætheriske Opløsning sætter chlorbrinteholdig Æther eller minimale Mængder af Myresyre eller Eddikesyre, hvorved da udvikles en saa stærk Varme, at Ætheren næsten eksplosionsagtig kommer i Kog. Da nu Kautschuk er uopløselig i Æther, kan det ikke findes som saadant i den ætheriske Opløsning, men opstaar af hin Olie, sikkert ved Polymerisation[2]). Ved Henstand af Mælkesaften stiger de suspenderede eller allerede omdannede Oliedraaber op som et flødeagtigt Lag, hvoraf Kautschuk vindes paa meget forskellig Maade (Skumning, Indtørring, Centrifugering). Den reneste Handelsvare er Parakautschuk (af Havnestaden Para i Brasilien), og heraf kan rent Kautschuk fremstilles ved Opløsning i Benzol, Filtrering og Fældning med stærk Alkohol[3]). Det rene Kautschuk er hvidt, amorft, sammensat $(C_{10}H_{16})_n$, leder ikke Elektriciteten, lugter svagt, men meget ejendommeligt, er lidt lettere end Vand og meget elastisk ved almindelig Temperatur. Noget under 0° bliver det haardt og uelastisk, men naar Temperaturen stiger, igen elastisk. Ved c. 120° bliver det klæbrigt, ved c. 180° smelter det til en tynd Tjære og bevarer denne Form ogsaa efter Afkøling. Ved tør Destillation giver det Isopren, Dipenten o. fl. Terpener (Kautschukolie). Det brænder med stærkt sodende Flamme. Kautschuk er uopløseligt i Vand, Alkohol, Acetone og Æther, opløseligt i Benzol, Svovlkulstof og Chloroform. Det absorberer let Ilt, Halogener og Salpetersyrlinganhydrid, med hvilket sidste det i Benzolopløsning danner Nitrositer[4]).

Ledes stærkt ozonholdig Ilt i en Opløsning af Kautschuk i Chloroform, dannes et Kautschukozonid $[C_{10}H_{16}.O_6]_n$, der kan faas som en farveløs, glasagtig Masse (Smp. c. 50°), som ved hurtig Opvarmning eksploderer. Destilleres dette paa passende Maade med Vanddamp, spaltes det til Lævulinsyrealdehyd (S. 270) og et krystallinsk Overilte af Lævulinsyrealdehyd uden andre Produkter[5]). Da nu flere ikke mættede Forbindelser kan optage 1 Mol. Ozon for hver Dobbeltbinding[6]), kan man efter Harries[5]) antage, at Kautschuk er en Polymer af Molekulet

---

[1]) Sml. Aimé Girard. Bull. [3] 19, 812 (1898). [2]) C. O. Weber. Ber. 36, 3108 (1903). [3]) Se nærmere Harries. Ber. 35, 3261 (1902), 38, 1198 (1905). [4]) Harries. Ber. 35, 3261 (1902). [5]) Id. ib. 37, 2708 (1904), 38, 1195 (1905). [6]) Id. ib. 37, 839, 842, 845 (1904).

$$\begin{array}{l} CH_3.C.CH_2.CH_2.CH \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\quad \| \\ \quad CH.CH_2.CH_2.C.CH_3 \end{array} \quad \text{og Ozonidet en Polymer af} \quad \begin{array}{l} CH_3.C.CH_2.CH_2.CH \\ O\langle\begin{array}{l} O\diagup \\ O\diagdown \end{array}\Big| \qquad\qquad \Big|\begin{array}{l} \diagdown O \\ \diagup O \end{array}\rangle O, \\ \qquad CH.CH_2CH_2.C.CH_3 \end{array}$$

som spaltes til:

$$\underset{\text{Lævulinsyrealdehyd}}{CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO} \quad \text{og} \quad \underset{\text{Overilte af Lævulinsyrealdehyd}}{\begin{array}{l} O{:}O\text{———}O{:}O \\ \| \qquad\qquad\quad \| \\ CH.CH_2.CH_2.C.CH_3 \end{array}}$$

Overiltet kan ved videre Behandling med Vanddamp, idet det omsætter sig med 1 Mol. Vand, sønderdeles til Brintoverilte og Lævulinsyre. Størrelsen af Kautschukmolekulet kendes ikke, men Polymeriseringen synes at maatte ske ved en løs Addition af de enkelte Terpenmolekuler. Ellers vilde den lette Sønderdeling med Ozon vanskelig kunne tænkes. Kautschuk er derfor ganske sikkert en Kombination af Molekuler C_5H_8, men ikke af Isoprenmolekuler. Naar Isopren dannes ved Destillation af Kautschuk, maa der ske en Omlejring:

$$\begin{array}{l} CH_3.C.CH_2.CH_2|CH \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\quad \| \\ \quad CH.|CH_2.CH_2.C.CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3.C.CH{:}CH_2 \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\quad CH_2 \\ \quad CH_2 \qquad\qquad\quad \| \\ \quad + CH_2{:}CH.C.CH_3 \end{array}$$

2 Mol. Isopren

Naar Kautschuk æltes med Svovl ved c. 60° og derpaa opvarmes, eller det bringes i smeltet Svovl ved 150°, eller det i tynde Lag dyppes i en Opløsning af Chlorsvovl i Svovlkulstof eller Benzol og derpaa hurtig tørres, optager det 10—15 % Svovl. Det kaldes da vulkaniseret Kautschuk og har helt andre Egenskaber, navnlig bevarer det sin Elasticitet mellem — 20° og + 180°. Men det kan optage endnu mere Svovl (40—50 %) og bliver derved til en hornagtig Masse, Ebonit. Det ikke vulkaniserede Kautschuk bruges til Viskelæder, Snore, Rør og ved Fabrikation af vandtætte Tøjer; det vulkaniserede til Propper, Gas- od Vandledningsrør, Sprøjteslanger, Hjulringe, Vognfjedre. Valser, luft- og vandtætte Kar o. m. a.; Ebonit finder Anvendelse til alle Genstande, der tidligere alene fremstilledes af Horn eller Fiskeben.

Guttapercha[1]), faas paa lignende Maade som Kautschuk,

---

[1]) Egenlig Getah pertsja = Mælkesaft fra Sumatra. Bragtes til Europa 1843.

men af Palaquiumarter (Ostindien). Mælkesaften af disse Træer stivner ved Henstand fuldstændig og bliver derfor æltet med Vand eller valset for at opnaa Handelsvarens Tæthed.

Det rene Guttapercha (f. Eks. opløst i Toluol, udfældet og derpaa udkogt med Acetone; derpaa opløst i Chloroform og udskilt igen med Alkohol[1]) har Udseende, Sammensætning, Vægtfylde og mange andre fysiske Egenskaber fælles med Kautschuk, men det er meget haardere og sejgere, lader sig let skære med en Kniv, er meget mindre elastisk og i svagt opvarmet Tilstand meget mere plastisk. Opløselighedsforholdene er ganske lignende; ogsaa giver det ved tør Destillation de samme Produkter. I Luft og Lys optager det let Ilt og omdannes til sprøde, harpiksagtige Legemer. Det lader sig vulkanisere paa samme Maade som Kautschuk; det vulkaniserede Guttaperka modstaar langt bedre Luft og Lys og bliver ikke nær saa let blødt. Guttapercha anvendes til Maskinremme, Skosaaler, Isolering af elektriske Ledninger, til Former i Galvanoplastiken, Flasker (til Flussyre), Tragte, Haner, Bougies, Katedre o. m. a. Genstande.

Et tredie lignende Produkt Balata af Mimusops Balata (Guyana[2]) er allerede en betydelig Handelsvare, men endnu kun ufuldkommeut undersøgt[3]). Det synes i det hele at ligne Guttapercha.

2. Campherarter

er dels Ketoner, dels til disse svarende sekundære Alkoholer, som findes i mange flygtige Olier. Den vigtigste er:

Japancampher (alm. Campher[4]), $C_{10}H_{16}O$. Det findes i Cinnamomum camphora og vindes, især i Japan og paa Formosa, ved Kogning af det kløvede Træ med Vand, idet det let sublimerer med Vanddamp. Det er farveløst, kornet krystallinsk, let flygtigt (roterer paa Vand) og af en egen stærk Lugt. Smp. 179°, Kp. 209°. Det er meget tungtopløseligt i Vand, letopløseligt i Vinaand, Æther, Chloroform, fede og flygtige Olier. Ved

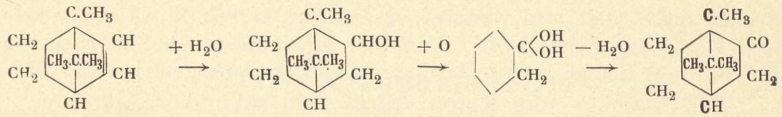
---

[1]) Ramsay. C. C. 1903, I, 83. [2]) Bekendt i Europa fra 1857. [3]) Se dog Tschirch og Schereschewski. Arch. Pharm. 243, 358 (1905). [4]) Kendt i Europa fra 5. Aarh. e. K.

Destillation med Phosphorsyreanhydrid giver det p-Cymol: $C_{10}H_{16}O-H_2O = C_{10}H_{14}$; ved Opvarmning med Jod Carvacrol (S. 415): $C_{10}H_{16}O + 2J = C_{10}H_{14}O + 2HJ$. Dets Ketonkarakter fremgaar af, at det med Hydroxylamin danner et Oxim, og af, at det med Natrium i vinaandig Opløsning brintes til den sekundære Alkohol Borneol (S. 492), hvorved dog samtidig dannes det isomere Isoborneol.

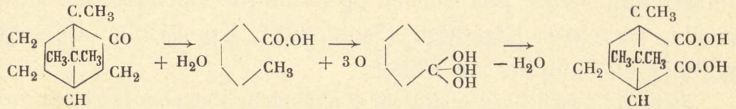
Campher indeholder 2 asymmetriske Kulstofatomer (som er fremhævede i nedenstaaende Formel) og forekommer ogsaa i optisk forskellige Former. Det almindelige Campher er højredrejende, men i Olierne af de friske, blomstrende Planter Matricaria Parthenium og Tanacetum vulgare findes l-Campher[1]). Ved en Blanding af begge faas r-Campher.

De to optisk virksomme Campherarter kan faas ved Iltning med Chromsyre af d- og l-Camphen, sikkert med Borneol som



Camphen — Borneol — Campher

Overgangsled. Ved længere Tids Opvarmning af almindeligt Campher med Salpetersyre faas som Hovedprodukt d-Campher-syre[2]), l-Campher giver paa samme Maade l-Camphersyre[1]),



Campher — Campholsyre[3]) — Camphersyre

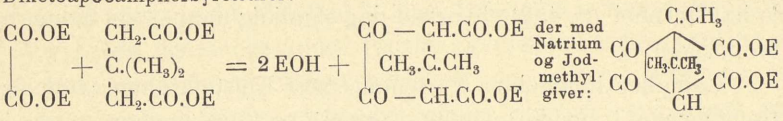
d- og l-Camphersyre er krystallinske, i koldt Vand tungt, i varmt Vand og i Vinaand let opløselige Dicarbonsyrer. Blandes de i stærk alkoholisk Opløsning, udskilles under betydelig Varme-

---

[1]) Chautard. C. R. 37, 166 (1853). J. pharm. [3] 44, 13 (1863). [2]) Kosegarten 1725. [3]) Delalande. A. ch. ph. [3] 1, 120 (1841).

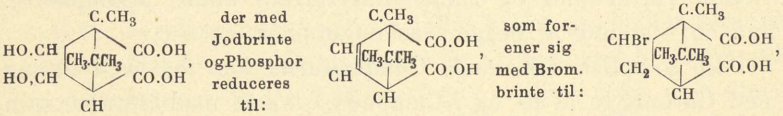
udvikling den langt tungere opløselige r-Camphersyre[1]). Forholdet er altsaa ganske som ved Druesyre.

I den nyeste Tid er ovenstaaende Campherformel[2]) stadfæstet af Komppa[3]) ved r-Camphersyrens Syntese af β-Dimethylglutarsyreæther. Denne Forbindelse lader sig nemlig kondensere med Oxalsyreæther[4]) til Diketoapocamphersyreæther:



Diketoapocamphers. Æthyl — Diketocamphers. Æthyl

Denne sidste Forbindelse lader sig i Sodaopløsning med Natrium reducere til Dioxycamphersyre,



Dihydrocamphersyre — Bromcamphersyre

hvilken sidste atter med Zinkstøv og Iseddike brintes til r-Camphersyre med alle denne Forbindelses sædvanlige Egenskaber. Da Campher kan fremstilles af Camphersyre[5]), er altsaa ogsaa Camphers Syntese fuldbyrdet.

Til Campher som Keton svarer som sekundær Alkohol:

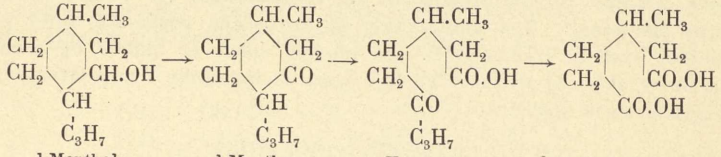
Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$ (Konstitution se S. 491 m). De 3 bekendte Borneoler kan i Overensstemmelse hermed ogsaa dannes af de 3 Campherarter ved Brintning med Natriumamalgam i vinaandig Opløsning, og gaar ved Iltning igen over til Campherarterne. De forekommer alle 3 naturlig, især dog d-Borneol i Dryobalanops camphora[6]) paa Borneo og Sumatra. Borneolerne danner sprøde, farveløse Krystaller (Smp. 203°, Kp. 212°). De lugter samtidig af Campher og Peber.

Samtidig med d-Borneol opstaar af almindelig Campher Isoborneol[7]), der har et noget højere Smp., er flygtigere og lettere opløseligt i Benzol end Borneol. Isoborneol taber lettere Vand under Dannelse af Camphen end Borneol og giver ved Iltning alm. Campher.

---

[1]) Chautard C. R. **56**, 698 (1863). [2]) Om Campher- og Camphersyreformler se Aschan: Acta Soc. Scient. Fennicæ **21**, Nr. 5 (1895) og Die Constitution des Camphers. Braunschweig 1903. [3]) Ber. **36**, 4332 (1903). [4]) Sml. Dieckmann. Ber. **32**, 1933 (1889). [5]) Haller C. R. **122**, 446 (1896), **130**, 376 (1900). [6]) Pelonze C. R. **11**, 365 (1841). [7]) Haller C. R. **109**, 187 (1889). Bertram og Walbaum J. pr. Ch. [2] **49**, 1 (1894).

l-Menthol[1]), $C_{10}H_{19}.OH$, er ligesom Borneol en sekundær Alkohol og udgør en Hovedbestanddel af Pebermynteolie (af Urten Mentha piperita). Menthol danner farveløse Prismer (Smp. 42°, Kp. 213°), der smager og lugter som Pebermynte. Ved forsigtig Iltning med Chromsyre giver den Ketonen Menthon[2]), $C_{10}H_{18}O$, en farveløs Vædske (Kp. 208°), der ved Reduktion gendanner Menthol. Ved stærkere Iltning dannes en Ketonsyre (δ-Isobutyryl-β-Methylvalerianesyre) og tilsidst β-Methyladipinsyre[3]).



Stillingen af CH.OH i Menthol og CO i Menthon er yderligere sikret ved, at l-Methon danner et Dibromsubstitut (1.4), hvoraf Aminer (Chinolin) fraspalter 2 HBr under Dannelse af Thymol[4]) (S. 414n).

Alifatiske Campherarter.

I flere flygtige Olier findes flydende Forbindelser, der vel har lignende Sammensætning som Campherarterne, men som ikke indeholder Ringbindinger. Saaledes udgør Geraniol[5]), $C_{10}H_{18}O$, Hovedbestanddelen af den s. k. »Palmarosenolie«[5]) (af Græsarten Andropogon Schoenanthus; Ostindien, V. Afrika) og ligeledes af Rosenolie[6]). Rosenoliens krystallinske Bestanddel er den lugtløse Paraffin $C_{16}H_{34}$[7]), der kan udgøre 20% af Olien. Geraniolets Konstitution er bekendt[8]). Det er en primær (og inaktiv) Alkohol af Formlen:

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH.CH_2.OH$$

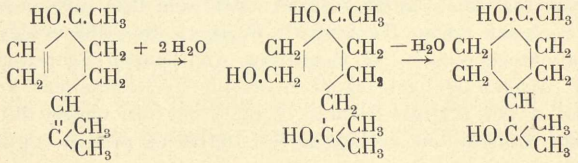
Dets Aldehyd, (Citral[9]), findes i Citronolie (af Frugtskallerne af Citrus Limonium R.) og udgør over 80% af Lemongræsolie (af Anthropogen

[1]) Dumas. A. ch. ph. **50**, 232 (1833). [2]) Beckmann. A. **250**, 322 (1889). [3]) Se nærmere Manasse og Rupe. Ber. **27**, 1818 (1894). [4]) Beckmann og Eickelberg. Ber. **29**, 418 (1896). [5]) Semmler. Ber. **23**, 1099 (1890). [6]) Bertram og Gildemeister. J. pr. Ch. [2] **49**, 185 (1894). [7]) Flückiger: Pharmac. Chemie **2**, 412. Berlin 1888. [8]) Tiemann og Semmler. Ber. **28**, 2132 (1895). [9]) Se især Tiemann. Ber. **31**, 3278, 3300 (1898). Barbier. Bull. [3] **23**, 617 (1900).

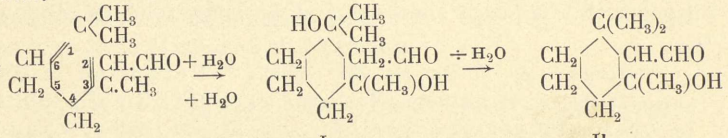
citratus; Ostindien). Ved Brintning giver det normalt Geraniol, ved Iltning den tilsvarende Syre Geraniumsyre hvis Konstitution er bevist ved Syntese[1]). Opvarmes Geraniol med Vand til 200°, gaar det over til det isomere, inaktive Linalool[2]) en tertiær Alkohol, der ogsaa findes i aktive Former og altsaa maa indeholde et asymmetrisk Kulstofatom. Saaledes forekommer d-Linalool i Olien af Skærmplanten Coriandoum sativum L. (Frugterne); l-Linaool er næsten den eneste Bestanddel af meksikansk Linaloeolie (af Vedet af Lauraceen Ocotea caudata) og af Cayenne-Licariolie (af Vedet af Bursera Delpechiana), og i Form af Eddikeæther udgør denne Alkohol Hovedbestanddelen af Bergamotolie (af Frugtskallen af Citrus Bergamio). Ved Indvirkning af fortyndede organiske Syrer gaar Linalool over til Geraniol[3]). Da nu den sidste er inaktiv og primær, den første aktiv og tertiær (den har ogsaa et lavere Kp.), maa Overgangen sikkert forstaas saaledes:

$$(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\text{Linalool}}{C(OH).CH{=}CH_2} \xrightarrow[+\,H_2O]{} (CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}(OH)CH_2.CH_2.OH \xrightarrow[-\,H_2O]{} \underset{\text{Geraniol}}{(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.C{=}CH.CH_2.OH}$$

Dette stadfæstes ved, at Linalool ved længere Rystning med 5 Procents Svovlsyre kvantitativt gaar over til Terpinhydrat[4]) (S. 486) under Optagelse af Vand:

Linalool:  Terpinhydrat

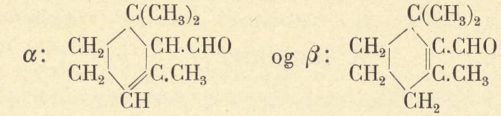
Citral gaar ved Indvirkning af Syrer let over til p-Cymol under en lignende Tillejring og Fraspaltning af Vand[5]), men ved andre Kondensationsmidler f. Eks. Anilin og andre primære Aminer omdannes det til en eller rettere to isomere cykliske Forbindelser, de s. k. Cyklocitraler, idet først:

Citral: 

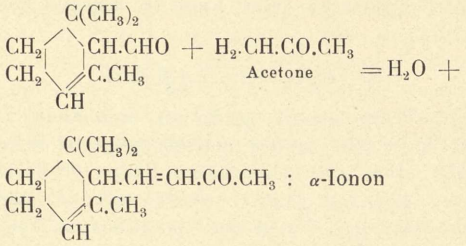
I. II.

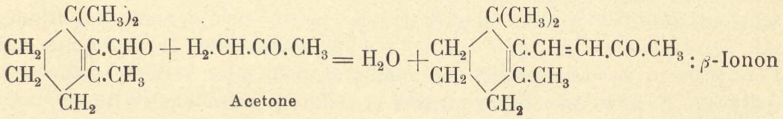
[1]) Barbier og Bouveault. C. R. 122, 393 (1896). [2]) Schimmel & Co.'s Bericht, April 1898, 25. [3]) Barbier. C. R. 116, 1200, 1460 (1893). Tiemann og Semmler. Ber. 28, 2132 (1895). [4]) Tiemann og Schmidt. Ib. 2137. [5]) Tiemann. Ber. 32, 108 (1899).

Ved Addition af Vand ved 1 og 6 og ved 2 og 3 (L) og Fraspaltning af Vand ved 1 og 2 faas det cykliske Overgangsled II. Af dette sidste kan nu fraspaltes Vand paa to Maader, ved 3 og 4 eller ved 2 og 3, og saaledes dannes de to Cyklocitraler[1]):

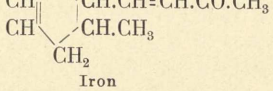


Som andre Aldehyder[2]) forener nu ogsaa Cyklocitralerne sig under Indvirkning af Alkalier, med Ketoner under Fraspaltning af Vand[3]) til α- og β-Ionon:





De to Iononer, som Tiemann og Krüger[4]) tidligere fremstillede paa en lidt anden Maade, idet de først forbandt Citral med Acetone og derpaa omdannede denne rent alifatiske Forbindelse til cykliske, er begge Væsker af Kp. 128° ved 12 mm. Kvægsølvtryk. Begge, dog især α-Forbindelsen, har i fortyndet Tilstand den samme intensive Viollugt som det i Rodstokken af Iris florentina L. (Violrod) forekommende Iron, hvis Konstitution ogsaa er den samme, kun med en anden Dobbeltbinding[5]), nemlig:



Iron

---

[1]) Tiemann. Ber. 33, 3719 (1900) og især Haarmann og Reimer. C. C. 1901, II, 716. [2]) Se G. Schmidt. Ber. 14, 575 (1881), Claisen. Ber. 20, 657 (1887). [3]) Tiemann. Ber. 33, 3722, 3726 (1900) og Haarmann og Reimer. C. C. 1901, I, 148. [4]) Ber. 26, 2693 (1893). [5]) de Laire og Tiemann. Ib. 2010 (1893). Tiemann og Krüger. Ib. 2679, 2705. Sml. Tiemann. Ber. 31, 808 (1899) om Forholdet mellem Citral og Ionon, ib.. 867 om Forholdet mellem α- og β-Ionon.

Iron er vistnok det samme lugtende Stof, som i ringe Mængde findes i Viola odorata. Det er mærkeligt, at disse Stoffer have næsten absolut samme Vellugt, enten Dobbeltbindingen findes mellem 2 og 3 (β-Ionon) eller mellem 3 og 4 (α-Ionon) eller mellem 5 og 6 (Iron).

3. Harpikser [1])

er Blandinger af forskellige, for Størstedelen kun højst ufuldkomment bekendte Forbindelser. I Almindelighed kan de karakteriseres som faste eller næsten faste, smeltelige, men ikke flygtige, iltfattige Legemer, som er dannede ved frivillig Indtørring af Plantesekreter. De deler sig naturligt i to Grupper, egenlige eller haarde Harpikser og Gummiharpikser.

a. Egenlige Harpikser

er ved almindelig Temp. haarde og sprøde (kun Elemi kan skæres med en Kniv), amorfe, mere eller mindre gennemsigtige og bliver ved Gnidning negativt elektriske. Den gule eller brune Farve, de fleste af dem viser, skyldes Urenheder; kun ved ganske enkelte, som det rødbrune Drageblod, er Farven væsenlig. Mange har en aromatisk Lugt og Smag. Vf. er 1,05 til 1,3. Bortset fra et tilfældigt Indhold af Gummi e. l. er de uopløselige i Vand. De vigtigste er: Kolofon, der dannes ved Iltning af Terpentinolie og vindes enten ved at afdestillere Terpentinolien af Terpentinen med Vanddamp og smelte Resten, eller ved at smelte den naturlige Fyrreharpiks. Mange andre er naturligt hærdnede Balsamer, som frivillig eller ved Indseit er flydte ud af Træernes Stammer; saaledes Mastix (af Pistacia Lentiscus; Chios); Sandarach (af Callitris quadrivalvis; især Algier og Marokko); Dammar (af Shorea-Arter; Sundaøerne); Elemi (af Icica- og Amyrisarter; Filippinerne; Syd- og Mellemamerika); Guajac (af Kernetræet af Guajacum officinale; St. Domingo); Benzoe (af Styrax benzoin; Bagindien, Sundaøerne). Drageblod flyder eller smeltes ud af Frugten af Dæmonorops Draco (Ostindien); Xanthorrhøa- eller Acaroidharpikser faas af forskellige Arter Xanthorrhøa; Australien. Shellak (Gummilak) fremkommer ved Stikket af et Insekt, Coccus lacca, paa Grenene af Croton lacciferus o. a. Træer (Gangeslandene, Bagindien); det indeholder et rødt Farvestof, hvorfra det skilles ved Udsmeltning; Farvestoffet udtrækkes af Resten med svag Sodaopløsning og fældes med Alun (Lacdye). Medens de bløde Copaler (Australien og Sydamerika) er flydte ud af endnu levende Træer, kender man kun undtagelsesvis (Trachylobium mossambicense) Stamtræerne til de haarde Copaler, der findes i yngre Jordlag i Vest- og Østafrika. Rav er ligeledes en fossil Harpiks, der skylles op paa Nord- og Østersøens Kyster.

---

[1]) A. Tschirch: Die Harze u. die Harzbehälter. Leipzig. 1900. Wiessner. Die Rohstoffe des Pflanzenreichs 2. Aufl. Leipzig. 1900, 1, 130.

Næsten alle egenlige Harpikser bestaar af Blandinger af forskellige amorfe, dog ogsaa krystallinske, kvælstoffrie og iltfattige Forbindelser, der har Karakter af svage Syrer og opløser sig i Alkalier til skummende Opløsninger af Harpikssæber, som finder nogen teknisk Anvendelse. Flere indeholder ved Siden af de egenlige Harpiksarter ætheriske Olier, Syrer (Benzoe indeholder saaledes Benzoesyre og jævnlig Kanelsyre), Voks, Farvestoffer osv.

Deres Forhold til Opløsningsmidler er meget forskelligt. I Vinaand er nogle letopløselige, saaledes Kolofon, Sandarach, Benzoe, Drageblod, Xanthorrhøaharpikser, Guajac. Den sidstes vinaandige Opløsning farves blaa af Ozon, Jernchlorid, Kaliumpermanganat o. m. fl. Iltningsmidler, desuden af en selv meget ringe Mængde Blaasyre ved Nærværelse af Kobbervitriol. Andre er kun tildels opløselige i Vinaand (Mastix, Shellak, Dammar og Elemi), atter andre ganske uopløselige deri (Rav og Copal). I Æther er Kolofon, Sandarach, Mastix, Elemi letopløselige, Dammar og Xanthorrhøaharpiks delvis; Gummilak er næsten uopløselig i kold Æther; Copal bulner ud i Æther og opløses derpaa ved Tilsætning af varm Vinaand; Rav og Shellak opløses ikke af Æther. Omtrent det samme er Forholdet overfor Terpentinolie, idet Copal kun bulner ud deri og Rav og Shellak ikke opløses deraf. Men efter Smeltning opløses baade Copal og Rav af Terpentinolie. Ogsaa i Acetone opløses flere Harpikser fuldstændigt (Mastix, Sandarach), andre ufuldstændigt (Dammar). Medens Mastix og Dammar er fuldstændigt opløselige i Chloroform, er Sandarach næsten uopløselig deri.

De egenlige Harpikser anvendes især til Fernisser (Øpløsninger af Harpiks i Linoliefernis, S. 139 n., Vinaand, Methylalkohol, S. 60, eller Terpentinolie), til indvendig Beklædning af Ølfade, til Segllak, til Harpikssæber, nogle ogsaa i Medicinen.

b. Gummiharpikser

har en endnu mere blandet Karakter end de egenlige Harpikser, idet de ligefrem bestaar af den indtørrede Mælkesaft af forskellige Planter og derfor sædvanlig er Blandinger i højst forskellige Forhold af Harpikser, Gummiarter, flygtige Olier, Syrer og andre tildels ganske ubekendte Stoffer. Nogle af de vigtigste er: Aloe (af forskellige Aloearters Blade; især Cap); Galbanum (af Ferula-Arter; især Persien); Asa foetida (af Scorodosma foetidum; især Persien) Ammoniakgummi (af Dorema ammoniacum; Persien); Euphorbium (af forskellige afrikanske Euphorbium-arter); Gummigut (af Garcinia Morella; Ostindien); Myrrha (af Balsamodendronarter; Arabien og Abessinien); Olibanum (Virak; af Boswellia-Arter; Arabien og Ø. Afrika). Gummiharpikserne er oftest stærkt virkende, ja giftige Stoffer, der jævnlig anvendes i Medicinen. I Almindelighed er de amorfe, gule, gulbrune eller grønlige Legemer, der ved lav Temp. er haarde og sprøde, men ved svag Varme bliver bløde. De har ofte en stærk og karakteristisk, hyppigst ubehagelig Lugt (Gummigut og

Euphorbium lugter dog ikke, men den sidste frembringer Nysen) og en skarp, bitter eller kradsende Smag. Med Vand danner de Emulsioner, og af Vinaand opløses de i Følge deres Sammensætning kun delvis. Ved Smeltning med Kaliumhydroxyd giver næsten alle Protocatechusyre (S. 407) og Resorcin (S. 383).

4. Balsamer

er, som allerede omtalt, mere eller mindre tyktflydende Opløsninger eller Opslemninger af Harpikser o. fl. a. Legemer i flygtige Olier. Saaledes er Terpentin Opløsninger af Kolofon i Terpentinolie. Foruden de ovenfor nævnte Sorter (fransk og engelsk) mærkes venetiansk Terpentin (af Larix europæa) og Canadabalsam (af Abies balsamea). — Copaivabalsam vindes af flere sydamerikanske Copaifera-Arter og indeholder flere krystallinske Copaivasyrer samt Harpikser, opløste i en Terpen. — Perubalsam (af Myroxylon Pereira; San Salvadorkysten) og Tolubalsam (af M. toluiferum; nordvestlige Sydamerika) indeholder begge, men i forskellige Forhold, benzoesurt og kanelsurt Benzyl, fri Benzoesyre og fri Kanelsyre samt forskellige Harpikser. — Om Bestanddelene af Storax (af Liqvidambar orientale; Mughla i Karien) se S. 436. — Gurjunbalsam flyder ved Boring ud af ostindiske Dipterocarpusarter og indeholder foruden Harpikser c. 70% af en flygtig Olie.

B. Alkaloider.

I mange Planter findes indviklet sammensatte, kvælstofholdige Forbindelser, der reagerer alkalisk og ligesom Aminer forener sig med Syrer uden Udskillelse af Vand til krystallinske Salte, hvoraf de igen kan frigøres med Alkalier, hvorfor man har kaldt dem Alkaloider. Mange af dem viser mærkelige fysiologiske Virkninger og anvendes derfor i Medicinen; ikke sjældent er de stærke Gifte. Kun i ganske enkelte Plantefamilier, f. Eks, Læbeblomster, Rosaceer og Orchideer, synes de helt at mangle; i Kurvblomster forekommer de yderst sjældent. Nogle Alkaloider er iltfrie Vædsker, saaledes de S. 472-473 omtalte Coniin og Nicotin. Men de allerfleste er iltholdige, faste, i Reglen krystallinske Forbindelser. De vigtigste af disse er: Morphin, Codein og Narcotin i Opium, Chinin og Cin-

chonin i Chinabark, Strychnin og Brucin i Rævekage, Cocain i Cocablade, Atropin og Hyoscyamin i Galnebær, Bulmeurt og Pigæble, Scopolamin i Scopoliaarter, Eserin i Calabarbønner, Pilocarpin i Jaborandiblade, Sinalbin (S. 509) i Sennep, Piperin i Peber, Caffein i Kaffe og The og Theobromin i Cacaobønner (S. 252)

Alkaloiderne er næsten alle farveløse. En Undtagelse er Berbebin, som er gult, og som ogsaa i den Henseende er en Undtagelse, at det forekommer i flere forskellige Plantefamilier. De er uden Lugt, men smager meget bittert eller skarpt. Med Undtagelse af Caffein og Theobromin er de her nævnte sædvanlig ikke flygtige uden Sønderdeling, om end flere ved forsigtig Ophedning af smaa Mængder kan sublimere. I koldt Vand er de i Reglen tungtopløselige (kun Pilocarpin er henflydende), i Vinaand er næsten alle mere eller mindre letopløselige (Theobromin er dog næsten uopløseligt deri). Nogle er opløselige i Æther (Coniin, Nicotin, Chinin, Narcotin, Codein, Atropin, Scopolamin, Cocain, Eserin), andre er uopløselige eller tungtopløselige deri (Strychnin, Brucin, Cinchonin, Morphin, Caffein, Theobromin). Mange opløses i Chloroform (foruden de ovennævnte i Æther opløselige ogsaa Strychnin, Brucin, Caffein), andre er meget tungtopløselige deri, saaledes Morphin[1]).

Næsten alle drejer i Opløsning Polarisationsplanet, og da i Reglen til venstre. Coniin, Pilocarpin, Cinchonin og et andet Chinaalkaloid, Chinidin, er dog højredrejende. Den almindelige Regel, at Drejningsevnen af tilnærmelsesvis fuldstændig dissocierede Saltopløsninger er uafhængig af den inaktive Ion, er først iagttaget hos Alkaloidsalte[2]). Nogle Alkaloider er optisk uvirksomme, idet deres Molekule ikke indeholder noget asymmetrisk Kulstofatom, andre, f. Eks. Atropin, er racemiske, men kendes ogsaa i optisk aktive Former.

Med Undtagelse af Coniin, som er en sekundær Amin, har alle de nævnte (og mange flere) Karakter af tertiære Aminer

[1]) Om Alkaloidernes Opløselighed i forskellige Opløsningsmidler se W. Müller. Apotheker-Zeit. 1903, 208, 223, 232, 248, 257, 266, med Litt. [2]) Oudemans. A. 197, 66 (1879). Hädrich. Z. ph. Ch. 12. 476 (1893).

ɔ: de forener sig direkte med Alkyljodider til Jodider af kvaternære Ammoniumbaser med disses almindelige Egenskaber (S. 207). I øvrigt er de flestes Konstitution endnu ganske ubekendt. Flere har man kunnet fremstille syntetisk, f. Eks. Coniin (S. 472), Nicotin (S. 473), Piperin (S. 471), Caffein (S. 253), Theobromin (smst.), Atropin og de nærbeslægtede Solanumalkaloider (S. 505) og Cocain (S. 506). Ligesom disse har vist sig at være Derivater af Pyridin, Purin og Pyrrolidin, kan det betragtes som sikkert, at Cinchonaalkaloiderne er Chinolinderivater, medens flere Opiumalkaloider, f. Eks. Narcotin og Papaverin, afledes af Isochinolin (S. 474), andre (Morphin og Codein) af Phenanthren (S. 448), muligvis i Kombination med Morpholin (S. 477).

Med Platinchlorid, Platochlorid[1]), Guldchlorid og Kvægsølvchlorid danner de saltsure Salte af de fleste Alkaloider Dobbeltsalte, der sædvanlig krystalliserer let, og hvoraf mange er tungtopløselige. Med Jernchlorid giver de gule Dobbeltsalte, som udskilles krystallinsk ved stærk Saltsyre, hvori de er næsten uopløselige; Sammensætningen svarer ganske til Guldchlorid-Dobbeltsaltenes[2]). Af fælles Bundfældningsmidler for Alkaloiderne (Alkaloidreagenser) mærkes: Tannin, som af neutrale, jævnlig ogsaa af sure Alkaloidsaltopløsninger udskiller hvidgule, amorfe garvesure Alkaloider. Pikrinsyre, som fælder gule, hyppig krystallinske pikrinsure Alkaloider. Phosphormolybdænsyre[3]), $H_3PO_4, 12\,MoO_3, xH_2O$, og Phosphorvolframsyre[4]), $H_3PO_4, 12\,WO_3, xH_2O$, eller deres Natriumsalte, som i neutrale eller svagt sure Opløsninger fælder de tilsvarende amorfe, hvidgule Salte. Kaliumkvægsølvjodid udskiller i neutrale eller svagt sure Opløsninger hvidgule Jodkvægsølv-Dobbeltsalte, Kaliumvismutjodid skarlagenrøde, i Reglen amorfe Jodvismut-Dobbeltsalte Jod i Jodkaliumopløsning giver i neutrale eller svagt saltsure Opløsninger brune, fyldige Bundfald af Overjodider (Perjodider), der undertiden bliver krystallinske ved Henstand og hyppig krystalliserer af Vinaand. De er da sædvanlig metal-

[1]) E. Koefoed. V. S. S. n. m. [6] 4, 403 (1888). [2]) A. Christensen. Ib. 12, 360 (1904). [3]) Sonnenschein. A. 104, 45 (1857). [4]) Scheibler. Fr. 12, 315 (1873).

glindsende, brune, bronzebrune eller guldgrønne og (naar A = Alkaloidets Formel) i Reglen sammensatte A,HJ,J_2 eller A,HJ,J_4[1]), Sml. S. 208. Cinchonaalkoloiderne giver i svagt svovlsure Opløsninger svovlsyreholdige Forbindelser; af Chinin (= Ch) faas saaledes foruden flere andre, lignende Forbindelser den pragtfuldt kantharidegrønne Herapathit, $4\,Ch, 3\,H_2SO_4, 2\,HJ, J_4, xH_2O$, hvis tynde Krystalblade polarisere Lyset som Turmalin[2]). Ogsaa med Brom dannes lignende Forbindelser, men Bromets Virkning er langt mere varieret[3]).

I Planterne findes Alkaloiderne sjældent i fri Tilstand, men i Reglen som Salte af de almindelige Plantesyrer, deriblandt ogsaa Garvesyre; enkelte ogsaa i Forbindelse med en særegen Syre f. Eks. Chinasyre (S. 313; Cinchonaalkaloiderne), Mekonsyre (S. 476; Opiumalkaloiderne) o. fl. De fremstilles ved at udtrække Plantedelene med fortyndede Syrer, filtrere Opløsningen, som nu indeholder Alkaloidsalte af den anvendte Syre, frigøre Alkaloidet med Calciumhydroxyd eller Magnesia og opløse det i Vinaand. Opløsningen affarves med Dyrkul og inddampes til Krystallisation. Hvis Alkaloidet selv krystalliserer vanskeligt eller slet ikke, søger man at omdanne det til et godt krystalliserende Salt, som nu renses ved Omkrystallisation, og hvoraf Alkaloidet kan frigøres med et Alkali. Disse almindelige Metoder kan i øvrigt modificeres meget i de enkelte Tilfælde efter Beskaffenheden af Alkaloidet eller de Stoffer, som forekommer sammen dermed.

Strychnosalkaloider.

Strychnin[4]) og Brucin[5]) findes i Frøene af Strychnos nux vomica (»Rævekager«) og Strychnos Ignatii (»Ignatiusbønner«), der indeholder c. 1.5% Strychnin og noget mere Brucin; ogsaa i Bark og Ved af forskellige Strychnosarter. De danner begge

---

[1]) S. M. Jørgensen. Overjodider af Alkaloiderne. Kbhvn. 1869. [2]) Id. V. S. S. n. m. [5] 12, 1 (1875) med den ældre Litt. [3]) A. Christensen. Ib. [6] 9, 253 (1900), 10, 319 (1902), 12, 329 (1904). [4]) Pelletier og Caventou. A. ch. ph. 10, 142 (1819), 26, 44 (1824) [5]) Id. ib. 12, 113 (1819), 26, 53.

farveløse Prismer og skilles ved, at Brucin er meget lettere opløseligt i stærk Vinaand end Strychnin.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, er meget tungtopløseligt i Vand og absolut Alkohol. Nitratet $C_{21}H_{22}N_2O_2,HNO_3$, er tungtopløseligt i koldt, letopløseligt i kogende Vand. Strychnin opløses uden Farve i kold konc. Svovlsyre, og denne Opløsning bliver, ved Udrivning af et Korn Kaliumdichromat (eller mange andre Iltningsmidler) deri, prægtig violblaa, men snart rød og gul.

Brucin, $C_{21}H_{20}(O.CH_3)_2N_2O_2, 4H_2O$, farver middelstærk Salpetersyre blodrød.

Begge, dog især Strychnin, er meget giftige og fremkalder Stivkrampe. Brucin er, som antydet i Formlen, et Dimethoxylsubstitut af Strychnin.

Cinchona-Alkaloider.

Over 20 saadanne findes i Barken af Cinchona-Arter, for største Delen forbundne med Chinasyre og Chinagarvesyre. De vigtigste er Chinin[1]), Chinidin[2]), Cinchonin[1]) og Cinchonidin[2]). Chinin findes især i Cinchona Ledgeriana og succirubra (Ostindien) og C. Calisaya (S. Amerika), Cinchonin især i C. Huanaco.

Cinchonin og Cinchonidin er isomere: $C_{19}H_{22}N_2O$. Chinin og Chinidin er Methoxylsubstituter af dem: $C_{19}H_{21}(O.CH_3)N_2O$. Chinin og Chinidin er letopløselige i Æther, giver med Chlorvand og Ammoniak en smaragdgrøn Farve og fluorescerer i sure (især svovlsure og salpetersure) Opløsninger med himmelblaa Farve. Cinchonidin og især Cinchonin er tungtopløselige i Æther, giver ingen Farvereaktion med Chlorvand og Ammoniak, og deres sure Opløsninger fluorescerer ikke. Chinidin giver et næsten uopløseligt neutralt jodbrintesurt Salt, Cinchonidin et næsten uopløseligt neutralt Tartrat. Ved tør Destillation med Kaliumhydroxyd giver de alle Chinolin, Pyridin og Derivater deraf.

---

[1]) Pelletier og Caventou. A. ch. ph. 15, 293, 348 (1820). [2]) Pasteur. C. R. 36, 26 (1853), 37, 110 (1853).

Chinin udskilles af sine Salte ved Alkalier som et hvidt, amorft Pulver, der dog snart bliver krystallinsk under Optagelse af 3 Mol. Vand. Det normale Sulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, H_2SO_4, 8\,H_2O$, er meget tungtopløseligt, og herved adskiller Chinin sig fra de øvrige Cinchona-Alkaloider. Ogsaa er det lettere opløseligt i Ammoniak end de andre. Det sure Sulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2SO_4, 7\,H_2O$, er meget letopløseligt; Chlorhydratet, $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl, 2\,H_2O$, er nogenlunde opløseligt i koldt Vand.

Chinin er et af vore vigtigste Lægemidler mod Feber og mange af Mikroorganismer fremkaldte Sygdomme.

Opiumalkaloider.

I Opium, den indtørrede Mælkesaft af de umodne Kapsler af Papaver somniferum, findes over 20 Alkaloider, væsenlig som svovlsure og mekonsure Salte. De vigtigste er de stærkt giftige: Morphin (c. 9 %[1]), Codein (c. 0.5 %), Thebain (c. 0.4 %) og følgende med ringe fysiologiske Virkninger: Narcotin (c. 5 %), Papaverin (c. 0.8 %) og Narcein (c. 0.2 %), af hvilke dog kun Morphin og Codein finder medicinsk Anvendelse som smertestillende Midler.

De vindes ved at udtrække Opium med Vand paa 40°, inddampe Filtratet under Tilsætning af Calciumcarbonat og koge med Chlorcalcium. Af Filtratet fra det tungtopløselige Calciummekonat udkrystalliserer ved Afkøling Chlorhydraterne af Morphin og Codein. Den vandige Opløsning af disse udskiller ved Tilsætning af Ammoniak Morphin, medens Codeinet forbliver opløst.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3, H_2O$, er det Alkaloid, som først blev opdaget (1806 af Sertürner[2]). Det krystalliserer i Prismer, er meget tungtopløseligt i koldt Vand, ret opløseligt i kogende Vinaand, men næsten uopløseligt i Æther. Morphin reducerer allerede i Kulden Jodsyre til Jod, ved Kogning Sølvsalte til Sølv. Opvarmes Morphin et Øjeblik med konc. Svovlsyre til

[1]) Dette er kun et Gennemsnitstal; man har en enkelt Gang fundet Opium med 23 % Morphin. [2]) Tr. 14, I, 47. Pogg. [Gilb.] 55, 56 (1817). Robiquet. A. ch. ph. 5, 275 (1817).

noget over 100°, giver den afkølede Opløsning med et Korn Kaliumdichromat en mahognybrun, med et Spor af Salpeter en højrød Farve. Af Saltene anvendes især Chlorhydratet, $C_{17}H_{19}NO_3$, HCl, $3H_2O$, der taber sit Krystalvand ved 100° og er ret opløseligt i Vand. M. H. t. Morphinets Konstitution kan saa meget betragtes som sikkert, at det ene af de 3 Iltatomer er til Stede som Phenolhydroxyl, hvis Brint derfor kan erstattes af Metaller, Acyler og Alkyler (i Codein er det erstattet af Methyl), og at et andet Iltatom er til Stede som Alkoholhydroxyl. Kvælstofatomet er med alle 3 Valenser bundet til Kulstof. Af de 17 Kulstofatomer er de 14 til Stede i Form af en Phenanthrenring (S. 448), der muligvis er kombineret med en Morpholinring (S. 447). Ved Destillation med Zinkstøv giver Morphin Phenanthren. Som Phenol er det opløseligt i Natronlud og giver ved passende Behandling med Jernchlorid en blaa Farve.

Codein[1]) er Morphinets Methylanisol og kan i Overensstemmelse hermed faas deraf med Natriummethylat og Jodmethyl[2]). Det er krystallinsk, letopløseligt i Vinaand, Æther og Chloroform, næsten uopløseligt i Natronlud. I konc. Svovlsyre, hvortil er sat lidt Jernchlorid, opløses det ved Opvarmning med blaa eller violet Farve.

Opvarmes Morphin med et stort Overskud af konc. Saltsyre til 150°, taber det 1 Mol. Vand, og der dannes et nyt Alkaloid, Apomorphin[3]), $C_{17}H_{17}NO_2$; det er amorft og hvidt, men bliver hurtigt grønt i fugtig Luft og i Lyset. Chlorhydratet krystalliserer vandfrit og virker ikke narkotisk, men anvendes som Brækmiddel. Apomorphin opstaar paa samme Maade af Codein, men under samtidig Dannelse af Chlormethyl.

Narcotin[4]), $C_{22}H_{23}NO_7$, findes i fri Tilstand i Opium og kan ligefrem udtrækkes deraf med Æther. Det er meget tungt opløseligt selv i kogende Vand, lettere i Vinaand og Æther, let i Chloroform.

Papaverin[5]), $C_{20}H_{21}NO_4$, er uopløseligt i Vand, tungtopløseligt i Vinaand og i Æther, men ret opløseligt i Chloroform. Det reagerer ikke paa Lakmus og er optisk inaktivt. Det har en simplere Konstitution end de andre Opiumalkaloider. Det er nemlig α-Benzyl-Isochinolin, hvori 4 At. Brint er ombyttede med $O.CH_3$[6]). Hverken Narkotin, som ogsaa afledes af Isochinolin, eller Papaverin har fremtrædende narkotiske Virkninger.

---

[1]) Robiquet. A. ch. ph. **51**, 264 (1832). [2]) Grimaux. C. R. **92**, 1140, 1228 (1881), [3]) Matthiessen og Wright Proc. R. S. **17**, 455 (1869). [4]) Robiquet. A. ch. ph. **5**, 275 (1817). [5]) Merck. A. **66**, 125 (1848), **73**, 50 (1850). [6]) Goldschmiedt. W. Ak. B. **97**, II b, 329 (1888).

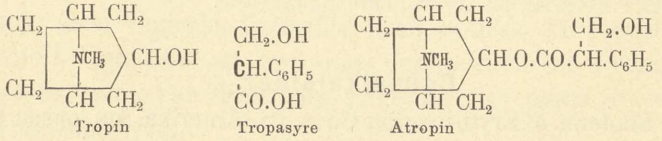
Alkaloider i Solanaceer.

De vigtigste af disse er de pupiludvidende (mydriatiske) Alkaloider Atropin og Hyoscyamin[1]), der begge er $C_{17}H_{23}NO_3$, og Scopolamin, $C_{17}H_{21}NO_4$. De findes alle, om end i forskellig Mængde, i Roden af Atropa Belladonna og Scopolia atropoides, i Frøene af Hyoscyamus niger og Datura Strammonium, i Bladene af Duboisia myoporoides og i flere Solanaceer.

Atropin og Hyoscyamin er begge krystallinske, tungtopløselige i Vand, letopløselige i Vinaand og Chloroform, mindre opløselige i Æther, og meget giftige. De synes kun at være forskellige deri, at Atropin er den racemiske, Hyoscyamin den venstredrejende Form af samme Alkaloid. Da Hyoscyamin ved Smeltning (Smp. 109°) gaar over til Atropin (Smp. 116°) og ligeledes ved Behandling med Alkalier, forekommer Atropin muligvis ikke som saadant i de nævnte Planter, men dannes af Hyoscyamin. Ved Opvarmning med Barytvand til 100° spaltes Atropin til Tropin og Atropasyre (α-Phenylacrylsyre, S. 437), ved lavere Temp. under Optagelse af Vand til Tropin og r-Tropasyre (α-Phenylhydracrylsyre[2]):

$$\underset{}{C_{17}H_{23}NO_3} + H_2O = \underset{\text{Tropin}}{C_8H_{15}NO} + \underset{\text{Tropasyre}}{C_9H_{10}O_3}$$

Omvendt forener Tropin og Tropasyre sig ved Opvarmning med fortyndet Saltsyre til Atropin[3]). Tropin er en dicyklisk sekundær Alkohol, hvis ene Ring afledes af Pyrrol, den anden af Pyridin. Atropin er saaledes tropasurt Tropin:



Da baade r-Tropasyre[4]) og Tropin[5]) kan fremstilles syntetisk, er ogsaa Atropinets fuldstændige Syntese fuldbyrdet.

---

[1]) Mein. A. 6, 67 (1833). Geiger og Hesse. A. 5, 43, 6, 44, 7, 269 (1833). [2]) Se Kraut. A. 148, 236 (1868). [3]) Ladenburg. Ber. 12, 941 (1879). [4]) Ladenburg A. 217, 74 (1883). [5]) Willstätter. A. 317, 204 (1901), 326, 1 (1903).

Den syntetiske Tropasyre er racemisk og kan gennem sit Chininsalt spaltes til d- og l-Tropasyre. Det naturlige Atropin er racemisk, men af Tropin og d- eller l-Tropasyre kan fremstilles d- og l-Atropin, hvilket sidste, efter alt at dømme, er identisk med Hyoscyamin[1]), ligesom dette ved Opvarmning med Vand spaltes til Tropin og l-Tropasyre[2]). Ogsaa andre Syrer forener sig med Tropin til atropinlignende Forbindelser (Tropeïner[3]). Flere af disse virker mydriatisk, men kun naar Syren indeholder et alkoholisk eller et Phenol-Hydroxyl. Saaledes giver Phenylglykolsyre (S. 397ø) Homatropin, hvis Krystaller (Smp. 96°) er letopløselige i Æther og Chloroform, og hvis Bromhydrat anvendes i Medicinen, idet dets pupiludvidende Virkning taber sig hurtigere end Atropinets.

Højst interessant er det, at ac-Tetrahydro-β-Naphtylamin (S. 451) og alle Derivater deraf ligeledes udvider Pupillen og endog stærkere end Atropin, om end Maaden, hvorpaa Virkningen frembringes, fysiologisk er en anden[4]), medens hverken ac- eller ar-Tetrahydro-α-Naphtylamin eller dets Derivater fremkalder en saadan Virkning[5]).

Scopolamin[6]), $C_{17}H_{21}NO_4,H_2O$ (Smp. 59°), krystalliserer ogsaa med $2\,H_2O$ (Smp. 37°), er tungtopløseligt i Vand, letopløseligt i Vinaand, Æther og Chloroform. Det er venstredrejende og kan ved Opvarmning med Barytvand spaltes til Tropasyre og Scopolin, $C_8H_{13}NO_2$, sandsynligvis Tropin, hvori en Methylengruppe er ombyttet med en Carbonylgruppe.

Modsat disse pupiludvidende Alkaloider virker de ligeledes meget giftige Alkaloider Eserin og Pilocarpin sammentrækkende paa Pupillen. Dog bruges kun det første i dette Øjemed i Medicinen, det sidste anvendes som et stærkt sveddrivende Middel. Eserin[7]), $C_{15}H_{21}N_3O_2$, findes i Calabarbønner (af Physostigma venenosum; V. Afrika). Det er krystallinsk, tungtopløseligt i Vand, letopløseligt i Æther og Chloroform og anvendes i Form af det tungtopløselige salicylsure Salt. — Pilocarpin[8]), $C_{11}H_{16}N_2O_2$, findes sammen med flere andre Alkaloider i Jaborandiblade (af Pilocarpus pennatifolius; S. Amerika) og isoleres i Form af sit krystallinske Nitrat. Det rene Alkaloid er krystallinsk, men henflydende, meget let opløseligt i Vand og Vinaand, tungtopløseligt i Æther, opløseligt i Chloroform. Det anvendes i Form af det krystallinske Chlorhydrat.

Cocaalkaloider.

I Bladene af Erythroxylon Coca (S. Amerika, nu ogsaa Ostindien o. fl. St.) findes mindst 8 Alkaloider, af hvilke dog det eneste vigtige er Cocain[9]), $C_{17}H_{21}NO_4$, som udgør højst 1 Proc.

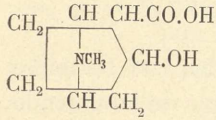
[1]) Amanomiya. Arch. Pharm. **240**, 498 (1902). [2]) Merck. Ib. **231**, 115 (1893). [3]) Ladenburg. A. **217**, 82 (1883). [4]) Bamberger og Filehne. Ber. **21**, 1124 (1888). [5]) Id. ib. **22**, 777. [6]) E. Schmidt. Arch. Pharm. **230**, 207 (1892). [7]) Jobst og Hesse. A. **129**, 115 (1864). [8]) Hardy. Bull. [2] **24**, 497 (1875) [9]) Niemann. A. **114**, 213 (1860). Lossen. A. **133**, 351 (1865).

af Bladenes Vægt. Det er krystallinsk (Smp. 98°) og næsten uopløseligt i Vand, men letopløseligt i Vinaand, Æther og Chloroform. Det vandfrie Chlorhydrat anvendes i Medicinen, især til at fremkalde lokal Følesløshed. I smaa Mængder fremkalder det Velvære, i større er det en stærk Gift. Det krystallinske Permanganat er tungtopløseligt og fældes derfor let af ikke for fortyndede Opløsninger.

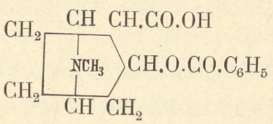
Cocainets Konstitution staar i nær Sammenhæng med Atropinets. Opvarmes det med Saltsyre, spaltes det nemlig til Methylalkohol, Benzoesyre og Ecgonin:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2\,H_2O = CH_4O + C_7H_6O_2 + \underset{\text{Ecgonin}}{C_9H_{15}NO_3}$$

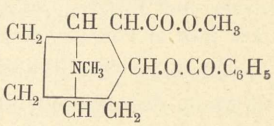
Ecgonin er letopløseligt i Vand, tungtopløseligt i absolut Alkohol, uopløseligt i Æther og krystalliserer med 1 Mol. Vand. Det er en Monocarbonsyre af Tropin; det kan fremstilles deraf og omdannes dertil. I konc. vandig Opløsning giver det med Benzoesyreanhydrid Benzoylecgonin, og ved Behandling af dette i methylalkoholisk Opløsning med Saltsyre eller Svovlsyre dannes Cocain[1]):



Ecgonin



Benzoylecgonin



Cocain

Da de naturlige Alkaloider i Cocabladene ofte i Stedet for Benzoesyre indeholder andre Syrer, men alle paa ovennævnte Maade giver Ecgonin, fremstiller man teknisk først Ecgonin af Alkaloidblandingen og omdanner derpaa dette til Cocain. Da Ecgonin ogsaa kan fremstilles syntetisk[2]), er ogsaa Syntesen af Cocain fuldbyrdet.

Hverken Ecgonin eller dets Methylæther eller Benzoylecgonin fremkalder Følesløshed. Derimod kan i Cocain det kvælstofbundne Methyl ombyttes med andre Alkyler eller med Brint, det carboxylbundne med andre Alkyler, og Benzoyl med flere andre aromatiske Acyler, uden at hin Evne tabes. En systematisk Undersøgelse har vist, at Forbindelser,

---

[1]) Se især Liebermann. Ber. 27, 2051 (1894). [2]) Willstätter og Bode. A. 326, 42 (1903).

som indeholder baade Benzoyl og -CO.O.CH_3, paavirker Organismen paa denne Maade. Saaledes allerede benzoesurt Methyl. Virkningen forstærkes, naar et af Benzoylets Brintatomer ombyttes med Amid o. l., et andet med Hydroxyl. Baade o-Amido-p-Oxybenzoesurt Methyl og p-Amido-o-Oxybenzoesurt Methyl (de s. k. Orthoformer) er kraftige Anæsthetika. Endnu mere paafaldende er Virkningen af salicylsurt Methyl, naar deri en Amidgruppe med Diæthylglycinresten $E_2N.CH_2.CO$ i Stedet for det ene Brintatom indføres i p-Stilling til det salicylsure Methyls Hydroxyl. Forbindelsen kaldes betegnende Nirvanin[1]).

C. Glykosider[2]).

Under dette Navn sammenfattes en stor Mængde Forbindelser, der fortrinsvis forekommer i Planteriget, og som udmærker sig ved at lade sig hydrolysere til en Sukkerart og en anden Forbindelse, der kan være af højst forskellig Beskaffenhed. De simpleste Glykosider er Anhydrider af Sukkerarter og Alkoholer (Alkylglykosider), der faas ved lang Tids Opvarmning af Sukkerarten med Alkoholer, der indeholder $^1/_4$ % Chlorbrinte[3]). De har ikke Karakter af Aldehyder eller Ketoner (de reducerer f. Eks. ikke Fehling's Vædske og paavirkes ikke af Phenylhydrazin), men af Lactoner (se S. 315).

De naturlige Glykosiders Hydrolyse sker enten ved bestemte Enzymer, der hyppigt findes i samme Plante som vedkommende Glykosid, eller ved Kogning med fortyndede Syrer eller undertiden fortyndede Alkalier. Den ved Hydrolyse dannede Sukkerart er sædvanlig d-Glucose, undertiden dog andre Sukkerarter; ikke sjældent Rhamnose (S. 275) eller andre Pentoser, meget sjældent Di- eller Trisaccharider. De fleste Glykosider er krystallinske og ikke flygtige uden Sønderdeling. Opløseligheden i Vand er meget forskellig, men de fleste er opløselige i varm Vinaand og uopløselige i Æther og Benzol. De fleste er venstredrejende. Mange smager meget bittert, ikke faa har stærke fysiologiske Virkninger, nogle er stærke Gifte. De minder heri om Alkaloiderne. Men de allerfleste Glykosider er kvælstoffrie.

[1]) Einhorn. A. 311, 26, 154 (1900). [2]) Van Rijn. Die Glykoside. Berlin 1900. [3]) E. Fischer. Ber. 28, 1151 (1895).

Enkelte har man kunnet fremstille syntetisk. Vi kan her kun omtale nogle af de vigtigste.

I Frø forekommer: Sinigrin, Sinalbin og Amygdalin, samt Strophantin; i Frugter: Arbutin og Xanthorhamnin; i Blade: Indican, Arbutin og Digitalisglykosiderne; i Bark og Rødder: Salicin, Populin, Phloridzin, Æsculin, Daphnin, Quercitrin, Frangulin, Ruberythrinsyre og Saponin; i Naaletræernes Kambialsaft o. fl. St. Coniferin.

De fremstilles ved at udtrække Plantedelene med Vand eller Vinaand. Undertiden udkrystalliserer da Glykosidet af det inddampede Filtrat. Men ofte kræver Fremstillingen vidtløftige Fremgangsmaader, paa hvis Enkeltheder vi ikke kan gaa ind.

Sinigrin[1]), $C_{10}H_{16}NS_2O_9K,H_2O$, (myronsurt Kalium) findes i ringe Mængde ($^1/_2$ %) i Frøene af sort Sennep, er krystallinsk, letopløseligt i Vand og næsten uopløseligt i absolut Alkohol; det taber sit Krystalvand i Vakuum ved 100°. Ved Enzymet Myrosin (S. 315 n.), men ikke ved Emulsin, sønderdeles Sinigrin til Allylsennepsolie, surt Kaliumsulfat og d-Glucose:

$$C_3H_5.N{=}C\begin{matrix}S.C_6H_{11}O_5\\O.SO_2.OK\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}C_3H_3.N{=}CS\\+\ HO.SO_2.OK\end{matrix} + C_6H_{12}O_6$$

I Frøene af hvid Sennep findes et andet Glykosid, Sinalbin[2]), af langt mere indviklet Sammensætning, og mellem hvis Spaltningsprodukter optræder Alkaloidet Sinapin (S. 210).

Amygdalin[3]), $C_{20}H_{27}NO_{11}$, $3H_2O$, er det bitre Stof i bitre Mandler, men forekommer ogsaa i mange andre Frugtkerner. Af bitre Mandler, som indeholder 2—3 % deraf, faar man det ved først at udpresse den fede Mandelolie og derpaa udkoge med stærk Alkohol. Efter Afdestillation af største Delen af Alkoholen fældes Amygdalinet med Æther og omkrystalliseres af Alkohol. Krystallerne taber Krystalvandet ved 120°, er letopløselige i Vand, tungtopløselige i kold Vinaand og uopløselige

---

[1]) Se især: Will og Körner. A. 125, 257 (1863). Gadamer. Arch. Pharm. 235, 44 (1897). [2]) Gadamer. Ib. 83, 570 (1897). Ber. 30, 2327 ff. (1897). [3]) Robiquet og Boutron-Charlard. A. ch. ph 44, 352 (1830). Liebig og Wöhler. A. 22, 1 (1837).

i Æther. Af Emulsin (S. 315) spaltes Amygdalin til Bittermandelolie, Cyanbrinte og 2 Mol. d-Glucose:

$$C_6H_5.CH\langle^{CN}_{O.C_{12}H_{21}O_{10}} + 2H_2O = C_6H_5.CHO + HCN + 2C_6H_{12}O_6$$

Ved Kogning med fortyndet Svovlsyre foregaar den samme Proces, men største Delen af Cyanbrinten sønderdeles til Myresyre og Ammoniak. Ved Kogning med Barytvand spaltes Amygdalin kun forsaavidt, som Nitrilgruppen giver Ammoniak og Carboxyl, saa at der dannes den krystallinske Amygdalinsyre, $C_6H_5.CH\langle^{CO.OH}_{O.C_{12}H_{21}O_{10}}$. Ved Invertin (S. 315) spaltes kun den ene Glucosegruppe fra Amygdalinet, saa at der dannes et nyt Glykosid:

$$C_6H_5.CH\langle^{CN}_{O.C_{12}H_{21}O_{10}} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_5.CH\langle^{CN}_{O.C_6H_{11}O_5},$$

som først ved Emulsin sønderdeles videre til Benzaldehyd, Cyanbrinte og Glucose[1]) (S. 315 Anm. 1). Mulig indeholder derfor Amygdalin en Maltoserest.

Strophantin[2]), $C_{40}H_{66}O_{19}$, findes i Frøene af Strophantus Kombé (tropisk Ø. Afrika) og kan udtrækkes deraf med Vinaand paa 70 %. Det er i ren Tilstand et hvidt Krystalpulver, som lufttørt indeholder c. $3H_2O$, og vandfrit smelter ved 170°. Det er letopløseligt i Vand, svagt højredrejende og spaltes ved Opvarmning til 75° med 5 D. ganske svag Saltsyre (0.5 %) til Strophantidin, $C_{27}H_{38}O_7$, $2H_2O$ (en Dilacton af iøvrigt ubekendt Konstitution), som udkrystalliserer, og et Methyl-Disaccharid, $C_{12}H_{24}O_{10}$. Dette sidste er interessant derved, at det ved Hydrolyse med fortyndet Svovlsyre sønderdeles til Methylalkohol, Mannose og Rhamnose:

$$C_{12}H_{24}O_{10} + H_2O = CH_3.OH + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5.$$

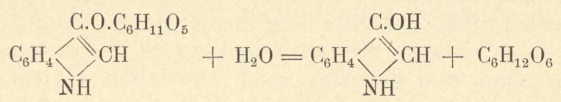
I Frøene af Strophantus hispidus (Sierra Leone) forekommer et andet Glykosid, Pseudostrophantin, der synes at være $C_{40}H_{60}O_{16}$, men hvis Hydrolyse ikke er saa fuldstændig oplyst som Strophantinets. Begge er stærke Hjertegifte, Pseudostrophantin virker dobbelt saa stærkt som Strophantin.

Indican[3]), $C_{14}H_{17}NO_6$, findes ikke i Vajd, men i Indigofera-Arter, og kan udtrækkes af de tørrede Blade med kold Alkohol og faas i rhombiske Krystaller, som indeholder $3H_2O$. Det vandholdige smelter ved 51°, det vandfrie ved 102°. Det smager bittert og modbydeligt og er opløseligt baade i Vand, Vinaand,

---

[1]) E. Fischer. Ber. 28, 1508 (1896). [2]) Fraser: Monography of Strophantus, Edinburgh, 1887, og især Feist. Ber. 33, 2063, 2069, 2091 (1900) med Litt. [3]) Se især Hoogewerff og ter Meulen R. P. B. 19, 166 (1900). Ter Meulen. Ib. 24, 444 (1905).

og Acetone, men tungtopløseligt i Æther. Ved et Enzym i selve Bladene eller ved fortyndede Syrer hydrolyseres det til Druesukker og Indoxyl, der i Luften iltes til Indigotin (S. 462).



Indican — Indoxyl (tautomert)

Arbutin[1]), $C_{12}H_{16}O_7$, $^1/_2$ H_2O, findes i Tyttebær og i Bladene af Arbutus uva ursi, hvoraf det vindes. Det krystalliserer i lange Naale (Smp. 187°) og spaltes med Emulsin eller fortyndet Svovlsyre til Glucose og Hydrochinon: $C_6H_4\langle^{O.C_6H_{11}O_5}_{OH} + H_2O = C_6H_4(OH)_2 + C_6H_{12}O_6$. Sammen med Arbutin forekommer et Methylarbutin, som er fremstillet syntetisk[2]).

Digitalisglykosider[3]). I Bladene af Digitalis purpurea forekommer mindst 3 Glykosider, af hvilket Hovedmængden, det krystallinske Digitonin, er uden fremtrædende fysiologisk Virkning og ved Hydrolyse spaltes til krystallinsk, i Vand uopløseligt Digitogenin, Glucose og Galaktose. De to andre, Digitalin og Digitoxin, er begge, dog især det sidste, stærke Hjertegifte, der i passende Dosis gør Hjerteslaget langsommere, men fyldigere. Begge er tungt- eller uopløselige i Vand og opløselige i Alkohol, men medens Digitalin er uopløseligt i Æther, er Digitoxin opløseligt deri. Begge kan krystallisere af passende Opløsningsmidler. Begge hydrolyseres af vinaandig Saltsyre, Digitalin til Digitaligenin (krystallinsk, Smp. 212°) Glucose og Digitalose (en Æthylpentose?); Digitoxin til Digitoxigenin (kryst., Smp. 230°) og 2 Mol. Digitoxose (en Æthyltetrose?):

$$\underset{\text{Digitalin}}{C_{35}H_{56}O_{14}} = \underset{\text{Digitaligenin}}{C_{22}H_{30}O_3} + \underset{\text{Digitalose}}{C_7H_{14}O_5} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Digitoxin}}{C_{34}H_{54}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Digitoxogenin}}{C_{22}H_{32}O_4} + 2\,\underset{\text{Digitoxose}}{C_6H_{12}O_4}$$

Salicin[4]), $C_{13}H_{18}O_7$, findes i Barken af mange Arter Pil (især i Salix Helix) og Poppel, ogsaa i Bævergel. Det vindes af Pilebark ved Udkogning med Vand og Inddampning under Tilsætning af Sølverglød (for at binde Garvesyre). Af Filtratet fjernes opløst Blyilte med Svovlbrinte. Farveløst Krystalpulver, der smager meget bittert og er letopløseligt især i varmt Vand. Af

---

[1]) Kawalier. W. Ak. B. 9, 290 (1852). Strecker. A. 107, 228 (1858). [2]) Michael. Ber. 14, 2097 (1881). [3]) Litt. W. D. 1, II, 1167 (1870). Suppl. 2, 197 (1897). Kiliani. Ber. 31, 3457 (1898), 32, 2196, 2201 (1899). [4]) Leroux. A. ch. ph. 43, 440 (1830).

konc. Svovlsyre farves det intensivt rødt. Ved Emulsin eller Ptyalin (S. 315—16) spaltes Salicin til Glucose og Saligenin[1]) (S. 403):

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}O.C_6H_{11}O_5\\CH_2.OH\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\langle\begin{matrix}OH\\CH_2.OH\end{matrix} + C_6H_{12}O_6.$$

Det samme sker ved Kogning med fortyndede Syrer, hvorved dog samtidig dannes Saliretin (S. 403). Af ganske fortyndet Salpetersyre iltes Salicin til Helicin[1]), $C_6H_4\langle\begin{matrix}O.C_6H_{11}O_5\\CHO\end{matrix}$, $^3/_4\,H_2O$, som af Emulsin eller med fortyndede Syrer spaltes til Glucose og Salicylaldehyd, og som med Brint in statu nasc. gendanner Salicin[2]). Da nu Helicin kan fremstilles syntetisk[3]), kan ogsaa Salicin dannes ved Syntese.

Populin[4]), $C_{20}H_{22}O_8$, $2\,H_2O$, findes i Barken af forskellige Poppelarter, især i Populus tremula. Det er Salicinets Benzoesyreæther og danner fine Naale, der er meget tungtopløselige i koldt Vand. Det spaltes ikke af Emulsin, men af Barytvand til Benzoesyre og Salicin og med fortyndede Syrer til Glucose, Benzoesyre og Saligenin (Saliretin):

$$C_5H_4\langle\begin{matrix}O.C_6H_{11}O_5\\CH_2.O.CO.C_6H_5\end{matrix} + 2\,H_2O = C_6H_4\langle\begin{matrix}OH\\CH_2.OH\end{matrix} + C_6H_{12}O_6 + HO.CO.C_6H_5.$$

Phloridzin[5]), $C_{21}H_{24}O_{10}$, $2\,H_2O$, findes især i Rodbarken (φλοιός, Bark, ῥίζα, Rod) af de almindelige Frugttræer (Æble, Pære, Kirsebær, Blomme) og vindes ved Udkogning med Vand eller svag Vinaand. Silkeglindsende Naale, der er meget tungtopløselige i koldt, meget letopløselige i varmt Vand. Det paavirkes ikke af Emulsin, men spaltes ved Kogning med fortyndede Syrer til Glucose[6]) og det i Vand næsten uopløselige Phloretin, $C_{15}H_{14}O_5$, hvilket sidste ved Kogning med Alkalier igen sønderdeles til Phloroglucin (S. 384) og Phloretinsyre, som er α-Paraoxyphenylpropionsyre[7]):

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5}$$

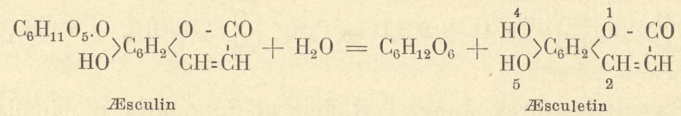
$$\underset{\text{Phloretin}}{(HO)_3.C_6H_2.CO.CH\langle\begin{matrix}C_6H_4.OH\\CH_3\end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{(HO)_3.C_6H_3} + \underset{\text{Phloretinsyre}}{HO.OC.\overset{4}{C}H\langle\begin{matrix}\overset{1}{C_6H_4}.OH\\CH_3\end{matrix}}$$

Æsculin[8]), $C_{15}H_{16}O_9$, $2\,H_2O$, vindes af Barken af Hestekastanien (Æsculus hippocastanum) paa lignende Maade som Salicin og skilles fra

---

[1]) Piria. A. ch. ph. [3] **14**, 287 (1845). [2]) Lisenko. Z. Ch. 1864, 577. [3]) Michael. Ber. **12**, 2260 (1879). [4]) Braconnot. A. ch. ph. **44**, 296 (1830); Piria. Ib. [3] **44**, 366 (1855). [5]) De Koninck. A. **15**, 75, 258 (1835). [6]) Rennie. J. ch. soc. **51**, 634 (1887). [7]) Ciamician og Silber. Ber. **27**, 1631, **28**, 1393 (1895). [8]) Minor. Arch. Pharm. **38**, 130 (1831).

et lignenda Glykosid (Fraxin, der forekommer sammen dermed, men dog især i Barken af Fraxinus excelsior) ved, at Æsculin er tungere opløseligt i Vand. Æsculin danner fine Naale, smager bittert, og dets vandige Opløsning fluorescerer smukt blaat; Fluorescensen forsvinder med Syrer, men kommer igen med Alkalier. Ved Emulsin eller fortyndede Syrer spaltes det til Glucose og krystallinsk Æsculetin[1]), hvilket sidste er [4.5] Dioxycumarin (sml. S. 438) og kan fremstilles syntetisk[2]). Altsaa:



Æsculin — Æsculetin

Isomert med Æsculin er Daphnin[3]) i Barken af flere Daphnearter (Mezereum, alpina). Det spaltes af Emulsin eller fortyndede Syrer til Glucose og Daphnetin, som er [3.4] Dioxycumarin og kan fremstilles syntetisk[2]). Det ovennævnte Fraxin, $C_{16}H_{18}O_{10}$, spaltes af fortyndede Syrer til Glucose og Fraxetin, som er en Methylanisol af Trioxycumarin[4]).

Quercitrin, $C_{21}H_{22}O_{12}$, H_2O, udtrækkes af Farvematerialet Quercitron (den pulveriserede Bark af Quercus tinctoria, N. Amerika) med kogende Vinaand og krystalliserer i bleggule Naale, som er tungtopløselige selv i kogende Vand, letopløselige i absolut Alkohol. Med fortyndede Syrer, men ikke med Emulsin, spaltes Quercitrin til Rhamnose (S. 275) og Quercetin, et citrongult, i Vand uopløseligt Krystalpulver af indviklet Sammensætning (S. 476 n).

Ogsaa Frangulin, $C_{21}H_{20}O_9$, i Barken af Rhamnus frangula giver ved Hydrolyse Rhamnose, men tillige Emodin[5]), et Trioxymethylanthrachinon.

Xanthorhamnin, $C_{34}H_{42}O_{20}$, er et gult, letopløseligt, amorft Glykosid i Avignonbær (Frugten af Rhamnus infectoria o. fl. Rhamnusarter. Det spaltes ved et i Frugten forekommende Enzym, Rhamninase, til det gule, i Vand uopløselige Farvestof Rhamnetin, $C_{16}H_{12}O_7$, (S. 277 ø), og et ejendommeligt Trisaccharid, Rhamninose, $C_{18}H_{32}O_{14}$, der ved fortyndede Syrer hydrolyseres til 2 Mol. Rhamnose og 1 Mol. Galaktose[6]).

Coniferin[7]), $C_{16}H_{22}O_8$, $2H_2O$, er allerede omtalt ved Vanillin. Det er tungtopløseligt i koldt, lettere i varmt Vand og i Alkohol. Vædet med Phenol og konc. Saltsyre bliver det snart blaat.

---

[1]) Rochleder og Schwarz. A. 87, 186, 88, 356 (1853). [2]) Gattermann og Eggers. Ber. 32, 287 (1899). [3]) Vauquelin. A. ch. 84, 174 (1812). Sml. Stünkel. Ber. 12, 109 (1879). [4]) Körner og Biginelli. G. ch. it. 21, II, 452 (1891). [5]) Thorpe og Miller. J. ch. soc. 61, 1 (1892). [6]) Ch. og G. Tanret. C. R. 129, 725 (1899). [7]) Tiemann og Haarmann. Ber. 7, 608 (1874) med Litt. Tiemann. Ib. 8, 1127 (1875).

Ruberythrinsyre[1]) $C_{26}H_{28}O_{14}$, forekommer i den friske Kraprod og kan fremstilles deraf ved Udtrækning med kogende Alkohol[2]). Den danner gule, silkeglindsende Naale, er tungtopløselig i koldt, letopløselig i varmt Vand og hydrolyseres ved Kogning med svag Saltsyre eller ved et Enzym i Kraproden til Glucose og Alizarin (S. 446), sandsynligvis idet:

$$\underset{\text{Ruberythrinsyre}}{C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle^{O.C_{12}H_{21}O_{10}}_{OH}} + 2H_2O = \underset{\text{Alizarin}}{C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(OH)_2} + 2C_6H_{12}O_6$$

Saponin forekommer i Roden af Saponaria officinalis[3]), i Barken af Quillaya Saponaria (Peru og Chile) og i en Mængde andre Planter, f. Eks. i Klintens Frø[4]). Rimeligvis gives der en Mængde forskellige Saponinglykosider, der synes at kunne indordnes i en homolog Række $C_nH_{2n-8}O_{10}$, af hvilke mange Led kendes[5]). Som fælles Egenskaber kan nævnes følgende: De er hvide, amorfe Pulvere, der er letopløselige i Vand til skummende, kolloidale Opløsninger, tungtopløselige i kold, stærk Vinaaad og uopløselige i Æther; de hindrer i Vand opslemmede fintdelte Stoffer i at sætte sig, og virker selv i smaa Mængder opløsende paa Blodlegemerne. Deres Pulver fremkalder Nysen, og de er ofte giftige. Ved Kogning med fortyndede Syrer spaltes de til Glucose, i Reglen ogsaa Galaktose, et Sapogenin, som er uopløseligt i Vand, men opløseligt i Vinaand og Æther, og en harpiksagtig Forbindelse. Dog veksler Mængden af disse Produkter betydeligt for forskellige Saponiner. En Adskillelse mellem ikke giftige Saponiner og giftige Sapotoxiner lader sig endnu ikke gennemføre.

---

[1]) Se især Liebermann og Bergami. Ber. **20**, 2241 (1887). [2]) Bergami. Ib. 2247. [3]) Schrader. Gehl. [2] 8, 548 (1809). [4]) E. A. Scharling. V. S. O. 1849, 96. [5]) Se P. Hoffmann. Ber. **36**, 2722 (1903) med den nyere Litt.

D. Bitterstoffer og naturlige Farvestoffer.

Af saadanne findes især i Planteriget en stor Mængde i Reglen vel krystalliserende Forbindelser. Flere af dem er allerede nævnte i det foregaaende. For mange er Konstitutionen endnu ubekendt eller usikker, for andre meget indviklet. Nogle af de vigtigste skal her nævnes som Eksempler.

Bitterstofferne er som oftest uopløselige eller tungtopløselige i Vand, som oftest opløselige i Vinaand. Et Par af de vigtigste er Santonin og Cantharidin.

Santonin[1]) $C_{15}H_{18}O_3$, er den virksomme Bestanddel af »Ormefrø« d. e. Blomsterne af Artemisia santonica (Levanten, N. Afrika, Rusland). Det fremstilles i det store[2]) og danner farveløse Krystaller (Smp. 170°), der er meget tungtopløselige i koldt Vand, letopløselige i Vinaand og i Chloroform. I Lyset farves det gult, med vinaandigt Kali rødt. Det anvendes i Medicinen mod Spolorme og virker i større Mængde giftigt. Det fremkalder Gul- og Violetsyn. Efter Nydelse af Santonin farves Urinen purpurrød med Alkalier. Santonin er en Lactonsyre af Oxysyren Santoninsyre, $C_{15}H_{20}O_4$, som dannes deraf ved Ophedning med Alkalier og i fri Tilstand igen gaar over til Santonin ved 120°. Ved Ophedning med Zinkstøv spaltes Santonin til [1. 4] Dimethylnaphtalin og Propylen. Dets Konstitution er især oplyst af Cannizzaro og hans Medarbejdere[3]).

Cantharidin[4]), $C_{10}H_{12}O_4$, findes i ringe Mængde (0,5%) i Lytta vesicatoria (spansk Flue, *καν9αρίς*; S. og Mellemeuropa), ogsaa og rigeligere i flere andre Biller. Det vindes af de tørrede og pulveriserede Biller ved Udtrækning med Chloroform, hvori det er lettere opløseligt end i de fleste andre Opløsningsmidler, skønt ingenlunde letopløseligt (1:81). I det store udtrækkes det med Benzin. I ren Tilstand danner det farveløse Krystalblade (Smp. 218°), som let sublimerer. Dt. svarer til Formlen. Det smager meget bittert, trækker Blærer paa Huden og er meget giftigt. Det har Karakter af en Lactonsyre og gaar paa forskellig Maade over til den isomere Cantharsyre, som ved Destillation med Kalk giver Kulsyre og Dihydro-o-Xylol, C_8H_{12} (Cantharen)[5]).

Farvestoffer[6]). Skønt de naturlige Farvestoffers Betydning i Tekniken stadig aftager, idet de afløses af Tjærefarvestoffer,

---

[1]) Kahler. Arch. Pharm. 34, 318 (1831). Alms. Ib. 319. [2]) Busch. J. pr. Ch. [2] 35, 324 (1887). [3]) Litt. se V. Meyer og Jacobson: Lehrb. der org. Ch. 2, II, 448. Leipzig. 1903. [4]) Robiquet. A. ch. 76, 302 (1810). [5]) Piccard 1877. Se Ber. 25, 2453 (1892). [6]) Rupe: Die Chemie d. natürl. Farbstoffe. Braunschweig 1900.

er der dog nogle, som stadig hævder deres Stilling i Farveriet, eller som paa anden Maade finder Anvendelse eller har usædvanlig Interesse.

Hæmatoxylin[1]), $C_{16}H_{14}O_6$, findes i Campechetræ, Blaatræ (Hæmatoxylon campechianum (M. Amerika, Antillerne) og kan udtrækkes af den i det store fremstillede Ekstrakt af Kernevedet med Æther. Det danner farveløse Krystaller med $3\,H_2O$, er tungtopløseligt i koldt, letopløseligt i varmt Vand og Vinaand, ogsaa i Æther, det smager sødt og er højredrejende. I Alkalier opløses det med Purpurfarve, som i Luften bliver violetsort, idet Hæmatoxylinet iltes til Hæmatein, $C_{16}H_{12}O_6$, som er det egenlige Farvestof. Hæmatein faas bedst ved ufuldstændig Iltning af Hæmatoxylinets ammoniakalske Opløsning med Luft og Fældning med Eddikesyre. Det danner gulgrønt metallisk glindsende Krystaller, som i gennemfaldende Lys er røde. Det er tungtopløseligt i Vand, letopløseligt i Alkalier med blaaviolet Farve og kan ikke paany brintes til Hæmatoxylin. Blaatræekstrakt anvendes i stor Maalestok til at farve Uld og Silke ægte sort, idet den med Ferrosalte eller Chromsyre under Tilsætning af Kobbervitriol giver sorte Lakfarver, der bliver røde med Syrer.

Brasilin[2]), $C_{16}H_{14}O_5$, findes i Fernambuktræ, Rødtræ (af amerikanske Cæsalpinier, især C. echinata), udskiller sig krystallinsk allerede i Eksrakten og kan udkoges deraf med Vinaand under Tilsætning af Saltsyre og Zinkstøv. Det krystalliserer efter Omstændighederne i ravgule Krystaller med $1\,H_2O$ eller i farveløse med $1^1/_2\,H_2O$ og er letopløseligt i Vand, Vinaand og Æther. Alkalier opløser med en karminrød Farve, der forsvinder med Zinkstøv. I alkalisk Opløsning iltes Brasilin til Brasilein, $C_{16}H_{12}O_5$, der fremstilles paa lignende Maade for Hæmatein; det er ogsaa tungtopløseligt i Vand, opløseligt i Alkalier med intensiv rød Farve.

Baade Hæmatoxylin og Brasilin findes i Træet som letspaltelige Glykosider. Det første indeholder 5, det sidste 4 Hydroxyler. I begge forholder det ene Hydroxyl sig paa en særegen Maade. Deres Konstitution er næppe sikker.

Catechin er den krystallinske Bestanddel af Catechu (S. 412), som tillige indeholder Catechugarvesyre. Det kan vindes deraf paa forskellig Maade, f. Eks. ved Udtrækning med kogende Æther, hvorved Garvesyren bliver tilbage, eller med koldt Vand, som opløser Garvesyren, men kun i ringe Grad Catechinet, men det maa i begge Tilfælde renses yderligere. Catechin krystalliserer med Vand i farveløse, silkeglindsende Naale; det er

[1]) Chevreul. A. ch. **81**, 128, **82**, 53, 126 (1812). O. L. Erdmann. J. pr. Ch. **26**, 193 (1842), **75**, 218 (1858). E. Erdmann. og Schultz. A. **216**, 233 (1883). Herzig. W. Ak. B. **103** II, b, 86 (1894) **104**, II, b, 777, (1895). Hummel og Perkin. Ber. **15**, 2343 (1882). Perkin, Gilbody og Yates. C. C. 1899, I, 750, 1900, I, 228, 1292, 1293.

[2]) Chevreul. A. ch. **66**, 226 (1808). Liebermann og Burg. Ber. **9**, 1883 (1876). Schall og Dralle. Ib. **27**, 528 (1894). Herzig l. c. Feuerstein og Kostanecki. Ber. **32**, 1024 (1899). Perkin. l. c.

meget tungtopløseligt i koldt, meget letopløseligt i varmt Vand, i varm Vinaand og i varm Æther. Efter de nyeste Undersøgelser[1]) er det lufttørre $C_{15}H_{14}O_6, 4H_2O$, hvoraf de $3H_2O$ gaar bort over Svovlsyre, det 4de ved 100°. Det lufttørre smelter ved 96°, det vandfrie ved 210°. 5 Brintatomer kan erstattes af Acetyl. Ved Smeltning med Kaliumhydroxyd giver det Phloroglucin og Protocatechusyre. Behandles Bomuldstøj med en Catechuopløsning og derpaa med Kaliumdichromat, iltes Catechinet og danner en meget ægte, brun Chromlakfarve, hvorfor det finder stor Anvendelse i Farveriet.

Carminsyre findes især i Cochenillen, Hunnen af Coccus cacti (Mejico og derfra forplantet mangesteds hen). Den vindes af de fintpulveriserede Insekter ved at udkoge dem med Vand, fælde Filtratet med Blysukker, udrøre det mørkt rødviolette Blysalt med stærk Alkohol og sønderdele det med Svovlsyre. Af Opløsningen faas ved Fordampning af Alkoholen ved lav Temp. en amorf Carminsyre, der efter gentagne Opløsnings- og Rensningsprocesser tilsidst krystalliserer i granatrøde Prismer. Den krystalliserede Syre er tungtopløselig i Vand, endnu tungere opløselig i absolut Alkohol, meget tungtopløselig i Æther, uopløsnlig i Benzol og Chloroform. Carminsyrens Formel er efter de nyeste Undersøgelser sandsynligvis $C_{22}H_{22}O_{13}$, men trods talrige Forsøg paa at klare dens Konstitution er denne endnu usikker[2]). Den er ikke, som man før har ment, et Glykosid. I Farveriet er Cochenillens Anvendelse vel gaaet tilbage, men den bruges dog endnu til at farve Silke ægte skarlagenrødt; og hertil kan intet andet Farvestof maale sig med den. Handelsvaren Carmin fremstilles ved at lade et vandigt Cochenilleudtræk henstaa i længere Tid med smaa Mængder af forskellige Salte, f. Eks. Alun eller Salpeter, hvorved Farvestoffet udskilles i en overordenlig fintdelt Tilstand. De Proteinstoffer, det indeholder, hidrører mulig fra Dyrene selv[3]). Carmin er opløseligt i Ammoniak, uden at det deri indeholdte Lerjord og Kalk udskiller sig (rødt Blæk). Carmin anvendes ogsaa som Sminke og i Akvarelmaleriet.

Carthamin. I Saflor (de tørrede Blomster af Carthamus tinctorius (S. Europa, Ægypten, Ostindien) findes det røde Farvestof Carthamin, $C_{14}H_{16}O_7$ [?], som vindes ved først at fjerne et gult Farvestof med Vand, derpaa udtrække Carthaminet med en Sodaopløsning, lægge Bomuldstøj i Vædsken og udskille Farvestoffet derpaa ved Neutralisation med en Syre. Af Tøjet frigøres Farvestoffet paa samme Maade (Udtrækning med en Sodaopløsning og Fældning med Citronsyre[4]). Carthamin er opløseligt i Vinaand. Det anvendes til Sminke og fine Malerfarver.

Curcumin er det gule Farvestof i Curcuma (Gurkemeje), Rodstokken af Curcuma longa (S. Asien). der har en krydret Smag og lugter som Ingefær. Den befries for fede og flygtige Olier med Ligroin og udtrækkes

[1]) v. Kostanecki og Tambor. Ber. 35, 1867 (1902). Clauser. Ib. 36, 101 (1903). [2]) Se især V. Meyer og Jacobson: Lehrb. d. org. Ch. 2, II, 489 (1903) med Litt. [3]) Se Liebermann. Ber. 18, 1969 (1885). [4]) Schlieper. A. 58, 357 (1846).

derpaa med Æther. Det ved Ætherens Fordampning tilbageblivende Curcumin omkrystalliseres gentagne Gange af varm Alkohol. Curcumin danner gule (eller røde) Krystaller, som er uopløselige i Vand, tungtopløselige i Æther, lettere især i varm Alkohol. I Alkalier opløses det med brun Farve, men udskilles igen af Syrer. Sammensætningen angives til $C_{21}H_{20}O_6$ (Smp. 183°[1]) eller $C_{14}H_{14}O_4$ (Smp. 178°[2]). Curcuma anvendes en Del i Farveriet, idet det farver Bomuld gult uden Bejtse, desuden som Bestanddel af den bekendte Krydderiblanding Curry og i Laboratoriet til Prøvepapir. Ved Opvarmning med Svovlsyre og Borsyre omdannes Curcumin til det røde Rosocyanin (Reaktion paa Borsyre), der har samme Sammensætning som Curcumin og er borsyrefrit[3]).

Bixin er Farvestoffet i Orlean, en orangerød, dejagtig Masse, som omgiver Frøene af Bixa orellana (Mellemamerika, Sandwichsøerne o. fl. St.). Det rene Bixin[4]), $C_{28}H_{34}O_5$, danner violetrøde, metalglindsende Krystaller; det er uopløseligt i Vand og Ligroin, tungtopløseligt i Alkohol, lettere i Chloroform Med Alkalier danner det krystallinske Salte; med konc. Svovlsyre bliver det blaat. Orlean farver ligesom Curcuma, men ulig alle andre naturlige Farvestoffer, Bomuld uden Bejtse. Det opløses i Alkalier (Ostefarve) og i fede Olier (Smørfarve).

Chlorophyl, Bladgrønt (*χλωρός*, grøn; *φύλλον*, Blad), er Farvestoffet i de grønne Plantedele. Det antages at være dette Stof, som sætter Plantecellen i Stand til at sønderdele Luftens Kulsyre og af dennes Kulstof i Forbindelse med Vand at danne Stivelse. Til Trods for den overordenlige fysiologiske Betydning, der saaledes tilskrives det, kendes det ikke i ren Tilstand. Det kan fremstilles frit for andre Farvestoffer og kendes da paa, at det i ætherisk Opløsning viser et Absorptionsspektrum med 3 Baand mellem B og E, og især et stærkt fremtrædende ved C. Men om det i den Renhedstilstand, hvori det kendes, indeholder fremmede, ufarvede Bestanddele, vides ikke. Det har en vokslignende Konsistens og er opløseligt i Alkohol, Æther og Svovlkulstof. Chlorophyl har været Genstand for talrige Undersøgelser[5]), hvis vigtigste Resultat er, at det ved passende Behandling med Syrer eller Alkalier kan omdannes til en krystallinsk Forbindelse, Phylloporphyrin, som danner mørkt rødviolette Prismer og opløser sig i Alkohol og Æther med karmoisinrød Farve og rød Fluorescens. Den ætheriske Opløsning viser den mest paafaldende Lighed med Hæmatoporphyrinets, (som faas af Farvestoffet i Blodcellerne, se Proteinstoffer). Deres Absorptionsbaand er baade hvad Beliggenhed og Intensitet angaar, meget nær de samme, kun er Hæmatoporphyrinets ganske lidt

---

[1]) Ciamician og Silber. Ber. 30, 192 (1897). [2]) Jackson og Mencke. Am. ch. J. 4, 77 (1882). Jackson og Clarke. Ber. 38, 2712 (1905). [3]) Id. ib. 2711. [4]) Fremst. Etti. Ber. 7, 446 (1874), 11, 864 (1878). Zwick. Arch. Pharm. 238, 58 (1900). [5]) Se især Marcklewski: Die Chemie des Chlorophylls. Hamburg og Leipzig 1895. Id. Art. Chlorophyll i Roscoe og Schorlemmer's Lehrb. d. org. Chemie 6, 839-898. Braunschweig. 1901. Med Litteraturfortegnelse.

forskudte henimod Spektrets røde Ende, og en ganske tilsvarende Overensstemmelse findes mellem de to Stoffers Chlorhydrater og Zinksalte, skønt Spektrene er ganske andre end for de frie Stoffer. Baade Phylloporphyrin og Hæmatoporphyrin giver ved Opheduing med Zinkstøv Pyrrol. Der maa derfor sikkert være et nært Sammenhæng mellem Blodets røde og Planternes grønne Farvestof.

E. Galdestoffer.

Dyrenes Galde er sædvanlig en noget slimet Vædske af gul eller grøn indtil sortebrun Farve. Den skummer ved Rystning, smager bittert, reagerer svagt alkalisk og indeholder sædvanlig 10-15 Proc. faste Stoffer. Disse er Natrium- og Kaliumsalte af de s. k. Galdesyrer, fremdeles Cholesterin, Galdefarvestoffer, Cholin (S. 210), Lecithin (smst.). Fedtstoffer, Sæber, Urinstof, Mucin (S. 554) og af uorganiske Stoffer især Chlorider, men ogsaa Phosphater af Calcium, Magnium og Jern. Cholesterin og Galdefarvestoffer findes undertiden i saa stor Mængde, at de udkrystalliserer i Galden (Galdesten). Galdens fysiologiske Betydning er usikker; dog fremmer den utvivlsomt Fedtstoffernes Resorption.

Galdesyrer.

I den bedst undersøgte Galde, Oksegalde, hvormed Menneskets paa det nærmeste stemmer, findes to Galdesyrer i Form af Natriumsalte, nemlig en svovlfri, Glykocholsyre (γλυκύς, sød, χολή, Galde), og en svovlholdig, Taurocholsyre (ταῦρος, Okse; χολή). De kan opfattes paa analog Maade, nemlig som:

$CH_2.NH.Ch$	og	$CH_2.NH.Ch$
$CO.OH$		$CH_2.SO_2.OH$
Glykocholsyre		Taurocholsyre

altsaa, i Analogi med Hippursyre, som Glycin og Taurin, hvori et af Amidgruppens Brintatomer er substitueret af $Ch = C_{24}H_{39}O_4$, Radikalet i den 1-basiske Cholsyre, $C_{24}H_{39}O_4.OH$[1]) Ved Kogning

[1]) Streeker. A. 65, 1 (1848).

med Barytvand spaltes de i Virkeligheden begge til Cholsyre og resp. Glycin og Taurin. Galdesyrerne i andre Galder forholder sig paa tilsvarende Maade. Om end enkelte i Stedet for Cholsyren giver andre Syrer (Svinegalde, Gaasegalde), saa er dog selve Galdesyrerne byggede analogt med Glykochol- og Taurocholsyre, altsaa sekundære Glyciner og Tauriner. I Oksegalde forekommer overvejende Glykocholsyre, i Hundegalde overvejende eller alene Taurocholsyre; den sidste er ogsaa overvejende i Fiske- og Slangegalde.

Glykocholsyre[1]), $C_{26}H_{43}NO_6$, danner fine, silkeglindsende Naale af bittersød Smag. Den er tungtopløselig i Vand, letopløselig i Vinaand, næsten uopløselig i Æther. Alkalisaltene er let opløselige baade i Vand og Vinaand og fældes af Blysukker.

Taurocholsyre[2]), $C_{26}H_{45}NSO_7$, vindes bedst af Hundegalde og danner farveløse Naale, der er letopløselige i Vand og Vinaand, uopløselige i Æther. Alkalisaltene er letopløselige og fældes ikke af Blysukker. Syren sønderdeles allerede ved Kogning med Vand til Taurin og Cholsyre.

Cholsyre[3]), $C_{24}H_{40}O_5$, (Cholalsyre) vindes bedst ved lang Tids Kogning af Glykocholsyre med Barytvand. Af den endnu varme Opløsning af Baryumsaltet fældes Cholsyre med Saltsyre og renses ved Opløsning i Alkali og gentagen Fældning med Saltsyre (og lidt Æther). Cholsyre krystalliserer dels i Tavler med 1 Mol. Vand, dels i Rhombeoktaedre med 1 Mol. Krystalalkohol. Den er næsten uopløselig i Vand, opløselig i Vinaand, tungtopløselig i Æther. Af sine Salte udskilles den ved Syrer i amorf Form; den er da noget opløselig i Vand og temmelig letopløselig i Æther. Alkalisaltene er letopløselige og fældes af Blysukker. Foruden en Carboxylgruppe synes den at indeholde 2 primære og 1 sekundær Alkoholgruppe[4]).

Alle 3 Syrer er højredrejende. Alle, dog især Cholsyre, giver, selv i smaa Mængder, ved Tilsætning af lidt Sukker og derpaa Opvarmning med konc. Svovlsyre til omtr. 70° en først kirsebærrød og derpaa prægtig violetrød Opløsning (Pettenkofer's Reaktion[5]). Da Farven beror paa det Furfurol, der dannes af Sukkeret, anvendes sikrere 1 Draabe af en Furfuroloplosning (1:1000) paa 1 cm.³ konc. Svovlsyre.

Cholesterin

er en monovalent Alkohol, $C_{27}H_{46}O$[6]) eller $C_{27}H_{44}O$[7]), og findes ikke blot i Galde, men i næsten alle dyriske Vædsker og Sekreter, desuden især i

[1]) Fremst. O. H. 264. [2]) Fremst. O. H. 265. I. Bang. Beitr. **7**, 148 (1905). [3]) Fremst. Pregl. W. Ak. B. **111**, 1024 (1902). [4]) Mylius. Ber. **19**, 2000 (1886). [5]) A. **52**, 90 (1844). [6]) Obermüller. Z. phl. Ch. **15**, 37 (1891). [7]) Mauthner og Suida. W. Ak. B. **103**, II, b, 21, 286 (1894) med Litt.

Uldfedt[1]). Det faas bedst af Galdestene, der undertiden alene bestaar deraf. Det danner farveløse, perlemorglindsende Krystaller uden Lugt og Smag, og som indeholder 1 H_2O, der gaar bort ved 100°. Smp. 145°, Kp. henimod 360°. Det er uopløseligt i Vand, tungtopløseligt i kold, letopløselig i kogende Alkohol, Æther, Chloroform, Benzol og Iseddike. Opløsningerne er venstredrejende. Rystes Cholesterinets Chloroformopløsning med lidt konc. Svovlsyre, bliver Chloroformet purpurrødt, medens Svovlsyren antager grøn Fluorescens (Salkowski's Reaktion[2]).

Uldfedt (Lanolin) findes i raa Faareuld. Det bestaar af Alkylsalte af Cholesterin og Isocholesterin (Smp. 138°) med højere Fedtsyrer[3]). Det viser Cholesterinreaktion, optager Vand ved Æltning dermed, anvendes til Salver og har den Ejendommelighed, at det resorberes af Huden.

Cholesterinlignende Stoffer findes ogsaa hyppig i Planteriget (Phytosterin[4]), f. Eks. i Elemiharpiks, og viser ofte lignende Farvereaktioner som Cholesterin[5]).

Galdefarvestoffer.

Galdens Farve synes væsenlig at hidrøre fra to Farvestoffer, det rødbrune Bilirubin, $C_{16}H_{18}N_2O_3$[6]), og det grønne Biliverdin. I det mindste det første er en bestemt Forbindelse, der lettest faas af de sorte, sprøde Galdestene, som hovedsagelig bestaar af Bilirubinkalk. Disse Galdestene befries for Cholesterin ved Ætheralkohol, derpaa frigøres Bilirubinet med Saltsyre. Af Bundfaldet udkoges Bilirubinet med Chloroform. Af denne Opløsning udskilles det ved Fordampning af Chloroformet, men maa renses yderligere, væsenlig ved gentagen Udtrækning af Urenhederne med Æther og Alkohol og Genopløsning af Bilirubinet i Chloroform. Det danner brunrøde Krystaller, som er uopløselige i Vand, næsten uopløselige i Æther, tungtopløselige i Alkohol, opløselige i varm Chloroform og letopløselige i Alkalier. Det har en ualmindelig stor Farvekraft. De gulrøde alkaliske Opløsninger giver med salpetersyrlingholdig Salpetersyre en hel Række Farver, grønt, blaat, violet, rødt, smudsiggult (Gmelin's Reaktion[7]). I Luften farves en alkalisk Bilirubinopløsning under Iltabsorption intensivt grøn under Dannelse af Biliverdin, der nu kan udfældes ved Saltsyre som et grønt Bundfald, der opløser sig i Alkohol, men er uopløseligt i rent Chloroform ligesom i Æther og Vand. Formlen er usikker.

Flere andre Galdefarvestoffer kendes, men højst ufuldkomment.

---

[1]) Se herom Donath og Margosches: Das Wollfett. Stuttgart. 1901 (A. S.). Lewkowitsch. Chem. Technol. a. anal. of fats a. waxes. 3. Udg. London. 1904. [2]) Fr. 1872, 443. [3]) Darmstaedter og Lifschütz. Ber. 29, 2890 (1896). [4]) Hesse. A. 192, 175 (1878). Vesterberg. Kemiska Studier öfver några Harzer. Upsala 1890. Med Litt. Likiernik. Ber. 24, 187, 2709 (1891). [5]) Gérard. C. R. 114, 1544 (1892). [6]) Se ogsaa Orndorff og Treple. Am. Ch. J. 33, 215 (1905). [7]) Tiedemann og L. Gmelin. Die Verdauung nach Versuchen. Heidelberg og Leipzig. 1826.

F. Proteinstoffer.

Under Navnet Proteinstoffer (Albuminstoffer, Æggehvidestoffer) sammenfattes en Gruppe meget vigtige, men kun ufuldstændig bekendte Forbindelser, der har den største Betydning for alle levende Organismer, saavel Planter som Dyr, af hvis Væv og Vædsker de udgør, om end ikke Hovedmængden, saa dog en meget væsenlig Bestanddel. Proteinstofferne har, skønt sammensatte af forholdsvis faa Grundstoffer, en meget kompliceret Bygning; de indeholder altid Kulstof, Ilt, Brint og Kvælstof, sædvanlig ogsaa Svovl og undertiden Phosphor; andre Grundstoffer indgaar sjældent (se Hæmoglobin S. 550) som egenlige Bestanddele af Proteinstofferne. Dog har det vist sig meget vanskeligt fuldstændig at befri dem for de Askebestanddele (især Carbonater og Phosphater af Alkalimetallerne, Calcium og Magnium), der altid findes sammen med dem og sandsynligvis kemisk forbundne med dem i Naturen.

Proteinstofferne dannes i Planterne af simple uorganiske Bestanddele (Vand, Kulsyre, Ammoniak, Nitrater, Sulfater og Phosphater) og findes i alle Plantens Dele, dog især i Frøene. Enkelte Planter (f. Eks. Skjaller, Øjentrøst o. fl. l.) formaar dog ikke at udnytte Kvælstoffet i saa simple Forbindelser som de nævnte; de lever da som Snyltere paa normale grønne Planter og dækker derigennem deres Kvælstofbehov. Paa den anden Side er Bælgplanterne i Stand til ved Hjælp af eller rettere i Samliv (Symbiose) med de saakaldte Knoldbakterier at udnytte Atmosfærens frie Kvælstof, et Forhold, der er af største Betydning for Landbruget (Sædskifte). De dyriske Proteinstoffer dannes af Planteproteinstoffer, idet den dyriske Organisme ikke formaar at udnytte hverken Luftens Kvælstof eller de simple uorganiske Kvælstofforbindelser. Men ligesom vi er næsten ubekendte med de Overgangsformer, der utvivlsomt findes mellem Plantens uorganiske Næringsmidler og dens Proteinstoffer, saaledes er vort Kendskab til de Omdannelser, disse undergaar, før de blive Bestanddele af de dyriske Væv, højst ufuldkomment. Vi ved vel, at Proteinstofferne i den dyriske Fordøjelseskanal

spaltes til mindre sammensatte, lettere diffunderende Forbindelser, hvoraf Organismen dels opbygger de for dens Liv og Vækst nødvendige Proteinstoffer, dels ved videre Sønderdeling og Iltning danner de simpelt sammensatte Udaandings- og Udskillelsesprodukter (Vand, Kulsyre, svovlsure eller æthersvovlsure Salte, Urinstof og i ganske underordnet Mængde Kreatinin, Urinsyre, Xanthin, Hippursyre o. fl.). Men hvor langt denne Spaltning gaar i Fordøjelseskanalen, er et aabent Spørgsmaal, om hvilket man for Øjeblikket[1]) kun kan sige, at de egenlige Proteinstoffer og de Spaltningsprodukter, der endnu staar dem nær (Albumoser og Peptoner, se S. 568), sikkert kan udnyttes af den dyriske Organisme, hvorimod dette ikke er Tilfældet med de Aminosyrer, der dannes ved en fuldstændigere Spaltningsproces (S. 562).

A. Proteinstoffernes Fremstilling og Egenskaber.

Proteinstoffernes Fremstilling og Rensning frembyder usædvanlig store Vanskeligheder, der hænger nøje sammen med deres komplicerede Bygning og udpræget kolloidale Natur. Selv ved kortvarig Indvirkning af kemiske Reagenser undergaar de fleste af dem, som alle kolloidale Legemer, mere eller mindre indgribende Forandringer, ja for enkelte Proteinstoffer indtræder saadanne Forandringer, saasnart deres Opløsning forlader den levende Celle (se Fibrin) eller denne dør (se Myosin). Proteinstofferne er ikke flygtige; de forekommer kun ganske undtagelsesvis krystallinske i Naturen (s. Edestin), og om det end er lykkedes ved passende Udsaltning at udskille nogle af dem i krystallinsk Form af deres Opløsninger, ja endog at omkrystallisere dem[2]), saa er i det mindste det saaledes rensede Serumalbumin[3]) og Edestin[4]) vistnok Forbindelser af det rene Proteinstof med det anvendte Salts Syre, og noget

[1]) V. Henriques og C. Hansen. Z. phl. Ch. 43, 417 (1904). Abderhalden. Ib. 44, 17 (1905). [2]) Hofmeister. Z. phl. Ch. 14, 165 (1889) og hans Elever. A. Wichmann. Ib. 27, 575 (1899). [3]) K. A. H. Mørner. Ib. 34, 245 (1901). [4]) Osborne. Ib. 33, 240 (1901).

lignende gælder mulig alle krystallinske Proteinstoffer. Det viser sig ogsaa, at naar man ved Dialyse befrier de opløste Krystaller for Moderlud og vedhængende Salt, saa kan den saaledes vundne rene Proteinstofopløsning ikke bringes til at krystallisere. Den eneste Maade, hvorpaa man har kunnet fremstille Proteinstofferne i saa ren Tilstand som den, hvori vi overhovedet kender dem, er ved Fældning af deres Opløsninger under bestemte Betingelser (se nedenfor om Denaturing, Fældning og Udsaltning). Det er klart, at saadanne Metoder ikke yder stor Garanti for Præparaternes Identitet. De store Molekuler, som, efter alt at dømme, maa tillægges Proteinstofferne, gør Elementæranalysen ganske magtesløs i saa Henseende (sml. S. 21 og 577).

Ved de i de sidste Aar i E. Fischers Laboratorium i Berlin systematisk gennemførte Spaltninger af forskellige Proteinstoffer med stærk Saltsyre, har det vist sig, at vel giver alle Proteinstoffer saaledes en Blanding af noget nær de samme Aminosyrer, men disses relative Mængde er for forskellige Proteinstoffer højst forskellig, ja en Aminosyre, der udgør et væsenligt Spaltningsprodukt af et Proteinstof, kan ganske mangle for et andet. Medens saaledes Serumglobulin (af Heste) giver $3^1/_4$—$4\,\%$ Glycin, er Hesteoxyhæmoglobin glycinfrit[1]); en een Gang omkrystalliseret Prøve deraf gav endnu $0{,}62\,\%$ Glycin, men efter at det var omkrystalliseret en Gang til, kunde Glycinet ikke mere paavises mellem dets Spaltningsprodukter. Det er derfor muligt, at man gennem et omhyggeligt Studium af et Proteinstofs Syrespaltningsprodukter kan finde Holdepunkter til Bedømmelse af dets Renhed.

Egenskaber. I tør Tilstand er Proteinstofferne sædvanlig farveløse eller gullige, amorfe, gummilignende, ofte i tynde Lag gennemsigtige Legemer, der ved Ophedning allerede begynder at sønderdeles ved omtrent 150°. Ved højere Temp. forkuller de under Lugt af brændte Fjer, giver ammoniakalske Dampe og et porøst, blæret, kvælstofholdigt Kul, der kun vanskeligt brænder bort og altid, selv ved Anvendelse af de reneste Proteinstoffer, man kender, efterlader lidt Aske. Ved tør Destillation giver Proteinstofferne foruden Vand og luftformige Spaltningsprodukter den S. 469 omtalte Dippelsolie.

Nogle Proteinstoffer er opløselige i rent Vand, andre kun i svagt sure, svagt alkaliske eller svagt saltholdige Vædsker. Opløsningerne er sjældent absolut klare; de drejer Polarisations-

[1]) Abderhalden. Z. phl. Ch. 37, 487 (1903).

planet til venstre, diffunderer ikke eller højst vanskeligt gennem Pergamentpapir og har sædvanlig amfoter Reaktion, ɔ: de reagerer surt overfor syrefølsomme Indikatorer (f. Eks. Phenolphtalein) og alkalisk overfor basefølsomme Indikatorer (f. Eks. Methylorange), medens nogle overfor en Indikator som Lakmus viser neutral, andre sur eller alkalisk Reaktion. Dette Forhold maa rimeligvis forklares ved, at Proteinstofmolekulet, indeholder baade Carboxylgrupper og Aminogrupper (S. 578), og Antallet og Beskaffenheden af disse betinger da Reaktionen overfor Lakmus. I Alkohol er Proteinstofferne sædvanlig tungtopløselige eller uopløselige, i Æther, Chloroform og Benzol altid uopløselige.

Denaturering. De fleste Proteinstoffer udskilles (koagulerer) ved Opvarmning af deres Opløsninger ved en for hvert enkelt karakteristisk Temperatur, sædvanlig som mere eller mindre fyldige Bundfald, undertiden i Form af stive Geléer. Sammensætningen af det saaledes udskilte, koagulerede, »denaturerede«, og det tilsvarende naturlige eller genuine Proteinstof, synes at være den samme, men de forholder sig vidt forskelligt. De koagulerede er ganske uopløselige i Vand og kan ikke mere bringes tilbage i den opløselige Form, derimod opløses de i fortyndede Syrer eller Alkalier som Acidalbuminer eller Alkalialbuminater (S. 567). De ved Opvarmning denaturerede Proteinstoffer udskilles kun fuldstændig ved Tilstedeværelse af smaa Mængder af Salte, og naar Vædsken er neutral (overfor følsomt Lakmuspapir) eller ganske svagt sur. Er den alkalisk, forbliver altid større eller mindre Mængder af Proteinstoffet opløste.

De genuine Proteinstoffer kan ogsaa denatureres paa flere andre Maader. Blot ved Henstand af udfældede eller udsaltede Proteinstoffer sker det lidt efter lidt, men med meget forskellig Hastighed efter Proteinstoffets og Fældningsmidlets Beskaffenhed. Ægalbumin og Blodalbumin omdannes temmelig langsomt, Fibrinogen og Myosin derimod overordenlig hurtigt. De udsaltede Proteinstoffer beholder temmelig længe deres Opløselighed i Vand, hvorimod de med Vinaand fældede meget hurtigt denatureres. Naar Proteinstofopløsninger fældes ved Tilsætning af Metalsalte (S. 526), foregaar sandsynligvis samtidig en Dena-

turering. I alt Fald viser Proteinstoffet sig, naar Metallet bortskaffes af Bundfaldet, altid denatureret.

Endnu maa nævnes, at enkelte Proteinstoffer kan omdannes ved bestemte Enzymer (se Fibrinogen og Casein), men denne Omdannelse er ikke nogen egenlig Denaturering; snarere har man her med en begyndende Hydrolyse at gøre. For et Proteinstof som Fibrinogen maa man altsaa skelne imellem 1) det udsaltede eller udfældede, i svage Saltopløsninger opløselige genuine Fibrinogen, 2) det deraf blot ved Henstand meget hurtig denaturerede, i svage Saltopløsninger uopløselige Fibrinogen, 3) det af det genuine Fibrinogen ved Fibrinfermentets Indvirkning dannede traadede Fibrin og endelig 4) det heraf ved Opvarmning eller ved Behandling med Alkohol denaturerede Fibrin.

Fældning og Udsaltning. De genuine Proteinstoffer fældes af en Række Reagenser, sædvanlig under samtidig eller dog meget hurtig paafølgende Denaturering.

Stærke uorganiske Syrer: Saltsyre, Svovlsyre, Salpetersyre, Metaphosphorsyre (men derimod ikke Orthophosphorsyre undtagen i meget konc. Opløsning) giver ved almindelig Temp. Bundfald, sandsynligvis af tilsvarende Salte af de denaturerede Proteinstoffer; ved Opvarmning indtræder dybere gaaende Spaltninger.

I et snævert Reagensglas heldes nogle cm.^{3} konc. Salpetersyre, hvorover den til Undersøgelse foreliggende Opløsning ved Hjælp af en Pipette forsigtig lagres uden at blandes med Syren; er der Proteinstof tilstede, vil dette udfældes som en hvid Ring paa Grændsen mellem de to Vædskelag (Hellers[1]) Proteinstofprøve; anvendes ved Urinundersøgelser).

Alkohol fælder de allerfleste Proteinstoffer; Opløsningen maa være neutral eller ganske svagt sur og indeholde smaa Mængder neutrale Salte, ellers bliver Fældningen ikke fuldstændig.

Med en Mængde Salte af tunge Metaller giver Proteinstofferne uopløselige Salte af vedkommende Metal og det sandsynligvis denaturerede Proteinstof, der altsaa her optræder som Syre. Nogle af de hyppigst anvendte Metalsalte er Kvægsølvchlorid, Kobbersulfat eller-Acetat, Jernchlorid eller-Acetat, Blyacetat, baade normalt og basisk, Tinchlorure og Uranacetat.

Endvidere fælder de saakaldte Alkaloidreagenser Proteinstofferne i svagt sur Opløsning (se dog Histoner og Pro-

[1]) Arch. f. physiol. u. pathol. Ch. u. Mikroskopie 5, 161 (1852).

taminer S. 545) under Dannelse af Salte, i hvilke Proteinstoffet, sandsynligvis i denatureret Tilstand, optræder som Amin. Nogle af de vigtigste herhen hørende Fældningsmidler er Phosphorvolframsyre, Phosphormolybdænsyre, Garvesyre, Ferrocyanbrinte (Kaliumsaltet + Eddikesyre), saltsure Opløsninger af Kaliumkvægsølvjodid, Kaliumvismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid samt Jod i Jodkaliumopløsning.

Særlig vigtig er Proteinstoffernes Udsaltning, især ved Kogsalt, Magniumsulfat, Zinksulfat og Ammoniumsulfat. Ved Udsaltningen denatureres Proteinstofferne langt langsommere end ved de sædvanlige Fældningsmetoder, og desuden viser de forskellige Grupper af genuine Proteinstoffer langt større Forskelligheder indbyrdes ved Udsaltningerne, end ved de egenlige Fældninger, saa at det har været muligt ved en rationelt gennemført brudt Udsaltning[1]) at adskille flere af de Proteinstoffer, der forekommer sammen i Naturen. Kogsalt virker mindre stærkt udsaltende end Magniumsulfat, og dette atter svagere end Zinksulfat og Ammoniumsulfat.

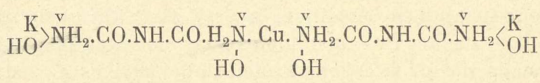
Ved Udsaltningsforsøg spiller ikke blot Saltkoncentrationen, men ogsaa Proteinstofkoncentrationen en Rolle, saa at man altid maa arbejde med nogenlunde lige stærke Proteinstofopløsninger (sædvanlig paa 2,5 til 5%). Fældningsgrændserne for de enkelte Proteinstoffer angives da ved to Tal, der udtrykker, hvor mange cm^3. af den koldt mættede Saltopløsning, der maa være tilstede i 10 cm^3. af den blandede Opløsning af Salt og Proteinstof, for at dette netop skal begynde at fældes, eller for al det netop skal være fuldstændig fældet. Det har da vist sig, at de sandsynligvis mest sammensatte Proteinstoffer f. Eks. Fibrinogen og Casein, allerede fældes fuldstændig, før Vædsken er fuldstændig mættet med Kogsalt eller Magniumsulfat, og den øvre Fældningsgrændse (svarende til fuldstændig Udfældning) ligger saavel for Zinksulfat som for Ammoniumsulfat allerede ved 3, hvilket altsaa vil sige, at f. Eks. 5 cm^3. Proteinstofopløsning paa 5% + 2 cm^3. Vand + 3 cm^3. mættet Ammoniumsulfatopløsning giver en fuldstændig Fældning af Proteinstoffet. Noget vanskeligere udsaltes Globulinerne, der først fældes fuldstændig ved Mætning af Opløsningen med Magniumsulfat, og hvis nedre og øvre Fældningsgrændser for Ammoniumsulfat ligger ved 2.8 og 4.6. Vanskeligst udsaltes Albuminerne og Oxyhæmoglobin, der slet ikke fældes af Kogsalt eller Magniumsulfat, og hvis Fældningsgrændser for Ammoniumsulfat er 6,4, henholdsvis 9, hvilket altsaa vil sige, at Opløsningen maa være næsten mættet med Saltet, før fuldstændig Fældning indtræder. Proteinstoffernes Forbindelser med Baser udsaltes vanskeligere, deres Forbindelser med Syrer lettere end Proteinstofferne selv; derfor

[1]) Hofmeister og hans Elever.

findes Fældningsgrændserne for et bestemt Proteinstof lavere i en sur Opløsning end i en neutral.

Som det senere vil blive omtalt, har en saadan brudt Udsaltning ogsaa vist sig brugbar ved Adskillelsen af de Proteinstofferne nærmest staaende Spaltningsprodukter, Albumoser og Peptoner (S. 568, 569 f.).

Farvereaktioner. Den vigtigste er Biuretreaktionen, idet den rimeligvis hænger sammen med Proteinstoffernes hele atomistiske Struktur og derfor er fælles for dem alle. Den udføres ved til deres vandige Opløsninger at sætte en ganske ringe Mængde Cupridsulfat og derpaa overmætte med Natron- eller Kalilud. For de allerfleste genuine Proteinstoffer bliver Vædsken herved blaaviolet til rødviolet, medens den for Albumoser og Peptoner (S. 569) samt enkelte genuine Proteinstoffer (Vitellin, Histoner) bliver rent rød. Reaktionen er meget fin, især for Albumoser og Peptoner, og beror efter H. Schiff[1]) paa Dannelsen af Biuretkobberiltekali:



eller lignende Forbindelser.

Stoffer, der skal kunne give Biuretreaktion, maa efter Schiff indeholde to Grupper $-CO-NH_2$, som enten er forbundne direkte (Oxamid: $NH_2-CO-CO-NH_2$) eller ved et Kvælstofatom (Biuret: $NH_2.CO-NH-CO.NH_2$) eller ved et Kulstofatom (Malonsyreamid: $NH_2.CO-CH_2-CO.NH_2$) eller ved en eller flere Grupper -CO.NH- (Oxaluramid: $NH_2.CO-CO.NH-CO.NH_2$ o. l.). Er en af Grupperne $-CO-NH_2$ ombyttet med $-CH_2.NH_2$, kan Forbindelsen sædvanlig endnu give Reaktionen, derimod ikke, naar begge er saaledes substituerede. Reaktionen hindres sædvanlig ikke ved, at det ene Brintatom i Amidgrupperne ombyttes med Radikaler af forskellig Art, dog giver f. Eks. det senere (S. 572) omtalte Glycylglycin, $NH_2.CH_2.CO-NH.CH_2.CO.OH$, ingen Biuretreaktion. De her givne Regler er saaledes ikke udtømmende, men tjener til at vise, at denne Reaktion er knyttet til og betinget af Tilstedeværelsen af saadanne Grupper, som man netop maa antage, findes i Proteinstofmolekulet, naar dette tænkes sammensat som eller dog indeholdende et Anhydrid af Aminosyrer (S. 578).

Millon's Reaktion[2]). En salpetersyrlingholdig Opløsning af Mercuridnitrat fremkalder i en Proteinstofopløsning et

---

[1]) Ber. 29, 298 (1896). [2]) Millon. C. R. 28, 40 (1849).

hvidt Bundfald, der ved Henstand eller hurtigere ved Opvarmning med Vædsken bliver rødt. Ogsaa faste Proteinstoffer giver Reaktionen. Denne er sandsynligvis betinget af et Indhold af Tyrosin; Lim, der, saa vidt vides, er tyrosinfrit, giver derfor ikke Millon's Reaktion, og det samme gælder nogle tyrosinfrie Albumoser og Peptoner.

Xanthoproteinreaktionen[1]). Faste Proteinstoffer eller Opløsninger deraf bliver med konc. Salpetersyre, undertiden allerede i Kulden, altid ved Opvarmning, mørkegule. Farven bliver ved Overmætning med Ammoniak orangerød, med Natronlud næsten rødbrun. Den antages at bero paa Dannelse af aromatiske Nitroforbindelser og at bevise aromatiske Gruppers Tilstedeværelse i Molekulet.

Molisch's Reaktion[2]). Sættes til en Proteinstofopløsning nogle Draaber af en alkoholisk Opløsning af α-Naphtol og og dernæst konc. Svovlsyre, antager Blandingen en violet Farve. Da alle Pentoser og Hexoser forholder sig paa samme Maade (S. 276 n), antages Reaktionen at bevise Tilstedeværelsen af en Pentose- eller Hexosegruppe i Molekulet.

Svovlblyreaktionen. Koger man en Proteinstofopløsning med Natron- eller Kalilud og et Blysalt, fremkommer et mørkt Bundfald af Svovlbly eller dog en mørk Farvning af Vædsken. Reaktionen udebliver derfor ved Stoffer, der, som Protaminer og de fleste Peptoner, er svovlfrie.

B. De forskellige Grupper af Proteinstoffer.

Ved en rationel Inddeling af Proteinstofferne burde man vistnok basere Hovedinddelingen paa de kvælstofholdige, og Underafdelingerne paa de svovlholdige Grupper, som de indeholder[3]). Men hertil er vort Kendskab til Proteinstofferne endnu ikke tilstrækkeligt. Foreløbig maa vi lægge saadanne Forhold som Forekomst i Naturen, ensartede Opløseligheds- og Fældningsforhold til Grund for Inddelingen, hvis enkelte Afdelinger derfor heller ikke altid er skarpt afgrændsede.

---

[1]) Mulder. J. pr. Ch. **16**, 297 (1839). [2]) Molisch. Dingl. **261**, 135 (1886). [3]) K. A. H. Mørner. Z. phl. Ch. **34**. 309 (1901).

Her skal følgende Inddeling benyttes, idet forskellige Omdannelses- og Spaltningsprodukter vil blive omtalte senere i en anden Sammenhæng.

I. Egenlige Proteinstoffer.

1. Albuminer (Ægalbumin, Serumalbumin, Lactalbumin) er neutrale Proteinstoffer, som kan koagulere og er opløselige i rent Vand, i fortyndede Saltopløsninger og fortyndede Alkalier. Saltopløsningerne kan fortyndes med Vand og dialyseres, de alkaliske Opløsninger fortyndes eller mættes med Kulsyre, uden at Albuminet udskilles. Albuminopløsninger fældes ikke ved Mætning med Magniumsulfat.

2. Globuliner.

a. Egenlige Globuliner (Ægglobulin, Serumglobulin, Lactoglobulin).
b. Proteinstoffer i Plantefrø (Edestin, Glutengliadin).
c. Fibrinogen (Fibrin).
d. Muskelproteinstoffer: Myosin (Myogen).

De egenlige Globuliner er sure Proteinstoffer, som kan koagulere og er uopløselige i rent Vand, opløselige i svage Saltopløsninger og i fortyndede Alkalier. Saltopløsningerne kan ikke fortyndes med Vand eller dialyseres, de alkaliske Opløsninger ikke fortyndes eller mættes med Kulsyre, uden at Globulinet delvis udskilles. Globulinopløsninger fældes fuldstændig ved Mætning med Magniumsulfat. De øvrige ovenfor opførte Globuliner viser i de fleste Henseender analoge, men i andre afvigende Forhold.

3. Phosphoglobuliner (Glutencasein, Legumin, Conglutin, Casein, Vitellin) indeholder Phosphor. De har sur Karakter og er uopløselige i Vand og svage Saltopløsninger. Deres Opløsninger i alkalisk Vand koagulerer ikke ved Kogning.

4. Histoner og Protaminer har Karakter af Aminer og forener sig med Syrer til Salte, hvoraf de kan frigøres ved Neutralisation af Syren med Alkalier. Histonerne er tungt- eller uopløselige i Vand, Protaminerne opløselige med alkalisk Reaktion.

II. Proteider (sammensatte Proteinstoffer).

er Forbindelser af egenlige Proteinstoffer med andre Stoffer af meget forskellig Natur.

1. Nucleoproteider bestaar af et egenligt Proteinstof i Forbindelse med en Nucleinsyre (Nucleinsyrer er tungtopløselige Syrer, der ved Spaltning med Syrer eller Enzymer bl. a. giver Purin- og Pyrimidinderivater).

2. Hæmoglobin og Oxyhæmoglobin er Forbindelser af Histonet Globin med jernholdige Blodfarvestoffer.

3. Glucoproteider er Forbindelser af Proteinstoffer med en kulhydratlignende Gruppe.

III. Albuminoider.

adskiller sig fra alle andre Proteinstoffer ved i genuin Tilstand at være uopløselige i Vand og Saltopløsninger, sædvanlig ogsaa i fortyndede Syrer og Alkalier. Hertil hører:

1. Collagen (Lim).
2. Keratin.
3. Elastin.
4. Silkelim og Silkefibroin.

I. Egenlige Proteinstoffer.

1. Albuminer.

Albuminerne er Proteinstoffer, der kan koagulere og er opløselige i Vand med neutral Reaktion og desuden i svage Saltopløsninger, fortyndede Syrer eller Alkalier. Ved Indtørring af deres vandige Opløsninger faas de som farveløse eller gullige, amorfe, gummilignende Legemer; ved Udsaltning kan de faas krystallinske. Dog udsaltes de temmelig vanskeligt (S. 527 n) og først fuldstændigt, naar deres Opløsninger næsten mættes med Ammoniumsulfat. Fældningsgrændserne er 6.4 og 9.0. Foruden som Næringsmidler finder Albuminerne Anvendelse i Tekniken (til Albuminpapir; til Klaring af Vædsker; i Farveriet osv.).

Ægalbumin danner Hovedbestanddelen af Æggehvidens Proteinstoffer og er fra gammel Tid betragtet som Typen for et Proteinstof (Æggehvidestof), hvis almindelige Egenskaber (S. 524) det selvfølgelig viser.

Hønseæggehvide[1]) er en svagt gullig, tyndtflydende Vædske, der er fordelt i et Net af fine Hinder, hvorved den faar et tyktflydende Udseende. Ved Piskning eller Rystning kan Hinderne sønderrives og derefter frafiltreres. De bestaar af en Keratinsubstans; og af lignende Beskaffenhed er den Æggehviden omgivende Skalhud, der indeholder over 4 % Svovl, hvoraf de $^3/_4$ er til Stede som Cystin[2]). Æggehvideopløsningen reagerer alkalisk og indeholder 10—13 % Proteinstoffer, smaa Mængder af en gæringsdygtig Sukkerart, Spor af Fedt, Sæber, Lecithin og Cholesterin samt c. 0.7 % Salte (Chlorider, Sulfater, Phosphater, Carbonater og Silikater af Alkalimetaller, Calcium og Magnium). Resten er Vand.

Proteinstoffet i Æggehvide er hovedsagelig Ægalbumin; i mindre Mængde er Ægglobulin og Ægmucoid til Stede.

Ægalbumin fremstilles[3]) af Hviden af nylagte Æg ved Piskning, Filtrering fra Hinderne, Tilsætning af det lige Rumfang mættet Ammoniumsulfatopløsning og Frafiltrering af det udskilte Ægglobulin (Fremstilling af dette). Til Filtratet herfra sættes mættet Ammoniumsulfatopløsning til begyndende Fældning, derpaa Vand, indtil Bundfaldet atter er opløst, og nu tildryppes Eddikesyre paa 10 %, indtil Udfældningen paany begynder. Ved 24 Timers Henstand udskilles da et rigeligt, krystallinsk Bundfald, der kan omkrystalliseres ved Opløsning i Vand og Fældning med mættet Ammoniumsulfatopløsning. Krystallerne maa efter Opløsning i Vand ved Dialyse befries for vedhængende Ammoniumsulfat. Det saaledes fremstillede Ægalbumin indeholder dog endnu noget Ægmucoid, hvorfra det kun kan skilles ved at gøre den vandige Opløsning ganske svagt eddikesur og opvarme til Kogning, hvorved Ægalbuminet koagulerer, Ægmucoidet ikke.

Ægmucoid[4]) fremstilles ved at gøre en Æggehvideopløsning svagt eddikesur og derpaa opvarme til Kogning, hvorved Albumin og Globulin koagulerer; af Filtratet kan Mucoidet efter Inddampning fældes med Alkohol, og renses ved Opløsning i Vand og Fældning med Alkohol.

Muligvis er Ægalbumin en Blanding af to eller maaske flere Proteinstoffer. Der anføres saaledes det krystallinske, ved 64° koagulererende »Ovalbumin« og det amorfe, ved henved 60° koagulerende »Conalbumin«. Ægalbumin (eller maaske kun et af dets Proteinstoffer) indeholder i Modsætning til Serumalbumin en glucosamingivende Gruppe og nærmer sig derved Glucoproteiderne (S. 554). Det indeholder c. 1.5 %, Svovl, hvoraf kun $^1/_3$ er til Stede i Form af Cystin[5]). Sml. Serumalbumin.

Serumalbumin findes i Blodserum, Blodplasma, Lymfe og i de s. k. serøse Eks- og Transsudater; under visse Sygdomme optræder det i Urinen.

---

[1]) O. H. 435. [2]) K. A. H. Mørner. Z. phl. Ch. 34, 231 og 302 (1901). [3]) Forskellige, indbyrdes lidt afvigende Forskrifter, findes i Fr. N. Schulz: Die Krystallisation von Eiweissstoffen, 12. Jena. 1901. [4]) C. Th. Mørner: Z. phl. Ch. 18, 525 (1893). [5]) K. A. H. Mørner. Ib. 34, 274 og 303 (1901).

Blodet[1]), der udgør $^1/_{13}$ til $^1/_{14}$ af det voksne Menneskes Vægt, bestaar af Blodlegemerne (røde og hvide) og Blodplasmaet. Det indeholder normalt ca. 80 % Vand og ca. 20 % faste Stoffer. Af disse bestaar omtrent $^7/_{10}$ af Oxyhæmoglobin, medens Resten hovedsagelig udgøres af egenlige Proteinstoffer (Serumalbumin, Serumglobulin og Fibrinogen); dog findes der desuden smaa Mængder af andre organiske Stoffer (Fedtstoffer, Sæber, Lecithin, Sukker, Cholesterin, nogle Enzymer o. fl.) samt uorganiske Salte (Phosphater, Carbonater og især Chlorider af Alkalimetaller [i Blodlegemerne især Kalium, i Plasmaet især Natrium], Calcium og Magnium).

Som Blodet udtømmes af Aarerne, er det en alkalisk reagerende, tyk, klæbrig, rød, selv i tynde Lag uigennemsigtig Vædske, der har en egen, saltagtig Smag og en svag, for de forskellige Dyrearter forskellig Lugt. Ved Henstand størkner det efter nogle Minuters Forløb (Tiden er noget forskellig for de forskellige Dyrs Blod), idet Fibrinogenet ved et Enzym, der findes i Blodet selv (S. 538), omdannes til Fibrin, som udskilles. Ved videre Henstand deler det størknede Blod sig i to Dele, Blodkagen, der bestaar af Blodlegemerne og Fibrin, og Blodserum, en gullig Vædske, som indeholder Blodets øvrige Bestanddele. Piskes Blodet under Størkningen, udskilles Fibrinet i Form af elastiske Trevler (Fibrer, deraf Navnet), der let kan bortskaffes. Det saaledes defibrinerede Blod deler sig ved Henstand ligeledes i Blodserum og en Blodkage, men denne bestaar naturligvis udelukkende af Blodlegemerne.

Omdannelsen af Fibrinogenet til Fibrin kan paa flere Maader hindres eller dog forhales. Lader man saaledes Hesteblod, der størkner temmelig langsomt, strømme direkte fra Aarerne ned i et ikke for bredt, stærkt afkølet Glas, og henstiller man det hele i Is, varer det flere Dage, før Blodet udskiller Fibrin. Det deler sig derved lidt efter lidt i 3 Lag, nederst et Lag af røde Blodlegemer, derover et graahvidt Lag af hvide Blodlegemer og øverst en gul Vædske. Denne sidste, Blodplasmaet, der adskiller sig fra Blodserum ved endnu at indeholde Fibrinogenet, kan frafiltreres og opbevares under Isafkøling; ved almindelig Temp. størkner det snart under Udskillelse af Fibrin. Fibrinogenets Omdannelse til Fibrin forhindres ligeledes ved at lade Blodet strømme ned i en mættet Magniumsulfatopløsning (1 Rf. Saltopløsning for hver 3 Rf. Blod); efter nogen Tids Henstand kan Blodlegemerne da let frafiltreres, og Filtratet, det saakaldte »Saltplasma«, kan opbevares i det mindste i nogen Tid ved almindelig Temp. Man kan ogsaa lade Blodet strømme ud i en svag Kaliumoxalatopløsning; derved fældes Blodets Kalksalte, der spiller en forøvrig ubekendt Rolle ved Fibrinogenets Omdannelse, og Blodet størkner derfor ikke, men deler sig ved Henstand i Blodlegemerne og det saakaldte »Oxalatplasma«.

Af Blodplasma eller af Blodserum har man paa følgende Maade fremstillet Blodets egenlige Proteinstoffer.

Fibrinogen vindes bedst af »Saltplasmaet« eller »Oxalatplasmaet« ved Fældning med samme Rf. mættet Kogsaltopløsning, der ikke fælder

[1]) O. H. 142.

Serumalbumin og heller ikke kendelige Mængder Serumglobulin. Til Rensning opløses Fibrinogenet i svag Kogsaltopløsning og fældes paa ny med mættet Kogsaltopløsning (se videre S. 538).

Serumglobulin faas lettest af Blodserum ved Neutralisation eller ganske svag Overmætning med Eddikesyre og Fortynding med 10—20 Rf. Vand i Form af et fnugget Bundfald, der kan renses ved at opløse det i fortyndet Kogsaltopløsning og paany fælde med Vand. Dog fældes det ikke fuldstændigt.

Vil man af Filtratet fra Serumglobulin fremstille Serumalbumin, benyttes brudt Fældning med Ammoniumsulfat. Til 100 cm³. Blodserum sættes 40 cm³. mættet Ammoniumsulfatopløsning, der fælder Fibrinogenrester, men næsten intet Serumglobulin. Dette udskilles af Filtratet ved yderligere Tilsætning af 60 cm³. mættet Ammoniumsulfatopløsning for hver 100 cm³. Blodserum, saa at Ammoniumsaltets Koncentration bliver 5 (Serumglobulinets Fældningsgrændser ligger ved 2.8 og 4.6). Ved Opløsning i en svag og Fældning med en mættet Opløsning af Ammoniumsulfat renses Serumglobulinet, men lader sig ved Dialyse vanskeligt befri for Ammoniumsulfat. I Filtratet fra Serumglobulinbundfaldet udfældes:

Serumalbumin ved Tilsætning af mere Ammoniumsulfatopløsning og lidt Syre (Eddikesyre eller Svovlsyre), ganske som angivet ved Ægalbuminets Fremstilling (S. 532).

Om Oxyhæmoglobinets Fremstilling se S. 549.

Det krystallinske Serumalbumin er hidtil hovedsagelig fremstillet af Hesteserum. For de øvrige undersøgte Dyrearter er Krystallisationen kun delvis eller slet ikke lykkedes[1]). Dets Koagulationstemperatur angives til ca. 67°, men er i høj Grad afhængig af Opløsningens Saltindhold og Reaktion. Det er stærkere venstredrejende end Ægalbumin og denatureres vanskeligere af Alkohol end dette. Rimeligvis er Serumalbumin en Blanding af mindst to Albuminer. Blandt dets Spaltningsprodukter findes ikke Glycin; det synes ikke at indeholde nogen glucosamingivende Gruppe, og alt dets Svovl (ca. 1.9 %) synes at være til Stede i Form af Cystin (sml. S. 532 n.).

Lactalbumin findes i Mælk og er første Gang fremstillet i ren Tilstand af J. Sebelien[2]) (se S. 542). Det ligner i høj Grad Æg- og Serumalbumin og kan bringes til at krystallisere paa lignende Maade og i lignende Former som disse[3]). Det koagulerer i saavidt mulig saltfri Opløsning ved 72° og er langt mindre venstredrejende end Serumalbumin.

---

[1]) Fr. N. Schulz: Die Krystallisation von Eiweissstoffen, 13. Jena 1901. [2]) V. S. O. 1885, 8. [3]) A. Wichmann: Z. phl. Ch. 27, 591 (1899).

2. Globuliner.

Globulinerne er Proteinstoffer, der kan koagulere og sædvanlig faas som hvide, fnuggede Bundfald. I Modsætning til Albuminerne er de uopløselige i rent Vand. Derimod opløses de i svage Saltopløsninger, hvoraf de delvis kan udfældes ved Fortynding med Vand, fuldstændigere ved Dialyse, næsten fuldstændigt ved Mætning af Opløsningen med Kogsalt og ganske fuldstændigt, naar den mættes med Magniumsulfat eller blandes med samme Rumfang mættet Ammoniumsulfatopløsning. Globulinerne reagerer surt overfor Lakmus, opløses i fortyndede Alkalier og fældes paany af Syrer, ofte blot ved Tilledning af Kulsyre. I Overskud af Syrer opløses de sædvanlig. Alle Operationer med Globuliner maa foretages hurtig, da de meget let, muligvis ved en begyndende hydrolytisk Spaltning[1]), denatureres og da ikke mere er opløselige i svage Saltopløsninger.

De vigtigste egenlige Globuliner er Æggloburlin, Serumglobulin og Lactoglobulin, (der alle koagulerer ved 75°), men dertil slutter sig en Del Planteproteinstoffer af globulinagtig Karakter samt Fibrinogen og Myosin.

a. Egenlige Globuliner.

Æggloburlin udgør omtrent $^1/_{15}$ af Æggehvidens Proteinstoffer; om dets Fremstilling se S. 532. Det synes ligesom Ægalbumin at indeholde en glukosamingivende Gruppe.

Serumglobulin er først iagttaget i Blodserum af P. Panum[2]); om dets Fremstilling se S. 534. Rimeligvis bestaar det af en Blanding af mindst 3 Globuliner[3]). I Modsætning til Serumalbumin giver det ved Spaltning rigeligt Glycin; det indeholder lidt over 1% Svovl, hovedsagelig i Form af Cystin.

Lactoglobulin findes i Mælk, er første Gang fremstillet i ren Tilstand af J. Sebelien[4]) (se S. 542) og ligner meget Serumglobulin.

---

[1]) Osborne: Z. phl. Ch. 33, 225 (1901). [2]) Bibl. for Læger: [3] 7, 53, 310 (1850). [3]) O. Porges og K. Spiro: Beitr. 3, 277 (1903). [4]) V. S. O. 1885, 2.

b. Proteinstoffer i Plantefrø.

I Planternes Frø findes en Række Proteinstoffer, der har stor Betydning som Næringsmidler; i andre Plantedele findes de kun i ganske underordnet Mængde. Den første, der indgaaende undersøgte disse Stoffer, var H. Ritthausen[1]); af senere maa især nævnes Th. Osborne[2]). Saa godt som alle de herhen hørende Stoffer er uopløselige i Vand og har svagt sur Karakter; de kan derfor ligesom de egenlige Globuliner opløses i fortyndede Alkalier og udfældes paany ved Neutralisation med Syrer. Nogle af dem (Edestinerne) er ogsaa ligesom Globulinerne opløselige i svage Saltopløsninger, andre (Plantecaseinerne) derimod ikke, og endelig findes der i Kornsorternes Frø, derimod ikke i Bælgplanternes eller Boghvedens eller i de oliegivende Frø, Proteinstoffer, der er opløselige i middelstærk Vinaand (Glutengliadin).

Behandles f. Eks. Hvedemel med koldt Vand, udtrækkes et Plantealbumin, der koagulerer ved lidt over 50°, men kun udgør nogle faa Procent af Melets samlede Proteinstofmængde. Af Resten udtrækker en svag Saltopløsning Edestin, men ogsaa dettes Mængde er sædvanlig mindre end 10% af det samlede Proteinstofindhold. Æltes det saaledes behandlede Mel med Vand paa en Sigte, kan man ved Vaskning under stadig Tilløb af Vand, saalænge dette bliver mælket, fjerne al Stivelse (S. 304), og tilbage bliver da en gulgraa, elastisk Masse, der indeholder Hovedmængden af Melets Proteinstoffer og kaldes Gluten. Paa lignende Maade som Hvedemel forholder Rugmel og tildels ogsaa de andre Melsorter sig. Gluten er en Blanding, der rimeligvis bestaar af Glutencasein, som er uopløseligt, og Glutengliadin (Glutin[3]), der er letopløseligt i Vinaand paa 50 til 60 Procent.

Edestin forekommer altsaa kun i ringe Mængde i Kornsorterne; i større Mængde og undertiden krystallinsk findes det i forskellige Nødder, i Græskarfrø, Hampefrø o. fl. Det frem-

---

[1]) Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Ölsamen. Bonn. 1872. [2]) En Række af Osborne's Undersøgelser findes samlede i V. Griessmayer: Die Proteide der Getreidearten etc. Heidelberg. 1897. [3]) Kjeldahl. Carlsb. L. M. 5, XII (1900).

stilles let i rigelig Mængde af Hampefrø[1]). Om de af de andre Raastoffer vundne Edestiner er fuldt identiske med dette, er ikke afgjort.

1 kg. malede eller knuste Hampefrø affedtes med Æther og Petroleumsæther. Naar vedhængende Æther er fordampet, behandles under god Omrøring i 1 Time med 1 l. Kogsaltopløsning paa 5% ved 60°; derefter filtreres og afkøles. Det derved udskilte Bundfald vaskes ved Dekantering med destilleret Vand og renses ved Omkrystallisation af $^1/_2$ l. 60° varm Kogsaltopløsning paa 5%; de ved Afkøling udskilte smukke oktaedriske Krystaller vaskes ved Dekantering med Kogsaltopløsning, Vand, Alkohol og Æther. Udbytte ca. 100 g.

Hampefrø-Edestin ligner i Opløseligheds- og Fældningsforhold ganske de egenlige Globuliner. Det indeholder kun lidt Svovl (0.9%); blandt Spaltningsprodukterne mærkes et meget højt Argininindhold (14%)[2]).

Glutencasein er den i middelstærk Alkohol uopløselige Del af Gluten. Det er ogsaa uopløseligt i Vand og i stærk Alkohol, men kan opløses i fortyndede Alkalier og udfældes paany ved Neutralisation med Syrer. For saa vidt ligner det Globulinerne, men det opløses ikke som disse i svage Saltopløsninger; desuden indeholder det lidt Phosphor og henhører derfor under Phosphoglobulinerne. Det samme gælder Legumin, (i mange Bælgplanters Frø), og Conglutin, (i Lupinfrø og i Mandler). Begge viser ganske lignende Opløselighedsforhold som Glutencasein.

Glutengliadin er den i Vinaand paa 50-60% opløselige Del af Gluten. Det giver ved Syrespaltning en usædvanlig stor Mængde (c. 37%) Glutaminsyre[3]), men intet Lysin, i Modsætning til Glutencasein, der giver 2% Lysin[4]).

Gluten spiller en vigtig Rolle ved Brødtilvirkningen, idet det giver Dejen (af Hvede- og Rugmel) dens sejge Beskaffenhed. Dejen indeholder Melets Sukker og Dextrin i opløst Form. Ved Tilsætning af Gær eller Surdej (som ved Henliggen er begyndt at gaa i Mælkesyregæring) fremkaldes nu i Dejen en Vinaandsgæring, hvorved Sukkeret som sædvanlig spaltes til Vinaand og Kulsyre. Denne sidste kan ikke slippe ud af den klæbrige Masse, men gør den let og porøs. Ved Bagningen tilsigter man dels at standse Gæringen i Dejen, dels at omdanne Melets Stivelse til Klister, hvilket i høj Grad letter dens Fordøjelse, dels at riste Brødets Overflade og derved baade give det dets særegne Velsmag og danne en Skorpe, der gør, at Brødet kan holde sig uforandret i længere Tid. Mel

---

[1]) R. Leipziger: Pflüg. 78, 402 (1899); Fr. N. Schulz: Die Krystallisation von Eiweissst., 9. Jena. 1901. [2]) A. Kossel og A. J. Patten. Z. phl. Ch. 38, 45 (1903). [3]) Osborne og Harris. Fr. 44, 516 (1905). [4]) Kossel og Kutscher. Z. phl. Ch. 31, 195 (1900), 38, 133 (1903).

af Hvede og Rug indeholder sædvanlig 10-15% Vand, 8-14% Proteinstoffer, 1-2% Fedt, 70-80% andre organiske Stoffer (væsenlig Stivelse) og $^1/_2$-$1^1/_2$% Aske. Frisk Brød indeholder sædvanlig 35-40% Vand, 6-8% Proteinstoffer, $^1/_2$-1% Fedt, 50-60% andre organiske Stoffer (hovedsagelig Stivelse og noget Sukker) og $^1/_2$-$1^1/_2$% Aske[1]). Ved Tilsætning af mere Gluten (Biprodukt ved Fabrikationen af Hvedestivelse) kan Brødets Næringsværdi forøges overordenligt.

c. Fibrinogen og Fibrin.

Fibrinogen findes i Blod og kan vindes af Salt- eller Oxalatplasmaet (S. 533 n.) ved Fældning med Kogsaltopløsning. Opløses det efter S. 534 rensede Fibrinogen i svag Kogsaltopløsning, kan Vædsken ved Dialyse befries for Kogsalt, hvorved Fibrinogenet udskiller sig som hvide, sejge, elastiske Klumper, der dog allerede under Dialysen delvis denatureres. Bedre foretages derfor Dialysen overfor svagt alkalisk Vand, hvorved Fibrinogenet forbliver i Opløsningen som Alkalisalt og kan udfældes deraf ved Neutralisation med ganske svag Eddikesyre. Fibrinogen viser Globulinernes almindelige Egenskaber, dog udsaltes det noget lettere end de egenlige Globuliner og kan derved skilles fra Serumglobulin (S. 534). Det denatureres overordenlig let, hurtigst ved Opvarmning (en svagt alkalisk, næsten neutral, saltfattig Opløsning koagulerer ved 56°). Denne Denaturering af Fibrinogenet, hvorved det bliver uopløseligt i svage Saltopløsninger, maa ikke forveksles med dets Omdannelse til Fibrin, der sker ved Fibrinenzymet Thrombin. (Sml. S. 526).

Thrombin forekommer i Blodet, dog rimeligvis ikke som saadant, men i Form af et Proenzym, Prothrombin. Det fremstilles sædvanlig af Blodserum ved Fældning med 15-20 Rf. Alkohol. Man lader Massen staa hen i nogle Maaneder og filtrerer derpaa Bundfaldet fra og tørrer det over Svovlsyre. Af det tørre Pulver kan Enzymet udtrækkes med Vand, medens Proteinstofferne bliver uopløste tilbage.

Af en Thrombinopløsning omdannes Fibrinogen, opløst i svag Kogsaltopløsning, allerede ved almindelig Temp., men hurtigere ved 40° (Thrombinets Optimumstemp.) til Fibrin, der

[1]) J. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 4. Udg. 1, 625, 629, 671 og 674, Berlin. 1903.

udskilles som farveløse, traadede, elastiske Masser. Den samme Omdannelse foregaar, naar det af Aarerne udtømte Blod størkner eller piskes (S. 533). Det er ovenfor (smst.) nævnt, at man paa forskellig Maade, f. Eks. ved at udfælde Blodets Kalksalte med en svag Opløsning af Kaliumoxalat, kan hindre Fibrinogenets Omdannelse til Fibrin. Som Grund hertil har man tænkt sig, at Kalksaltene skulde betinge Prothrombrinets Overgang til Thrombrin. Thi dette sidste virker, ogsaa uden Tilstedeværelse af Kalksalte[1]). Thrombinets kemiske Virkning er rimeligvis en begyndende Hydrolyse, hvorved Fibrinogenet spaltes til Fibrin, der udskilles og udgør den langt overvejende Del af Spaltningsprodukterne, og et globulinagtigt Proteinstof, Fibringlobulin, der forbliver i Opløsningen og koagulerer ved 64°.

Fibrin ligner i sine Egenskaber tildels de koagulerede Proteinstoffer; det er som disse uopløseligt i Vand og Alkohol. I svage Syrer eller Alkalier buldner det ud til en geléeagtig Masse, der lidt efter lidt gaar i Opløsning, sandsynligvis under hydrolytisk Spaltning. Ogsaa i svage Saltopløsninger kan det, om end langsomt og sandsynligvis under Sønderdeling, gaa i Opløsning. Først efter Opvarmning synes det at forholde sig ganske som de sædvanlige koagulerede Proteinstoffer.

Fibrin fordøjes meget let, saavel af Pepsin som af Trypsin. Det bekendte, i Handelen gaaende »Witte's Pepton« er pepsinfordøjet Fibrin.

Baade Fibrinogen og Fibrin indeholder som Urenhed et Enzym (Katalase), der spalter Brintoverilte til Vand og fri Ilt.

d. Muskelproteinstoffer.

Muskelrørenes flydende Indhold, Muskelplasmaet, indeholder Proteinstoffer, der ved Dyrets Død undergaar Forandringer, hvorved Dødsstivheden indtræder. Man har sammenlignet dette Forhold med Blodets Størkning og har derfor talt om et Muskelfibrinogen, der ved Enzymer skulde omdannes til Muskelfibrin; nyere Undersøgelser har imidlertid vist, at denne Sammenligning ikke ganske passer.

Muskler[2]) (fedt- og blodfrit Kød) af Pattedyr indeholder sædvanlig 74.5-78.5% Vand, 21-24.5% organiske Stoffer samt ca. 1% uorganiske Salte (Phosphater af Kalium og Calcium og Spor af Kogsalt; sml. Blod). Af de organiske Bestanddele udgør den uopløselige Muskelsubstans (Stroma)

[1]) O. Hammarsten: Z. phl. Ch. 22, 333 (1896), 28, 98 (1899) og O. H. 148 og 194. [2]) O. H. 380.

omtrent Halvdelen (40-60%), medens Resten hovedsagelig bestaar af Muskelproteinstoffer; desuden findes mindre Mængder Kreatin, Purinforbindelser, Phosphorkødsyre, Inosinsyre, Inosit, Glykogen, Mælkesyre o. fl. Af de blodfrie, finthakkede Muskler kan Muskelproteinstofferne udtrækkes med en ganske svag Kogsaltopløsning (0.6%).

Efter O. v. Fürth[1]) findes der i Pattedyrs Muskelplasma to Proteinstoffer, Myosin og Myogen, det sidste i 3-4 Gange saa stor Mængde som det første. Myosin er et globulinagtigt Stof. Det koagulerer ved 44-50°, er opløseligt i svage Saltopløsninger, og udfældes deraf ved Dialyse eller ved Fortynding med Vand; ligeledes fældes det ved smaa Mængder fortyndede Syrer. Det udsaltes let, f. Eks. ved sit lige Rf. mættet Ammoniumsulfatopløsning, der ikke fælder Myogenet. Det sidste, der først udsaltes ved mere Ammoniumsulfat, minder vel noget om Globulinerne, men adskiller sig skarpt fra dem ved at være opløseligt i Vand, hvorfor det ikke udfældes ved Dialyse af sine saltholdige Opløsninger. Myogenet koagulerer ved 55°-65° og omdannes overordenlig let til Acidalbumin (Syntonin) Se S. 568.

Myosin gaar meget let, Myogen vanskeligere, over til uopløselige Proteinstoffer, Myosinfibrin og Myogenfibrin, men for Myogenets Vedkommende dannes der som Mellemled et opløseligt Myogenfibrin, der har fuldstændig Globulinkarakter og i mangt og meget ligner Myosin, men koagulerer ved en meget lavere Temp. (30-40°). Dette opløselige Myogenfibrin er fundet i Frømuskler, men ikke i Muskler af varmblodige Dyr, ved hvis sædvanlige Legemstemperatur det jo vilde koagulere.

At Dødsstivhedens Indtræden hænger sammen med Myosinets og Myogenets Omdannelse kan næppe betvivles, men hvorledes og af hvilke Grunde disse Omdannelser foregaar, er endnu ubekendt; nogen Enzymvirkning har man hidtil ikke sikkert kunnet paavise[2]). Heller ikke er det sikkert, hvad der foregaar, naar Dødsstivheden lidt efter lidt forsvinder, men det er rimeligt, at man her har med en Autolyse at gøre (S. 574).

I øvrigt hører hele Spørgsmaalet om Muskelproteinstofferne til de mest dunkle i hele Proteinstofkemien. De forskellige Forskeres Angivelser afviger stærkt indbyrdes, og den anvendte Nomenklatur er højst forskellig.

---

[1]) Zur Gewebschemie des Muskels: Ergebnisse der Physiol. Jahrg. I, Abth. I, S. 110 (1902). [2]) O. v. Fürth. Beitr. 3, 543 (1903).

3. Phosphoglobuliner.

Med dette Navn betegnes en Række saavel i Plante- som i Dyreriget meget udbredte Proteinstoffer, der indeholder Phosphor. I den Henseende ligner de Nucleoproteiderne. De benævnes sædvanlig Nucleoalbuminer, men da de ikke giver Nucleoproteidernes Spaltningsprodukter (S. 547) og slet ikke minder om Albuminerne, er denne Betegnelse ret uheldig.

Phosphoglobulinerne har sur Karakter, er uopløselige i Vand, men opløses af Alkalier og fældes igen af Syrer. For saa vidt ligner de Globulinerne. Men de indeholder Phosphor, de opløses ikke i svage Saltopløsninger, og deres Opløsninger (i alkalisk Vand) koagulerer ikke ved Kogning.

Af Phosphoglobulinerne mærkes de allerede omtalte, Glutencasein, Legumin og Conglutin (S. 537), men især det vigtigste af dem alle, Mælkens Ostestof, Casein, og det i Æggeblomme forekommende Vitellin.

Mælk[1]) er en Emulsion, der bestaar af yderst fint fordelt Fedt (Mælkekugler, Smørfedt[2]), se S. 85, 184), opslemmet i en Vædske (Mælkeplasmaet) der foruden Vand indeholder Proteinstoffer, Mælkesukker og uorganiske Salte samt ganske smaa Mængder Urinstof, Kreatin, Kreatinin, Lecithin, Cholesterin, Citronsyre[3]) o. fl. Stoffer, deriblandt ogsaa enkelte Enzymer. Mælk af forskellige Dyrearter har en noget forskellig Sammensætning. Komælk indeholder sædvanlig 86-88% Vand, 3-5% Fedtstof, 3-5% Proteinstoffer, 3-5% Mælkesukker og lidt over $^1/_2$% Salte, der bestaar af Phosphater og Chlorider, hovedsagelig af Calcium og Kalium, i mindre Mængde af Natrium og Magnium. Af Proteinstofferne udgør Caseinet den langt overvejende Del (sædvanlig over 80%); Resten bestaar af Lactalbumin og Lactoglobulin og maaske smaa Mængder af andre, ikke nøjere kendte Proteinstoffer. Colostrum (den Mælk, der udskilles fra kort før til noget efter Fødslen) indeholder mere Lactalbumin og Lactoglobulin, end almindelig Mælk, og kan derfor koagulere ved Opvarmning.

Frisk Mælk reagerer amfotert og kan koges uden at »løbe sammen«; der dannes kun en Hinde, som bestaar af udfældet Casein og Calciumsalte. Naar Mælken efterhaanden bliver sur, idet dens Mælkesukker ved Mælkesyrebakteriernes Virksomhed omdannes til Mælkesyre, løber den lettere og lettere sammen ved Opvarmning, ja tilsidst allerede ved almindelig Temperatur (tyk Mælk). Opvarmes frisk Mælk til hen imod Kogning, forandres den for saa vidt, som Lactalbumin og Lactoglobulin koagulerer og derfor udskilles sammen med Caseinet[4]), naar dette fældes med Syrer eller Løbe,

[1]) O. H. 443. [2]) Se ogsaa E. Koefoed. V. S. O. 1891, 182. [3]) Se A. Wøhlk: Ib. 1900, 464. [4]) O. Jensen og Plattner. Landwirtsch. Jahrb. der Schweiz 1905.

(se nedenfor). Samtidig destrueres de Mikroorganismer og Enzymer, der mulig er tilstede i Mælken, hvorfor tilstrækkelig opvarmet Mælk ikke viser Storch's Reaktion[1]). Mælken faar ved en saadan Opvarmning og endnu tydeligere ved Kogning den saakaldte »Kogesmag«, hvis Aarsag endnu ikke kendes, men som rimeligvis hænger sammen med Denaturering af Mælkens Proteinstoffer.

En af Mælkens vigtigste Egenskaber er, at den ved Løbeferment (S. 543) løber sammen, idet Caseinet, som det nærmere vil blive omtalt nedenfor, udskilles; herpaa beror Tilvirkningen af Ost.

Mælkens Proteinstoffer fremstilles af Mælk paa følgende Maade:

Casein (Hammarstens Metode). Mælken (helst Centrifugemælk) fortyndes med 4 Rf. Vand og gøres svagt sur med Eddikesyre; det herved udskilte Casein opløses paany i svagt alkalisk Vand, og fældes efter Filtrering igen med svag Eddikesyre; Bundfaldet vaskes grundigt med Vand; tilsidst behandles med Alkohol og Æther for at fjerne det sidste Spor af Fedt, hvad der dog er meget vanskeligt[2]).

Lactoglobulin fremstilles[3]) ved først at fælde Mælkens Casein ved Mætning med Kogsalt. Naar derpaa Filtratet mættes med fast Magniumsulfat, udskilles Lactoglobulinet. Det renses ved Opløsning i Vand (det vedhængende Magniumsulfat er tilstrækkeligt til at bringe det i rent Vand uopløselige Lactoglobulin i Opløsning) og fornyet Fældning med Magniumsulfat.

Lactalbumin fremstilles af Filtratet fra Lactoglobulinet ved Tilsætning af svag Eddikesyre og renses ved, at man opløser det i mættet Magniumsulfatopløsning og udfælder det paany med svag Eddikesyre.

Om de to sidste Proteinstoffers Egenskaber se S. 534 og 535.

Casein danner i tør Tilstand et hvidt Pulver, som er uopløseligt i Vand og næsten uopløseligt i svage Saltopløsninger.

---

[1]) Storch's Reaktion beror paa, at det eller de i Mælken værende Enzymer, der formaar at spalte Brintoverilte under Iltudvikling, destrueres ved Opvarmning til 80° eller derover.

4-5 cm³. Mælk heldes i et Reagensglas, og der tilsættes 1 Draabe Brintoverilteopløsning (Brintoverilte paa 1% fortyndes med 5 Dele Vand, og for hver Liter Opløsning tilsættes 1 cm³. konc. Svovlsyre) og 2 Draaber vandig Paraphenylendiaminopløsning (1+50). Ved Omrystning vil raa Mælk eller Mælk, der kun momentant har været opvarmet indtil 78°, farves indigoblaa ved Iltning af Paraphenylendiaminet, medens Mælk, der momentant har været opvarmet til 80° eller derover, eller som har været opvarmet i længere Tid til lavere Temp. (5 Min. til 75°, 30 Min. til 72½°, 5 Timer til 70°), forbliver hvid. V. Storch. 40. Ber. fra Landbohøjskolens Forsøgslabor. 1898. O. Jensen og E. Plattner. Landwirthschaftl. Jahrb. der Schweiz 1905.

[2]) R. Cohn. Z. phl. Ch. 22, 157 (1896). [3]) J. Sebelien. V. S. O. 1885, 1.

Det opløses let i fortyndede Baser, ogsaa i Ammoniakvand og Kalkvand; ligeledes ved Rystning med Vand og Calciumcarbonat. Der dannes herved Salte af vedkommende Metaller og Casein, der virker som Syre og derfor atter kan udfældes af Opløsningen ved Tilsætning af Syrer. Dog opløses det let i Overskud af Saltsyre, mindre let i Overskud af Eddikesyre, som derfor benyttes ved dets Fremstilling (se ovenfor). En saltsur Opløsning af Casein fældes af stærk Saltsyre. Opløses Casein i Kalkvand, og tilsættes derefter forsigtig stærkt fortyndet Phosphorsyre til neutral Reaktion, fældes tilsyneladende hverken Casein eller Calciumphosphat, men Vædsken bliver opaliserende og ligner efter Opvarmning Centrifugemælk. Sandsynligvis hindrer Casein og Calciumphosphat gensidig hinandens Udfældning. Centrifugemælkens hvide eller blaalighvide Farve hidrører rimeligvis væsenlig fra saadant halvt opløst, halvt opslemmet Caseincalciumphosphat, medens den søde Mælks stærke hvide Farve skyldes de opslemmede Fedtkugler.

Caseinsaltenes Opløsninger koagulerer ikke ved Kogning, men først ved 130°-140°; dog overtrækker Caseinkalkopløsninger sig ligesom Mælk ved Kogning med en Hinde. Opløsningerne udsaltes fuldstændig allerede ved Mætning med Kogsalt eller Magniumsulfat.

Casein indeholder 53.0% Kulstof, 7.0% Brint, 15.7% Kvælstof, 0.8% Svovl, 0.85% Phosphor; Resten, 22.65%, er Ilt. Blandt Syrespaltningsprodukterne mærkes et højt Indhold af Leucin, Tyrosin, Glutaminsyre og Lysin; derimod mangler Glycin. Blandt Spaltningsprodukterne findes ogsaa Phosphorsyre.

Af Løbeenzym, Chymosin (S. 319) omdannes Casein, saavel i neutral som i ganske svagt sur eller alkalisk Opløsning og hurtigst ved Legemstemperaturen, til Paracasein, der udskilles som Kalksalt, saafremt der i Opløsningen findes tilstrækkelig Kalksalte; da almindelig Mælk er rig herpaa, vil den ved Indvirkning af Chymosin »løbe sammen«. Selve Omdannelsen af Casein til Paracasein foregaar ogsaa uden Kalksaltes Tilstedeværelse, men den giver sig da ikke synlig til Kende; naar man derimod, ogsaa efter at Løbefermentet er destrueret f. Eks. ved Opvarmning, tilsætter Kalksalte, fældes Paracaseinets Kalksalt som sædvanlig. Kalksaltenes Rolle er altsaa en hel anden end

ved Fibrinogenets Omdannelse til Fibrin (S. 538). Den kemiske Side af Caseinets Omdannelse til Paracasein, er endnu ikke opklaret, muligvis drejer det sig om en begyndende Hydrolyse af Caseinet. I ethvert Tilfælde bliver der ved denne Omdannelse altid en ringe Mængde af et ikke nøjere kendt, kvælstoffattigt Proteinstof tilbage i Opløsningen. Dette Stof hidrører muligvis fra Caseinets Spaltning, men der er ogsaa Grunde, der taler for, at det findes i Mælken og udfældes og udsaltes sammen med Caseinet. Paracasein ligner vel Casein meget, dets Alkalisalte er saaledes letopløselige, men, som det fremgaar af det ovenstaaende, dets Kalksalt er uopløseligt. Caseinets Fældning ved Løbe og Syre er derfor ikke identiske; ved den første sker en Omdannelse, ved den sidste en simpel Udfældning af Casein[1]).

Fordøjes Casein med Pepsin-Saltsyre, gaar det først i Opløsning, tildels under Dannelse af Albumoser (S. 568); men derefter udskilles en eller flere tungtopløselige, stærkt phosphorholdige, udpræget sure Forbindelser, der først ved længere Tids Indvirkning af Pepsin-Saltsyren paany opløses under videregaaende Spaltning. Ved meget virksomt Pepsin er Mængden af de udskilte Forbindelser kun ringe, og ved Trypsinfordøjelsen i alkalisk Vædske udskilles de ikke. Man har sammenlignet disse Forbindelser med de ved Spaltningen af Nucleoproteiderne dannede Nucleiner (S. 548) og givet dem Navn af Pseudonucleiner eller Paranucleiner. Ligeledes har man kaldt en navnlig i varmt Vand letopløselig Syre, som faas ved videregaaende Pepsinfordøjelse af Casein, Paranucleinsyre. Men disse Navne synes ikke heldige. Ligesom Casein selv og de øvrige Phosphoglobuliner ikke giver de for Nucleoproteiderne og i endnu højere Grad for Nucleinerne og Nucleinsyrerne karakteristiske Spaltningsprodukter (Purin- og Pyrimidinderivater), saaledes er dette naturligvis heller ikke Tilfældet med dets ovenfor nævnte Spaltningsprodukter. Derimod giver disse Biuretreaktion og undertiden ogsaa andre af Proteinstoffernes Farvereaktioner; de indeholder altsaa i Modsætning til Nucleinsyrerne endnu Proteinstofgrupper og maa nærmest opfattes som Phosphoalbumoser eller Phosphopeptoner, hvis Indhold af Phosphorsyre betinger deres stærkt sure Egenskaber og deres fra de almindelige Albumoser og Peptoner forskellige Opløselighed (S. 569).

Vitellin (Ovovitellin) findes i Æggeblomme[2]), der indeholder ca. 50% Vand, lidt over 20% Fedtstoffer, omtrent 16% Proteinstoffer (næsten udelukkende Vitellin), ca. 10% Lecithin, 1-2% Cholesterin, desuden et i Alkohol, Æther og Chloroform opløseligt, gult eller orange-

---

[1]) Man har foreslaaet at kalde det i Mælken forekommende Proteinstof for Caseinogen og det med Chymosin udfældede for Casein, svarende til Navnene Fibrinogen og Fibrin, men disse Benævnelser har ikke vundet Indpas. [2]) O. H. 432.

rødt, Farvestof, Lutein, og endelig henved 1 % Askebestanddele, væsenlig Phosphater.

Til Fremstilling af Vitellin udtrækker man Æggeblomme med Æther, og renser den hvide Rest (raat Vitellin) ved gentagen Opløsning i en Kogsaltopløsning paa 10 % og Fældning med Vand. Det saaledes rensede Vitellin indeholder dog endnu Lecithin, fra hvilket det meget vanskeligt kan skilles.

Vitellin er som Casein uopløseligt i Vand og opløseligt i Alkalier og Alkalicarbonater, men adskiller sig derfra ved at være næsten klart opløseligt i en neutral Kogsaltopløsning paa 10 % og ved at kunne fældes af denne ved Fortynding med Vand. I saltholdig Opløsning koagulerer det ved 70°—80°.

4. Histoner og Protaminer.

I Modsætning til Globulinerne og Phosphoglobulinerne har Histonerne og i endnu højere Grad Protaminerne udpræget basisk Karakter. De forekommer ikke i fri Tilstand i Organismen, men altid i saltagtige Forbindelser, sædvanlig med en Nucleinsyre (S. 547). Med Saltsyre eller Svovlsyre udskiller disse Forbindelser Nucleinsyren, medens Histonet eller Protaminet gaar i Opløsning som Chlorid eller Sulfat.

Histonerne er sædvanlig tungt- eller uopløselige i Vand. I de almindelige Syrer opløses de let, men fældes igen, naar Syren neutraliseres med Ammoniak eller Alkalier; i Overskud af Alkalier opløses de. Saltene koagulerer ikke ved Kogning af deres vandige Opløsninger. Histonerne udsaltes let baade af alkaliske, neutrale og sure Opløsninger. Af Salte af Alkaloidreagenser f. Eks. Natriumphosphorvolframat, fældes de ikke blot i sure, men ogsaa, om end i Reglen ufuldstændigt, i neutrale Opløsninger. Med neutrale Opløsninger af Ægalbumin, Serumglobulin og Casein giver neutrale Opløsninger af Histonsalte Bundfald, der er opløselige i Syrer eller i Alkalier, men paany fældes ved Neutralisation: Histonet virker som Base, det andet Proteinstof som Syre.

Histonerne indeholder ikke Phosphor, kun lidet Svovl, men meget Kvælstof (17 -19 %). I Overensstemmelse hermed findes mellem deres Spaltningsprodukter 20—25 % Hexonbaser, hvoraf sædvanlig over Halvdelen er Arginin; kun for Globinets Vedkommende (S. 552) er Hovedmængden Histidin.

Det første Histon er fremstillet af et Nucleohiston i den for Oxyhæmoglobin (S. 550) befriede Kerne af Gaasens røde Blodlegemer[1]). Senere er Nucleohistoner fundne i mange dyriske Celler, især rigeligt og let tilgængelige i umoden Fiskesperma. Ogsaa Globin (S. 552) maa henregnes til Histonerne.

Protaminerne er endnu stærkere Baser end Histonerne. De er opløselige i Vand med alkalisk Reaktion. Deres Salte med almindelige Syrer er ligeledes opløselige i Vand, men sædvanlig uopløselige i Alkohol og Æther. Protaminerne koagulerer ikke ved Kogning; de udsaltes sædvanlig ved Mætning af deres Opløsninger med Kogsalt eller Ammoniumsulfat. De fældes af Alkaloidreagenser endogsaa i ganske svagt alkalisk Vædske (sml. S. 545), og de giver med de almindelige Proteinstoffer og med primære Albumoser (S. 568) uopløselige Bundfald, der i mange Henseender minder om Histonerne.

Protaminerne er phosphor- og svovlfrie, men indeholder endnu mere Kvælstof (20—30 %) end Histonerne. Blandt Spaltningsprodukterne udgør Arginin Hovedmængden (58—87 %), Lysin og Histidin er kun fundne i et enkelt (Sturin, som gav 12 % Lysin, 13 % Histidin og 58 % Arginin); af de almindelige Monoaminosyrer har man kun fundet mindre Mængder af Alanin, Serin, α-Pyrrolidincarbonsyre, en Aminovaleriansyre og for ganske nylig Leucin.

Mange Fiskearters Sperma indeholder i umoden Tilstand Nucleohistoner, i moden hovedsagelig Nucleoprotaminer. Af moden Lakssperma fremstilledes det første Protamin (Salmin[2]) Senere har man[3]) fremstillet en hel Række: Clupein (af Sild), Scombrin (af Makrel), Sturin (af Stør) o. fl.

II. Proteider (Sammensatte Proteinstoffer).

Proteiderne bestaar af et eller flere egenlige Proteinstoffer, der er mere eller mindre fast knyttede til en ikke proteinstofagtig Gruppe, som iøvrig kan være af højst forskellig Beskaffenhed. Forholdet er altsaa et lignende som ved Glykosiderne.

---

[1]) A. Kossel. Z. phl. Ch. 8, 511 (1884). [2]) Miescher. Ber. 7, 376 (1874). [3]) Kossel og hans Medarbejdere. Z. phl. Ch. 22, 176 (1896); 23, 399 (1897); 25, 165 (1898); 26, 524 og 588 (1898); 28, 313 (1899); 31, 180 (1900); 40, 311 og 565 (1903); 41, 407 (1904); 44, 342 (1905).

I. Nucleoproteider.

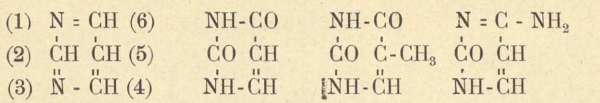
Nucleoproteiderne udgør meget vigtige Bestanddele især af de dyriske Cellekerner (Thymus, Pankreas, Lever, Maveslimhud, Sperma o. fl.), men er ogsaa fundne i Gær og i Kimplanter; de bestaar af Nucleinsyrer i Forbindelse med et eller flere egenlige Proteinstoffer.

Nucleinsyrer kaldes en Række organiske Syrer, som ikke indeholder Svovl, men 9—10 % Phosphor og 15—16 % Kvælstof. De vindes ved forsigtig Spaltning af Nucleoproteiderne, og har rimeligvis alle analog Sammensætning, men er dog langtfra identiske. Nucleinsyrerne er hvide, ikke hygroskopiske Stoffer, som er tungt opløselige i koldt, lettere i varmt Vand, uopløselige i Alkohol og Æther. De opløses af Alkalier, men fældes igen af stærke Syrer, sædvanlig ikke af Eddikesyre; i Overskud af stærke Syrer opløses de paany. Opløsninger af Natriumnucleinater paa 5 % kan stivne til glasklare, limlignende Geléer. Saltene af Nucleinsyrerne er sædvanlig uopløselige med Undtagelse af Alkalisaltene. Nucleinsyrerne kan ogsaa danne Salte med Syrer, og de fældes af de fleste Alkaloidreagenser. Endelig giver Nucleinsyrerne med sure Opløsninger af Proteinstofferne Bundfald, der er uopløselige i fortyndede Syrer, sædvanlig mere eller mindre opløselige i Vand eller svage Saltopløsninger og letopløselige i Alkalier; disse Bundfald svarer til, om de end ikke altid forholder sig ganske som de i Naturen forekommende Nucleoproteider. Nucleinsyrerne er højredrejende. Da de ikke indeholder Proteinstofgrupper, giver de heller ikke disses Farvereaktioner.

Nucleinsyrerne er temmelig bestandige overfor Alkalier, men sønderdeles let ved Kogning med Syrer, ofte endog ved Kogning med Vand. Derved dannes gennem en Række Mellemled de karakteristiske Nucleinsyrespaltningsprodukter: 1) Phosphorsyre, 2) Purinderivater, 3) Pyrimidinderivater, 4) Pentoser og 5) Lævulinsyre, den sidste rimeligvis dannet sekundært af en Hexose. Af disse Spaltningsprodukter, hvoraf nogle er paaviste i alle, andre kun i enkelte Nucleinsyrer, frembyder de kvælstofholdige en særlig Interesse, fordi de naturligvis ogsaa dannes af Nucleoproteiderne, men derimod ikke af andre Proteinstoffer, saa at de kan benyttes som Skelnemærke mellem de to Grupper af phosphorholdige Proteinstoffer, Nucleoproteider og Phosphoglobuliner.

De fundne Purinderivater er Xanthin, Hypoxanthin, Guanin og Adenin, hvis Sammensætning og Egenskaber tidligere er omtalte (S. 252). Af Pyrimidinderivater har man fundet tre, der alle er hvide, krystallinske, letopløselige i varmt, tungtopløselige i koldt Vand: Uracil (2-6-Dioxypyrimidin), Thymin (5-Methyl-2-6-dioxypyrimidin) og Cytosin (6-Amino-2-oxy-pyrimidin), der alle ogsaa er fremstillede syntetisk[1]).

[1]) E. Fischer og Roeder. Ber. 34, 3751 (1901); Wheeler og Merriam. Am. ch. J. 29, 478 (1903); Wheeler og Johnson. Ib. 29, 492, 505 (1903).



Pyrimidin[1]) Uracil Thymin Cytosin

Ogsaa af visse Enzymer, de saakaldte Nucleaser, der findes i Tarm- og Pankreassaften, i Thymus, i mange Bakterier o. fl. St., spaltes Nucleinsyrerne paa ganske lignende Maade; saadanne Enzymer spiller rimeligvis en stor Rolle ved Stofskiftet, hvorved Nucleinsyrernes Phosphorsyre hovedsagelig gaar over i Urinen. Hvorledes de kvælstofholdige Spaltningsprodukter udnyttes eller udskilles af Organismen (maaske i Form af Urinstof og Urinsyre), ved man endnu ikke.

Det er især A. Kossel og hans Elever samt P. A. Levene, der fra 1892 har fremstillet og undersøgt Nucleinsyrerne.

Da Nucleoproteiderne oftest forekommer i Naturen i uopløst Tilstand, maa de udtrækkes af vedkommende Organ med Vand, Saltopløsninger eller ganske svag Alkalilud og derefter udskilles igen, f. Eks. med svag Eddikesyre. De faas da som hvide Bundfald, der er uopløselige eller tungtopløselige i ganske fortyndede Syrer, men sædvanlig opløselige i lidt stærkere Syrer. Ved Kogning af Nucleoproteidernes Opløsninger forandres Nucleinsyren sædvanlig ikke, men Proteinstoffet koagulerer, hvis det da hører til de koagulerende Stoffer. Nucleoproteiderne giver Proteinstoffernes sædvanlige Farvereaktioner. Ofte indeholder de organisk bundet Jern, der ikke kan paavises direkte, men først i Asken.

De spaltes overordenlig let, maaske allerede delvis under Fremstillingen. Ved Behandling med svag Saltsyre, eller ved kortvarig Pepsinfordøjelse fraspaltes sædvanlig en Del af Proteinstoffet; de saaledes dannede, nucleinsyrerigere Forbindelser kaldes Nucleiner. De er stærkere Syrer og sædvanligt tungere opløselige i Vand og fortyndede Syrer end Nucleoproteiderne. Ved Alkalier eller Trypsin spaltes ogsaa Resten af Proteinstoffet fra Nucleinsyren. Forholdet minder om Amygdalinets ufuldstændige Spaltning ved Invertin og den fuldstændige ved Emulsin (se S. 510).

Nucleoproteiderne findes ofte sammen med Enzymer og viser nogenlunde samme Opløselighed som disse, men det er sikkert ikke rigtigt, i alt Fald forhastet, at opfatte Enzymerne som en egen Art Nucleoproteider.

Kun faa Nucleoproteider er indgaaende undersøgte; især ved man kun lidt om de deri forekommende Proteinstoffers

[1]) Gabriel. Ber. 33, 3666 (1900).

Natur; derimod kendes Nucleinsyrerne forholdsvis godt. I det foregaaende er det nævnt, at Histoner og Protaminer forekommer som og vindes af Nucleoproteider (S. 545).

2. Hæmoglobin og Oxyhæmoglobin.

Hæmoglobin og Oxyhæmoglobin danner Hovedbestanddelene af Tørstoffet i de røde Blodlegemer[1]) (S. 533) og bestaar af et egenligt Proteinstof, Globin, knyttet til et Farvestof, som i Hæmoglobin er Hæmochromogen og i Oxyhæmoglobin er Hæmatin.

Blodlegemerne[2]) er meget smaa; de røde er hos Mennesket 7 à 8 μ i Gennemsnit, de hvide er lidt større. Antallet af røde Blodlegemer i 1 mm.^{3} Menneskeblod er 4—5 Millioner, af hvide betydelig mindre[3]).

De røde Blodlegemer indeholder 60—65 % Vand, 30—33 % Hæmoglobin eller Oxyhæmoglobin og smaa Mængder af andre Proteinstoffer, Lecithin, Cholesterin og Askebestanddele. Oxyhæmoglobin er en løs Iltforbindelse af Hæmoglobin og findes i det lyserøde, arterielle Blod, medens det mørkerøde, venøse Blod indeholder en Blanding af Oxyhæmoglobin og Hæmoglobin, og Blodet af Kvalte kun det sidste. Da Hæmoglobin overordenlig let ilter sig, vil man, naar ikke særlige Foranstaltninger træffes, ved Fremstillingen altid faa Oxyhæmoglobin, som tilmed er tungere opløseligt og krystalliserer lettere end Hæmoglobin. Ved en Elementæranalyse kan der paa Grund af Molekulets Størrelse (ca. 17,000, S. 577) ingen Forskel opdages mellem Hæmoglobin og dets Iltningsprodukt, men de viser et forskelligt Absorptionsspektrum.

Fremstilling af Oxyhæmoglobin i krystalliseret Tilstand[4]): De saavidt mulig for Blodplasma, f. Eks. ved Centrifugering og Vaskning med svag Kogsaltopløsning, befriede Blodlegemer (bedst af Hunde- eller Hesteblod) røres ud med 2 Rf. Vand og udrystes derpaa med Æther. Den vandige Opløsning henstilles i flade Skaale, til den opløste Æther er fordampet; derpaa filtreres, og til det isafkølede Filtrat sættes under Omrøring $^1/_4$ Rf. isafkølet Alkohol, hvorpaa det hele henstaar i nogle Dage ved $\div$ 5 til $\div$ 10°. De derved udskilte Oxyhæmoglobinkrystaller renses ved gentagen Opløsning i Vand paa 35°, Afkøling, Tilsætning af afkølet Alkohol og nogle Dages Henstand som før; tilsidst vaskes med isafkølet, fortyndet Vinaand (3 Rf. Vand + 1 Rf. Alkohol) og tørres i Vakuum ved 0°.

Hæmoglobin fremstilles bedst ved Afiltning af en ren, stærk Oxyhæmoglobinopløsning. Enten leder man en indifferent Luftart (Kvælstof eller Brint) derigennem, eller man tilsætter et passende Reduktionsmiddel

---

[1]) F. Hoppe-Seyler: Virch. 23, 446 (1862), 29, 233 (1864). [2]) O. H. 161. [3]) Kjer Petersen: Om Tælling af hvide Blodlegemer. Aarhus. 1905. [4]) Schulz: Die Krystallisation von Eiweissstoffen, 24. Jena 1901. O. H. 169.

(en ammoniakalsk Ferrotartratopløsning). Opløsningen kan nu ved Afkøling og Fældning med Alkohol som ved Fremstillingen af Oxyhæmoglobin give Hæmoglobinkrystaller, men de dannes som sagt vanskeligere og er lettere opløselige end Oxyhæmoglobinets.

Oxyhæmoglobin danner blodrøde, gennemsigtige, silkeglindsende, rhombiske Naale, Prismer eller Tavler; kun Egernets synes at være hexagonale. Opløseligheden i Vand er forskellig; tungest opløselige er de let krystalliserende Oxyhæmoglobiner, f. Eks. af Heste-, Hunde-, Egern- og Marsvinblod, lettere opløselige er de vanskeligt krystalliserende, f. Eks. af Menneske-, Okse- og Svineblod. Oxyhæmoglobinet har sur Karakter og opløses derfor lettere i fortyndede Alkalier end i Vand; det indeholder en efter Afstamningen forskellig Mængde Krystalvand (3—10 %), der bortgaar i Vakuum over Svovlsyre, hvorefter Oxyhæmoglobinet kan opvarmes til 110°—115° uden Forandring; først over 160° sønderdeles det som andre Proteinstoffer.

En fortyndet vandig Opløsning af Oxyhæmoglobin viser ligesom arterielt Blod et Absorptionsspektrum med to Striber mellem D og E; herved adskiller det sig fra Hæmoglobin. Ad denne Vej kan ganske smaa Mængder Oxyhæmoglobin eller Blod paavises, idet Absorptionsstriberne, især den nærmest D, endnu er tydelige for et Vædskelag paa 1 cm. med et Indhold af 0,01 % Oxyhæmoglobin.

Af Oxyhæmoglobinernes Sammensætning (S. 577) og af de nævnte Forskelligheder i Opløselighed, Krystalform og Krystalvandindhold fremgaar, at Oxyhæmoglobiner af forskellige Dyrearter ikke er identiske; muligvis findes der endogsaa for hver Dyreart mere end et Oxyhæmoglobin [1]).

Hæmoglobin er sædvanlig isomorft med det tilsvarende Oxyhæmoglobin, men Krystallerne er mørkere, nærmest purpurrøde, og det samme gælder de vandige Opløsninger. Absorptionsspektret er et helt andet, idet det hovedsagelig bestaar af en bred, slet begrændset Stribe, omtrent midt imellem D og E, dog nærmest ved D.

Hæmoglobinopløsninger optager let Ilt under Dannelse af Oxyhæmoglobin; den optagne Iltmængde er afhængig af Iltens

[1]) Chr. Bohr og S. Torup. V. S. O. 1890, 200, 208 og 241. F. Tobiesen. Ib. 1895, 81. G. Hüfner. Arch. Phl. 1894, 130; 1903, 217.

Tryk og afgives, efterhaanden som dette formindskes, f. Eks. ved Tilledning af en anden Luftart. Ogsaa med andre Luftarter, som Kulilte, Kvælstoftveilte, Acetylen, Svovlbrinte, Kulsyre[1]) og flere, forener Hæmoglobinet sig, og de dannede Forbindelser er ofte bestandigere end Oxyhæmoglobinet, saa at vedkommende Luftart let uddriver Ilten, men ikke let selv fortrænges af denne. Herpaa beror disse Luftarters Giftighed. Særlig vigtigt og tillige godt undersøgt er Kuliltehæmoglobin[2]), der rimeligvis bestaar af lige Mol. Hæmoglobin og Kulilte. Da man har fundet, at 1 g. Hæmoglobin optager 1.34 cm.³ Kulilte (maalt ved 0° og 760 mm.)[3]), vil 1 Grammolekule Kulilte (22.25 l.) optages af ca. 16600 g. Hæmoglobin, der derfor, under disse Forudsætninger, bliver Hæmoglobinets Molekuletal; hvad der stemmer overordenlig godt med det ad anden Vej fundne (S. 577). Kuliltehæmoglobinets Dissociation er ca. 33 Gange mindre[4]) end Oxyhæmoglobinets, hvorved det forklares, at selv et ringe Kulilteindhold i Luften er tilstrækkeligt til at omdanne betydelige Mængder af Blodets Hæmoglobin og Oxyhæmoglobin til Kuliltehæmoglobin og derved virke giftigt. Ogsaa Kuliltehæmoglobin kan fremstilles krystallinsk[5]) paa lignende Maade som Oxyhæmoglobin; det er isomorft med det tilsvarende Oxyhæmoglobin, men mørkere farvet og tungere opløseligt end dette. Dets Absorptionsspektrum bestaar af to Striber omtrent som Oxyhæmoglobinets, men det er lidt forskudt mod Spektrets violette Ende, og det forandres ikke ved Tilsætning af reducerende Stoffer, f. Eks. ammoniakalsk Ferrotartratopløsning.

Kuliltehæmoglobinets Bestandighed viser sig ogsaa ved et Par Prøver, der ofte anvendes ved retslige Undersøgelser. Sættes 2 Rf. Natronlud (1 D. NaOH i 3 D. Vand) til almindeligt Blod, faas en smudsigbrun Masse. Kulilteholdigt Blod giver derimod et smukt rødt Bundfald. Ligeledes giver Garvesyre med fortyndede Opløsninger af almindeligt Blod et graaligbrunt, men med kulilteholdigt Blod et lyst karmoisinrødt Bundfald.

Hæmoglobinernes vandige Opløsninger viser de sædvanlige Proteinstofreaktioner, idet der rimeligvis først fraspaltes Globin; dog fældes Opløsningerne ikke af normalt eller basisk Blyacetat. Medens Globin som de fleste Proteinstoffer er venstredrejende, er baade Hæmoglobin, Oxyhæmoglobin og det af disse dannede Hæmochromogen og Hæmatin højredrejende[6]). Ved Opvarmning af de vandige Opløsninger til over 70° eller ved Behandling med Alkalier eller især let med Syrer spaltes Oxyhæmo-

[1]) Chr. Bohr. V. S. O. **1890**, 171. [2]) F. Hoppe-Seyler. Virch. **11**, 288 (1857). [3]) G. Hüfner. Arch. Phl. **1894**, 130; **1903**, 217. [4]) G. Hüfner. Arch. Phl. **1895**, 221. [5]) F. Hoppe-Seyler. Med.-chem. Untersuch. **1867**, 201. [6]) A. Gamgee og Croft Hill. Ber. **36**, 913 (1903).

globin og Hæmoglobin saa godt som kvantitativt i de to Hovedbestanddele, Globin, der udgør ca. 94 %, og den farvegivende Gruppe, henholdsvis Hæmatin og Hæmochromogen, der udgør 4 1/2 % af Molekulet[1]).

Globin[2]) kan fremstilles saaledes af en saltfri Oxyhæmoglobinopløsning. En meget ringe Mængde svag Saltsyre udskiller et fnugget, brunt Bundfald, som opløses paany ved Tilsætning af lidt mere Syre. Til denne brune Opløsning, der indeholder saltsurt Globin og Hæmatin, men intet Oxyhæmoglobin, sættes 1/5 Rf. Alkohol og derpaa Æther, hvis Mængde afpasses saaledes, at det hele ved Rystning danner to Lag: øverst en ætherisk Opløsning af Hæmatin og nederst en vandig-alkoholisk, svagt brungul Opløsning af saltsurt Globin. Af denne sidste kan Globinet fældes ved Neutralisation med Ammoniak som et svagt gulligt, fnugget Bundfald, der efter Frafiltrering og Vaskning med Vand kan renses ved Opløsning i Eddikesyre og fornyet Fældning med Ammoniak.

Globin er, kvantitativt set, Blodets vigtigste Proteinstof. Det udgør omtrent 13 % af Blodets Vægt, medens Serumalbumin, Serumglobulin og Fibrinogen tilsammen kun udgør c. 4 1/2 %. Det forholder sig væsenlig som et Histon. Det indeholder kun 0,4 % Svovl, men 16,9 % Kvælstof og giver ved Syrespaltning rigelig Hexonbaser, især Histidin (11 %) og ikke mindre end 30 % Leucin[3]).

Hæmatin isoleres sædvanlig i Form af Chloridet, det s. k. Hæmin, der maa opfattes som Hæmatin, hvori en Hydroxylgruppe er ombyttet med et Chloratom. Hæmatinchlorid fremstilles ved Opvarmning af Oxyhæmoglobin med Alkohol eller Amylalkohol og Saltsyre og udskiller sig ved Afkøling som mikroskopiske, brune Tavler (Teichmann'ske Krystaller[4]); de kan ogsaa fremstilles direkte af Blod, og deres Dannelse benyttes ofte til Paavisning af Blod.

Efter Tilsætning af ganske lidt Kogsalt indtørres Blodet paa et Objektglas (foreligger en tør Blodplet, skilles den saa godt som muligt fra vedhængende Tøjtrevler o. l. og rives sammen med lidt Kogsalt), derefter vædes med Iseddike, og Dækglasset lægges paa. Ved forsigtig Opvarmning, uden at Iseddiken kommer i Kog, dannes Hæmatinchlorid, der ved Afkøling udskilles krystallinsk og under Mikroskopet viser sig som sortebrune eller næsten sorte Krystaller af forskelligt Udseende, deriblandt ogsaa de karakteristiske Tavler.

---

[1]) Lawrow: Z. phl. Ch. 26, 343 (1898). [2]) Fr. N. Schulz: Ib. 24, 449 (1898). [3]) Abderhalden. Ib. 37, 493 (1903). [4]) Teichmann. Zeitschr. f. rationelle Med. N. F. 3, 375 (1853). Hoppe-Seyler. Virch. 29, 233 (1864).

Hæmatinchlorid er ved almindelig Temp. uopløseligt i Vand, Alkohol, Æther, Chloroform og fortyndede Syrer. Af Alkalier spaltes det let under Dannelse af Alkalimetalchlorid og Hæmatin, der opløses i Overskud af Alkali, men igen fældes med Syrer som et amorft, sortebrunt eller blaasort Pulver, der er uopløseligt i Vand, Alkohol, Æther, Chloroform og fortyndede Syrer.

Hæmochromogen kan fremstilles ved Reduktion af Hæmatin, men ogsaa ved Sønderdeling af Hæmoglobin med Natron, selvfølgelig uden Adgang af Luften. Behandles Hæmochromogen med Kulilte, faas Kuliltehæmochromogen[1]), der derimod mærkeligt nok ikke kan dannes ved at lede Kulilte gennem en Hæmatinopløsniug. Ilten er saaledes stærkere bundet i Hæmatin end i Oxyhæmoglobin.

Opløsninger af Hæmatin, Hæmochromogen og Kuliltehæmochromogen er stærkt farvede (røde eller brune) og viser lignende Absorptionsspektre som Hæmoglobinerne. Deres empiriske Formler kendes endnu ikke sikkert; rimeligvis[2]) er Hæmatinchlorid $C_{34}H_{33}N_4FeO_4Cl$ og Hæmatin analogt $C_{34}H_{33}N_4FeO_4.OH$. Naturligvis er de rationelle Formler heller ikke sikre, men det er dog, især ved M. Nencki's, W. Küster's og deres Medarbejderes Undersøgelser, godtgjort, at de alle er jernholdige Pyrrolderivater, der staar saavel Galdens som Chlorophyllets Farvestoffer nær, et Forhold, der er af overordenlig stor fysiologisk Interesse[3]).

I saa Henseende han erindres, hvad der S. 518 er nævnt om Ligheden mellem Phylloporphyrin og Hæmatoporphyrin. Dette sidste fremstilles saaledes: Ved længere Henstand af Hæmatin (simplest i Form af Chlorhydratet) med Brombrinte, opløst i Iseddike, faas en mørkerød

[1]) Hoppe-Seyler. Ib. **13**, 477 (1889). [2]) K. A. H. Mörner. Ib. **41**, 542 (1904). [3]) Nencki og Sieber. Ber. **17**, 2267 (1884). Schunck og Marchlewski. A. **278**, 329 (1894); **284**, 81 (1894); **288**, 209 (1895) og **290**, 306 (1896). Nencki. Ber. **29**, 2877 (1896). Nencki og Zaleski. Z. phl. Ch. **30**, 384, (1900); Ber. **34**, 997 (1901). Zaleski. Z. phl. Ch. **37**, 54 (1902). Küster og M. Kölle. Ib. **28**, 34 (1899). Küster. Ber. **27**, 572 (1894); **29**, 821 (1896); **30**, 105 (1897); **32**, 677 (1899) **33**, 3021 (1900); **35**, 1268 og 2948 (1902). Z. phl. Ch. **26**, 314 (1898); **28**, 1 (1899); **29**, 185 (1900); **40**, 391 (1903) og **44**, 391 (1905).

Vædske, som, naar den fortyndes med Vand og næsten fuldstændig neutraliseres med Natron, giver et brunt, amorft Bundfald af det jernfri Hæmatoporphyrin. Dette opløses, om end ikke let, i Æther med pragtfuld rød Farve, lettere i Alkohol[1]).

3. Glucoproteider.

Ved Glucoproteider forstaar man phosphorfrie sammensatte Proteinstoffer, der indeholder en kulhydratlignende Gruppe[2]), som dog først fraspaltes ved en ret indgribende Behandling med Syrer eller Alkalier, og hvis nærmere Natur er ubekendt. Den udgør, som det synes, 30-40 % af disse Proteinstoffers Vægt og er ved sin Rigdom paa Ilt Aarsag i, at de kun indeholder c. 50 % Kulstof og 10-13 % Kvælstof. Glukoproteiderne koagulerer ikke ved Opvarmning, men denatureres ved Indvirkning af Alkohol, Syrer eller Alkalier. De har sædvanlig udpræget sur Karakter og forekommer ofte i Naturen i Form af Salte, hvoraf de kan fældes med Syrer.

Blandt Glucoproteiderne mærkes Muciner (Slimstoffer), Mucoider og Chondromucoid (Bruskmucoid).

Muciner[3]) forekommer, rimeligvis som Alkalisalte, i dyrisk Slim, der især findes i Bløddyrernes Væv, men dog ogsaa er temmelig udbredt hos Hvirveldyrene, blandt andet som Sekret af alle Slimkirtler. Deres Salte danner med Vand, selv ved temmelig stærk Fortynding, slimede, klæbrige Opløsninger. De fremstilles ved Fældning af naturligt Slim med Eddikesyre og renses ved Opløsning i Alkalier eller Kalkvand og fornyet Fældning med Eddikesyre. De faas da som gullighvide, undertiden fnuggede, sædvanlig klumpede Masser, der er uopløselige i Vand og fortyndede Syrer, men letopløselige i Alkalier.

Mucoiderne ligner Mucinerne deri, at de ikke koagulerer ved Kogning, men de er sædvanlig ikke slimede og fældes undertiden ikke af Syrer. I øvrigt er Grændsen mellem Muciner og Mu-

---

[1]) Nencki og Zaleski. Z. phl. Ch. 30, 423 (1900). Sml. Zaleski. Ib. 37, 74 (1902). [2]) En saadan er ogsaa iagttaget i Ægalbumin og Ægglobulin; men i langt mindre Mængde. Tilmed varierer Angivelserne stærkt, fra 0 til 15 %. [3]) Fr. Müller. Z. f. Biol. 42, 468 (1901).

coider meget vag. I det foregaaende er nævnt Ægmucoid (S. 532); lignende Stoffer findes i flere dyriske Vædsker.

Chondromucoid[1]) udgør sammen med Brusklim Hovedbestanddelen af Brusk, af hvis vandige Udtræk det fældes med svag Saltsyre og paafølgende Opvarmning. Det danner et hvidt, amorft, surt reagerende Pulver, der er uopløseligt i Vand og fortyndede Syrer, men let opløseligt i Alkalier.

Ved Kogning med Syrer og endnu lettere ved Behandling med Alkalier giver det Proteinstoffernes sædvanlige Spaltningsprodukter (Acidalbumin eller Alkalialbuminat, Albumoser, Peptoner osv.) samt Chondroitinsvovlsyre. Denne Syre, der findes i ringe Mængde i fri Tilstand i Brusk, er sandsynligvis at betragte som en Æthersvovlsyre, idet den ved Kogning med Syrer let spaltes videre til Svovlsyre og en svovlfri, kvælstofholdig, gummilignende Syre, Chondroitin, som ved yderligere Spaltning giver et aminosubstitueret Polysaccharid Chondrosin, hvoraf er fremstillet Aminotetraoxycapronsyre[2]), en Forbindelse, som staar Kulhydraterne nær.

III. Albuminoider.

Herved forstaas en Række Proteinstoffer, som udgør Hovedbestanddelene af de dyriske Skelet-, Bindevævs- og Dæksubstanser (Knogler, Brusk, Sener, Hud, Haar, Negle, Horn, Klove o. l.). De findes ikke som Bestanddele af dyriske Celler, men danner den Grundsubstans, i hvilken disse er indlejrede; de giver Organerne Form og Sammenhold og tjener til Støtte og Dække for hele Legemet[3]). De er naturligvis uopløselige i de dyriske Vædsker, hvormed de er i Berøring, men ogsaa i rent Vand og i Saltopløsninger, sædvanlig ogsaa i fortyndede Syrer og Alkalier. Ved Kogning med Vand, Syrer eller Alkalier opløses de under Sønderdeling, men i genuin Tilstand kendes de kun i uopløselig Form. De fremstilles ved at behandle vedkommende Organ med Opløsningsmidler, hvorved andre Stoffer fjernes, medens Albuminoidet bliver tilbage. Selvfølgelig byder en saadan Fremgangsmaade slet ingen Garanti for Renhed eller Ensartethed, og vort Kendskab til de genuine Albuminoider er

[1]) C. Th. Mørner. Skandin. Arch. f. Phl. 1, 210 (1889). [2]) Orgler og Neuberg. Z. phl. Ch. 37, 418 (1903). [3]) O. Cohnheim. Chemie d. Eiweisskörper, 282. Braunschweig 1904.

derfor kun ringe. Hertil kommer, at deres fysiske Egenskaber (Udseende, Bøjelighed, Fasthed) er i høj Grad afhængig af vedkommende Organs Alder. Medens Proteinstofferne i Celleindholdet ved Stofskiftet stadig forbruges og fornyes, er dette ikke Tilfældet med Albuminoiderne. De er hos unge Dyr ofte bløde og bøjelige, men bliver med Alderen tættere, stivere og fastere, ja ofte ved samtidig Aflejring af Kalksalte stenhaarde. Den kemiske Aarsag til denne Forandring kendes ikke.

Spaltningsprodukterne viser, at Albuminoiderne har en højst forskellig Sammensætning.

I nedenstaaende Tabel angives nogle af Spaltningsprodukterne i Procent af Albuminoidets Vægt.

	Lim [1]	Keratin [2] (af Horn)	Elastin [3]	Sericin [4]	Fibroin [5]
Glycin.....	16.5	0.3	25.7	0.2	36
Alanin.....	0.8	1.2	6.6	5	21
Leucin	2.1	18.3	21.4		1.5
Tyrosin	0	4.6	Spor	5	10
Serin.....		0.7		6.7	1.6
Cystin.....		ind- 6-9 [6]			
Lysin	5-6	til	Spor		
Arginin.....	9.3	2.25	0.3	4	1

1. Kollagen (Lim).

Kollagen (limgivende Væv) forekommer i Bindevævet, Huden, Sener, Knogler, Brusk, Fiskenes Smømmeblære o. fl. St. Det er uopløseligt i koldt Vand, men opløses ved Kogning med

[1]) E. Fischer, Levene og Aders. Z. phl. Ch. 35, 70 (1902). Kossel og Kutscher. Ib. 31, 203 (1900). [2]) E. Fischer og Dørpinghaus. Ib. 36, 462 (1902). R. Cohn. Ib. 26, 410 (1898). Hedin. Ib. 21, 160 (1895). Abdcrhalden og Wells. Ib. 46, 31 (1905). Abderhalden og Le Count. Ib. 40 [3]) Abderhalden og Schittenhelm. Ib. 41, 293 (1904). Kossel og Kutscher. Ib. 25, 551 (1898), 31, 205 (1900). [4]) Cramer. J. pr. Ch. 96, 76, (1865). E. Fischer og Skita. Z. phl. Ch. 35, 224 (1902). [5]) Id. ib. 33, 177 (1901), 35, 222 (1902). [6]) I Keratin af Menneskehaar 14. Se S. 561 Anm. 9.

Vand, idet der, sandsynligvis under hydrolytisk Spaltning[1]), dannes en Opløsning af Lim (Glutin), som ved Afkøling stivner geléeagtig.

Til **Fabrikation af Lim** benyttes enten Hudaffald, Fødder og lignende Affald fra Garveriet (Hudlim, Læderlim) eller Ben (Benlim).

1) De førstnævnte Raamaterialer renser man ved at lade dem henligge i Kalkmælk, hvorved Rester af Kød og Blod opløses, medens Fedtstofferne forsæbes, eller ved Behandling med Svovlsyrling, hvorved Vævene løsnes og bleges. Efter Udvaskning og Luftning (Omdannelse af Kalk til Carbonat) opløses Kollagenet, bedst ved Kogning med Damp. Efter Afskumning af Urenheder aftappes Limsuppen og henstilles, om fornødent efter Inddampning i Vakuum, til Klaring i Varmen, hvorefter den heldes i Former, hvori den ved Afkøling stivner til en Gelée, (med 75-90 % Vand), der skæres i Plader og tørres i Luften paa Traadnet.

2) Til Fremstilling af Lim af Ben affedtes de ved Kogning med Vand eller Udtrækning med Benzin, og derpaa behandles de enten med spændt Damp, hvorved Kollagenet opløses som Lim, medens den tilbageblivende Masse benyttes som Benmel, eller med kold fortyndet Saltsyre, hvorved Calciumphosphat (og Carbonat) opløses og vindes ved Udfældning med Kalkmælk (Præcipitat), medens Kollagenet bliver tilbage i Benets Form og paa sædvanlig Maade oparbejdes til Lim. 100 Dele Knogler giver 16 D. Lim, 35 D. Præcipitat og 8 D. Fedt.

3) Husblas er ligefrem den rensede og lufttørrede Svømmeblære af Støren (tydsk: der Hausen); det benyttes i Fotografien og i Husholdningen til Fremstilling af Geléer, men erstattes nu sædvanlig af Gelatine, som er farve- og lugtløs Lim, fremstillet af udsøgte Raamaterialer.

Lim anvendes desuden og især som Bindemiddel (Snedkerlim), til Fabrikation af Filt, til Stukkaturarbejde, til Limfarver, til Bogtrykkernes Valser, til Limning af finere Papirsorter, i Farmacien (Gelatinekapsler, Hefteplaster) osv.

Ren Lim er en farveløs, amorf, i tynde Lag gennemsigtig Masse, der i tør Tilstand lader sig pulverisere. I koldt Vand buldner den ud, men opløses ikke, i varmt Vand opløses den til en klæbende Vædske, som gelatinerer ved Afkøling, selv ved et Indhold af kun 1-2 % Lim. Gelatineringstemperaturen forandres, naar der til Limopløsningen sættes Salte eller andre Stoffer[2]).

Limopløsninger fældes ikke af stærke Syrer, heller ikke af Eddikesyre eller af tunge Metallers Salte, undtagen basisk Blyacetat, Mercuridnitrat og enkelte andre. De sædvanlige Alkaloidreagenser fælder sure Limopløsninger, Garvesyre dog kun,

[1]) F. Hofmeister. Z. phl. Ch. 2, 299 (1878). [2]) W. Pauli og P. Rona. Beitr. 2, 1 (1902).

naar det samtidig er et Salt til Stede, og Ferrocyanbrinte kun under ganske bestemte Forhold [1]). Af Alkohol fældes Limopløsninger, bedst og fuldstændigst ved Tilstedeværelse af Salte.

Lim giver en smuk violet Biuretreaktion, men ikke eller næppe de andre Farvereaktioner.

Koges en Limopløsning i længere Tid, mister den Evnen til at gelatinere, idet der allerede herved, og endnu lettere ved Behandling med Syrer eller Alkalier, fremkaldes en hydrolytisk Spaltning. Behandles saaledes en Limopløsning med svag Saltsyre (samlet Konc. 0,2%) ved almindelig Temp., vil den af Opløsningen med Alkohol og lidt Kogsalt fældede Lim (efter Opløsning, Neutralisation og Bortskaffelse af uorganiske Stoffer ved Dialyse) være opløselig i koldt Vand [2]). Ved Behandling med stærkere Syrer eller Alkalier sønderdeles Lim som andre Proteinstoffer, og ligeledes fordøjes den nogenlunde let af Pepsin, men spaltes kun vanskeligt og ufuldstændigt af Trypsin, hvad der tyder paa, at den er rig paa Antigrupper (S. 570).

Lim indeholder kun 0,2-0,6 % Svovl, men over 18 % Kvælstof. Om Spaltningsprodukterne se S. 556.

Garvning. Frisk Hud er blød og smidig, men den bliver snart haard, idet de enkelte Fibre klæber sammen, og den er meget tilbøjelig til at raadne. Ved Garvningen, hvor man af Hudens tre Lag, Overhuden, Læderhuden og Underhuden, kun benytter Læderhuden, tilsigter man at omdanne denne saaledes, at den vedbliver at holde sig smidig, vanskelig raadner, vanskelig gennemtrænges af Vand og ved Kogning med Vand enten slet ikke eller dog kun vanskeligt omdannes til Lim. Man benytter som Garvemidler a) Barkgarvestoffer (Rødgarvning), b) Fedtstoffer (Semsgarvning) c) Alun og Kogsalt (Hvidgarvning) og d) Chromforbindelser (Chromgarvning).

Af Sener vindes Senelim (Seneglutin), der i alt væsenligt ligner Lim af Ben eller Huder; af Brusk vindes Brusklim, der vel tildels ligner de omtalte Limsorter, men dog har en langt mindre Bindekraft og et noget mindre Kvælstofindhold (under 18% [3]).

2. Keratin.

Keratiner eller Hornsubstanser udgør Hovedbestanddelene af saadanne Stoffer som Horn, Klove, Negle, Haar, Uld, Fjer,

---

[1]) C. Th. Mørner. Z. phl. Ch. 28, 489 (1899). [2]) Sadikoff. Z. phl. Ch. 39, 419 (1903). [3]) C. Th. Mørner. Skand. Arch. f. Phl. 1, 232 (1889). Sadikoff. Z. phl. Ch. 39, 417 (1903).

Overhuden o. l. De er ganske uopløselige i Vand, Alkohol, Æther og lignende neutrale Opløsningsmidler og i fortyndede Syrer og Alkalier, ligeledes angribes de meget vanskeligt af Pepsin og Trypsin. De fremstilles derfor ved at behandle findelt Horn, Haar osv. med kogende Vand, dernæst med fortyndet Syre, Pepsinsaltsyre, svagt alkalisk Trypsinopløsning og tilsidst med Vand, Alkohol og Æther. Den derved tilbageblivende Masse kaldes Keratin.

Keratinerne er de svovlrigeste af alle Proteinstoffer, idet de sædvanlig indeholder 3-4% Svovl, Menneskehaar, det svovlrigeste, endogsaa 5%. Alt Svovl, i det mindste i Horn og Haar, synes at være til Stede som Cystin[1]).

Ved Opvarmning med stærke Opløsninger af Alkalier eller Syrer spaltes Keratinerne som andre Proteinstoffer; om Spaltningsprodukterne s. S. 556.

3. Elastin.

Elastin forekommer i det dyriske Legemes elastiske Baand, i næsten ren Tilstand i Nakkebaandet og i Arteriernes Tunica elastica. Det har paa det nærmeste samme Opløselighedsforhold som Keratinerne, dog angribes det lettere end disse af proteolytiske Enzymer. Det fremstilles lettest af Oksens Nakkebaand ved efterhaanden at udkoge det med Vand, Kalilud paa 1%, Vand og tilsidst med Eddikesyre; den saaledes behandlede Masse digereres ved almindelig Temperatur med Saltsyre paa 5%, udvaskes godt med Vand og koges paany med Vand; til Slutning vaskes med Alkohol og Æther.

Elastin er i fugtig Tilstand en hvidgul, traadet Masse, i tør Tilstand lader det sig pulverisere. Elastin indeholder i Modsætning til Keratinerne kun $^1/_4$—$^1/_2$% Svovl, men er ikke, som tidligere antaget, svovlfrit[2]); alt Svovl lader sig fjerne ved Opvarmning med Kalilud paa 1%. Om Elastinets Spaltningsprodukter s. S. 556.

---

[1]) K. A. H. Mørner Z. phl. Ch. 34, 302 (1901). [2]) H. Schwarz: Z. phl. Ch. 18, 505 (1893).

4. Silkelim og Silkefibroin.

Raasilke bestaar hovedsagelig af Silkefibroin (omtr. $^2/_3$ af Vægten) overtrukket med Silkelim (Sericin, omtrent $^1/_4$ af Vægten). Udkoges Silken med Vand, bedst under Tryk, bliver Fibroinet tilbage som en hvid eller gullighvid, glindsende Masse af Silkens Form, medens Sericinet gaar i Opløsning og kan fældes ved forsigtig Tilsætning af Eddikesyre paa 1 %[1]), som en Gelée, der vaskes med Vand, Alkohol og Æther.

Medens Fibroinet er uopløseligt i Vand ligesom i kolde, fortyndede Syrer og Alkalier, forholder Silkelim sig nærmest som Lim; det buldner ud i koldt Vand, men giver med varmt Vand Opløsninger, der ved rolig Henstand og Afkøling gelatinere, om end langsommere end Limopløsninger. I Modsætning til Lim fældes Silkelim under bestemte Forhold saavel af Mineralsyrer som af Eddikesyre.

Silkelim og Fibroin indeholder over 18 % Kvælstof, Svovlbestemmelser foreligger ikke. Spaltningsprodukterne frembyder i flere Henseender Interesse. Se S. 556.

C. Proteinstoffernes Spaltningsprodukter.

Ved Opvarmning i vandig Opløsning, ved Indvirkning af Enzymer eller ved Behandling med Syrer eller Alkalier spaltes Proteinstofferne mere eller mindre fuldstændigt. Især de Spaltningsprodukter, der faas ved Opvarmning med stærk Saltsyre eller middelstærk Svovlsyre, har i den nyeste Tid givet et Indblik i Proteinstofmolekulets Bygning; disse skal derfor først beskrives og derefter de ved Enzymvirkninger dannede, tildels mere sammensatte Spaltningsprodukter.

1. Syrespaltning.

Opvarmes et Proteinstof med 3—4 D. konc. Saltsyre, gaar det lidt efter lidt i Opløsning med en smudsig violet Farve[2]),

[1]) S. Bondi: Z. phl. Ch. 34, 499 (1901). [2]) Farven hidrører fra større eller mindre Mængder af de endnu kun lidet kendte Humin- eller Melanoidinstoffer, der, naar de dannes ved Spaltning af Proteinstoffer, altid er kvælstofholdige.

og fortsættes Kogningen (med opgaaende Svalerør) i nogle Timer, sønderdeles det, uden at der udvikles væsenlige Mængder Kulsyre eller Svovlbrinte, til en Blanding af i Reglen optisk aktive Aminosyrer. Vel er det endnu ikke lykkedes at skille denne Blanding fuldstændigt i dens enkelte Bestanddele. Men man har dog, takket være de sidste Aars forbedrede Metodik, kunnet isolere største Delen, ja for enkelte Proteinstoffer over $^2/_3$ af deres Vægt, i Form af bestemte Aminosyrer. Da man nu har gode Grunde til at antage, at Sønderdelingen væsenlig er en Hydrolyse, bliver disse Aminosyrer at betragte som Proteinstoffernes primære Spaltningsprodukter, altsaa som de nærmere Bestanddele, hvoraf deres Molekuler kan tænkes opstaaede ved Anhydriddannelser.

Af saadanne Aminosyrer fik Braconnot[1]) allerede 1820 Glycin af Lim og Leucin af Kød, og fra Midten af Aarhundredet opdagedes efterhaanden flere og flere saadanne Syrespaltningsprodukter. Saaledes fremstilledes Tyrosin af Horn[2]), Serin af Silkelim[3]), Asparagin- og Glutaminsyre af Legumin og Conglutin[4]), Alanin af Silkefibroin[5]). I Slutningen af Firserne fandtes mellem Caseinets Spaltningsprodukter den første Diaminosyre, Lysin[6]) (S. 227), som snart efterfulgtes af to lignende Forbindelser, Arginin[7]) og Histidin[8]). Disse tre, de s. k. Hexonbaser, er siden fundne mellem Syrespaltningsprodukterne af næsten alle Proteinstoffer. Endelig har det vist sig, at det svovlholdige Cystin (S. 229) forekommer langt hyppigere mellem Proteinstoffernes primære Spaltningsprodukter end tidligere antaget[9]).

Af stor Betydning for disse Undersøgelser har det været, at man har fundet Metoder til kvantitativ Adskillelse af Hexonbaserne[10]) og til at adskille Aminosyrerne (ved brudt Destillation af

---

[1]) A. ch. ph. **13**, 114, 119. [2]) Liebig og Hinterberger. A. **71**, 70 (1849), [3]) Cramer. J. pr. ch. **96**, 76 (1865). [4]) Ritthausen. Ib. **103**, 233 (1868), **106**, 445, **107**, 218 (1869). [5]) Weyl. Ber. **21**, 1529 (1888). [6]) Drechsel. J. pr. Ch. [2] **39**, 425 (1889) J. B. 1891, 2191. [7]) Hedin. Z. phl. Ch. **20**, 186 (1894), **21**, 155, 297 (1895). [8]) Kossel. Ib. **22**, 182 (1896). [9]) K. A. H. Mørner. Ib. **28**, 595 (1899), **34**, 207 (1901). [10]) Kossel og Kutscher. Ib. **31**, 165 (1900).

deres Alkylsalte i Vakuum og Afkøling af Forlaget med flydende Luft). Herved er det lykkedes, dels at vinde Aminosyrerne af de forskelligste Proteinstoffer i ren Tilstand og i langt større relative Mængder end tidligere, dels at opdage nye Aminosyrer mellem Spaltningsprodukterne, f. Eks. α-Pyrrolidincarbonsyre[1]).

I nedenstaaende Tabel er givet en systematisk Oversigt over:

Proteinstoffernes primære Spaltningsprodukter.

a. Monoaminomonocarbonsyrer

1. Glycin (S. 225).
2. Alanin (S. 223).
3. Aminosmørsyre (?).
4. α-Amino[iso?]valerianesyre
5. Leucin (S. 226)
6. Isoleucin (se nedenfor)
7. Phenylalanin (S. 413)
8. Tyrosin (S. 413)

b. Monoaminodicarbonsyrer

9. Asparaginsyre (S. 229)
10. Glutaminsyre (S. 230)

c. Diaminomonocarbonsyrer

11. Diaminoeddikesyre (?)
12. Arginin (se nedenfor)
13. Lysin (se nedenfor)

d. Aminooxysyrer

14. Serin (S. 228)
15. Aminotetraoxycapronsyre (Konst.?)
16. Diaminotrioxylaurinsyre(Konst.?)
17. Aminooxyravsyre (?), $C_4H_7NO_5$
18. Aminooxykorksyre (?), $C_8H_{15}NO_5$
19. Diaminodioxykorksyre (?), $C_8H_{16}N_2O_6$
20. Diaminooxysebacinsyre (?), $C_{10}H_{20}N_2O_5$

e. Aminodisulfidsyre

21. Cystin (S. 229)

f. Pyrrolderivater (se nedenfor)

22. Histidin (?)
23. α-Pyrrolidincarbonsyre
24. Oxy-α-Pyrrolidincarbonsyre
25. Tryptophan

26. Ammoniak.

Som det ses af Henvisningerne, er mange af disse Forbindelser omtalte i det foregaaende. Om en Del af de øvrige skal her tilføjes nogle Oplysninger.

Isoleucin[2]) er først fremstillet af Affaldsvædsken ved Fabrikation af Sukker af Roesukkermelasse efter Strontianmetoden og siden fundet sammen med Leucin mellem mange Proteinstoffers Spaltningsprodukter. Det ligner Leucin, men er højredrejende, smager bittert (sml. S. 224, Anm. 2) og

[1]) E. Fischer. Z. phl. Ch. 33, 151 (1901). Ber. 34, 433 (1901), 35, 2162 (1902). [2]) F. Ehrlich. Ber. d. V. internat. Kongres f. angewandte Chemie 3, 37. Berlin 1904. Ber. 37, 1809 (1904).

danner et i Methylalkohol temmelig let opløseligt Kobbersalt, som benyttes ved dets Renfremstilling. Isoleucin og Leucin er Modersubstanserne for de Amylalkoholer, der opstaar ved den alkoholiske Gæring, og som sikkert dannes under Gærens Medvirkning, idet:

$$\underset{\text{Leucin}}{\overset{CH_3}{CH_3}\!>\!CH.CH_2.CH\!<\!\overset{NH_2}{CO.OH}} + H_2O = \underset{\text{Isoamylalkohol}}{\overset{CH_3}{CH_3}\!>\!CH.CH_2.CH\!<\!\overset{OH}{H}} + CO_2 + NH_3$$

$$\underset{\text{Isoleucin}}{\overset{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CH.CH\!<\!\overset{NH_2}{CO.OH}} + H_2O = \underset{\text{Aktiv Amylalkohol}}{\overset{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CH.CH\!<\!\overset{OH}{H}} + CO_2 + NH_3$$

Hexonbaserne, Arginin, Lysin og Histidin, er letopløselige i Vand med alkalisk Reaktion, tungtopløselige i Vinaand og fældes selv i temmelig fortyndede Opløsninger af Phosphorvolframsyre, hvorved de kan skilles fra Proteinstoffernes øvrige Spaltningsprodukter. Arginin og Histidin danner farveløse Krystaller, Lysin kendes kun i Form af en Syrup.

d-Arginin, $C(NH)\!<\!\overset{NH_2}{NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH}$, altsaa α-Amino-δ-Guanidino-n-Valerianesyre, forekommer i Lupinkimplanter[1]) og faas ved Spaltning af næsten alle Proteinstoffer (sml. S. 561), især Edestin og Protaminer, hvilke sidste har givet indtil 80 % deraf. Med 1 Ækv. Syre danner det krystallinske, letopløselige Salte f. Eks. (naar A = Arginin) A,HNO_3, $^1/_2\,H_2O$. Vigtige er et Par smukt krystalliserende og temmelig tungtopløselige komplekse Salte: $2\,A, Cu(NO_3)_2, 3\,H_2O$ og $2\,A, Ag_2(NO_3)_2, H_2O$. Koges Arginin med Baryumhydroxyd, dannes Urinstof og Ornithin (S. 227), idet:

$$\underset{\text{Arginin}}{C(NH)\!<\!\overset{NH_2}{NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH}} + H_2O$$

$$= CO\!<\!\overset{NH_2}{NH_2} + \underset{\substack{\text{Ornithin}\\(\alpha\delta\text{-Diaminovalerianesyre})}}{NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH}$$

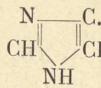
Omvendt kan Arginin gendannes af Cyanamid og Ornithin[2]) ganske som Guanidin af Cyanamid og Ammoniak (S. 241):

$$C(NH)NH + NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH =$$
$$C(NH)\!<\!\overset{NH_2}{NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH}$$

d-Lysin, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH$, altsaa $\alpha\varepsilon$-Diaminocapronsyre, forener sig baade med 1 og 2 Ækv. Syre. Karakteristisk er

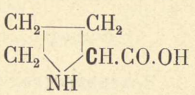
[1]) E. Schulze og Steiger. Ber. 19, 1177 (1886). [2]) E. Schulze og Winterstein. Ib. 30, 2879 (1897), 32, 3191 (1899). Z. phl. Ch. 26, 1 (1898), 34. 128 (1901).

Platinchlorid-Dobbeltsaltet, som, fældet med Alkohol, indeholder 1 Mol. Krystalalkohol, altsaa (L = Lysin): L,H_2PtCl_6, $C_2H_5.OH$, og det temmelig tungtopløselige Pikrat, L, $HO.C_6H_2(NO_2)_3$. r-Lysin er fremstillet syntetisk[1]).

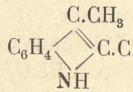


l-Histidin, $C_6H_9.N_3O_2$, er først fremstillet af Sturin[2]) (S. 546). Det giver i vandig Opløsning Biuretreaktion ved Opvarmning[3]). Konstitutionen er ikke sikker; efter de nyeste Undersøgelser er den mulig hosstaaende[4]).

α-Pyrrolidincarbonsyre (sml. S. 453) er først paavist i Casein[5]) og siden regelmæssigt mellem Proteinstoffernes Spaltningsprodukter. Baade l- og r-Formen forekommer og skilles ved, at den førstes Kobbersalt er opløseligt i Alkohol. Syren selv er krystallinsk, letopløselig i Vand med neutral Reaktion og, ulig de fleste andre Aminosyrer, ogsaa i Alkohol. I nogenlunde stærk, vandig Opløsning fældes den af Phosphorvolframsyre. Mulig er den et sekundært Produkt, dannet ved Ringslutning af f. Eks. α-Amino-δ-Oxyvalerianesyre. En Oxysyre af α-Pyrrolidincarbonsyre er fremstillet først af Lim[6]), senere af flere Proteinstoffer.



Tryptophan er for saa vidt gammelkendt, som man længe har vidst, at tryptiske Spaltningsprodukter giver den s. k. »Tryptophanreaktion« d. v. s. de danner i sur Opløsning med Chlor- eller Bromvand en rødviolet Forbindelse, som kan udrystes af Opløsningen med Eddikeæther eller Amylalkohol. Men i ren Tilstand er Tryptophan først for nylig fremstillet som et krystallinsk Stof, der giver den nævnte Reaktion og tillige Pyrrolets Fyrrespaanreaktion (S. 457). Det antages at have hosstaaende Formel, altsaa at være Skatol-α-Aminoeddikesyre (sml. S. 462) og at være Modersubstansen til de ved Proteinstoffernes Forraadnelse optrædende Indolderivater[7]) (S. 576).



Endelig skal der gøres opmærksom paa de mange Oxyaminosyrer, som i de sidste Par Aar er fundne mellem Spaltningsprodukterne. Rent analytiske Data synes at stadfæste disse Fund, om end, som antydet i Tabellen, Identiteten, end sige Konstitutionen af de fundne Syrer langt fra er sikker. Saadanne Forbindelser, f. Eks. Aminotetraoxycapronsyre (S. 555), danner Overgangen mellem Proteinstoffernes og Kulhydraternes hydrolytiske Spaltningsprodukter og frembyder derfor stor Interesse. En Forbindelse, der staar Hexoserne endnu nærmere, og som ogsaa er fremstillet syntetisk[8]), er Glucosamin, $CH_2OH.(CHOH)_3.CH(NH_2).CHO$, som man har faaet ved

---

[1]) E. Fischer og Weigert. Ber. 35, 3772 (1902). [2]) Kossel. Z. phl. Ch. 22, 182 (1896). [3]) Herzog. Ib. 37, 248 (1902). [4]) Knoop og Windaus. Beitr. 7, 144 (1905). [5]) E. Fischer. Z. phl. Ch. 33, 164 (1901). [6]) Id. Ber, 35, 2660 (1902). [7]) Hopkins og Cole. J. of phl. 27, 418 (1901), 29, 451 (1903). Se dog Ellinger. Ber. 37, 1801 (1904), 38, 2884 (1905). [8]) E. Fischer og Leuchs, Ib. 36, 24 (1903).

Spaltning af flere Proteinstoffer, dog især af Glucoproteiderne (S. 554). Sandsynligvis er Glucosamin et sekundært Produkt[1]).

Ved Ophedning af Proteinstofferne med stærke Baser (en Fremgangsmaade, som især Schützenberger[2]) har udført i stor Maalestok under Anvendelse af konc. Baryumhydroxydopløsning, Støbestaalsautoklaver og Temperaturer mellem 150 og 200°) foregaar en lignende Spaltning som ved Opvarmning med Syrer, men de dannede Aminosyrer racemiceres næsten fuldstændig. Desuden sker der sekundære Spaltninger under Udvikling af Ammoniak og Dannelse af fede Syrer og Kulsyre. Endnu mere indgribende virker Smeltning med Alkalier. Men selvfølgelig har de ad disse Veje dannede Blandinger af primære og sekundære Spaltningsprodukter langtfra den Betydning som de rent primære for Studiet af Proteinstofferne. Det samme gælder de Produkter, disse giver med overhedet Vanddamp eller ved Iltning (med Kaliumpermanganat og Svovlsyre eller Alkalier, med Chromsyre, med Salpetersyre o. l.) Derimod har en Behandling af Proteinstoffer med fortyndede Syrer eller Alkalier ved Temperaturer under 100° jævnlig givet vigtige Oplysninger. Der dannes herved først Acid- og Alkalialbuminater, dernæst Albumoser og Peptoner, ja selv flere primære Spaltningsprodukter optræder meget snart; dog lykkes det let at regulere Processen (se f. Eks. S. 570). Metoden minder paa flere Punkter meget om den anden vigtige Spaltning af Proteinstofferne, Enzymspaltningen.

2. Enzymspaltning.

De to vigtigste proteolytiske Enzymer, Pepsin og Trypsin, er omtalte S. 316. Pepsinspaltningen fører fortrinsvis til Produkter af endnu meget indviklet Sammensætning, især de s. k. Albumoser og Peptoner (S. 568 og 569). Trypsinet giver derimod ved længere Indvirkning væsenlig de samme primære Produkter som Syrespaltningen. Vistnok kan saadanne ogsaa dannes ved Pepsin, men med ganske ren Mavesaft (efter Pawlow[3])

[1]) Steudel. Z. phl. Ch. 34, 367 (1901). [2]) A. ch. ph. [5] 16, 289—419 (1879). W. D. Suppl. II, 1, 130 (1892). [3]) Die Arbeit der Verdauungsdrüsen. Wiesbaden. 1898.

optræder de kun i minimale Mængder[1]). Paa den anden Side har man ved Trypsinspaltning af forskellige Proteinstoffer foruden primære Produkter faaet Polypeptider, Forbindelser, der endnu har en indviklet Sammensætning, fældes af Phosphorvolframsyre, saare vanskeligt angribes af Trypsin og ikke giver Biuretreaktion[2]). Det er altsaa klart, at manglende Biuretreaktion ikke mere tør betragtes som Tegn paa fuldstændig Hydrolyse. Saadanne Polypeptider optræder ogsaa ved Pepsinspaltningen, men er anderledes sammensatte og har andre Egenskaber, de fældes bl. a. ikke af Phosphorvolframsyre[3]). Forholdet er derfor sandsynligvis det, at Pepsin og Trypsin virker paa analog Maade, men det sidste hurtigere og kraftigere end det første. Muligvis findes der ogsaa Forskelligheder mellem Bindingerne i de store Proteinstofmolekuler; nogle af dem kan da tænkes at løses lettere af Pepsin end af Trypsin, andre kan forholde sig omvendt. Naar man erindrer, hvor specifikt Kulhydraternes hydrolyserende Enzymer virker, vil en saadan Antagelse være ganske naturlig, og den bekræftes ved, at vel enkelte, men ingenlunde alle kunstigt fremstillede Polypeptider hydrolyseres af Trypsin; ved, at Antialbumoser og Antipeptoner (S. 570) kun langsomt og vanskeligt angribes af Trypsin, og ved, at Trypsinspaltning alene i de nysnævnte Forsøg gav mere ufordøjet »Polypeptid«, end naar der forud for den var gaaet en Pepsinspaltning.

Hovedstadierne af en Pepsinspaltning, der bedst foretages i svagt sur Vædske, bliver derefter:

Proteinstof → Acidalbumin → Albumoser → Peptoner → Polypeptider → primære Spaltningsprodukter.

Hovedstadierne af en Trypsinspaltning, der bedst foretages i svagt alkalisk Vædske, bliver:

Proteinstof → Alkalialbuminat → Albumoser → Peptoner → Polypeptider → primære Spaltningsprodukter.

---

[1]) Abderhalden og Rostoski. Z. phl. Ch. 44, 265 (1905). [2]) E. Fischer og Abderhalden. Ib. 39, 81 (1902), 40, 215 (1903). [3]) Pfaundler. Ib. 30, 90 (1900).

For begge disse Skemaer gælder det imidlertid, at Overgangen mellem de enkelte Led ikke er skarp, og at der under samme Navn, f. Eks. Peptoner, indbefattes Produkter med vidt forskellig Sammensætning, og det ikke blot saaledes, at de tryptiske Peptoner er forskellige fra de peptiske, men at der indenfor hver af disse Grupper findes store Forskelligheder. De Egenskaber, der sammenknytter Stofferne i Skemaernes enkelte Led, er hovedsagelig fælles Fældnings- og Udsaltningsforhold[1]).

Størstedelen af de her nævnte Spaltningsprodukter har, i Modsætning til de primære, en lignende, om end ikke fuldt saa kompliceret Bygning som de genuine Proteinstoffer; de henregnes derfor sædvanlig til de egenlige Proteinstoffer, men for Sammenhængens Skyld omtales de først her.

a. Acidalbuminer og Alkalialbuminater.

Behandles genuine Proteinstoffer med Mineralsyrer eller Alkalier, opløses de efter Omstændighederne hurtigere eller langsommere i Form af Acidalbuminer eller Alkalialbuminater, der ikke fældes ved Kogning. Samtidig opstaar dog sikkert Spaltningsprodukter (Albumoser[2]) osv. helt ned til Aminosyrer). Sikrest fremstilles Acidalbuminer og Alkalialbuminater derfor ved at opløse i Forvejen denaturerede Proteinstoffer i den netop nødvendige Mængde Syre eller Alkali. Acidalbuminerne udskilles allerede, naar deres Opløsninger næsten fuldstændig neutraliseres med Alkali, thi de er vel opløselige i Vand, men ikke i fortyndede Saltopløsninger. Alkalialbuminaterne fældes derimod først ved stærkere Saltkoncentrationer. Neutraliseres ogsaa den i Acidalbuminerne indgaaende Syre, eller den i Alkalialbuminaterne indgaaende Base, udskilles de tilsvarende denaturerede Proteinstoffer, og det viser sig da, at disse, selv om Acidalbuminet eller Alkalialbuminatet hidrørte fra samme genuine Proteinstof, ikke er identiske.

Acidalbuminer og Alkalialbuminater bliver herefter at op-

---

[1]) En Metode til kvantitativ Bestemmelse af de forskellige Grupper af Proteinstofspaltningsprodukter er udarbejdet af H. Schjerning. Fr. **33**, 263 (1894); **34**, 135 (1895); **35**, 285 (1896); **36**, 643 (1897); **37**. 73 og 413 (1898); **39**, 545 og 633 (1900). [2]) Maas. Z. phl. Ch. **30**, 61 (1900).

fatte som Salte af denaturerede Proteinstoffer med Syrer eller Alkalier[1]).

De forskellige Proteinstoffer omdannes ulige let af Syrer og Alkalier. Muskelproteinstofferne og især Myogen omdannes overordenlig let af Syrer. Allerede smaa Mængder $^1/_{10}$ normal Saltsyre omdanner det i faa Minutter fuldstændig til det tilsvarende Acidalbumin, **Syntonin**, hvilken Betegnelse dog ogsaa undertiden anvendes paa alle Acidalbuminer. Vanskeligere omdannes Ægalbumin og endnu vanskeligere Serumalbumin. Dette sidste kan saaledes behandles med Saltsyre paa 0.25 % ved almindelig Temp. i en Maaned uden at forandres, og ved 40° kan en tydelig Acidalbumindannelse først iagttages efter 14 Dages Forløb[2]). Langt lettere dannes Alkalialbuminaterne. Saaledes vil Serumalbumin ved Behandling med Natronlud paa 0,2 % ved almindelig Temp. sædvanlig allerede i Løbet af et Par Timer give en rigelig Mængde Alkalialbuminat.

b. Albumoser

dannes især ved Pepsinfordøjelsen i rigelig Mængde. Af Pepsinfordøjelsens Produkter kan Acidalbumin udfældes ved fuldstændig Neutralisation af hele den tilstedeværende Syremængde, og derpaa genuint Proteinstof ved Kogning. I Filtratet herfra kan alle Albumoser udsaltes med Ammoniumsulfat i svovlsur Vædske. Den saaledes vundne Blanding af Albumoser kan ved brudt Udsaltning, kombineret med Behandling med Alkohol af forskellig Styrke, skilles i Protalbumoser og Heteroalbumoser (primære Albumoser), der igen hver for sig kan spaltes til Deuteroalbumoser. Dissse Produkter afviger ogsaa fra hverandre

[1]) Uheldigvis benyttes ingenlunde altid den samme Nomenklatur ved Omtalen af disse Stoffer. Meget ofte benævnes de ved Behandling af genuine Proteinstoffer med Syrer eller Alkalier dannede Forbindelser som Salte af henholdsvis en Syre med Acidalbumin og en Base med Alkalialbuminat, medens de ved Neutralisation udfældede uopløselige Stoffer benævnes Acidalbumin og Alkalialbuminat (se saaledes O. H. 37). Vistnok pointeres herved skarpt, at det i den sure Opløsning med Syren forbundne Proteinstof er forskelligt fra det i den alkaliske Opløsning med Basen forbundne Proteinstof. Men Navnet Acidalbumin synes dog ikke at passe godt for en Base, lige saa lidt som Navnet Alkalialbuminat for en Syre. Naturligere synes det, ved Acidalbuminer og Alkalialbuminater at forstaa Forbindelser af Proteinstoffer med henholdsvis Syrer eller Alkalier, og denne Nomenklatur er derfor anvendt her. [2]) J. E. Johansson: Z. phl. Ch. 9, 313 (1885).

ved deres hydrolytiske Spaltningsprodukters Mængde og Beskaffenhed[1]). Albumoserne er hvide, amorfe Pulvere, som er letopløselige i Vand og svage Saltopløsninger. De staar endnu de genuine Proteinstoffer temmelig nær. De giver rød til rødviolet Biuretreaktion og farves gule af Salpetersyre. De kan, om end langsomt, diffundere gennem dyriske Blærer.

c. Peptoner.

Ved yderligere Spaltning af Albumoserne dannes Peptoner, der adskiller sig fra Albumoserne ved ikke at kunne udsaltes. Derimod er Grændsen mellem Peptonerne paa den ene, og Polypeptider og Aminosyrer paa den anden Side langtfra skarp.

Peptonerne ligner Albumoserne meget; de er hvide eller gullige, amorfe, hygroskopiske Pulvere, der er yderst let opløselige i Vand. De er svovlfrie, og Biuretreaktionen er rent rød. Af de fleste sædvanlige Fældningsmidler for Proteinstoffer fældes Peptonerne ikke. Derimod fældes de i Reglen i nogenlunde konc. Opløsning af Alkohol, ligeledes af nogle Alkaloidreagenser (Garvesyre, Jod i Jodkaliumopløsning, Phosphorvolframsyre og Phosphormolybdænsyre). I Jernammoniakalun, opløst i en mættet Ammoniumsulfatopløsning, har man et udmærket Middel til Fremstilling af Peptoner i ren Tilstand[2]).

Ad denne Vej har Siegfried[3]) af pepsinfordøjet Fibrin og Gelatine fremstillet 3 Peptoner:

$C_{21}H_{34}N_6O_9$	$C_{21}H_{36}N_6O_{10}$	$C_{23}H_{39}N_7O_{10}$
Fibrinpepton α	Fibrinpepton β	Gelatinepepton

De reagerer surt, uddriver Kulsyre af Carbonater, er stærkt venstredrejende og danner flere, vel karakteriserede Salte. Mo-

---

[1]) Om disse ret indviklede Forhold se især: Kühne, Chittenden og Neumeister. (Samlet Fremst. i: R. Neumeister. Lehrb. d. phl. Ch., 2. Aufl. 228-33. Jena. 1897). Hofmeister, Pick og Zunz. (Samlet Fremst. af F. Hofmeister i: Ergebnisse der Physiol. 1, 778 [1902]. Om en systematisk Undersøgelse af de Albumoser, der findes i Witte's Pepton (S. 539) se Pick. Z. phl. Ch. 24, 246 (1897), 28, 219 (1899). Beitr. 2, 481 (1902). [2]) Ber. 33, 2851 (1900). Z. phl. Ch. 35, 164 (1902). [3]) Ber. 33, 3568 (1900). Z. phl. Ch. 38, 259, 262 (1903). Curt Borkel. Ib. 289, 303. Scheermesser Ib. 37, 363 (1903). F. Müller. Ib. 38, 269.

lekulærformlerne er sikkert langt højere end de her anførte; thi ved Spaltning med Trypsin giver Fibrinpepton α: Tyrosin, Tryptophan, Arginin og to nye Peptoner, som paa Grund af deres Modstandsevne overfor Trypsin er kaldet Antipeptoner. De har i øvrigt lignende Egenskaber som de foregaaende, og det samme gælder en af Lim fremstillet Antipepton[1]). Ogsaa disses Formler er forholdsvis simple:

$C_{10}H_{17}N_3O_5$	$C_{11}H_{19}N_3O_5$	$C_{19}H_{30}N_6O_9$
Antipepton α	Antipepton β	Gelatineantipepton

Men da de ved Syrespaltning giver Ammoniak, Lysin, Arginin, Asparagin- og Glutaminsyre o. fl. Aminosyrer (Gelatineantipepton ogsaa Glycin), maa deres Molekulærformler sikkert være langt større.

Af Gelatineantipepton har Siegfried[2]) endelig ved Behandling med Saltsyre paa 12.5% ved 38° fremstillet endnu en Pepton, Glutokyrin, der som de andre giver rød Biuretreaktion, men har Karakter af et Amin, giver et tungtopløseligt, vel krystalliserende Phosphorvolframat og et i Alkohol næsten uopløseligt Sulfat, som benyttedes til Rensningen. En lignende Kyrin har han faaet af Casein[3]). Disse Forbindelser giver ved Syrespaltning kvantitativt Produkter, der stemmer med deres empiriske Formler, som derfor sandsynligvis er Molekulærformler, idet:

$$\underset{\text{Glutokyrin}}{C_{21}H_{39}N_9O_8} = \underset{\text{Arginin}}{C_6H_{14}N_4O_2} + \underset{\text{Lysin}}{C_6H_{14}N_2O_2} + \underset{\text{Glutaminsyre}}{C_5H_9NO_4} + \underset{\text{2 Mol. Glycin}}{C_4H_{10}N_2O_4} - 4\,H_2O$$

$$\underset{\text{Caseinokyrin}}{C_{23}H_{47}N_9O_8} = \underset{\text{Arginin}}{C_6H_{14}N_4O_2} + \underset{\text{2 Mol. Lysin}}{C_{12}H_{28}N_4O_4} + \underset{\text{Glutaminsyre}}{C_5H_9NO_4} - 2\,H_2O$$

Siegfried's Undersøgelser har ført Studiet af Peptoner et stort Skridt fremad. Vi har ved dem for første Gang lært Forbindelser at kende, der med i øvrigt udpræget Peptonkarakter forbinder Evnen til at danne krystallinske Salte, og hvis Sammensætning ikke er mere kompliceret, end at den kan bestemmes ved almindelige analytiske Metoder.

---

[1]) Krüger. Z. phl. Ch. 38, 320. [2]) Ber. d. Sächs. Ges d Wiss. (math. phys. Kl.) 1903, 63. [3]) Z. phl. Ch. 43, 46 (1904).

d. Polypeptider.

Det er allerede flere Gange i det foregaaende nævnt, at der saavel ved Pepsin- som Trypsinfordøjelsen og sandsynligvis ogsaa som Mellemled ved Syrespaltningen optræder delvis hydrolyserede Produkter, der ikke kan henregnes til Peptonerne, fordi de ikke giver Biuretreaktion (S. 566).

Saadanne Produkter er fundne ved Pepsinfordøjelse af Serumalbumin[1]) og ved Trypsinfordøjelse af Casein, Edestin, Hæmoglobin, Serumglobulin, Ægalbumin og Fibrin[2]). Man antager dem for Polypeptider, skønt de i Følge deres Syrespaltningsprodukter endnu maa have en temmelig indviklet Bygning, og navnlig en mere indviklet end de ovenfor nævnte Kyriner, der giver Biuretreaktion og derfor regnes til Peptonerne. Dette er et godt Eksempel paa, hvor vilkaarlig, ja ofte ligefrem misvisende den nu sædvanlig benyttede Pepton- og Polypeptiddefinition er.

Det eneste Polypeptid, man hidtil har vundet i ren Tilstand af Proteinstoffernes Spaltningsprodukter, er Leucinimid, der er at opfatte som 2 Mol. Leucin $-$ 2 Mol. Vand: $C_4H_9.CH\langle\begin{matrix}NH\text{-}CO\\CO\text{-}NH\end{matrix}\rangle CH.C_4H_9$. Men sandsynligvis er dette Stof et sekundært Produkt. Større Interesse frembyder et Dipeptid som er isoleret[3]) af en Pepton, vunden ved Syrespaltning af Silkefibroin. Denne Pepton, der gav baade Biuretreaktion og Millon's Reaktion, reagerede alkalisk og viste i øvrigt Peptonernes sædvanligc Egenskaber. Med Trypsin forholdt den sig i svag ammoniakalsk Opløsning meget karakteristisk; allerede efter faa Timers Forløb begyndte en Udkrystallisation af Tyrosin, og efter 2 Døgns Forløb var alt Tyrosin udskilt, medens der i Opløsningen fandtes en ny Pepton, som gav Biuretreaktion, men ikke Millon's Reaktion. Ved Syrespaltning af denne Pepton dannedes ikke mindre end 40.1% Glycin og 28.5% Alanin. Ved Opvarmning med Barytvand gav den derimod Ammoniak og bl. a. sandsynligvis Dipeptidet Glycyl-Alanin $NH_2.CH_2.CO\text{-}NH.CH(CH_3).CO.OH$, der isoleredes i Form af sin Forbindelse med *β*-Naphtalinsulfonsyre. Man har her et godt Eksempel paa en successiv Sønderdeling af Proteinstofmolekulet.

Videre ved man i Grunden ikke om de ved Proteinstofspaltning dannede Polypeptider. I ren Tilstand er intet saadant fremstillet. Derimod er der i de sidste Aar syntetisk fremstillet

[1]) Pfaundler. Z. phl. Ch. **30**, 90 (1900). [2]) E. Fischer og Abderhalden. Ib. **39**, 81 (1903), **40**, 215 (1903). [3]) E. Fischer og Bergell. C. Z. 1902, 940.

en stor Række Polypeptider[1]). Da disse Synteser er de første og nødvendige Forarbejder for rationelle Forsøg paa Syntese af egenlige Proteinstoffer, har de stor Interesse. Eksempelvis skal en af de benyttede Fremgangsmaader kortelig beskrives.

Ved længere Henstand med Vand gaar Glycinæther (S. 226) over til krystallinsk Glycinanhydrid, og ved kort Tids Kogning med stærk Saltsyre spaltes dette under Dannelse af salts. Glycylglycin:

$$\begin{matrix} H.|NH.CH_2.CO.|OE \\ EO|CO.CH_2.NH.|H \end{matrix} \xrightarrow{-HOE} \begin{matrix} NH.CH_2.CO \\ | \\ CO.CH_2.NH \end{matrix} \xrightarrow[+H_2O]{} \begin{matrix} NH_2.CH_2.CO \\ | \\ HO.CO.CH_2.NH \end{matrix}$$

2 Mol. Glycinæther — Glycinanhydrid — Dipeptidet Glycylglycin

Behandles saltsurt Glycylglycin med f. Eks. α-Brompropionylbromid, $CH_3.CHBr.CO.Br$, under Afkøling, Omrystning og Tilsætning af Natron i Smaaportioner, fraspaltes Brombrinte og dannes α-Brompropionyl-Glycylglycin:

$$CH_3.CHBr.CO.Br + NH_2.CH_2.CO\text{-}NH.CH_2.CO.OH =$$
$$BrH + CH_3.CHBr.CO\text{-}NH.CH_2.CO\text{-}NH.CH_2.CO.OH$$

Denne sidste Forbindelse giver ved passende Behandling med Ammoniak Tripeptidet Alanyl-Glycylglycin:

$$CH_3.CH(NH_2).CO\text{-}NH.CH_2.CO\text{-}NH.CH_2.CO.OH$$

Det ses let, at man ved at gaa videre paa analog Maade kan fremstille endnu mere komplicerede Forbindelser, og i Virkeligheden er baade Tetra- og Pentapeptider fremstillede syntetisk.

Af de saaledes kunstig fremstillede Polypeptider er der nogle, især af de mest komplicerede, der i flere Forhold minder om Peptonerne; de giver saaledes Biuretreaktion og fældes af Phosphorvolframsyre, men de er i Reglen tungtopløselige i koldt Vand.

Imidlertid indeholder næsten alle de hidtil kunstigt fremstillede Polypeptider kun Monoaminomonocarbonsyrer, alle naturlige Peptoner derimod Diaminomonocarbonsyrer, og man har Grund til at vente, at Indførelsen af disse i de kunstige Polypeptider vil give lettere opløselige, mindre villigt krystalliserende Produkter, der sandsynligvis vil have en fuldstændigere Peptonkarakter. E. Fischer[2]) er for Øjeblikket beskæftiget med Synteser af denne Art.

---

[1]) Curtius og Medarbejdere J. pr. Ch. [2] **70**, 57, 73, 89, 109, 137, 158, 195, 223, 230 (1904). E. Fischer og Medarbejdere. Ber. **34**, 2868 (1901); **35**. 1095 (1902); **36**, 2094, 2106, 2982 (1903); **37**, 2486 2842, 3062, 3071, 3306, 4575, 4585, (1904); **38**, 605, 2375, 2914, (1905).

[2]) Ber. **38**, 619 (1905).

Det er allerede i det foregaaende nævnt, at nogle, men ikke alle kunstige Polypeptider kan spaltes af Trypsin[1]). Man vil sandsynligvis heri have et Middel til mellem de mange kunstige Polypeptider at kende dem, der er af særlig Interesse, fordi de rimeligvis maa have visse Strukturforhold fælles med de naturlige Peptoner og Polypeptider, der kan spaltes af Trypsin.

e. Andre Enzymspaltninger.

Spaltning af Proteinstoffer ved Enzymer foregaar i udstrakt Maalestok i Naturen, idet Proteinstofferne i den dyriske Føde under Fordøjelsen, eller i Planternes Frø under Spiringen, maa hydrolyseres og bringes i en opløselig Form, hvori de kan diffundere, før de kan tjene som Næringsmidler for Organismen.

I den dyriske Fordøjelseskanal spaltes Proteinstofferne af Pepsin, der virker i Mavesækken, og af Trypsin, der virker i Tyndtarmen. Ved Fordøjelsen spiller imidlertid ogsaa et tredie, først for ganske nylig opdaget Enzym, Erepsin[2]), en betydningsfuld Rolle. Det findes i Tarmslimhuden og virker, i neutral eller svagt alkalisk Vædske, hydrolyserende paa Albumoser og Peptoner, men formaar ikke at spalte genuine Proteinstoffer med Undtagelse af Casein. Hvor stærkt Proteinstofferne sønderdeles, før Resorptionen finder Sted, er endnu et aabent Spørgsmaal (S. 523). Foruden de her nævnte, rent enzymatiske Spaltninger foregaar der under Fordøjelsen i Tarmen Gærings- og Forraadnelsesprocesser, som betinges af Mikroorganismer og giver sig til Kende ved karakteristiske Forraadnelsesprodukter (se nedenfor).

Ved Frøenes Spiring dannes der af Kimen blandt andre Enzymer ogsaa proteolytiske, som spalter Frøenes Proteinstoffer paa lignende Maade som Pepsin[3]) og Trypsin. Det er især E. Schulze og hans Medarbejdere[4]), som har studeret disse

---

[1]) E. Fischer og Bergell. Ber. 37, 3103 (1904); E. Fischer og Abderhalden. B. Ak. B. 1905, 290. Z. phl. Ch. 46, 52 (1905). [2]) O. Cohnheim. Ib. 33, 451 (1901); 35, 134 (1902). [3]) Fr. Weis. Carlsb. L. M. 5, 223 (1902). [4]) Z. phl. Ch. 24, 18 (1897); 26, 411 (1898); 30; 241 (1900).

Hydrolyser i Kimplanterne. Spaltningsprodukternes Art og deres Mængde stemmer ofte ganske med vedkommende Proteinstoffers Syrespaltningsprodukter. Især Asparagin- og Glutaminsyre og de deraf afledede Asparagin og Glutamin synes at have stor Betydning for den senere Opbygning af nye Proteinstoffer i unge Planter.

Autolyse og Forraadnelse. De allerfleste levende Organer synes at indeholde Enzymer, der, saasnart Organet dør, begynder at spalte dets organiske Stoffer til simplere Forbindelser, en Proces, der betegnes med Navnet Autolyse. Proteinstofferne giver herved den sædvanlige Række af Spaltningsprodukter helt ned til Aminosyrerne[1]). Sandsynligvis drejer det sig om saadanne autolytiske Spaltninger, naar frisk slagtet Kød før Brugen maa hænge nogen Tid for at blive mørt og saftigt, eller naar saltet Sild modnes til Spegesild[2]). Alle Studier over autolytiske Processer maa foretages under passende antiseptiske Forholdsregler (Chloroform, Toluol); ellers begynder samtidig Bakteriernes Virksomhed og bliver snart den dominerende: Processen bliver en Forraadnelse[3]). Under Forraadnelsen dannes først ved Bakteriernes proteolytiske Enzymer Proteinstoffernes sædvanlige Hydrolyseringsprodukter, men dernæst opstaar der af disse en Række simplere og simplere sammensatte Forbindelser, af hvilke flere udmærker sig ved en ilde Lugt (Phenol, Indol, Skatol, Svovlbrinte, Merkaptaner o. fl.), og det er disse, man fra gammel Tid har betragtet som karakteristiske for Forraadnelsesprocessen. Da Planterne sædvanlig er mindre rige paa Proteinstoffer end Dyrene, udvikles der ved deres Forraadnelse ikke saa store Mængder af disse ildelugtende Stoffer, hvorfor en saadan Forraadnelse ofte betegnes med et andet Navn, Formuldning (S. 581).

Om man end langtfra kender de sikkert mange og ofte indviklede Omsætninger, som Bakterierne fremkalder under For-

---

[1]) E. Salkowski. Z. f. klin. Med. 17, Suppl. 77 (1890). [2]) S. Schmidt-Nielsen. Beitr. 3, 266 (1903). [3]) En god Oversigt over Proteinstofforraadnelsen har M. Hahn og A. Spieckermann givet i F. Lafar: Handbuch der technischen Mykologie 3, 85. (1904).

raadnelsesprocessen, kan man dog allerede nu overse de væsenligste af dem, der foregaar med de hydrolytisk dannede Aminosyrer, som sædvanlig er fortrinlige Næringsstoffer for Bakterier.

1) Aminosyrerne brintes til Ammoniak og de tilsvarende kvælstoffrie Syrer, (Eddikesyre, Propionsyre, Smørsyre, Valerianesyre, Capronsyre, Phenylpropionsyre, p-Oxyphenylpropionsyre, Ravsyre osv.).

2) Aminosyrerne fraspalter Kulsyre under Dannelse af Aminer, f. Eks. Methylamin af Glycin, Æthylamin af Alanin, Phenylæthylamin af Phenylalanin, Tetramethylendiamin (Putrescin) af Ornithin (Arginin), Pentamethylendiamin (Cadaverin) af Lysin o. fl.; sml. S. 227).

3) Processerne (1) og (2) foregaar samtidig. Der opstaar da f. Eks. Methan af Glycin, ($NH_2.CH_2.CO.OH + H_2 = NH_3 + CH_4 + CO_2$) Mercaptan af Cystein (Cystin).

4) Under Luftens Adgang kan endelig mange af de dannede Stoffer ved afvekslende Iltning og Kulsyrefraspaltning sønderdeles yderligere.

Som Eksempler kan anføres Spaltningen af a) Phenylalanin, b) Tyrosin og c) Tryptophan, hvilke tre Stoffer er Modersubstanserne til de vigtigste aromatiske Forraadnelsesprodukter.

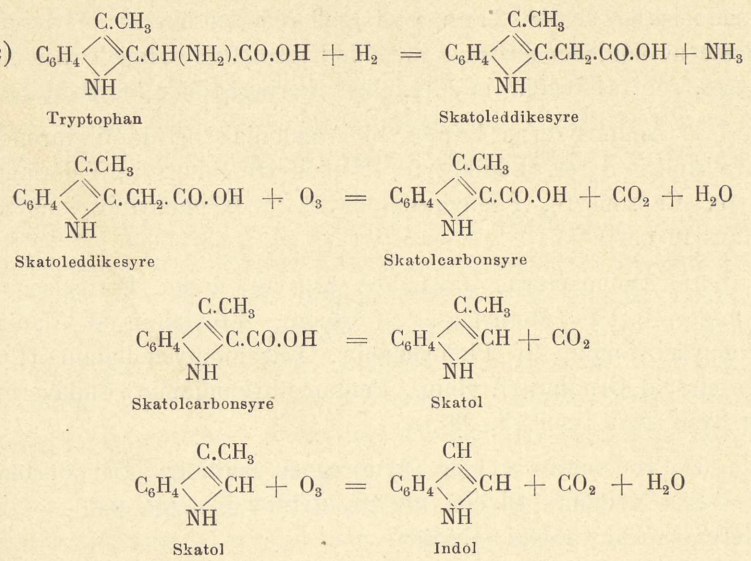
a) $\underset{\text{Phenylalanin}}{C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO.OH} + H_2 = \underset{\text{Phenylpropionsyre}}{C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.OH} + NH_3$

og $\underset{\text{Phenylalanin}}{C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO.OH} = \underset{\text{Phenylæthylamin}}{C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2} + CO_2$

$\underset{\text{Phenylpropionsyre}}{C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.OH} + O_3 = \underset{\text{Phenyleddikesyre}}{C_6H_5.CH_2.CO.OH} + CO_2 + H_2O$

$\underset{\text{Phenyleddikesyre}}{C_6H_5.CH_2.CO.OH} + O_3 = \underset{\text{Benzoesyre}}{C_6H_5.CO.OH} + CO_2 + H_2O$

b) Analogt hermed giver Tyrosin (p-Oxyphenylalanin) p-Oxyphenylpropionsyre, p-Oxyphenylæthylamin, p-Oxyphenyleddikesyre og p-Oxybenzoesyre, men de to sidste Syrer kan ved Kulsyrefraspaltning tillige give p-Kresol, $C_6H_4\langle^{OH}_{CH_3}$, og Phenol, $C_6H_5.OH$.



Naturligvis afhænger de dannede Produkter først og fremmest af det forraadnende Proteinstof (Lim, der ikke indeholder Tyrosin, kan selvfølgelig heller ikke ved Forraadnelse give nogen Forbindelse, der afledes af Tyrosin), men tillige spiller de tilstedeværende Bakteriearter, som nyere Forsøg med rendyrkede Kulturer har vist, en væsenlig Rolle.

For at beskytte Proteinstofferne mod Forraadnelse maa man opbevare dem under saadanne Forhold, at Bakteriernes Virksomhed enten betydelig hæmmes eller helst helt umuliggøres (Frysning, Udtørring, Saltning, Antiseptika). Ved saadanne Midler hæmmes i Reglen ogsaa Autolysen, men fuldstændig forhindres begge Processer kun ved tilstrækkelig lang Tids Opvarmning og paafølgende Opbevaring i hermetisk lukkede Kar, da saavel Bakterier som Enzymer herved dræbes, og Tilgang af nye fra Luften hindres (Konservering af Fødevarer).

D. Proteinstoffernes Sammensætning.

Proteinstoffernes Molekulærformler er meget høje, og vore analytiske Hjælpemidler kan derfor kun give os et Begreb om deres Størrelsesorden.

Som Eksempler kan nævnes Formlerne for Serumalbumin og for

Oxyhæmoglobin, af hvilke det første er et enkelt, det sidste et sammensat Proteinstof.

Efter meget nøjagtige Analyser[1]) indeholder krystalliseret Serumalbumin 53.08 % C, 7.12 % H, 15.93 % N, 1.90 % S og 21.97 % O. For 1 At. Svovl i Molekulet beregnes dette herefter til $\frac{32.06 \times 100}{1.90} = 1687$. Efter Mørner (S. 534) findes imidlertid alt Svovl i Serumalbumin i Form af Cystin, som indeholder 2 At. Svovl. Herefter maa Formlen i det mindste fordobles. Naar man med F. Hofmeister og D. Kurajeff[2]) antager, at der indgaar 6 At. Svovl i Molekulet, bliver dette:

$$C_{447}H_{719}N_{115}S_6O_{139} = 10109,$$

hvilken Formel kræver 53.06 % C, 7.11 % H, 15.93 % N, 1.90 % S og 22.00 % O i Overensstemmelse med ovennævnte Analyse. Sml. dog S. 21.

I Oxyhæmoglobin af Hesteblod har O. Zinoffsky[3]) fundet 51.15 % C, 6.76 % H, 17.94 % N, 0.390 % S, 0.335 % Fe og 23.425 % O, medens A. Jaquet[4]) i Oxyhæmoglobin af Hundeblod fandt 54.57 % C, 7.22 % H, 16.38 % N, 0.568 % S, 0.336 % Fe og 20.926 % O. I første Tilfælde er Forholdet mellem Svovl- og Jernatomer meget nær 2, i sidste Tilfælde meget nær 3, hvorefter Formlerne beregnes:

for Heste-Oxyhæmoglobin til $C_{712}H_{1130}N_{214}S_2FeO_{245}$

og for Hunde-Oxyhæmoglobin til $C_{758}H_{1203}N_{195}S_3FeO_{218}$.

I begge Tilfælde er Molekulvægten omtr. 16700. (sml. S. 551).

De hidtil udførte Forsøg paa at bestemme Proteinstofmolekulerne ved fysiske Metoder, f. Eks. ved Opløsningernes Frysepunktnedsættelse (S. 22), har ikke givet Oplysninger af Betydning, dels fordi det drejer sig om saa overordenlig høje Molekuletal, dels fordi de smaa Mængder Askebestanddele, som det er næsten umuligt at befri Proteinstofferne for, i overordenlig høj Grad vil influere paa Bestemmelsen[5]).

Albumoser og især Peptoner har rimeligvis en noget simplere Sammensætning end de egenlige Proteinstoffer. Saaledes er Peptonernes Diffusionshastigheder langt større end de genuine Proteinstoffers, hvor den praktisk er lig Nul, men ogsaa her drejer det sig dog om meget sammensatte Forbindelser (sml. S. 567 og 570).

Den procentiske Sammensætning af de forskellige Proteinstoffer varierer sædvanlig indenfor ret snævre Grændser. Kulstofindholdet svinger saaledes sædvanligt mellem 51 og 55 %. Noget større Svingninger viser Kvælstofindholdet; Ægalbumin indeholder saaledes kun omtr. 15 %, men Edestin og Histoner 17-19 %, og Protaminerne endog indtil c. 26 % Kvælstof. Forholdsvis størst er Svingningerne i Svovlindholdet; medens Keratinerne indeholder indtil 5 % Svovl, er Svovlindholdet i de egenlige

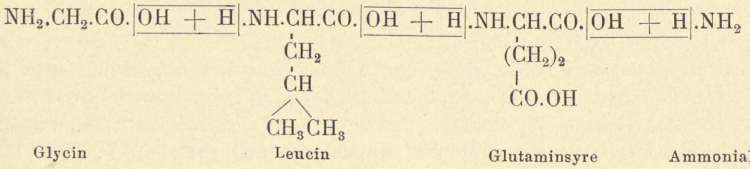
[1]) Gürber og Michel. Verhandl. d. Würzburger Phys.-med. Ges. N. F. **29**, 127 (1895). [2]) Z. phl. Ch. **24**, 159 (1897) **26**, 478 (1898). [3]) Ib. **10**, 16 (1885). [4]) Ib. **14**, 289 (1889). [5]) Fr. N. Schulz: Die Grösse des Eiweissmolekuls, 94. Jena 1903.

Proteinstoffer sædvanlig kun 1—2 % og ofte (f. Eks. i Casein og Oxyhæmoglobin) ikke en Gang det.

Da man ikke kender Proteinstoffernes Molekulærformler, kender man naturligvis endnu mindre deres rationelle Formler, men man kan dog allerede nu danne sig en Forestilling om deres Bygning, som har en vis Sandsynlighed for sig. Ved fuldstændig Hydrolyse giver de jo væsenlig en Blanding af Aminosyrer (S. 562). Det ligger da nær at antage, at Proteinstofferne er byggede af disse Aminosyrer og, naar alle Forhold tages i Betragtning, paa den Maade, at Carboxylhydroxyl af en Aminosyre med Amidbrint af en anden er traadt ud i Form af Vand. F. Eks.:

$$NH_2.CH_2.CO.\boxed{OH + H}.NH.\underset{\substack{|\\ CH_2\\ |\\ CH\\ /\ \backslash\\ CH_3\ CH_3}}{CH}.CO.\boxed{OH + H}.NH.\underset{\substack{|\\ (CH_2)_2\\ |\\ CO.OH}}{CH}.CO.\boxed{OH + H}.NH_2$$

Glycin Leucin Glutaminsyre Ammoniak



En saadan Sammenknytning giver altsaa en Hovedkæde af følgende almindelige Sammensætning:

$$-NH-\underset{|}{CH}-CO-NH-\underset{|}{CH}-CO-NH-\underset{|}{CH}-CO-NH-,$$

der kan tænkes fortsat til begge Sider, sluttende med en NH_2-Gruppe eller en CO.OH-Gruppe. Indeholder en Aminosyre flere Carboxyler (f. Eks. Glutaminsyre) eller flere Amidgrupper (f. Eks. Lysin, S. 227), kan der tydelig nok ved en saadan Anhydriddannelse opstaa Sidekæder af ganske samme Art. De vigtigste Forhold, der synes at tale for en saadan Opfattelsesmaade, er følgende:

1) Som allerede omtalt (S. 525) hidrører Proteinstoffernes amfotere Reaktion rimeligvis fra endestillede Amid- og Carboxylgrupper og ganske det samme gælder deres Spaltningsprodukter, Aminosyrerne. Ved en Kombination af disse sidste kan man derfor ikke tænke sig f. Eks. to Carboxylgrupper forenede til et Syreanhydrid, da der derved vilde blive to tilsvarende Aminogrupper frie, hvilket vilde give Molekulet en mere basisk Karakter end Spaltningsprodukterne. Man maa derfor tænke sig, at der bindes lige mange Aminogrupper og Carboxylgrupper, for at den neutrale Reaktion skal kunne opretholdes. Ved Spaltning af udpræget sure Proteinstoffer f. Eks. Casein eller flere Planteproteinstoffer dannes sædvanlig rigelige Mængder af Asparaginsyre eller Glutaminsyre, hvorfra den sure Reaktion (Overskud af Carboxylgrupper) kan tænkes at hidrøre, ligesom udpræget basiske Proteinstoffer, f. Eks. Histoner og Protaminer, giver Hexonbaser i rigelig Mængde, hvorfra den alkaliske Reaktion kan antages at hidrøre.

2) En Anhydriddannelse af Aminosyrerne som den antydede fører til saadanne Komplekser, som efter H. Schiff's Undersøgelser betinger Biuretreaktionen (S. 528). Behandles Proteinstofferne med Salpetersyrling, udvikles Kvælstof, idet de endestillede Amidgrupper sønderdeles. De derved

dannede Forbindelser viser, som det var at vente, ingen eller kun en meget svag Biuretreaktion, men spaltes de ufuldstændig, f. Eks. ved kortvarig Pepsinfordøjelse, dannes paany endestillede Amidgrupper, og Spaltningsprodukterne kan derfor igen give Biuretreaktion.

3) De S. 572 omtalte Synteser af Polypeptider er alle udførte paa en saadan Maade, at Forbindelserne kan betragtes som dannede ved Sammenknytning af Aminosyrer under Fraspaltning af Vand, og da i det mindste de mere sammensatte af dem i mangt og meget minder om Peptonerne, er der Rimelighed for at antage lignende Strukturforhold i Peptonmolekulet som i Polypeptidmolekulet.

Det her anførte taler for, men giver selvfølgelig intet Bevis for, at Proteinstofmolekulernes Bygning er den ovenfor skitserede. Heller ikke maa det glemmes, at der i Proteinstofferne indgaar Forbindelser, om hvis egenlige Karakter vi endnu kun ved saare lidt, (f. Eks. den glukosamingivende Gruppe), og som muligvis er bundne til Proteinstofmolekulet paa helt anden Vis. De fremførte Betragtninger gælder ikke saadanne, man tør maaske sige mere periferiske Dele af Proteinstofmolekulet, men kun dets egenlige Kærne.

Naar Proteinstofferne spaltes, kan det tænkes at ske væsenlig paa to Maader, enten a) saaledes, at Molekulerne deles i to eller flere Molekuler af nogenlunde samme Størrelsesorden, eller b) saaledes, at der fraspaltes Aminosyrer hist og her fra Molekulernes Periferi. Den gamle Kühne'ske Theori slutter sig nærmest til den første Opfattelsesmaade, idet den antager, at Proteinstofmolekulet bestaar af en eller flere let spaltelige Dele (Hemigrupper, hvoraf Protalbumoserne fremgaar) og en eller flere vanskelig spaltelige Dele (Antigrupper, hvoraf Heteroalbumoserne fremgaar) (S. 568). Denne Theori støttes dels ved, at man ved Trypsinfordøjelsen ikke er i Stand til at spalte Proteinstofferne saa vidt, at Produkterne er fuldstændig hydrolyserede (S. 566), dels ved Siegfried's Fremstilling af Antipeptoner og Kyriner (S. 570), der synes at vise, at enkelte Dele af Proteinstofmolekulet er særlig vanskelige at spalte. Men efter alt, hvad der hidtil foreligger, synes rigtignok Fischer's og Abderhalden's ufordøjelige Polypeptider at have en hel anden Sammensætning end Siegfried's Kyriner, hvis Hovedbestanddele er Hexonbaser.

For den anden Opfattelsesmaade taler den Omstændighed, at fuldstændig hydrolyserede Produkter, Aminosyrer, optræder meget snart ved en Proteinstofspaltning, saa at f. Eks. Tyrosin og Leucin ved en Enzymfordøjelse ofte begynder at udskille sig, længe før alle Albumoser er spaltede, ja ofte dannes allerede ved kortvarig Opvarmning af Proteinstofferne med fortyndede Syrer eller Alkalier (se Acidalbuminerne og Alkalialbuminater; S. 567).

A. Kossel[1]) tager Hensyn baade til den første og den anden Spaltningsmaade, idet han opfatter Proteinstofmolekulet eller rettere enhver af de deraf dannede Albumoser som bestaaende af en protaminlignende, det vil sige argininrig Kærne, hvortil de øvrige Aminosyrer i større eller

[1]) Ber. 34, 3235 (1901).

mindre Mængde er knyttede. Naar disse sidste lidt efter lidt fraspaltes, bliver Kærnen rigere og rigere paa Arginin, ganske som Siegfried har fundet ved Kyrinerne (S. 570).

Sandsynligvis kan Spaltningen forløbe snart paa den ene, snart paa den anden og snart paa begge Maader, og dens Forløb betinges af de anvendte Midler, der rimeligvis virker specifikt overfor de forskellige i Proteinstofmolekulet forekommende Bindinger -CH-NH-CO-, hvis Stabilitet, især overfor Enzymer, godt kan tænkes afhængig af de ved CH-gruppen indgaaende asymmetrisk lejrede Radikaler (sml S. 315). Hvad der altsaa viser sig som en Antigruppe overfor et Enzym behøver ikke at være det overfor et andet; O. Cohnheim[1]) har saaledes vist, at Erepsin kan spalte saavel Heteroalbumose (Antialbumose) som Antipepton til Stoffer, der ikke giver Biuretreaktion, om end Spaltningen foregaar noget langsommere end ved Protalbumoser (Hemialbumoser) og Pepsinpeptoner. I øvrigt er dette interessante Omraade foreløbig kun saare lidt systematisk bearbejdet[2]).

G. Muldstoffer.

Muldstoffer (Humusstoffer, Huminstoffer) er brune eller sorte, amorfe, ofte kolloidale Forbindelser, der dannes ved Sønderdeling af organiske Stoffer, særKulhydrater og Proteinstoffer. Efter Oprindelsen er de kvælstoffrie eller kvælstofholdige og indeholder i øvrigt Kulstof, Brint, Ilt og undertiden Svovl, Phospbor og Jern. De findes i Naturen, især i Muldjord, og har deraf deres Navn. Men de kan ogsaa fremstilles kunstigt f. Eks. af Kulhydrater S. 283); er der samtidig kvælstofholdige Stoffer tilstede, f. Eks. Urinstof, Aminosyrer e. l., dannes kvælstofholdige Muldstoffer. De kvælstoffrie optager allerede Ammoniak af Luften, og herved dannes ikke blot Ammoniaksalte af de sure Muldstoffer, men tillige Forbindelser, hvis Kvælstof er meget fast bundet, og som ved passende Sønderdeling giver Pyrrol, Pyridin o. l. Mange iltes allerede i spredt Dagslys til Kulsyre og gule, opløselige Produkter.

Muldstoffernes empiriske Formler er usikre, deres Konstitution er ganske ubekendt. Nyere Undersøgelser peger dog i saa Henseende i bestemte Retninger. De af Kulhydrater fremstillede giver med konc. Salpetersyre Produkter, som med Cyankalium viser Isopurpursyrereaktion (S. 382) og derfor sikkert indeholder Nitrophenoler. De kvælstoffrie Muldsyrer danner med varmt Chlornatron bl. a. Mellithsyre (S. 417); ogsaa paa anden Maade kan de give Produkter, der med Ammoniak giver Imider af Mellithsyre. Selv om de er fremstillede af alifatiske Forbindelser, maa de altsaa indeholde en Benzolgruppe. Andre Forhold tyder paa, at de ogsaa indeholder en Furfuranring (S. 467). Da flere Chlorsubstituter af Muldstoffer med Alkalier giver Chloroform, maa de sandsynligvis indeholde Alkyler eller Ketongrupper. Hermed stemmer, at de lettere dannes af Ketoser end af Aldoser, og at blandt de aromatiske Forbindelser især

[1]) Z. phl. Ch. 35, 138 (1902). [2]) Se dog L. Pollak. Beitr. 6, 95 (1904).

Chinon let danner Muldstoffer. Man tør derfor muligt betragte disse som kondenserede Ketonderivater, der baade indeholder cykliske og alifatiske Grupper, og hvis Molekuletal er meget høje.

I Naturen findes Muldstoffer især i Muldjord, Tørv og Brunkul, i Mineralet Dopplerit, som undertiden forekommer i Tørvejord og bestaar af Calcium- og Magniumsalte af Humussyrer, samt i enkelte Svampe. De mulddannende Stoffer er Proteinstoffer, saavel fra Dyre- som Planteriget, Kulhydrater og nogle Plantesyrer. Omdannelsen af disse Stoffer til Muldstoffer (Formuldning[1]) sker ved Mikroorganismer under Medvirkning af Regnorme, Insekter og enkelte højere Svampe, og maa betegnes som en langsom Iltning. Sammensætningen vil derfor være afhængig af mange Forhold, og Muldstofferne i Naturen vil altid være en kvælstofholdig Blanding, som ikke lader sig adskille i nogenlunde vel karakteriserede kemiske Individer.

I Reglen deler man dem i: 1) Neutrale Muldstoffer (Ulmin, Humin), der er uopløselige i Alkalier, men ikke viser fremtrædende kemiske Egenskaber, og 2) Muldsyrer, som er mere eller mindre opløselige i Vand og i svage Syrer (Phosphorsyre, Borsyre), men uopløselige i Saltopløsninger og i fortyndede stærke Syrer. I Alkalier opløses de og udskilles igen af Opløsningen med fortyndede stærke Syrer. Den Humussyre, der udskilles af Alkaliopløsninger af naturligt Muldstof, er altid kvælstofholdig, og ved gentagen Opløsning i Alkali og Fældning med Syre stiger Bundfaldets Kvælstofindhold, et Bevis paa, hvor fast Kvælstoffet maa være bundet i disse Stoffer.

Af de muldsure Salte (Humater) er Alkalisaltene opløselige, næsten alle andre uopløselige i Vand. Calciumhumat iltes lettere end fri Humussyre og danner herved Calciumcarbonat, som paa ny kan binde fri Humussyre, der da igen iltes osv. Det Forhold har stor Betydning i Naturen og er Grunden til, at Muldstoffer let sønderdeles i kalkrig Jordbund.

De første Iltningsprodukter, som opstaar ved Formuldningsprocessen i Naturen, er kvælstofholdige og kvælstoffrie Muldsyrer, som især opstaar, naar Luften kun har ringe Adgang til Jordbunden. Ved videre Iltning gaar den kvælstofholdige Muldsyre direkte over til uopløseligt Humin, medens den kvælstoffrie først omdannes til Hymatomelansyre[2]) og først derpaa til Humin. Hymatomelansyre er et fint, brunt Pulver, som er opløseligt i Alkohol og faar i uren Tilstand ved at udtrække Tørv med Vinaand. Ved videre Iltning spaltes Huminet i Naturen til Kulsyre og letopløselige Syrer. Disse er ikke nøjere undersøgte, men til dem hører[3]) Kildesyre (Krensyre) og Kildesatssyre (Apokrensyre), af hvilke den første er næsten ufarvet, men ved Iltning bliver brun, idet den gaar over til den sidste. I Tidens Løb iltes den naturlige Humus fuldstændig til Kulsyre, Vand, Salpetersyre, Svovlsyre og Phosphorsyre.

---

[1]) E. Wollny: Die Zersetzung der org. Stoffe und die Humusbildungen. Heidelberg. 1897. [2]) Hoppe-Seyler. Z. phl. Ch. 13, 90 (1890). [3]) Berzelius. Pogg. 29, 3, 238 (1383).

Humussyren hæmmer de kvælstofholdige Stoffers Sønderdeling ved Bakterier. Sur Formuldning kan imødegaas ved Vandafledning, der letter Luftens Adgang, samt ved Mergling og Bearbejdning (sml. Calciumhumat). Skønt Humus ikke er Plantenæring, er det værdifuldt især for Sand-, Ler- og Kalkjorder, fordi det optager og tilbageholder Vand, fordi det paa Grund af sin mørke Farve let opvarmes af Solen, og fordi dets stadige Iltning udvikler Varme og Kulsyre.

God Agerjord inderholder 2-3 % Humus, mager Agerjord 0,5-1 % den vedvarende Græsjord 3-4 %.

Kunstige Muldstoffer eller dog Stoffer, der i flere Henseender ligner Muldstoffer, kan faas paa mange Maader, saaledes:

1) Ved fortsat Ophedning af Kulhydrater med mere eller mindre konc. Svovl- eller Saltsyre[1]) faas Produkter med 62-66.5 % C og 3.4-4.8 % H. Ogsaa ved Ophedning af Glucose med Vand under Tryk[2]) eller ved Kogning af Glucuronsyre (S. 280) eller Tannin (S. 411) med Saltsyre dannes saadanne Stoffer. — 2) Ved Indvirkning af Chlorzink paa alifatiske Anhydrider f. Eks. Eddikesyreanhydrid. Herved dannes sikkert ketonagtige Mellemprodukter. — 3) Ved samtidig Indvirkning af Alkalier og Luft paa flere aromatiske Forbindelser. Chinon iltes allerede med luftfrit Vand ved 15°-20° efterhaanden til brunsort »Chinulmin«, idet der samtidig dannes Hydrochinon[3]). Pyrogallol og Protocatechusyre giver med Ammoniak og Luft kvælstofholdige Muldstoffer[4]). 4) Ved fortsat Kogning af Proteinstoffer med fortyndede Syrer dannes kvælstofholdige Muldstoffer; utvivlsomt er dette sekundære Produkter, som opstaar af Proteinstoffernes primære Spaltningsprodukter. Hermed stemmer, at Tyrosin ved Kogning med Glucose og Saltsyre giver kvælstofholdigt Muldstof i rigelig Mængde, og at det kulhydratrige Ægalbumin giver rigeligt Humin ved Kogning med Saltsyre (sml. S. 560, Anm.). 5) Ved Henstand af vandigt Cyan (eller Cyanbrinte) (S. 42-43), eller ved Indvirkning af Cyan paa tørt eller vandigt Ammoniak dannes den saakaldte Azulm- eller Azulminsyre[5]). — 6) Sorte, om Muldstoffer mindende Forbindelser dannes ved Reduktion af Natriumdinitrobenzoat med Natriumamalgam[6]).

---

[1]) Fausto Sestini. Landwirtsch. Versuchsstat. **26**, 285 (1881), **27**, 163, (1882). Berthelot og André. C. R. **112**, 916, 1237 (1891), **114**, 41 (1892). Conrad og Guthzeit. Ber. **19**, 2850 (1886). [2]) Raýman og Šulz. Z. ph. Ch. **21**, 490 (1896). [3]) F. Sestini. Proc. soc. Toscana di scienze nat. 1901. Montamari. Staz. sperimentali agron. ital. **37**, 815 (1904). [4]) Hoppe-Seyler. Z. phl. Ch. **13**, 100 (1880). [5]) Se især O. Jacobsen og Emmerling. Ber. **4**, 948 (1871). [6]) Meyer og Michler. Ib. **6**, 746 (1873).

International
Nomenklatur for Kulstofforbindelserne[1]).

I April 1892 vedtoges paa et Møde i Genève af Kemikere fra forskellige Lande, ved Siden af det sædvanlige Navn paa en organisk Forbindelse at indføre et officielt til Brug i Registre og større Haandordbøger. Uagtet Forslaget er forblevet ufuldstændigt — det berører f. Eks. ikke Forbindelser af forskellige Funktioner, kun højst flygtigt de aromatiske og slet ikke de heterocykliske Forbindelser — og uagtet det behandler alifatiske Syrer efter et Princip, som vanskeligt lader sig anvende paa de aromatiske, skal dets vigtigste Punkter dog her kort gengives, fordi det undertiden anvendes i videnskabelige Afhandlinger og tildels benyttes i Beilstein's Handb. d. org. Chemie, 3. Udg.

Forbindelsernes Navne afledes af de tilsvarende Kulbrinter med samme Antal Kulstofatomer ved tilføjede Endestavelser.

Paraffinernes Navne ender paa *-an* (*-ané*), og de 4 første normale benævnes Methan, Æthan, (Éthane), Propan og Butan. For de højere afledes Navnene af de græske Talord. Paraffiner med Sidekæder benævnes som Substituter af den længste normale Kæde i Kulbrinten. Saaledes hedder $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_3$ hverken Isobutan eller Trimethylmethan, men Methylpropan; $\begin{matrix}CH_3.CH_2\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH_3$ hedder Æthylpentan. Findes der Alkyler i Sidekæden, betegnes disse ved Præfixerne Metho-, Ætho- osv. i Sidekæden, medens Methyl, Æthyl osv. kun bruges om Substitutioner i Hovedkæden. En Kulbrinte som

$$CH_3.CH_2.CH.CH_2.CH_3$$
$$\quad\quad\quad

bliver Æthylen: Æthen, Propylen: Propen, Diallyl: Hexadien. For Kulbrinter med en tredobbelt Binding, bliver Endelsen *-in*, for Kulbrinter med 2 tredobbelte Bindinger, bliver den *-diin*; er der baade en dobbelt og en tredobbelt Binding, ender Navnet paa *-enin*. Acetylen bliver altsaa Æthin, Dipropargyl: Hexadiin, Divinyl: Butadien, Isopren: Butadien-Methyl-2, idet Numereringen begynder fra den Ende, der ligger en Sidekæde nærmest. Er der ingen Sidekæde, fra den, der ligger en Dobbeltbinding nærmest. Om nødvendigt, betegnes Dobbeltbindingernes Plads ved Numeret af det Kulstofatom, hvorfra de gaar ud, altsaa:

$CH_2{=}CH.CH_2.CH_3$ (Buten-1), $CH_3.CH{=}CH.CH_3$ (Buten-2)

Halogensubstituter betegnes ganske analogt. En Forbindelse som $CHCl_2.CH_2.CHCl.CH_3$ bliver: Butandichlor-1-Chlor-3.

Medens de her anførte Navne foreslaas brugte i Registre, kan man i Afhandlinger af Bekvemmeligheds- eller Vellydshensyn godt nævne Hovedkæden sidst, altsaa i Stedet for det sidste Navn sætte Dichlor-1-Chlor-3-Butan og i Stedet for Hexanmethyl-2 sætte Methyl-2-Hexan.

Funktioner betegnes ved Suffixer til Kulbrinten, Alkoholer ved *-ol*, divalente Alkoholer ved *-diol*, Mercaptaner ved *-thiol*, Aldehyder ved *-al*, Thioaldehyder ved *-thial*, Ketoner ved *-on*, Thioketoner ved *-thion*. Diketoner ved *-dion* osv. Altsaa hedder Æthylalkohol: Æthanol, Æthylenalkohol: Æthandiol, Glycerin: Propantriol, Allylalkohol: Propenol, Propargylalkohol: Propinol, Mannit: Hexanhexol, Æthylmercaptan: Æthanthiol, Aldehyd: Æthanal, Acetone: Propanon, Methylpropylketon: Pentanon-2, Diæthylketon: Pentanon-3, Acetylacetone: Pentadion-2.4.

Æthere betegnes ved den Kulbrinte, hvoraf Alkylet afledes, med et Indskud af *-oxy*. Altsaa Methylæthylæther: Methan-oxy-Æthan, Diæthylæther: Æthan-oxy-Æthan.

I Syrer regnes Carboxyl-Kulstoffet med til den Kulbrinte, hvoraf Syren afledes. Betegnelsen er for Syrer forskellig efter Sprogene. Paa fransk bliver Eddikesyre: Acide éthanoïque, paa tydsk: Æthansäure; Ravsyre: Acide butanedioïque og Butandisäure. Paa dansk vil man sige: Æthansyre, Butandisyre. Metal- og Alkylsalte ligesom Syreanhydrider benævnes i Overensstemmelse hermed.

Aminer, Amider, Imider, Amidiner. Amidoximer, Urinstoffer, Guanidiner skifter ikke Navn, men det maa bemærkes, at f. Eks. Acetonitril, $CH_3.CN$, hedder Æthannitril. Carbimider hedder: Alkylcarbonimider og Sennepsolier: Alkyl-thion-carbonimider.

ALFABETISK REGISTER

A.

Acaroidharpiks 496.
Acetal 261.
Acetaldehyd 262.
Acetaler 261.
Acetamid 220.
Acetanilid 365.
Aceteddikesyre 270.
Aceteddikeæthersynteser 144.
Acetondicarbonsyre 271.
Acetone 265.
Acetonylacetone 268.
Acetophenon 400.
Acetoximer 258.
Acetylacetone 147, 267.
Acetylchlorid 160.
Acetylen 6, 337.
Acetylendicarbonsyre 144.
Acetylener 336.
Acetylsulfid 199.
Acetylurinstof 245.
Acidalbuminer 567.
Aconitsyre 142.
Acridin 468, 475.
Acrolein 81.
Acrylsyre 132 f.
Acyl 10.
Acylchlorider 159.
Adenin 252.
Adipinsyre 109 f.
Adonit 83.
Alanin 222, 562.
Alanylglycylglycin 572.
Albuminer 531.
Albuminoider 555.
Albuminstoffer 522.
Albumoser 568.
Aldehyd 11, 262.
Aldehydalkoholer 272 f.
Aldehyder 254 f.
Aldehydsyrer 268 f,
Aldol 263.
Aldoser 272 f.
Aldoximer 258.
Alifatisk 7.
Alizarin 444 f.
Alizarinbordeaux 445.
Alizarincyanin R 445.
Alkalialbuminater 567.
Alkaloider 498 f.
Alkoholater 69.
Alkoholer 8, 60.
Alkyl 8.
Alkylbenzoler 388 f.
Alkylsalte 12, 169.
Alkylsalte, af fede Syrer 180 f.
Alkylsalte, af Mælkesyre 179.
Alkylsalte, af Oxalsyre 179.
Alkylsalte af Salpetersyrling 191.
Alkylsalte af Svovlsyrling 193.
Alkylsalte, af Thiocyansyre 189.
Alkylsalte, af Trithiokulsyre 200.
Alkylsalte, af uorganiske Syrer 177.
Alkylsalte, Dannelse 172.
Allantoin 247.
Allen 340.
Alloxan 246.
Alloxansyre 247.
Alloxantin 246.
Allylalkohol 80.
Allylen 339.
Aloe 497.
Amider 218 f.
Amidiner 223.
Amidoazobenzol 373.
Amidobenzoesyre 401.
Amidobenzol 363 f.
Amidodimethylanilin 365.
Amidoguanidin 242.
Amidophenol 381.
Amidotoluoler 392.
Amidoximer 233.
Amidoæthylanisol 381.
Amin 12.
Amidsyrer 231.
Aminer 201 f.
Aminokorksyre 562.
Aminooxyravsyre 562.
Aminosmørsyre 562.
Aminotetraoxycapronsyre 555, 562.
Aminovalerianesyre 562.
Aminsyrer 222.
Ammoniakgummi 497.
Ammoniumbaser 207.
Amygdalin 509.
Amygdalinsyre 510.
Amylalkohol 63 f., 66, 563.
Amyloid 308.
Amylum 304.
Anethol 407.
Angelicasyre 133.
Anhydrider 10.
Anilin 363.
Anilinblaat 426.
Anilingult 374.
Anilinoeddikesyre 366.
Anisaldehyd 407.
Anisalkohol 407.
Anisidin 455.
Anisoler 379, 381.
Anissyre 407.
Anthracen 357, 440.
Anthracenformler 353.
Anthrachinon 442.
Anthrachinonsulfonsyrer 443.
Anthranilsyre 401.
Anthrapurpurin 444.
Antifebrin 366.
Antipepton 570.
Antipyrin 458.
Antivinsyre 122 f.
Apokrensyre 581.
Arabinose 274.
Arabinsyre 301.
Arabit 83.
Arabonsyre 130.
Arachinsyre 85 f.
Arbutin 509, 511.

Arginin 562.
Aromatisk 7.
Arsiner 213.
Asa foetida 497.
Asparagin 230.
Asparaginsyre 229, 562.
Asphalt 325.
Aticonsyre 142.
Atropasyre 437.
Atropin 499, 505.
Aurin 426.
Autolyse 574.
Azelainsyre 109 f.
Azobenzol 367.
Azofarvestoffer 373 f.
Azoxybenzol 367.

B.

Balata 486.
Balsamer 498.
Barbitursyre 246.
Bassorin 303.
Beg 358.
Behensyre 85 f.
Benzalchlorid 396.
Benzaldehyd 395.
Benzaldoxim 397.
Benzamid 399.
Benzantialdoxim 397.
Benzhydrol 399.
Benzidin 368, 454.
Benzidinfarvestoffer 455.
Benzil 433.
Benzilsyre 433.
Benzoe 496.
Benzoeharpiks 397, 496.
Benzoesyre 397.
Benzoesyreanhydrid 399.
Benzoesyresulfinid 393.
Benzoin 433.
Benzol 357 f.
Benzolformler 350.
Benzolsulfonsyrer 377.
Benzonitril 398.
Benzophenon 399.
Benzopurpurin 455.
Benzopyron 476.
Benzotrichlorid 397.
Benzoyl 397.
Benzoylchlorid 399.
Benzoylecgonin 507.
Benzsynaldoxim 397.
Benzylalkohol 394.
Benzylchlorid 394.
Benzylphenylhydrazin 372.
Benzylphenylketon 433.
Berlinerblaat 51.
Betain 228.
Biebrich-Skarlagen 453.
Bilirubin 521.
Biliverdin 521.
Bisazoforbindelser 374.
Bismarckbrunt 374.
Bittermandelolie 395.
Bitterstoffer 515.
Biuret 240.
Bivoks 181.
Bixin 518.
Bladgrønt 518.
Bleu de Lyon 426.
Blod 533.
Blodlegemer 549.
Bomuldsfarvestoffer 455.
Bomuldskrudt 310.
Boraxvinsten 125.
Borneol 492.
Bornylen 487.
Brasilein 516.
Brasilin 516.
Brassidinsyre 133.
Brillantgrønt 421.
Brombenzol 360
Rrommalonsyre 114.
Brommethyl 156.
Bromoform 327.
Brompropionsyre 100.
Bromæthyl 156.
Brucin 499, 501.
Brækvinsten 124.
Butylalkohol 63 f. 96.
Bygsukker 296.

C.

Cadaverin 209.
Cadinen 487.
Caffein 252. 499.
Camphen 479, 487.
Campherarter 490.
Campher, kunst. 485.
Camphersyre 491.
Canadabalsam 498.
Cantharen 515.
Cantharidin 515.
Cantharsyre 515.
Caprinsyre 85 f.
Capronsyre 85 f.
Caprylsyre 85 f.
Caramel 296.
Carbaminsyre 237.
Carbazol 457, 466.
Carbazolgult 466.
Carbimider 188.
Carbinol 62.
Carbolsyre 380.
Carbolsyre, raa 393.
Carbonylaminer 188.
Carboxyl 10.
Carbylsulfat 195.
Carminsyre 517.
Carnaubavoks 182.
Carthamin 517.
Carvacrol 414.
Carvestren 479.
Carvon 483.
Caryophyllen 487.
Casein 542.
Catechin 516.
Catechu 412.
Cellobiose 308.
Celluloid 310.
Cellulose 306.
Ceresin 326.
Cerotinsyre 85 f.
Cerylalkohol 64.
Cetylalkohol 64.
Chelidonsyre 475.
Chinalizarin 445.
Chinasyre 413.
Chinhydron 387.
Chinidin 502.
Chinin 498, 502.
Chinizarin 445.
Chinolin 357, 468, 473.
Chinon 386.
Chinoner 385.
Chloral 264.
Chloralhydrat 264.
Chloranil 387.
Chloranilsyre 387.
Chlorbenzol 360.
Chloreddikesyre 98.
Chlormethyl 156.
Chloroform 326.
Chlorophyl 518.
Chlorpikrin 329.
Chlorpropionsyre 100.
Chloræthyl 156.
Cholalsyre 520.
Cholesterin 520.
Cholin 210.
Cholsyre 520.
Chondroidin 555.
Chondromucoid 555.
Chondrosin 555.
Chromon 476.
Chromotrop 453.
Chromotropsyre 452.
Chrysamin 455.
Chrysin 476.
Chymosin 319.
Cinchonidin 502.
Cinchonin 498, 502.
Cinnamein 436
Cinnamylalkohol 435.

Citraconsyre 139 f.
Citral 493.
Citrater 130.
Citronsyre 128.
Clupein 546.
Cocain 499, 506.
Codein 498, 504.
Collidin 469.
Collodium 310.
Collodiumbomuld 309.
Conalbumin 532.
Conglutin 537.
Congocorinth 456.
Congorødt 455.
Coniferin. 408, 509, 513.
Coniin 472, 498.
Capaivabalsam 498.
Copal 496.
Corallin 426.
Crotonolie 133.
Crotonsyre 132 f.
Cumarin 438.
Cumarinsyre 438.
Cumarsyre 438.
Cuminol 415.
Cuminalkohol 415.
Cuminsyre 415.
Cnrcuma 517.
Curcumin 517.
Cyan 41.
Cyanamid 59, 238.
Cyanater (af Alkyler) 188.
Cyanbrinte 42.
Cyanchlorid 58.
Cyanhydriner 102.
Cyanider, enkelte 45.
Cyanider, komplexe 47.
Cyanjodid 59.
Cyansyre 55, 238.
Cyanurchlorid 58.
Cyanursyre 58.
Cykloparaffiner 341.
Cyklopentadien 342.
Cymol 389 f., 414.
Cystein 229.
Cystin 229, 562.
Cytosin 547.

D.

Dammar 496.
Daphnin 509, 513.
Daphnetin 513.
Dehydroslimsyre 467.
Dekylalkohol 64.
Dextrin 300.
Dextrose 283.
Diacetin 186.
Diacetyl 267.
Diacetylen 340.
Dialdehyder 266 f.
Diallylen 340.
Dialursyre 247.
Diaminer 208.
Diamidobenzol 366.
Diaminoeddikesyre 562.
Diaminooxysebacinsyre 562.
Diaminotrioxylaurinsyre 562.
Diastase 312, 316.
Diazoamidoforbindelser 372.
Diazoamidobenzol 373.
Diazobenzolsalte 368.
Diazobenzolsulfonsyre 371.
Diazoeddikeæther 231.
Diazoforbiudelser 368, 377.
Diazoguanidin 242.
Diazol 457.
Diazomethan 237.
Diazonaphtalin 450.
Diazotering 368.
Dibrombenzoler 359, 360.
Dibromravsyre 116.
Dichloreddikesyre 98.
Dichlorhydrin 158.
Digallussyre 411.
Digitalin 511.
Digitalis 509, 511.
Digitalose 511.
Digitogenin 511.
Digitonin 511.
Digitoxigenin 511.
Digitoxin 511.
Digitoxose 511.
Diglycerin 80.
Diglykolsyre 167.
Diglykolsyreanhydrid 167.
Dihydropyrrol 458.
Diketohexamethylen 343.
Diketoner 266 f.
Dimethylanilin 364.
Dimethylbenzol 389 f.
Dimethylmalonsyre 110.
Dimælkesyre 167.
Dinitrobenzol 362.
Dinitrodiphenyl 454.
Dioser 272.
Dioxyacetone 273.
Dioxyanthrachinon 444 f.
Dioxybenzoler 382.
Dioxymaleinsyre 141.
Dioxyvinsyre 131.
Dipalmitin 186.
Dipenten 479.
Diphenmonazol 457.
Diphenyl 454.
Diphenylacetylen 434.
Diphenylamin 365.
Diphenylcarbinol 399.
Diphenylhydrazin 372.
Diphenyljodoniumforbindelser 361.
Diphenylmethan 418.
Diphenylmethanfarvestoffer 419 f.
Diphenylæthan 432.
Diphenylæthylen 434.
Dippelsolie 469.
Dipropargyl 340.
Disaccharider 276, 294.
Disazoforbindelser 374.
Distearin 186.
Dividivi 412.
Divinyl 83, 340.
Diæthylsulfinilte 199.
Diæthylsulfon 199.
Diæthylphosphinsyre 212.
Dulcit 83.
Dulcitan 166.
Durol 389 f.
Dynamit 178.
Drageblod 496.
Druesukker 275, 283.
Druesyre 122 f.
Døglingsyre 133.
Døglingtran 182.

E.

Ecgonin 507.
Eddikesyre 85 f. 89.
Eddikesyreanhydrid 164.
Edestin 536.
Egegarvesyre 412.
Elaidin 183.
Elaidinsyre 133 f.
Elastin 559.
Elementæranalyse 13.
Elemi 496.
Elæopten 478.
Emodin 513.
Emulsin 315.
Enantiomorfi 35.
Enfleurage 478.
Enolform 147.
Enzymprocesser 311, 565.
Eosin 430.
Epichlorhydrin 159.
Erepsin 573.
Erucasyre 133.
Erythrin 393, 430.
Erythrit 82.
Erythrittetrasvovlsyre 171.

Erythronsyre 121.
Erythrose 274.
Erythrosin 430.
Erythrylose 274.
Eserin 499, 506.
Eugenol 439.
Euphorbium 497.

F.

Farvestofbase 420.
Farvestoffer, naturl. 515.
Fedtstoffer 183.
Fehling's Vædske 125.
Fenchen 479.
Ferment 311.
Ferridcyanbrinte 54.
Ferridcyankalium 52.
Ferrocyanbrinte 54.
Ferrocyankalium 49.
Ferulasyre 439.
Fibrin 533, 538, 539.
Fibringlobulin 539.
Fibrinogen 533, 538.
Fisetin 476.
Flavon 476.
Flavopurpurin 444.
Fluorescein 429.
Fluoroform 326.
Formaldehyd 261.
Formalin 262.
Formamidin 251.
Forraadnelse 317, 574.
Frangulin 509, 513.
Fraxetin 513.
Fraxin 513.
Fructose 275, 285.
Frugtsukker 285.
Fuchsin 423.
Fucose 275.
Fulven 342.
Fumarsyre 139.
Furan 467.
Furfuran 467.
Furfurol 468.
Furfurylalkohol 468.
Fuselolie 65, 563.

G.

Galaktonsyre 131.
Galaktose 275, 285.
Galdestoffer 519.
Galdesyrer 519.
Galipen 487.
Gallusgarvesyre 411.
Gallussyre 409.
Galæbler 411.
Gambin 412.
Garvestoffer 412.
Garvning 558.
Gelatine 557.
Gelose 303.
Geraniol 493.
Geraniumsyre 494.
Globin 546, 552.
Globuliner 535.
Glucononit 84.
Gluconsyre 131.
Glucoproteider 554.
Glucose 275, 283.
Glutaminsyre 230, 562.
Glutarsyre 110 f.
Gluten 537.
Glutencasein 537.
Glutengliadin 537.
Glutin 536, 557.
Glutokyrin 570.
Glycerider 85.
Glycerin 77.
Glycerinaldehyd 272.
Glycerinphosphorsyre 171.
Glycerinsyre 118.
Glycerintrisvovlsyre 171.
Glycerinæther 166.
Glycid 80, 166.
Glycin 222, 225, 562.
Glycylalanin 571.
Glykocholsyre 519.
Glykocyamin 244.
Glykogen 300.
Glykoler 74.
Glykolid 167.
Glykolsyre 102 f.
Glykolsyreanhydrid 166.
Glykosider 508.
Glyoxal 267.
Glyoxylsyre 117, 268.
Guajac 496.
Guanidin 241.
Guanin 252.
Gulonsyre 131.
Gulose 275.
Gummi 301.
Gummigut 497.
Gummiharpiks 497.
Gummilak 496.
Gurjunbalsam 498.
Guttapercha 489.
Gæring, 65, 311.
Gæring, slimet 318.

H.

Haloidacetiner 186.
Harpikser 496.
Harpikssæber 497.
Helianthin 375.
Heliotropin 409.
Heptylalkohol 64.
Herapathit 501.
Hexahydrobenzol 342.
Hexahydroisophtalsyre 344.
Hexahydrophtalsyre 344.
Hexahydropyridin 471.
Hexahydroterephtalsyre 344.
Hexamethylen 342.
Hexamethylendicarbonsyre 343.
Hexamethylentetramin 262.
Hexaoxyhexamethylen 343.
Hexaoxybenzol 385.
Hexonbaser 563.
Hexoser 275.
Hexylalkohol 64.
Hippursyre 397, 400.
Histidin 562.
Histoner 545.
Homatropin 506.
Homologi 26.
Honningsten 417.
Honningstensyre 417.
Humin 581.
Humulen 487.
Humussyre 581.
Husblas 557.
Hvalrav 181.
Hydantoinsyre 244.
Hydracrylsyre 104 f.
Hydraziner 206.
Hydraziner, aromat. 371.
Hydrazobenzol 367, 368.
Hydrobenzoin 433.
Hydrochinon 383.
Hyoscyamin 499, 505.
Hypnon 400.
Hypogæasyre 133.
Hypoxanthin 252.
Hystazarin 445.
Hæmatein 516.
Hæmatin 552.
Hæmatoxylin 516.
Hæmin 552.
Hæmochromogen 553.
Hæmoglobin 549.
Højrevinsyre 123, 128, 293.

I.

Idose 275, 289.
Imider 232.
Imidoæthere 233.
Indican 462, 509, 510.
Indigoblaat 463.

Indigocarmin 465.
Indigohvidt 464.
Indigosulfonsyrer 464.
Indigotin 459, 463.
Indol 457, 459, 462.
Indopheninreaktion 457.
Indoxyl 459, 462.
Induliner 375.
Inosit 343.
Inulin 300.
Invertin 312, 314.
Invertase 314.
Invertsukker 286.
Ionon 495
Iron 495.
Isatin 459, 460.
Isatinsyre 460.
Isoborneol 492.
Isochinolin 474.
Isocyanater (af Alkyler) 188.
Isodibromravsyre 116.
Isoeugenol 439.
Isoleucin 562.
Isomeri 28.
Isonicotinsyre 470.
Isooliesyre 137.
Isophtalsyre 348, 416.
Isopren 340, 479.
Isopurpursyre 382.
Isoravsyre 110.
Isosmørsyre 85 f.
Isovalerianesyre 85 f. 91.
Isæthionsyre 195.
Itaconsyre 139 f.

J.

Japancampher 490.
Japanvoks 182.
Jodbenzol 360.
Jodmethyl 156.
Jodoform 328.
Jodobenzol 361.
Jodol 457.
Jodosobenzol 361.
Jodpropionsyre 100.
Jodæthyl 156.
Jordnødolie 85.
Jordvoks 326.

K.

Kaffesyre 438.
Kakaosmør 85.
Kakodylforbindelser 213.
Kanelaldehyd 435.
Kanelalkohol 435.
Kanelsyre 436.
Katalase 539.
Kautschuk 487.
Keratin 558.
Ketohexamethylen 266, 342.
Keton 11, 254 f.
ketonalkoholer 272 f.
Ketonform 147.
Ketonsyrer 268 f.
Ketopentamethylen 266.
Ketoser 272 f.
Kildesatssyre 581.
Kildesyre 581.
Kino 412.
Kirsebærgummi 303.
Knaldsyre 244.
Kokosnødolie 85.
Kolofon 496.
Komensyre 476.
Konstitutionsformel 25.
Kork 310.
Korksyre 109 f.
Krap 446.
Kreatin 244.
Kreatinin 245.
Krensyre 581.
Kreosol 394.
Kresol 357, 393.
Kresolin 393.
Krokonsyre 387.
Krystalviolet 425.
Kulhydrater 293.
Kuliltekalium 385.

L.

Lacdye 496.
Lactalbumin 534, 542.
Lactamer 227.
Lactid 167.
Lactobiose 297.
Lactoglobulin 535, 542.
Lactoner 168.
Lactose 297.
Lakmus 394.
Lanolin 521.
Laurbærolie 85.
Laurinsyre 85 f.
Lecithin 210
Legumin 537.
Leucin 222, 226, 562.
Leucinimid 571.
Leukoforbindelser 420.
Leukomalachitgrønt 421.
Lichenin 303.
Ligalkaloider 209.
Lignin 306.
Lignocerinsyre 85 f.
Ligroin 325.
Lim 556.
Limonen 479, 482.
Linalool 494.
Linolsyre 137.
Lipase 316.
Lutein 545.
Luteolin 477.
Lutidin 469.
Lysin 227, 562.
Lysol 393.
Lyxonsyre 130, 282.
Lævulinsyre 270.
Lævulose 275, 285.
Løbe 319.

M.

Magniumalkylforbindelser 152, 215.
Malachitgrønt 421,
Malater 119.
Maleinsyre 139.
Maleinsyreanhydrid 139.
Malonsyre 109 f.
Malonsyreæthersynteser 149.
Maltase 314.
Maltol 476.
Maltose 294, 298.
Manchesterbrunt 374.
Mandelsyre 397.
Mannit 83.
Mannitan 166.
Mannithexasvovlsyre 171.
Mannoheptit 84.
Mannonsyre 131.
Mannooktit 84.
Mannose 275, 284.
Margarinsyre 85 f.
Mastix 496.
Masut 326.
Mauvein 364.
Mekonsyre 476,
Melasse 296.
Melibiose 299.
Melissinsyre 85 f.
Mellithsyre 417.
Melitriose 299.
Melstof 304.
Menthol 493.
Menthon 493.
Mercaptaner 196.
Mercaptaler 259.
Mercaptoler 259.
Mesaconsyre 139 f.
Mesovinsyre 122 f.
Mesoxalsyre 121, 271.
Mesitylen 389 f.
Mesitylensyre 390.
Metalalkylforbindelser 151, 215.
Metaldehyd 262.

Metarabinsyre 302.
Metastyrol 434.
Methan 2, 324.
Methyl 3.
Methylal 261.
Methylalkohol 63, 67.
Methylanilin 364.
Methylbenzol 389 f.
Methylchloroform 329.
Methylcrotonsyre 133.
Methylcyanid 187.
Methyldivinyl 340.
Methylen 4.
Methylenblaat 365.
Methylenchlorid 328.
Methylenjodid 328.
Methylgrønt 425.
Methylhydantoinsyre 244.
Methylindol 462.
Methylisopropylbenzol 414.
Methylmalonsyre 110.
Methylorange 375.
Methylphenylhydrazin 372.
Methylviolet 425.
Methylæther 162 f.
Methylæthylæther 162 f.
Michler's Keton 425.
Molekulvægtsbestemmelse 21.
Monacetin 186.
Monaminer 203.
Monazol 457.
Monobromravsyre 116.
Monochloreddikesyre 98.
Monochlorhydrin 158.
Monochlortoluol 391.
Monoformin 81.
Morin 477.
Morphin 498, 503.
Morpholin 477.
Mucin 554.
Mucoid 554.
Muldstoffer 580.
Muldsyre 581.
Murexid 247, 253.
Muscarin 210.
Muskelsubstans 539.
Myogen 540.
Myogenfibrin 540.
Myosin 540.
Myosinfibrin 540.
Myresyre 85 f. 89.
Myricin 181.
Myricylalkohol 64.
Myristinsyre 85 f.
Myronsyre 509.
Myrosin 315.
Myrrha 497.
Myrtevoks 182.
Mælk 541.
Mælkesukker 294, 297.
Mælkesyre 102 f.
Mælkesyreanhydrid 167.

N.

Naphtalin 357, 448 f.
Naphtalinformler 353.
Naphtalinsulfonsyrer 450.
Naphtazarin 452.
Naphtener 325.
Naphtionsyre 452.
Naphtochinon 451.
Naphtoesyrer 451.
Naptholer 450.
Naphtolfarvestoffer 452.
Naphtolorange 376.
Naphtolsort 453.
Naphtylamin 450.
Naphtylaminfarvestoffer 452.
Narcotin, 504.
Neurin 210.
Nicotin 473, 498.
Nicotinsyre 470.
Nirvanin 508.
Nitriler 233 f.
Nitroanilinrødt 453.
Nitrobenzol 362.
Nitrocellulose 309.
Nitroform 326.
Nitroglycerin 178.
Nitroguanidin 242.
Nitroler 193.
Nitrolsyrer 192, 395.
Nitronaphtalin 450.
Nitroparaffiner 192.
Nitrophenoler 381.
Nitrophenylpropiolsyre 460.
Nitroprussidnatrium 54.
Nitrosobenzol 367.
Nitrosodimethylanilin 364.
Nitrosonaphtol 450.
Nitrosophenol 364.
Nitrosoterpener 480.
Nitrotoluol 392.
Nitrovinsyre 172.
Nonylalkohol 64.
Nonylensyre 133.
Nuclease 548.
Nuclein 548.
Nucleinsyrer 547.
Nucleoproteider 547.
Nyfuchsin 424.

O.

Oktylalkohol 64.
Olefiner 6, 330.
Olibanum 497.
Olier, flygtige 478.
- , ætheriske 478.
Oliesyre 133 f.
Opium 503.
Orange II 453.
Orcein 394.
Orcin 393.
Orlean 518.
Ornithin 227.
Ornithursyre 401.
Orseille 394.
Orsellinsyre 394.
Orthoeddikesyreæther 77.
Orthoform 508.
Orthomyresyreæther 77.
Osazoner 278.
Osoner 282.
Ovalbumin 532.
Ovovitellin 544.
Oxalatplasma 533.
Oxaleddikesyre 271.
Oxalsyre 109 f.
Oxalursyre 246.
Oxalylchlorid 160.
Oxamidsyre 232.
Oxindol 459, 461.
Oxyanthrachinoner 444.
Oxyazobenzoler 375.
Oxybenzaldehyd 403.
Oxybenzoesyre 404.
Oxybenzoler 378 f.
Oxycellulose 309.
Oxychelidonsyre 476.
Oxyhydrochinon 384.
Oxyhæmoglobin 549.
Oxyisosmørsyre 107.
Oxyoliesyre 136.
Oxypyrrolidincarbonsyre 562
Ozokerit 326.

P.

Palmitinsyre 85 f. 91.
Palmitolsyre 143.
Pankreasdiastase 316.
Pankreatin 316.
Papaverin 504.
Parabansyre 245.
Paracasein 319, 543.
Paraffin 326.
Paraffiner 5, 320.
Paraformaldehyd 262.
Paraldehyd 262.

Paramælkesyre 102 f.
Paranucleiner 544.
Paranucleinsyre 544.
Pararosanilin 422 f.
Pararosanilinhydrat 420.
Pektinstoffer 303.
Pektose 303.
Pelargonsyre 85 f.
Pentamethylen 344.
Pentaoxyhexamethylen 343.
Pentoser 274.
Pepsin 312, 316.
Peptase 316.
Peptoner 569.
Perchlormethan 328.
Perchloræthan 329.
Perubalsam 498.
Petroleum 325.
Petroleumsbenzin 325.
Petroleumsæther 325.
Phellandren 479.
Phenacetin 381.
Phenanthren 447.
Phenazol 457.
Phenetidin 381.
Phenetol 381.
Phenol 380.
Phenoler 378 f.
Phenolphtalein 428.
Phenylacetamid 365.
Phenylacetylen 434.
Phenylacrolein 434.
Phenylacrylsyre 436.
Phenylalanin 413.
Phenylallylalkohol 435.
Phenylcarbinol 394.
Phenyldimethylpyrazolon 459.
Phenyleddikesyre 395.
Phenylen 440.
Phenylendiamin 366.
Phenylglycin 366.
Phenylglycinorthocarbonsyre 402.
Phenylglycolsyre 397.
Phenylhydracrylsyre 505.
Phenylhydrazin 371.
Phenylhydrazoner 258, 278.
Phenylhydroxylamin 367.
Phenyljodidchlorid 361.
Phenylmethaner 418.
Phenylmethylpyrazolon 458.
Phenylmethylæthylen 434.
Phenylnitromethan 395.
Phenylolefiner 434.
Phenylparaffiner 432.
Phenylpropylen 434.
Phenylæthylen 434.
Phloretin 512.
Phloretinsyre 512.
Phloridzin 509, 512.
Phloroglucin 384.
Phloxin 430.
Phosphiner 211.
Phosphoalbumoser 544.
Phosphoglobuliner 541.
Phosphopeptoner 544.
Phtalimid 416.
Phtaliner 428.
Phtalophenon 427.
Phtalsyre 348, 415.
Phtalsyreanhydrid 416.
Phtalylalkohol 416.
Phtalylchlorid 416, 427.
Phylloporphyrin 518.
Phytosterin 521.
Phønicinsvovlsyre 464.
Picolin 469.
Picolinsyre 470.
Pikrinsyre 382.
Pilocarpin 499, 506.
Pimelinsyre 109 f.
Pinakolin 266.
Pinakon 265.
Pinakoner 77.
Pinen 479, 484.
Pinenchlorhydrat 485.
Piperazin 209.
Piperidin 471.
Piperin 471, 499.
Piperinsyre 471.
Piperonal 409.
Planteslim 303.
Plussukker 299.
Polymethylener 341.
Polypeptider 566, 571.
Polysaccharider 276, 293, 299.
Polyterpener 487.
Populin 509, 512.
Propantetracarbonsyre 117.
Propargylalkohol 82.
Propenylbenzol 434.
Propiolsyre 144.
Propionitril 187.
Propionsyre 85 f.
Propylalkohol 63 f., 66.
Propylenbromid 158.
Propyljodid 156.
Propylpiperidin 470.
Protaminer 546.
Proteider 546.
Proteinstoffer 522.
Prothrombin 538.
Protocatechusyre 407.
Pseudocumol 389 f.
Pseudonuclein 544.
Ptomainer 209.
Ptyalin 316.
Pudseolie 325.
Purin 252.
Purpurin 445.
Purpursvovlsyre 464.
Putrescin 209.
Pyrazol 457, 458.
Pyrazolin 458.
Pyrazolon 458.
Pyren 447, 448.
Pyridin 357, 468 f.
Pyrimidin 548.
Pyrocatechin 383.
Pyrodruesyre 269.
Pyrogallol 384.
Pyrogallussyre 384.
Pyron 475.
Pyroslimsyre 467.
Pyrovinsyre 109 f.
Pyrrol 457.
Pyrrolidin 458.
Pyrrolidincarbonsyre 562.
Pyrrolin 458.

Q.

Quercetin 476, 513.
Quercit 343.
Quercitrin 509, 513.

R.

Racemater 127.
Raffinose 299.
Rav 496.
Ravsyre 109 f.
Ravsyreanhydrid 168.
Resorcin 383.
Rhamnetin 513.
Rhamninase 513.
Rhamninose 513.
Rhamnose 275.
Rhodaminer 430.
Rhodanbrinte 56.
Rhodinal 381.
Rhodizonsyre 387.
Ribonsyre 130, 282.
Ricinolsyre 138.
Roccellin 453.
Rosanilin 422 f.
Rosocyanin 518.
Rosolsyre 426.
Ruberytbrinsyre 446, 509, 514.
Rufigallussyre 445.
Rørsukker 294, 295.

S.

Saccharater 279, 297.
Saccharin 393.
Safrol 440.
Saleb 304.
Salicin 509, 511.
Salicylaldehyd 403.
Salicylalkohol 403.
Salicylid 406.
Salicylsyre 404 f.
Saligenin 403.
Saliretin 403.
Salmin 546.
Salol 406.
Salpetervinsyre 172.
Saltplasma 533.
Santonin 515.
Santoninsyre 515.
Saponin 514.
Sarkosin 228.
Schweinfurtergrønt 97.
Scopolamin 499, 506.
Scombrin 546.
Sebacinsyre 109.
Seignette's Salt 124.
Selenurinstof 241.
Sennepsolier 190.
Sericin 560.
Serin 228, 562.
Serumalbumin 532, 534.
Serumglobulin 534, 535.
Sesqviterpener 487.
Shellak 496.
Siliciumæthyl 216.
Silkefibroin 560.
Silkelim 560.
Sinalbin 499, 509.
Sinigrin 509.
Skatol 462.
Skydebomuld 309.
Slimsyre 131.
Smøreolie 325.
Smørsyre 85 f., 90.
Sandarach 496.
Sorbit 83.
Sorbose 275.
Spermacetolie 182.
Sprængelatine 178, 310.
Spytdiastase 316.
Stearinsyre 85 f., 91.
Stearolsyre 143.
Stearopten 478.
Stenkulstjære 357.
Stereoisomeri 33, 286.
Stibiner 213.
Stilben 434.
Stivelse 304.
Storax 436, 498.
Storesin 436.
Strophantin 509, 510.
Strukturformel 25.
Strychnin 499, 501.
Sturin 546.
Styracin 436.
Styrol 434.
Styron 435.
Suberin 311.
Suberon 266.
Substitution 3.
Substitutionsregler, Armstrong's 359.
Succinater 115.
Succinimid 232.
Succinylravsyreæther 343.
Sudanbrunt 375.
Sukkersyre 131.
Sulfanilsyre 366.
Sulfiner 214.
Sulfocarbaminsyre 237.
Sulfocarbimider 190.
Sulfocyansyre 56.
Sulfonal 259.
Sulfonsyrer, alifatiske 194.
Sulfourinstof 241.
Sumach 412.
Sylvestren 479.
Syreanhydrider 12, 164, 166.
Syregrønt 421.
Syregult 374.
Syrer 9.
Sæbe 78.
Sølvsalt 444.

T.

Tagatose 275, 282, 288.
Talose 275, 282.
Tannin 411.
Tartrater 124.
Tartronsyre 118.
Taurin 227.
Taurocholsyre 519.
Tantomeri 33, 148.
Terephtalsyre 348, 417.
Terpener 479 f.
Terpentin 484, 498.
Terpentinolie 484.
Terpin 486.
Terpinen 479.
Terpineol 486.
Terpinhydrat 486.
Terpinolen 479.
Tetrachlorhydrochinon 387.
Tetrachlormethan 328.
Tetrahydronaphtylamin 451.
Tetrahydropyrrol 458.
Tetrajodpyrrol 457.
Tetramethylen 341.
Tetraoxybenzol 385.
Tetraoxychinon 387.
Tetraoxyhexamethylencarbonsyre 413.
Tetraphenylmethan 419.
Tetrolsyre 143.
Tetroser 274.
Theobromin 252, 499.
Theophyllin 252.
Thiacetsyre 197.
Thioalkoholer 196.
Thiamider 233.
Thiocyansyre 56, 238.
Thioglykolsyre 198, 201.
Thioleddikesyre 198.
Thioler 196.
Thiophen 466.
Thiosyrer 197.
Thioæthere 198.
Threose 274.
Thrombin 538.
Thymiancampher 415.
Thymin 547.
Thymol 414.
Tolan 434.
Tolidin 455.
Tolubalsam 498.
Toluidin 392.
Toluol 357, 389, 391.
Toluolsulfonsyre 393.
Triamidoazobenzol 374.
Tribromhydrin 158.
Tricarballylsyre 120.
Trichinoyl 387.
Trichloreddikesyre 99.
Trichlorhydrin 158.
Trimesinsyre 390.
Trimethylbenzol 389 f.
Trimethylcarbinol 73.
Trimethylen 341.
Trimethylenbromid 158.
Trimethylendicarbonsyre 341.
Trimethylæthylalkohol 64.
Trinitrobenzol 363.
Trinitrophenol 382.
Trinitrotriphenylcarbinol 420.
Trinitrotriphenylmethan 420.
Triolein 183.
Trioser 272.
Trioxybenzoler 384.
Trioxyglutarsyre 130.
Trioxymethylen 262.

Tripalmitin 182.
Triphenylamin 365.
Triphenylcarbinol 419.
Triphenylmethan 419.
Triphenylmethancarbonsyre 427.
Triphenylmethanfarvestoffer 419 f. Konstitution 430.
Triphenylmethyl 419.
Triphenylmethylchlorid 419.
Trisaccharider 276, 299.
Tristearin 183.
Triæthylphosphinilte 212.
Tropasyre 505.
Tropeïn 506.
Tropin 505.
Trypsin 312, 316.
Tryptophan 562.
Tryptase 316.
Træspiritus 67.
Tyrosin 413, 562.

U.

Ulmin 581.
Undecylensyre 133.
Uracil 547.
Urease 317.
Ureider 245 f.
Urethaner 237.
Urinstof 239.
Urinsyre 248.
Urotropin 262.
Uvitinsyre 390.

V.

Valeriansyre 85 f.
Vanillin 408.
Vanillinsyre 409.
Vanillylalkohol 409.
Vaseline 325.
Vedgummi 302.
Venstrevinsyre 125.
Vesuvin 374.
Vinsten 123.
Vinsyre 121 f.
Vinyl 210.
Violet de Paris 425.
Viscose 309.
Vitellin 544.
Voks og Voksarter 181.

X.

Xanthin 251.
Xanthochelidonsyre 475.
Xanthogenamid 201, 238.
Xanthogenateddikesyre 201.
Xanthogendisulfid 200.
Xanthogensyre 200.
Xanthopurpurin 445.
Xanthorhamnin 509, 513.
Xanthorrhøaharpix 496.
Xylit 83.
Xylol 357, 389 f. 414.
Xylonsyre 130.
Xylose 274.

Z.

Zinkalkylsynteser 151.
Zinkæthyl 215.
Zymase 312, 318.

Æ.

Æblesyre 118 f.
Ægalbumin 531.
Æggehvidestoffer 522.
Ægglobulin 532, 535.
Ægmucoid 532, 554.
Æsculetin 513.
Æsculin 509, 512.
Æthan 4, 325.
Æthere 11, 161.
Æthionsyre 195.
Æthylalkohol 63, 68.
Æthylcyanid 187.
Æthylen 5, 335.
Æthylenbromhydrin 158.
Æthylenbromid 158.
Æthylenchlorid 158.
Æthylenchlorhydrin 158.
Æthylendiacetin 182.
Æthylendisvovlsyre 171.
Æthylenglykol 74.
Æthylenjodid 158.
Æthylmalonsyre 110.
Æthylenmonacetin 186.
Æthylenmonosvovlsyre 171.
Æthylenæther 165.
Æthylidenchlorid 329.
Æthyloxalylchlorid 160.
Æthylphosphinsyre 212.
Æthylsulfid 199.
Æthylsvovlsyre 170.
Æthyltartrat, surt, 171.
Æthylæther 162 f.

Ø.

Ønanthaldehyd 87, 138.
Ønanthsyre 85 f.