

Grundriss der organischen Chemie / von Carl Oppenheimer.

Contributors

Oppenheimer, Carl, 1874-1941.

Publication/Creation

Leipzig : Thieme, 1927.

Persistent URL

<https://wellcomecollection.org/works/xgvwp7r4>

License and attribution

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

**wellcome
collection**

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

GRUNDRISS DER ORGANISCHEN CHEMIE

von

Prof. CARL OPPENHEIMER

Dr. phil. et med. in Berlin

DREIZEHENTE
WEITGEHEND NEUBEARBEITETE AUFLAGE
(81. BIS 92. TAUSEND)



1 9 2 7

GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG

Lehrbuch der Organischen Chemie

Von

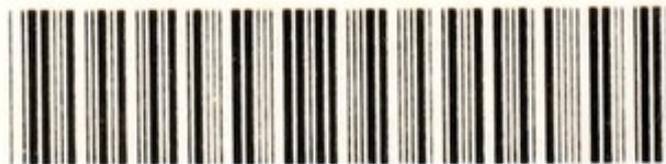
Professor Dr. Paul Karrer, Zürich

1928. Gr.-8°. XXI, 884 Seiten. Mit 10 Abbildungen

M. 34.—, in Ganzleinen gebunden M. 36.—

Dieses neueste Lehrbuch der Organischen Chemie, das Produkt der langjährigen Lehrtätigkeit Karrers an der Züricher Universität, gliedert den umfangreichen Stoff in der hergebrachten Weise in aliphatische, karbozyklische und heterozyklische Verbindungen, ein Vorgehen, das didaktisch durchaus berechtigt erscheint, wenn man es nicht sklavisch durchführt und immer und immer wieder auf die zahlreichen Beziehungen und Übergänge zwischen den einzelnen Körperklassen hinweist... Es ist dem Verfasser so gelungen, die zahlreichen organischen Verbindungen recht übersichtlich zu ordnen und ein gut lesbares Buch zu schreiben. Besonders zu begrüßen ist es, daß bei den einzelnen Verbindungen großer Wert auf die Bestimmung der Konstitution und die Erörterung der Synthese gelegt ist und daß auch die Konfigurationsbestimmungen eine weitgehende Berücksichtigung erfahren haben.. Nimmt man hinzu, daß die chemische Literatur, selbst die der jüngsten Zeit, eingehend berücksichtigt ist, und daß Karrer bei den Erörterungen der theoretischen Fragen einen recht modernen Standpunkt einnimmt, so kann man dem Verfasser zu seinem Werk nur gratulieren und ihm wünschen, daß das schöne Buch unter den jüngeren und älteren Chemikern recht zahlreiche Leser findet und daß bald eine neue Auflage notwendig wird. *Pfeiffer in „Zeitschrift für angewandte Chemie“*

GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG



22900338650

Med
K1423

GRUNDRISS DER ORGANISCHEN CHEMIE

von

Prof. CARL OPPENHEIMER

Dr. phil. et med. in Berlin

DREIZEHNTHE
WEITGEHEND NEUBEARBEITETE AUFLAGE
(81. BIS 92. TAUSEND)



1 9 2 7

GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG

13 496 549.

Alle Rechte, gleichfalls das Recht der Übersetzung in
die russische Sprache, vorbehalten.

Copyright 1927 by Georg Thieme, Leipzig, Germany.



322 903 / 31286

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY	
Coll.	welMOMec
Call	
No.	910

Vorwort.

Einen Leitfaden der organischen Chemie der Öffentlichkeit zu übergeben, mag als ein überflüssiges Unternehmen erscheinen. Mit den größeren Lehrbüchern kann und soll dies Büchlein auch nicht in Wettbewerb treten.

Doch der Verfasser weiß, wie schwer es im allgemeinen Anfängern wird, sich in das vermeintlich so schwierige und unübersichtliche Gebiet der organischen Chemie hineinzuarbeiten. Ein ungeheures Chaos von unaussprechlichen Namen und verwickelten Formeln, so steht es vor ihm. Die harte und lange Arbeit, die meist nötig ist, um sich in diesem Labyrinth zurechtzufinden, möchte der Verfasser dem Lernenden ersparen, indem er ihm den Faden in die Hand gibt, der hindurchleitet; denn es gibt kein klareres und folgerichtiger aufgebautes Lehrgebäude — das der Mathematik vielleicht ausgenommen — als die organische Chemie. Und wie ein Schleier fällt es dem Lernenden von den Augen, sobald er die wenigen einfachen Grundgesetze kennen und anwenden gelernt hat. Dann sind die Namen und Formeln keine Hieroglyphen mehr für ihn, sondern sie sprechen eine klare und deutliche Sprache! Nur der aber, der diese Sprache zu verstehen gelernt hat, ist befähigt, mühelos weiter vorzudringen.

Man kann keine organische Chemie lernen, wenn auch noch so wenig Tatsächliches verlangt wird, ehe man nicht den Aufbau, den genetischen Zusammenhang, den Geist des ganzen Lehrgebäudes begriffen hat. Der Chemiker, der von vornherein auf größere Lehrbücher angewiesen ist, findet wohl in einigen, in den einleitenden Kapiteln die absolut notwendige allgemeine Grundlage; derjenige aber, dem die Chemie Nebenfach ist, der darauf verzichten muß, nach großen Lehrbüchern zu arbeiten, der

Mediziner, der Pharmazeut, der wissenschaftliche Landwirt, sie werden vergebens in den kleinen Leitfäden, die sie benutzen, diese so notwendige allgemeine Grundlage suchen.

Sie werden hier von vornherein mit einem Tatsachenmaterial belastet, das, nur halb verstanden, ihnen ungeheure Schwierigkeiten macht und, schließlich mechanisch auswendig gelernt, ihrem Wissensschatz nur notdürftig einverleibt ist. Dem, hoffe ich, soll dieses Büchlein abhelfen. Zum ersten Male ist hier der Versuch gemacht, die allgemeinen Grundgesetze, die in den großen Lehrbüchern zwischen dem Tatsachenmaterial sozusagen eingesprenkt sind, herauszuheben, sie in ihrer Gesamtheit und in ihrer genetischen Verbindung darzustellen. So wird, wie ich hoffe, der Lernende das Skelett unserer Wissenschaft leichter verstehen und mit geringerer Mühe die Einzeltatsachen einordnen können, als wenn er gezwungen ist, umgekehrt aus den Tatsachen das Knochengerüst herauszuschälen. Dieser „Osteologie“ ist der „Allgemeine Teil“ gewidmet. Dann erst folgt im Speziellen Teil das für die obengenannten Berufszweige notwendige tatsächliche Material.

Doch nicht bloß diese Kreise werden nach des Verfassers Hoffnung das Heftchen mit Vorteil benutzen können; der Lehrer, der z. B. an den Realschulen seinen Schülern einen Einblick in das Gebiet der organischen Chemie gewähren will, möge es ihnen in die Hand geben; die Gebildeten, welche sich für die organische Chemie interessieren, mögen hier ein bequemes Orientierungsmittel finden.

Das Bestehende in seinem Werden zu erkennen, ist jetzt der oberste Grundsatz der Naturwissenschaft. Ich glaube, daß auch die organische Chemie am schnellsten und leichtesten in ihrer Entwicklung verstanden werden kann. Und hier noch mehr als in anderen Disziplinen ist Verstehen fast gleichbedeutend mit Wissen.

Berlin, Mai 1895.

Der Verfasser.

Vorwort zur XIII. Auflage.

Die relativ lange Zeit, die seit dem Erscheinen der in fast dreifacher Höhe (21000 Exemplare) ausgegebenen 12. Auflage verstrichen ist, hat eine ziemlich weitgehende Umarbeitung zur Folge gehabt. Es ist überall nachgearbeitet und umgearbeitet, besonders bei den Kohlehydraten, Enzymen usw. Auf die großen technischen Neuerungen (katalytische Synthesen von Methanol, künstliche Herstellung von Benzinen usw.) ist hingewiesen worden. Auch die neueren Anschauungen über die Valenz des Kohlenstoffes und seine koordinative Bindungsfähigkeit sind wenigstens angedeutet.

Berlin, im Juni 1927.

Carl Oppenheimer.



Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
Wellcome Library

Inhaltsverzeichnis.

(Die eingeklammerten Ziffern bedeuten die Paragraphen.)

	Seite		Seite
Vorwort	III—V	Alkylenchloride (Isomeren), Diamine, Dicyanide (24—26)	
Einleitung	1	Zweiwertige Alkohole (27)	
Erklärung und Inhalt des Namens „Organische Chemie“ (1)		Säurederivate (28)	
Elementaranalyse (2)		Oxysäuren (29)	
Bruttoformeln (3)		Zweibasische Säuren (30)	
Valenz des C-Atomes, Strukturformeln (4)		Ungesättigte Verbindungen (31)	
Stereochemisches (5)			
Bezeichnungsweise (6)		II. Cyclische Verbindungen	42
Allgemeiner Teil	15	Charakteristik der Benzol-derivate (32)	
Unterschied zwischen Fettreihe und aromatischer Reihe. Die fünf Grundgesetze (7)		Einfache Substitution (33)	
I. Fettreihe	18	Sulfosäuren, Nitroprodukte (34)	
A. Einfache Substitutionsprodukte des Methans .	18	Oxykörper (Phenole) (35)	
Haloide (8)		Aminokörper (36)	
Grenzkohlenwasserstoffe (9)		Mehrfache Substitution (37)	
Amine (10)			
Cyanide (11)		Spezieller Teil	51
Alkohole, primäre (12)		A. Fettreihe	51
Sekundäre, tertiäre (13)		I. Grenzkohlenwasserstoffe und ihre Derivate . . .	51
Reaktionen aller einwertigen Alkohole: Äther, Ester usw. (14)		Paraffine, Petroleum, Benzin usw. (38)	
Oxydation der Alkohole (15, 16)		Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (39)	
Aldehyde (17)		Acetylen (40)	
Ketone (18)		Haloide (41)	
Einbasische Säuren (19—21)		Alkohole, Einwertige; alkohol. Gärung (42)	
B. Doppelte Substitution .	32	Ester (43)	
Dihaloide (22)		Äther (44)	
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (23)			

	Seite		Seite
Thioalkohole u. Thioäther (45)		Polyosen, Stärke, Cellulose, Papier usw. (80)	
Amine (46)		B. Cyclische Verbindungen	122
Phosphine, Arsine, Metallverbindungen (47)		I. Carbocyclische Verbindungen	122
Fettsäuren	67	Ringe mit 3—5 Gliedern (81)	
Ameisensäure (48)		Sechsringe	
Essigsäure und Derivate (49)		Benzol, Toluol usw. (82)	
Höhere Fettsäuren, Fette, Seifen (50)		Nitrobenzol (83)	
Ungesättigte Säuren (51)		Anilin, Diazoverbindungen usw. (84)	
Säurederivate (52)		Azokörper (85)	
Aldehyde (53)		Sulfosäuren (86)	
Ketone (54)		Phenole (87)	
II. Mehrwertige Verbindungen	80	Mehrwertige Phenole (88)	
Mehrwertige Alkohole (55)		Substitution in den Seitenketten (89)	
Glycerin (56)		Benzaldehyd (90)	
Pentite usw. (57)		Benzoessäure und Derivate (91)	
Komplizierte Aminverbindungen, Cholin, Lecithin (58)		Gerbstoffe (92)	
Alkoholsäuren (59)		Ungesättigte Säuren (93)	
Aminosäuren (60)		Phthalsäure usw. (94)	
Zweibasische Säuren (61, 62)		Hydrierte Benzolderivate (95)	
Äpfelsäure, Weinsäure (63)		Terpene- und Campher	
Mehrwertige Oxysäuren (64)		Kautschuk (96)	
Dreibasische Säuren (65)		Glykoside (97)	
Ungesättigte zweibasische Säuren (66)		Diphenyl, Triphenylmethan (98)	
III. Cyanverbindungen (67)	94	Kondensierte Ringe (99)	
Komplexe Cyansalze (68, 69)		II. Heterocyclische Verbindungen	148
Halogen- und Sauerstoffverbindungen (70)		Pyrrol, Imidazol (100)	
IV. Kohlensäurederivate	100	Pyridin usw. (101)	
Ester, Phosgen (71)		Kondensierte Ringe, Indigo (102)	
Harnstoff, Harn (72)		Purine (103)	
Guanidin, Kreatin usw. (73)		Chinolin (104)	
Ureide und Diureide (74)		Alkaloide (105)	
V. Kohlehydrate	106	III. Biokolloide	160
Die Zucker (75)		Eiweißstoffe, Kolloide (106)	
Triosen (76)		Toxine und Fermente (107)	
Pentosen (77)		Namen- u. Sach-Verzeichnis	172
Hexosen (78)			
Biosen (79)			

Einleitung.

§ 1. Als gegen das Ende des siebzehnten Jahrhunderts durch *Lémeroy* der Name „Organische Chemie“ in die Wissenschaft eingeführt wurde, verstand man darunter die Chemie der in der organischen Welt, also in Tieren und Pflanzen vorkommenden Substanzen, im Gegensatz zu der Chemie der anorganischen Materie, der Mineralchemie. Ihnen schrieb man eine besondere Natur zu, da sie nur in lebenden Organismen durch eine besondere Kraft, die „Lebenskraft“ entstehen sollten. Es gehörten damals dazu alle kohlenstoffhaltigen Substanzen, die zur Zeit bekannt waren (mit Ausnahme der Kohlensäure, des Kohlenoxyds und des Schwefelkohlenstoffs). Da aber die Verbindungen des Kohlenstoffs viel zahlreicher sind als die der übrigen Elemente und viele gemeinsame Eigentümlichkeiten zeigen, blieb der alte Name und die gesonderte Behandlung aus Gründen der Bequemlichkeit noch bestehen, als *Wöhler* die Theorie von der Sonderstellung der „organischen“ Materie durch seine Harnstoffsynthese aus „anorganischen“ Stoffen (1828) umgestürzt hatte; er wird auch jetzt noch angewandt, obwohl wir eine ungemein große Anzahl von Kohlenstoffverbindungen kennen, die mit Organismen nichts zu tun haben.

Organische Chemie bedeutet jetzt nicht mehr und nicht weniger als **Chemie der Kohlenstoffverbindungen.**

Diese Abtrennung des Gebietes der Kohlenstoffverbindungen von den anderen Stoffen, die man in der anorg. Chemie behandelt, ist in einem Lehrbuch notwendig. Es liegt in der Natur des Kohlenstoffatoms begründet, daß es ungemein viele und sehr komplizierte Kohlenstoffverbindungen gibt, so daß eine Behandlung

dieser zahllosen Körper an der Stelle, wo der Kohlenstoff im periodischen System steht, das ganze Lehrgebiet unübersichtlich machen würde. Nur einige wenige sehr einfache Verbindungen, wie Kohlenoxyd, Kohlensäure usw. werden stets mit dem Element selbst in der anorg. Chemie abgehandelt.

Der Kohlenstoff verbindet sich vor allem mit Wasserstoff: diese Kohlenwasserstoffe bilden die Grundstoffe, aus denen sich dann durch Eintritt hauptsächlich von Sauerstoff und Stickstoff die wichtigsten Reihen von Stoffen aufbauen. Ferner sind wichtig die Verbindungen mit Schwefel und den Halogenen. Aber auch zahlreiche andere Elemente, Selen, Arsen, Antimon, Metalle, hat man in organische Verbindungen einführen können.

§ 2. Nachweis der Bestandteile. Den Kohlenstoff kann man meist durch Erhitzen auf dem Platinblech oder durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure nachweisen: die Substanz „verkohlt“. Zum exakten Nachweis glüht man die Substanz in einem Röhrchen mit Kupferoxyd; die entstehende Kohlensäure wird in Barytwasser geleitet, wo sie einen weißen Niederschlag von Baryumcarbonat erzeugt. Dabei entsteht gleichzeitig Wasser, wenn die Substanz Wasserstoff enthielt. Ist sie also vorher ganz wasserfrei gewesen, so kann man am Auftreten von Wassertropfen in einem gekühlten Glasrohr den Gehalt an Wasserstoff erkennen.

Stickstoff. Man schmelzt die Substanz mit einem Stückchen Kalium, zieht mit Wasser aus und kocht mit Eisenvitriol, wobei die Flüssigkeit alkalisch sein muß. Dadurch bildet sich bei Anwesenheit von Stickstoff gelbes Blutlaugensalz, das dann bei Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure eine Blaufärbung von Berliner Blau (§ 69) ergibt (*Lassaignesche Probe*.)

Eine andere Probe auf N, die jedoch nur für eine beschränkte Zahl N-haltiger Substanzen gilt, ist das Erhitzen mit Natronkalk (Mischung von Ätznatron mit Kalk). Es entsteht Geruch nach Ammoniak. Manche N-haltigen Substanzen (z. B. Eiweißkörper) geben bei einfachem Erhitzen Geruch nach verbrannten Haaren.

Schwefel. Man schmelzt mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, zieht die Schmelze mit schwacher Salzsäure aus und weist entstandenes H_2SO_4 durch $BaCl_2$ nach.

Halogene. Man glüht mit Ätzkalk oder NaO_2 , löst dann in HNO_3 und prüft mit $AgNO_3$ auf Cl, Br und J.

Oder: Man schmelzt die Substanz mit HNO_3 und $AgNO_3$ in ein Rohr ein und erhitzt auf $150-250^\circ$, dabei verbindet sich unter völliger Zerstörung der Substanz alles Halogen mit dem Silber (*Carius*).

Zum Nachweis der übrigen Elemente wird die Substanz völlig „verascht“, d. h. bis zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht, oder nach *Carius* mit HNO_3 oxydiert, und dann der Rückstand nach den Methoden der qualitativen Analyse untersucht.

Die Notwendigkeit der „Veraschung“ beruht darauf, daß die Elemente in den organischen Verbindungen meist fest gebunden sind, nicht als Ionen (s. Anorg. Ch.). Alle analytischen Methoden aber sind Ionenreaktionen. Durch die Veraschung werden die Elemente in Salze, d. h. in Ionen übergeführt.

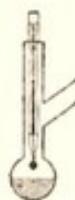
Zur Identifizierung organischer Substanzen pflegt man noch mindestens den Schmelzpunkt (F.) und Siedepunkt (Kp.) anzugeben.

Ersteren bestimmt man, indem man eine kleine Menge der feingepulverten Substanz in ein Capillarröhrchen bringt, an einem Thermometer befestigt, und beides in eine Flüssigkeit hängt, die allmählich erwärmt wird.

Zur Bestimmung des Kp. hängt man ein Thermometer in einen Kolben, der halb mit der Flüssigkeit gefüllt ist, so daß nur der Dampf das Th. umspült.



F.



Kp.

Zur quantitativen Bestimmung der in einer Verbindung vorhandenen Elemente dient die Elementaranalyse. Kohlenstoff und Wasserstoff werden dadurch bestimmt, daß man eine gewogene Menge der Substanz (0,1—0,2 g) im Luft- oder Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd im langen Glasrohr glüht¹⁾. Dabei verbrennt C

¹⁾ Man kann die Verbrennung auch im festgeschlossenen Gefäß mit Sauerstoff unter hohem Druck durch elektrische Zündung vollziehen (*Berthelotsche Bombe*).

zu Kohlendioxyd, das man durch Kalilauge bindet; H zu H_2O , das man durch Chlorcalcium absorbieren läßt. Stickstoff entweicht beim Glühen der Substanz mit Kupferoxyd als solcher; er wird als Gas aufgefangen und gemessen. (Bei der Bestimmung des Stickstoffs wird statt Luft CO_2 durch das Rohr geleitet.) Eine für viele Zwecke sehr wichtige Stickstoffbestimmung ist die nach *Kjeldahl*. Sie beruht darauf, daß der Stickstoff fast aller organischer Verbindungen durch Kochen mit konz. H_2SO_4 und einem Tropfen Quecksilber in Ammonsulfat übergeführt wird. Beim Destillieren mit KOH entweicht dann das Ammoniak und wird in H_2SO_4 von genau bekannter Konz. (meist $\frac{1}{10}$ normal) aufgefangen und so maßanalytisch bestimmt. Die Methode wird bei physiologischen Analysen (Harn, Nahrungsmittel) fast ausschließlich benutzt. Auch die Aufschließung mit einem Gemisch von konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 (*Neumannsche Methode*) wird namentlich in der physiologischen Analyse viel benutzt, besonders zur Bestimmung von Phosphor, Eisen, Calcium. Zur quantitativen Bestimmung der Halogene dienen die gleichen Methoden wie zur qualitativen Erkennung.

Eine direkte Bestimmungsmethode für Sauerstoff gibt es nicht; die Sauerstoffmenge ergibt sich aus der Differenz gegen 100%.

§ 3. Nehmen wir nun den Fall, wir hätten bei der Analyse einer Substanz die Prozentzahlen

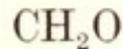
$$\begin{array}{r} C = 40,00 \% \\ H = 6,67 \% \\ O = 53,33 \% \\ \hline 100,00 \% \end{array}$$

gefunden. Wir wollen aus diesen Prozentzahlen die Verhältniszahlen der Atome C:H:O finden, d. h. wieviel Atome C, wieviel Atome H, wieviel Atome O das Molekül enthält. Da die Prozentzahlen das Produkt aus Zahl und Gewicht der Atome darstellen, müssen wir sie zu diesem Zweck durch die Atomgewichtszahlen dividieren. Dadurch erst bekommen wir für die Formel

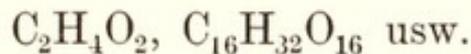
der Substanz brauchbare Werte. Atomgewicht von C ist = 12, von H = 1, von O = 16. Dividieren wir also, so erhalten wir ein Verhältnis

$$C : H : C = 3,33 : 6,67 : 3,33$$

d. h. ein Verhältnis, das sich durch die Formel



ausdrücken läßt; doch damit ist noch nicht die wirkliche Anzahl der Atome im Molekül gegeben, denn dieses Verhältnis wird auch ausgedrückt durch die Formeln, die das Vielfache der ersten sind:



Solche Verbindungen, die ein gleiches Atomverhältnis, aber eine vielfache Molekulargröße haben, sind den andern polymer.

Die Elementaranalyse an sich ist also kein Mittel, um die wirkliche Zusammensetzung einer Substanz zu ermitteln. Man braucht noch eine andere Feststellung, um die Anzahl der Atome im Molekül: die Molekulargröße zu bestimmen. Dazu bestimmt man das Molekulargewicht, indem man die Substanz in gasförmigem Zustande wägt (Gasdichte- oder Dampfdichtebestimmung). Man findet dann das Gewicht des Gases, bezogen auf das gleiche Volumen Wasserstoff, also das spezifische Gewicht des Gases.

Da nun alle Gase nach dem *Avogadroschen* Gesetz gleich viel Moleküle im gleichen Volumen enthalten, so folgt daraus, daß, wenn ein Liter eines Gases 30mal so viel wiegt, wie ein Liter Wasserstoff, auch jedes Molekül dieses Gases 30mal so viel wiegen muß, wie ein Molekül Wasserstoff. Das Atomgewicht des Wasserstoffes ist = 1, das Molekül Wasserstoff enthält zwei Atome, wiegt also „2“. Also hat ein Gas, das 30mal so viel wiegt, wie Wasserstoff, mithin die Gasdichte 30 hat, das Molekulargewicht 60. Hat man nun für diese Substanz vorher durch die Elementaranalyse

die prozentualische Formel $(\text{CH}_2\text{O})_x$ gefunden, so ergibt sich für die Substanz die wirkliche Formel:

$$\begin{array}{r} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2, \text{ denn } \text{C}_2 = 24 \\ \text{H}_4 = 4 \\ \text{O}_2 = 32 \\ \hline 60. \end{array}$$

Andere Methoden der Molekulargewichtsbestimmung bei Körpern, die sich nicht vergasen lassen, bei denen Gasdichtebestimmungen also ausgeschlossen sind, beruhen auf den Lösungsgesetzen (vgl. Anorg. Ch.). Gleiche Anzahl von Molen in demselben Medium haben den gleichen osmotischen Druck. Man kann also durch direkte Messung dieses Wertes das Molekulargewicht finden. Meist aber benutzt man Größen, die ihrerseits Funktionen des osmotischen Druckes sind, aber leichter quantitativ zu messen. Solche sind z. B. die Messung der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Lösungen (kryoskopische Methode); sie beruht darauf, daß eine gleiche Anzahl von Molekülen eines gelösten Stoffes in demselben Medium stets die gleiche Erniedrigung des Gefrierpunktes bewirkt; die gleiche Menge in Grammen also um so mehr, je kleiner ihre Molekulargröße ist. Man setzt also eine bekannte Menge zu, stellt den Gefrierpunkt fest und kann daraus das Molekulargewicht berechnen. Auf einem ganz analogen Verhalten beruht die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckerniedrigung, die sich in einer Erhöhung des Siedepunktes dokumentiert. Die kryoskopische Methode wird auch vielfach zu physiologischen Zwecken in der Untersuchung von Körperflüssigkeiten (Blutserum, Harn) angewendet, um über die Konzentration der darin enthaltenen Stoffe gewisse Aufschlüsse zu erhalten.

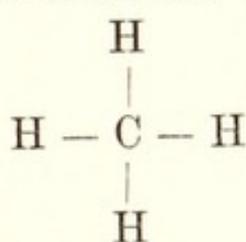
Wir haben also die Möglichkeit, für die meisten Körper eine Formel aufstellen zu können, welche die Anzahl der einzelnen Atome im Molekül angibt, die sog. empirische (oder Brutto-)Formel. Doch das genügt noch nicht. Schon lange hat man Körper von gleicher empirischer Formel entdeckt, die trotzdem verschiedene chemische

Natur besitzen. So haben z. B. der gewöhnliche Äthylalkohol und der Dimethyläther, völlig verschiedene Körper, beide die empirische Formel C_2H_6O .

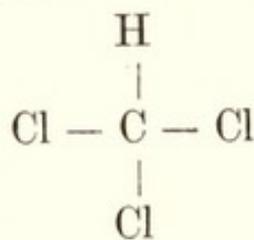
Solche Körper, die bei gleicher empirischer Formel doch verschieden sind, heißen isomer.

Derartige Verschiedenheiten müssen also ihren Grund haben in Verschiedenheiten im Bau, in der Struktur des Moleküls.

§ 4. Der Kohlenstoff ist vierwertig, es kann sich also ein Kohlenstoffatom mit vier einwertigen Atomen verbinden, z. B.:



Methan



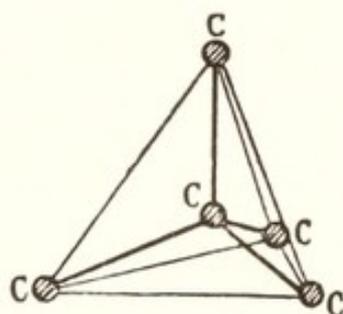
Chloroform

Die Vierwertigkeit des C gilt für unsere Betrachtungen fast durchgängig; nur in wenigen Fällen werden wir mit dem zweiwertigen C zu tun haben (§ 10). Außerdem aber gibt es hier wie bei vielen anderen Elementen Komplexverbindungen, in denen die übliche Schreibart nach den „Strichvalenzen“ versagt (vgl. Anorg. Ch.) und die *Wernersche* Theorie mit der Koordinationszahl vorherrscht. Diese beträgt beim Kohlenstoff 3 oder 4; die erstere Koordinationszahl haben komplexe Carboniumverbindungen von Ionennatur; als einfachstes Modell kann man nach *Hantzsch* die Carbonsäuren hinstellen: $[\text{RCO}]'$. In den meisten Fällen ist freilich die Koordinationszahl = 4, sie fällt mit der normalen Valenz zusammen, so daß die *Wernerschen* Formeln sich nicht von den üblichen Strichvalenzformeln unterscheiden. Wir werden also mit diesen altvertrauten Symbolen fast durchweg auskommen.

In den normalen Valenzbindungen der offenen Ketten ist der Wirkungsbereich des C-Atoms ein regelmäßiges Tetraeder, in dessen Mitte das Atom selbst steht, daher eben die normale Vierwertigkeit (Diamantstruktur). (Abb. S. 8.)

Diese Vierwertigkeit des Kohlenstoffes ist ganz eigenartiger Natur. Wenn wir in der anorg. Ch. bei einem Element eine bestimmte Wertigkeitsstufe vorfinden, so ist diese meist auch mit einer bestimmten Neigung zur Bindung an positive resp. negative Elemente verbunden. So ist das einwertige Chlor negativ geladen

(vgl. Anorg. Ch., § 36), ebenso der zweiwertige Schwefel. Wechselt die Art der Valenz, d. h. wird Chlor oder Schwefel positiv, so wechselt auch die Wertigkeitsgröße (bei Chlor 6—7, bei Schwefel 6). Der Kohlenstoff ist fast das einzige Element, das in allen seinen wichtigen Verbindungen vierwertig ist, und dabei ganz gleichmäßig positiv oder negativ reagiert, Wasserstoff und Sauerstoff, Chlor und Metalle gegeneinander austauschen kann, ohne daß seine Valenz sich ändert. Hat man z. B. den einfachsten



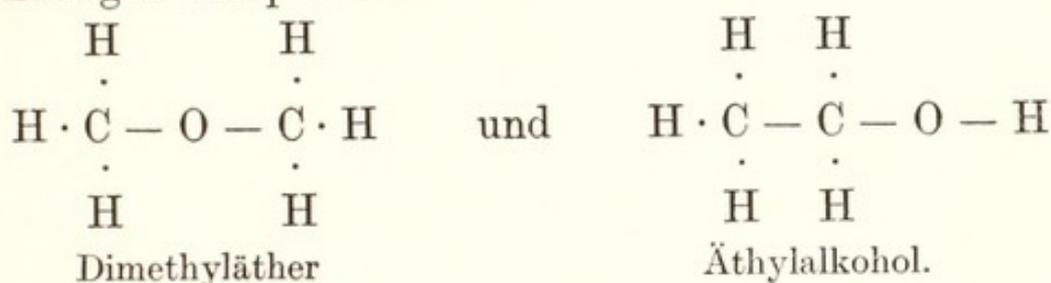
Diamantkristall.

Kohlenwasserstoff CH_4 , so kann man dessen Wasserstoffe (eines oder mehrere) ganz beliebig gegen andere positive oder negative Gruppen vertauschen und erhält z. B. CH_3Cl , CH_2O , $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$. Diese Neigung des Kohlenstoffes, mit allen möglichen anderen Atomen sich mit derselben Leichtigkeit zu binden, ist eine der Grundlagen der großen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffchemie. Es kommt aber noch ein anderer, viel wichtigerer Grund hinzu. Das C-Atom hat eine ausgesprochene Neigung, sich an andere C-Atome zu binden, so daß Stoffe mit mehreren C-Atomen entstehen. Diese Bindung erfolgt entweder in der Art, daß sich „offene Ketten“ der Form $-\text{C}-\text{C}-\text{C}\dots$ ausbilden, die geradlinig oder verzweigt sein können, z. B. $\text{C}-\text{C} < \begin{matrix} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{matrix} - \text{C}$; dabei können sehr lange Ketten entstehen; oder aber es bilden sich Ringe aus, in denen die C-Atome geschlossen gebunden sind, wie der Benzolring (§ 32).

Diese Fähigkeit des Kohlenstoffes, sich selbst zu binden, ausgesprochen homoiopolare Bindungen (Anorg. Ch., § 36) zu bevorzugen, ist bisher noch unerklärt.

Sie ist aber ungemein wichtig für das Zustandekommen der unübersehbaren Mannigfaltigkeiten der organ. Chemie. Jede Reaktion, die an dem einfachen Kohlenwasserstoff CH_4 durchführbar ist, läßt sich ohne weiteres an allen anderen KW-Stoffen vollziehen; und häufig nicht nur einmal, sondern an jedem einzelnen C-Atom wiederholt, so der Eintritt von Cl, von O, von S, von OH usw. So bilden sich ganz bestimmte Formen von Reaktionen aus, die in der org. Ch. immer wiederkehren, das Gebiet trotz der übergroßen Anzahl von Einzelstoffen doch leicht übersichtlich machen (Näh. § 7 ff.).

Die Bindung der C-Atome aneinander in verschiedener Art bildet aber auch die Grundlage für das überaus häufige Vorkommen von Isomerien. So kann z. B. die oben erwähnte Bruttoformel $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ folgenden Einzelbindungen entsprechen:



Im ersten Fall sind zwei CH_4 -Moleküle dadurch verändert, daß von jedem ein H durch O ersetzt ist, der die beiden Reste aneinander bindet. Im anderen Fall haben wir schon eine Kohlenstoffkette von 2 C-Atomen, den KW-Stoff C_2H_6 , in dem nun ein H durch $-\text{O}-\text{H}$ ersetzt ist. Andere Formen von Isomerien werden wir noch kennenlernen.

Daraus folgt, daß man mit den Bruttoformeln nicht auskommt. Man muß genau angeben, wie die einzelnen Bindungen sich verteilen und gestalten. Man schreibt also in der org. Ch. grundsätzlich in den sog. **Strukturformeln**, aus denen sich das Wesentliche ergibt. Nur das, was nicht mißverstanden werden kann, zieht man zusammen, so z. B. die Bindungsformen CH_3 oder C_2H_5 , die keinem Zweifel unterliegen: man schreibt also in den sog. rationellen Formeln die beiden obenerwähnten Verbindungen als $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ resp. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.

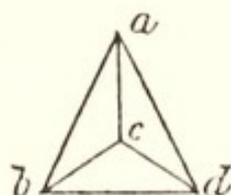
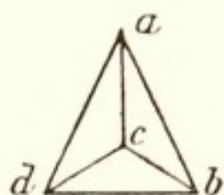
Diese Formeln haben vor den Bruttoformeln folgenden Vorzug: Sie bringen nicht nur die Zusammensetzung eines Körpers zum Ausdruck, sondern sie geben auch ein Bild für sein chemisches Verhalten. So sieht man z. B., daß die Strukturformel des Äthylalkohols die Hydroxylgruppe OH enthält. Mit dem Vorhandensein dieser Gruppe zeigt nun aber der Stoff eine große Reihe von Reaktionen, die für diese Gruppe charakteristisch sind (vgl. § 14). Alle diese Reaktionen zeigt aber der isomere Dimethyläther nicht. Während also beim Alkohol der Wasserstoff der Gruppe OH ganz anderer Natur ist, als die übrigen fünf H-Atome, sind sie beim Dimethyläther alle gleichwertig. Es wird also die Art, wie die Stoffe sich chemisch verhalten, immer z. T. bedingt sein durch ganz bestimmte, immer wiederkehrende „Gruppen“; und das Studium des typischen Verhaltens solcher Gruppen macht einen großen Teil der organischen Chemie aus.

Umgekehrt kann man aus der Prüfung ganz bestimmter Reaktionen der Substanzen Rückschlüsse ziehen auf bestimmte Gruppen, die sie enthalten, und darauf beruhen im Grunde alle z. T. recht mühseligen Verfahren, um die Struktur einer Verbindung aufzuklären: Es ist der Rückschluß vom chemischen Verhalten auf das Vorhandensein einzelner Atomgruppen im Molekül, deren Aneinanderreihung dann das Gesamtbild der Konstitution ergibt. Bei vielen komplizierten Stoffen, namentlich Naturprodukten, ist dies aber noch nicht völlig gelungen.

§ 5. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch Körper von gleicher Struktur unter Umständen verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben, daß also auch die Strukturformeln nicht zur Erklärung aller Unterschiede zwischen organischen Verbindungen ausreichen. Schon *Pasteur* fand in den vier verschiedenen Weinsäuren Körper von nachweislich gleicher Struktur und verschiedenen Eigenschaften. Es haben nämlich zwei dieser Weinsäuren die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes um einen gewissen Betrag zu drehen, und zwar jede um den gleichen Betrag nach rechts bzw. nach links. Die beiden anderen Weinsäuren zeigen diese

Erscheinung nicht, doch läßt sich die eine von ihnen in zwei Bestandteile teilen, die sich als die erst erwähnten „optisch aktiven“ Weinsäuren erweisen. Die letzte Weinsäure endlich ist weder optisch aktiv, noch läßt sie sich mit irgendwelchen Mitteln in optisch aktive Komponenten spalten. — Derartige Fälle sind jetzt sehr zahlreich bekannt.

Da man zu ihrer Erklärung die gegenseitige Bindung der Atome — die ja bei allen die gleiche ist — nicht mehr heranziehen kann, führt man die Unterschiede auf die räumliche Lagerung der Atome zurück. *Van 't Hoff* und *le Bel* stellten gleichzeitig die sog. stereochemische Theorie auf. | Nach S. 7 liegen die Valenzen eines Kohlenstoffatoms in den Richtungen der Achsen eines regelmäßigen Tetraeders, in dessen Zentrum das Kohlenstoffatom selbst sich befindet. Dies ist die gleichmäßigste Art der Verteilung der Valenzrichtungen im Raume, denn jede von diesen bildet mit jeder der drei andern den gleichen Winkel. Alle optisch aktiven Körper enthalten nun mindestens ein Atom, welches mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist. Durch ein Molekül, welches ein solches „asymmetrisches Atom“ enthält, kann man keine Symmetrieebene legen; während dies stets möglich ist, wenn zwei oder mehr der vier Valenzen durch gleiche Atome oder Radikale abgesättigt sind. Bei Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom ist also die Reihenfolge der vier Atome am Kohlenstoffatom nicht gleichgültig, vielmehr lassen sich zwei Formeln aufstellen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht zur Deckung bringen lassen.



Die Verbindungen, denen diese Formeln entsprechen, sind „stereomer“, sie sind chemisch identisch, drehen aber die Ebene des polarisierten Lichtes in entgegengesetzten Richtungen. Man bezeichnet

diese Stoffe als die „d“-, resp. „l“-Form (dextrogyr resp. laevogyr). Dabei ist aber folgendes zu beachten: es kommt sehr häufig vor, daß die effektive Drehung wechselt, wenn man von einem Körper zu einem nahe verwandten übergeht, bisweilen schon bei der Salzbildung (Zinklactat dreht umgekehrt wie die freie Säure). Wichtig aber ist die genetische Beziehung zu einer bestimmten Reihe mit einem besonders wichtigen Stoff als Maßstab, nicht die effektive Drehung. So entsprechen z. B. alle Aminosäuren der Eiweißkörper der links-Weinsäure. Um dies zu bezeichnen, schreibt man jetzt die genetische Reihe mit d- oder l- und die effektive Drehung als + (rechts) oder — (links). So ist „d-Milchsäure“ jetzt zur l(+)-Milchsäure geworden, weil sie sich von der l-Weinsäure ableitet, die als Maßstab genommen ist, die natürliche linksdrehende Fructose ist d(—)-Fructose, weil sie zur d-Glucose gehört, usw.

Bei Stoffen mit einem asymmetrischen C gibt es nur zwei Stereomere, die sich nur durch die verschiedene Drehung unterscheiden, z. B. bei der Milchsäure (§ 59):



Dagegen findet sich bei Stoffen mit zwei asymmetrischen C, wie bei der Weinsäure (§ 63), noch eine dritte inaktive Form, bei der die Anordnung an einem C-Atom dem des anderen entgegengesetzt ist, also die Aktivität des Moleküls aufhebt.

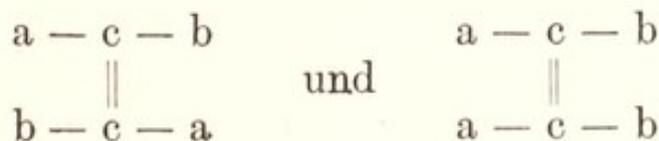
Mit der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome steigt sehr rasch die Zahl der Stereomeren: Bei mehr als einem asymmetrischen Atom sind nämlich auch verschiedene Verbindungen möglich, deren Formeln sich nicht mehr wie Bild und Spiegelbild verhalten, diese unterscheiden sich dann nicht nur in optischer Hinsicht, sondern auch in ihren andern physikalischen, z. T. auch chemischen Eigenschaften. So kennt man z. B. eine

ganze Anzahl von untereinander verschiedenen Zuckern von gleicher Konstitution, deren Formeln sich nur durch verschiedene räumliche Anordnung, durch ihre „**Konfiguration**“, unterscheiden.

Das asymmetrische Atom braucht nicht immer ein Kohlenstoffatom zu sein. So hat man z. B. optisch aktive Verbindungen dargestellt, die ein asymmetrisches Schwefel- bzw. Selen- oder Zinnatom enthalten. Auch vom fünfwertigen Stickstoff sind optisch aktive Abkömmlinge bekannt. Es muß auch nicht immer ein asymmetrisches Atom sein. Die moderne Theorie hat auch Fälle genug aufgedeckt, wo sich räumliche Asymmetrien im Gesamtbereich des Moleküls ausbilden können, so daß Stereomere auftreten, so bei Ringen u. dgl., jedoch können wir darauf nicht eingehen.

Eine andere sehr wichtige Art der Stereomerie beruht auf folgender Ursache: Man kennt eine große Anzahl organischer Verbindungen, in denen man Kohlenstoffatome annehmen muß, die sich gegenseitig mit mehr als einer Valenz binden. So entstehen die sog. doppelten oder Äthylen- und die dreifachen oder Acetylenbindungen (s. § 23). Als Konsequenz der Tetraedertheorie stellt man sich bildmäßig vor, daß zwei einfach miteinander verbundene Kohlenstoffatomsysteme sich mit einer Spitze berühren, während doppelt gebundene mit einer Kante, dreifach gebundene mit einer ganzen Fläche aneinander geheftet sind.

Man nimmt nun ferner an, daß bei einfacher Bindung die Tetraeder um ihre gemeinsame Achse rotieren; bei doppelter Bindung (Kantenbindung) ist dies natürlich nicht mehr möglich. Man sieht nun leicht ein, daß nach Aufhören der Rotation (durch Doppelbindung) sich zwei Stellungen fixieren können,



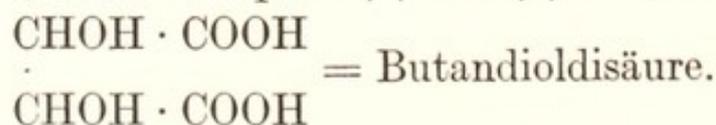
Die erstere ist die axialsymmetrische oder „**trans**“-Form, die letztere die plansymmetrische oder „**cis**“-Form. Die beiden Verbindungen, die diesen Stellungen entsprechen, sind ebenfalls stereomer. Löst man die doppelte Bindung, so tritt Rotation ein, die Verschiedenheit

der Stellungen verschwindet: Beide Stereoisomeren geben nach Aufhebung der Doppelbindung dasselbe Produkt (§ 66). Ganz ähnliche Stereoisomeren finden sich bei Körpern, die an Stickstoff doppelt gebundene Gruppen enthalten.

§ 6. Bezeichnungsweise. Die gebräuchliche Nomenklatur der organischen Chemie beruht in der Aneinanderreihung historisch entwickelter Gruppennamen; meist setzt man die Bezeichnung der charakteristischen Gruppe an den Namen des Alkylrestes heran; z. B. Methyl-alkohol, Propyl-amin, Benzyl-cyanid; ist das Alkyl seinerseits wieder mit besonderen Gruppen versehen, so treten diese vor das Alkyl, z. B. Chlor-isopropyl-amin usw. Bei längeren C-Ketten wird es natürlich noch nötig, die Stellung der einzelnen Gruppen durch Zahlen oder Buchstaben zu kennzeichnen. Trotz alledem ist die Nomenklatur komplizierter Verbindungen sehr unübersichtlich geworden. Infolgedessen hat man für die Registrierung eine internationale offizielle Nomenklatur eingeführt, deren Prinzip folgendes ist: An den unveränderten Stammnamen des Kohlenwasserstoffes, der sämtlichen C-Atomen der Substanz entsprechen würde, werden ganz bestimmte Suffixe angehängt, mit Angabe des C-Atoms, an dem die betr. Gruppen haften, wobei das letzte 1 genannt wird. Solche Suffixe sind z. B. „ol“ für Hydroxyl, „al“ für Aldehyd, „on“ für Keton, „säure“ für Carboxyl usw., „di“ heißt zweimal dieselbe Gruppe. Es wäre also z. B. Milchsäure



nach der „o. N.“ Propanol(2)säure(1); Weinsäure



Die Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindung heißen Äthen usw.; die mit dreifacher Äthin. Auf die weiteren Details kann nicht eingegangen werden.

Allgemeiner Teil.

§ 7. Die Stoffe der organischen Chemie leiten sich zum großen Teil von einem Grundstoff her, dem **Methan** oder Grubengas CH_4 , und heißen Körper der **aliphatischen** oder **Fettreihe**. Diese Substanzen enthalten die C-Atome in offenen Ketten aneinander gebunden.

Andere aber gehen zurück auf Gebilde, in denen eine Reihe von C-Atomen sich zu einem Ringe geschlossen haben. Diese Stoffe gehören also der cyclischen Reihe an. Werden die Ringe nur von C-Atomen gebildet, wie beim Benzol C_6H_6 , so spricht man von isocyclischen oder carbocyclischen Kernen; tritt in den Ring ein Stickstoff od. dgl. ein, so nennt man die Ringe heterocyclisch (§ 32).

Da die gewaltige Mannigfaltigkeit der Stoffe in der Hauptsache darauf beruht, daß eben sehr viele C-Atome und in verschiedener gegenseitiger Bindung vorhanden sein können, so ist die org. Ch. viel einfacher und übersichtlicher als sie auf den ersten Blick erscheint. Es kommen immer wieder dieselben „typischen“ Reaktionen vor; und die überwiegende Mehrzahl von ihnen folgt fünf einfachen Grundgesetzen, und diese sind: Substitution, Oxydation, Reduktion, Addition, Subtraktion.

1. **Substitution** ist der wechselseitige Austausch gleichwertiger Atome oder Atomgruppen, sog. Radikale¹⁾. Das einwertige Wasserstoffatom kann er-

¹⁾ Unter Radikal verstehen wir eine Atomgruppe, die noch eine oder mehrere Valenzen frei hat und durch diese Valenzen wie ein einfaches Atom sich mit anderen Radikalen oder Atomen verbindet. So ist z. B. das Radikal $-\text{O}\cdot\text{H}$, das Hydroxyl, einwertig, indem der zweiwertige Sauerstoff noch eine Valenz

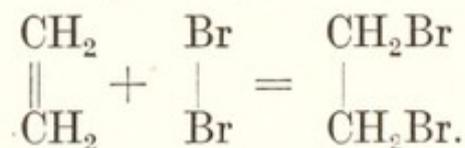
setzt werden durch das gleichfalls einwertige Chlor-, Natrium-, Silberatom, durch das einwertige Radikal $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ usw.; das zweiwertige Sauerstoffatom durch das gleichfalls zweiwertige Schwefelatom oder zwei einwertige usw. usw.

2. **Oxydation** ist die Entziehung von Wasserstoff oder Zuführung von Sauerstoff.

3. **Reduktion** ist umgekehrt: Zuführung von Wasserstoff oder Entziehung von Sauerstoff. Neuerdings bezeichnet man häufig die Zufuhr von Wasserstoff als Hydrierung, die Entziehung von Wasserstoff als Dehydrierung.

4. Unter **Addition** kann man mehrere verwandte Reaktionen zusammenfassen:

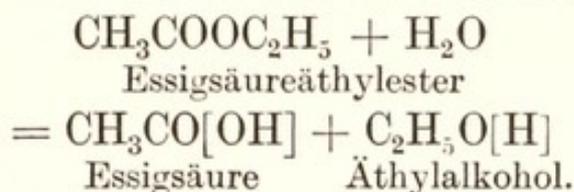
a) Die eigentliche Addition von Atomen an ein Molekül kann natürlich nur dann erfolgen, wenn dieses Molekül ungesättigt ist, d. h. doppelte Bindungen enthält. Denn an ein gesättigtes Molekül kann man nichts mehr anfügen. Dagegen löst man doppelte Bindungen häufig durch Addition namentlich von Wasser und den Halogenen (Cl, Br, J), z. B. beim Äthylen:



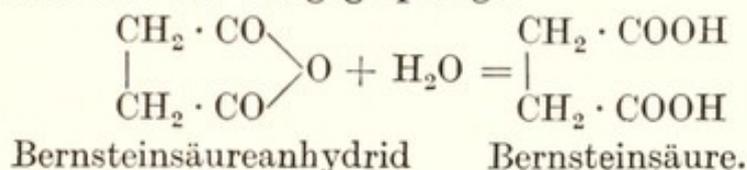
b) Viel wichtiger ist die Addition unter Sprengung des Moleküls, die **Hydrolyse**. Sie beruht meistens auf einer **Einführung von Wasser** unter Bildung von mindestens zwei neuen Produkten, den hydrolytischen Spaltprodukten. Durch Prozesse dieser Art werden kompliziertere Stoffe unter Aufnahme der Elemente des Wassers in einfachere aufgespalten. Es geschieht dies durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren, resp. Alkalien, die energischer wirken, sowie durch

frei hat, so ist ferner $-\text{N}:\text{H}_2$, die sog. Aminogruppe, einwertig, dagegen $=\text{N}\cdot\text{H}$, die Iminogruppe, natürlich zweiwertig usw. Radikale sind entweder gar nicht oder sehr labil in freiem Zustande zu fassen. Am bekanntesten ist das freie Triphenylmethyl $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\dots$

Wirkung von Fermenten (s. § 106). Solche Vorgänge spielen bei der Spaltung von Stärke und von Eiweißkörpern eine wichtige Rolle. Der einfachste Fall einer hydrolytischen Spaltung ist die Verseifung eines Säureesters, der dabei in Säure und Alkohol zerfällt.



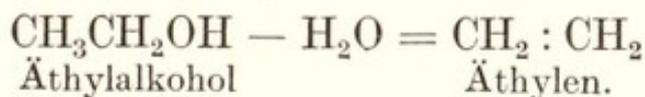
Bei ringförmigen Körpern, z. B. Säureanhydriden, kann die Verseifung auch ohne Sprengung des Moleküls vor sich gehen, d. h. das Verseifungsprodukt sind nicht zwei, sondern ein Körper. Hierbei wird nur der Ring gesprengt.



Indessen können auch kompliziertere Spaltprozesse mit der Aufspaltung eines Ringes in mehrere Bruchstücke einhergehen.

5. **Subtraktion** ist wieder die Umkehrung der Addition. Auch hier gibt es zwei Unterabteilungen:

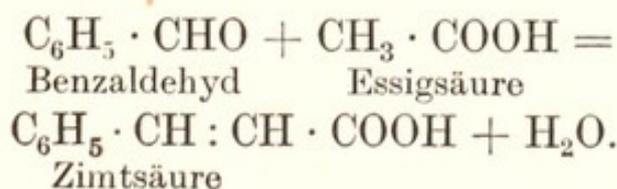
a) Die eigentliche Subtraktion innerhalb des Moleküls führt fast stets zu ungesättigten Verbindungen, da sie ja der Addition reziprok ist, die nur bei ungesättigten Verbindungen ausführbar ist.



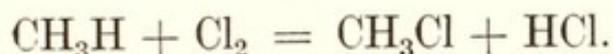
Doch gibt es auch Fälle einfacher Abspaltung ohne Bildung ungesättigter Verbindungen. Z. B. läßt sich aus manchen Carbonensäuren einfach CO_2 abspalten.



b) Auch hier ist die der hydrolytischen Spaltung reziproke Reaktion, die **Kondensation**, viel wichtiger. Sie vereinigt mehrere Moleküle zu einem einzigen, meist unter Wasseraustritt.



besondere ist zu beachten, daß es meist nicht möglich ist, gesättigte KW-Stoffe und ihre Abkömmlinge direkt zu oxydieren, ohne daß der Kohlenstoff ganz zu CO_2 oxydiert wird. Es ist also nicht möglich, etwa aus $\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}$ direkt $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ usw. zu bekommen. Nur in Ausnahmefällen lassen sich KW-Stoffe direkt oxydieren (§ 38). Die einzige Quelle also für Synthesen aus dem Methan bilden die Haloide, z. B.:



Aus dem Methylchlorid muß man also theoretisch die ganze aliphatische Reihe entwickeln. Man könnte auch experimentell aus dem Methan auf diese Weise sämtliche Verbindungen darstellen. Dazu gehört vor allem, daß es möglich sein muß, **neue Kohlenstoffatome** in das Methan einzuführen, da ja die meisten Verbindungen mehr als ein C-Atom enthalten.

§ 9. Das geht nun bei der Neigung des C-Atoms, sich selbst zu binden, ziemlich leicht. Man kann zunächst in dem Methylchlorid CH_3Cl das einwertige Atom Cl durch das einwertige Radikal Methyl ersetzen. Dadurch erhält man einen neuen Kohlenwasserstoff: das **Äthan** $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$, das nun wiederum mit Chlor das **Äthylchlorid** $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ liefert.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, immer neue Kohlenwasserstoffreste aneinander zu ketten, und man erhält so eine theoretisch unbegrenzte Reihe von Körpern von der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Diese Körper unterscheiden sich immer um je CH_2 .

Eine solche Reihe von Verbindungen nennt man eine homologe Reihe. Die homologen Reihen sind sehr wichtig, weil sie das Gebiet der organischen Chemie leicht übersichtlich machen. Denn die Stoffe, die einer homologen Reihe angehören, haben im allgemeinen sehr ähnliche chemische Eigenschaften; und soweit diese sich ändern (F. usw.), geschieht es fast stets gesetzmäßig.

Die Reihe C_nH_{2n+2} ist die homologe Reihe der **Grenzkohlenwasserstoffe** oder **Paraffine**¹⁾. Alle geben mit Chlor Chloride von der Formel $C_nH_{2n+1}Cl$.

Da sich nun alle diese Körper sehr gleichartig verhalten, so hat man dem Typus dieses Kohlenwasserstoffrestes C_nH_{2n+1} den Namen **Alkyl** gegeben und schreibt einfach R (Radikal), wenn es nicht darauf ankommt, welcher Kohlenwasserstoff in Frage kommt. Will man also ganz allgemein ein Alkylchlorid bezeichnen, so schreibt man RCl.

Alle Alkylchloride, Jodide usw. haben nun folgende Eigenschaften. Sie geben:

Mit **Wasser** (oder wasserübertragenden Substanzen, z. B. verdünnten Alkalien): **Alkohole**.

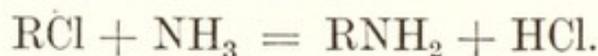


Mit KSH die den Alkoholen entsprechenden Thioalkohole oder Mercaptane,



die sich von den Alkoholen durch Ersatz des O-Atomes durch S unterscheiden.

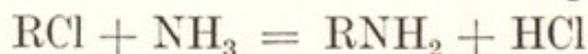
Mit **Ammoniak**: die **Amine**.



Mit Cyankalium: die Alkylcyanide oder Nitrile.



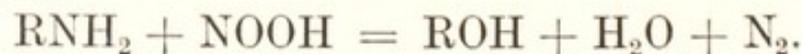
§ 10. **Amine**. Die Alkylamine leiten sich entweder von den Grenzkohlenwasserstoffen resp. deren Haloiden ab durch Ersatz des Cl durch NH_2 :



oder vom Ammoniak durch Ersatz eines H durch Alkyl, was auf dasselbe herauskommt.

Sie entstehen demgemäß aus Alkylhaloid und Ammoniak.

Durch salpetrige Säure gehen sie in die Alkohole über:



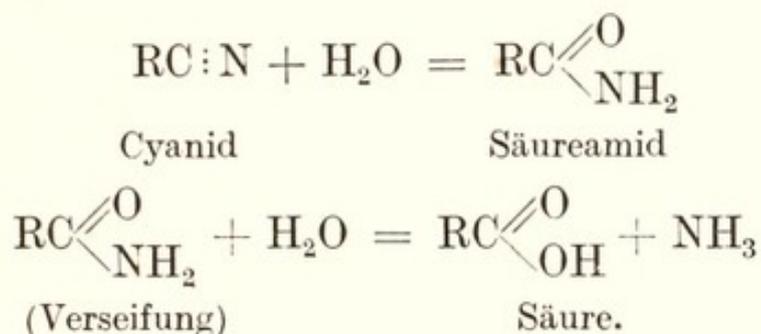
¹⁾ Von parum affinis, wenig verwandt, weil sie wenig reaktionsfähig sind.

Mit Chloroform und Kalilauge geben sie die übelriechenden Isonitrile, die sich vom zweiwertigen C ableiten und die Formel $R - N : C$ haben.

§ 11. Cyanide. Die Cyanide oder Nitrile leiten sich vom Alkylchlorid durch Ersatz des Cl durch CN ab.



Sie sind leicht in die **Carbonsäuren** überführbar, indem sie durch Wasseraufnahme zunächst in die Säureamide, dann in die Säuren selbst übergehen.



Man nennt nun diese Körperklasse entweder nach den Kohlenwasserstoffen mit der Endung „cyanid“ z. B. „Methyl-“, „Äthyl-“, „Butylcyanid“, oder mit der Endung „Nitril“ nach den Säuren, in die sie übergehen. So ist Propylcyanid, C_3H_7CN , das beim Verseifen in Buttersäure C_4H_7COOH übergeht, dasselbe wie Butyronitril. Methylcyanid CH_3CN , das Essigsäure gibt, ist Acetonitril. Blausäure HCN , die beim Verseifen in Ameisensäure $HCOOH$ übergeht, ist also deren Nitril, und das Cyangas $(CN)_2$ das Nitril der Oxalsäure $(COOH)_2$, da immer einfach dem CN des Nitrils das COOH der zugehörigen Säure entspricht. Durch Umkehrung der Reaktion sind die Nitrile mittels Wasserabspaltung aus den Säureamiden darstellbar.

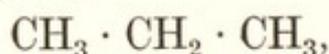
§ 12. Alkohole. Die Alkohole sind charakterisiert durch die allen zukommende Gruppe $-OH^1)$. Alle Al-

¹⁾ Es muß nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß diese alkoholische Hydroxylgruppe nichts zu tun hat mit dem OH' -Ion der basischen Stoffe, wie es auch bei organischen Stoffen vorkommt. Die Körper mit alkoholischem Hydroxyl sind praktisch nicht elektrolytisch dissoziiert, keine Basen; die

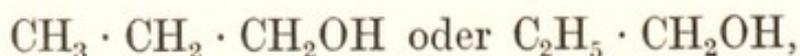
kohole enthalten dieses Radikal —OH, und jeder Körper, der die Gruppe —OH enthält, ist im weitesten Sinne ein Alkohol. Da wir jetzt nur von Körpern mit einem Substituenten, von den Monoderivaten der Grenzkohlenwasserstoffe sprechen, so können wir den Alkoholen, die jetzt besprochen werden sollen, die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}OH$ oder einfach ROH geben. Wir nennen sie **einwertige Alkohole**, da sie die charakteristische Gruppe OH nur einmal enthalten. Nehmen wir nun z. B. den gewöhnlichen Alkohol von der Formel C_2H_5OH , so ist dessen Konstitutionsformel: $CH_3 \cdot CH_2OH$.

§ 13. In diesem Alkohol ist also ein Alkylrest (in diesem Falle CH_3) mit der Gruppe CH_2OH verbunden. Nun können wir aber für dieses Alkyl jeden beliebigen Wert C_nH_{2n+1} , z. B. C_2H_5 , C_4H_9 , $C_{18}H_{37}$ usw. einsetzen; wir bekommen stets Alkohole von demselben Typus, Alkohole mit der charakteristischen Gruppe CH_2OH , Alkohole von der Formel RCH_2OH . Diese nennt man **primäre Alkohole**.

Betrachten wir nun einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_3H_8 (das Propan). Für diesen ist nur eine Konstitutionsformel möglich:



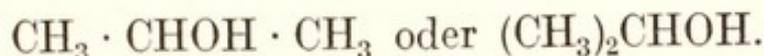
d. h. ein Methan, in dem zwei Wasserstoffe durch zwei Methylene ersetzt sind. Wir wollen aus diesem Kohlenwasserstoff den entsprechenden Alkohol darstellen, ersetzen also mit Hilfe des Jodids ein H durch OH. Es ist nun leicht einzusehen, daß hier zwei Möglichkeiten für diese Substitution vorliegen. Ersetzen wir in einer der beiden Methylgruppen ein H durch OH, so erhalten wir einen Alkohol von der Formel



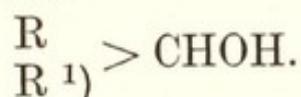
—O—H-Gruppe strukturell fest gebunden. Im Gegenteil können die Alkohole als schwache Säuren erscheinen, denn es ist das H der OH-Gruppe häufig durch Metall ersetzbar, wenn man z. B. Natrium in Alkohol auflöst; sie reagieren dann in einer ionogenen Komplexform $[RO]Na$.

also einen Alkohol von uns bereits bekanntem Typus, einen primären Alkohol, den gewöhnlichen oder Normal-Propylalkohol.

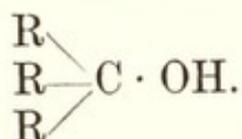
Anders, wenn wir in der CH_2 -Gruppe substituieren: dann erhalten wir einen Alkohol von der Formel



Dieser Alkohol, welcher also dem ersten isomer ist, der sog. Isopropylalkohol, stellt einen uns noch nicht bekannten Typus dar, den der **sekundären Alkohole** von der allgemeinen Formel



Es gibt nun auch Alkohole von der allgemeinen Formel

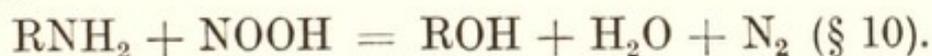


Diese bezeichnet man als **tertiäre Alkohole**.

§ 14. Für alle einwertigen Alkohole gelten nun folgende Gesetze:

1. Sie sind darstellbar aus den Monohaloiden der Grenzkohlenwasserstoffe durch Einwirkung freier Hydroxylionen, also von Wasser oder schwachen Basen, z. B. Alkalicarbonaten: Einfache Substitution des J gegen OH: $\text{RJ} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R} \cdot \text{OH} + \text{HJ}$. Diese Reaktion ist reversibel, die Alkohole sind durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wieder in die ihnen entsprechenden Jodide der Grenzkohlenwasserstoffe zurückzuverwandeln.

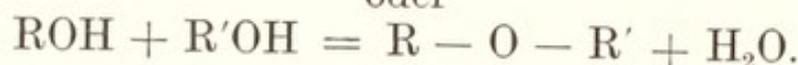
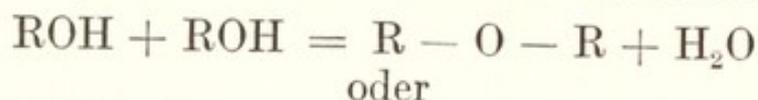
3. Sie entstehen aus den Aminen durch salpetrige Säure:



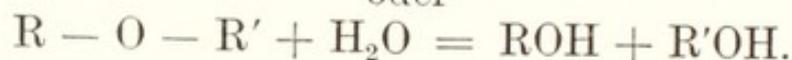
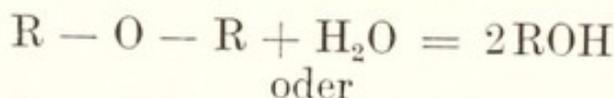
4. Zwei Moleküle eines Alkohols oder zweier verschiedener Alkohole geben durch Kondensation (Was-

¹⁾ Um anzudeuten, daß die in einem System vorkommenden Radikale R auch verschieden sein können, bezeichnet man sie mit R, R' usw.

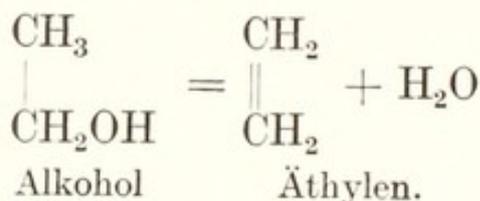
serabspaltung) die einfachen bzw. gemischten **Äther**, die als Anhydride der Alkohole aufzufassen sind:



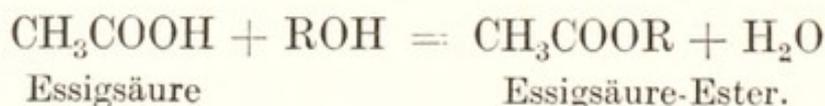
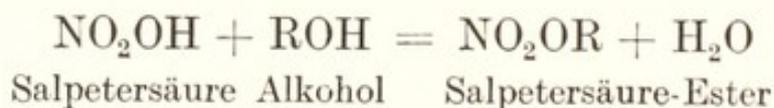
Auch diese Reaktion ist natürlich umkehrbar, indem die Äther durch Hydrolyse in Alkohole zerlegt werden:



5. Auch aus einem Molekül Alkohol kann ein Molekül Wasser abgespalten werden; dabei entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe.



6. Sie kondensieren sich mit Säuren, sowohl anorganischen wie organischen, zu **Estern**, die gewissermaßen Salze der Säuren mit den Alkylresten darstellen, nur daß sie nicht elektrolytisch dissoziiert sind (s. Anm. S. 21).

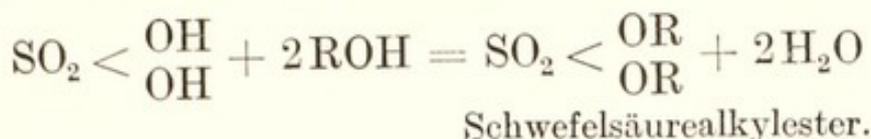
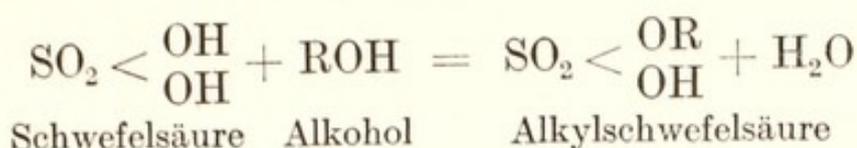


Zweibasische Säuren, z. B. Schwefelsäure, können sich mit einem oder zwei Molekülen Alkohol kondensieren¹⁾, wobei Estersäuren oder neutrale Ester entstehen:

¹⁾ Formal wie bei anorganischen Salzen. So gibt Schwefelsäure mit Kaliumhydroxyd zwei Verbindungen:

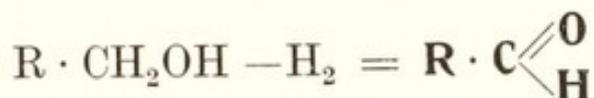
KHSO₄ saures Kaliumsulfat,
K₂SO₄ neutrales Kaliumsulfat.

Jedoch sind die Ester nicht dissoziiert.

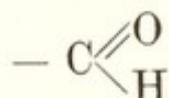


Auch diese letztere Reaktion ist umkehrbar; und diesen Prozeß, die Spaltung der Säureester in Alkohol und Säure, nennt man **Verseifung** im engeren Sinne.

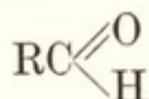
§ 15. Dies sind die Reaktionen aller einwertigen Alkohole¹⁾. Sehr wichtig sind nun die Reaktionen, in denen sich die primären von den sekundären, diese wieder von den tertiären Alkoholen unterscheiden. Diese beruhen auf ihrem verschiedenen Verhalten bei der **Oxydation**, besser gesagt, der Dehydrierung. Entziehen wir einem primären Alkohol (allgemeine Formel RCH_2OH) zwei H,



so entstehen zunächst Körper mit der charakteristischen Gruppe



also der allgemeinen Formel

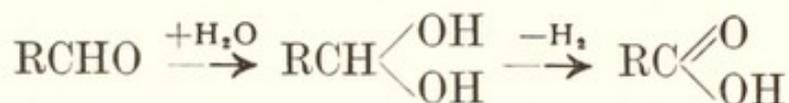


Diese Körper nennt man Aldehyde²⁾. Jeder Körper, der die Gruppe CHO enthält, ist ein Aldehyd. Die **Aldehyde** sind also die ersten Oxydationsprodukte **primärer** Alkohole. Doch hiermit ist die Reaktion noch nicht zu Ende. Die Aldehyde sind sehr leicht weiter zu oxydieren. Durch Ersatz des

¹⁾ Es gibt davon einige, hier zu übergehende Ausnahmen; z. B. sind von tertiären Alkoholen keine Äther bekannt.

²⁾ Zusammengezogen aus Alkohol dehydrogenatus.

H der Aldehydgruppe gegen OH werden sie zu Körpern von der Formel $R \cdot C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$. Der Verlauf dieser Reaktion ist so, daß ein Hydrat des Aldehyds dehydriert wird

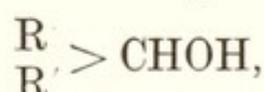


Diese Körper nennen wir **Carbonsäuren** oder einfach Säuren.

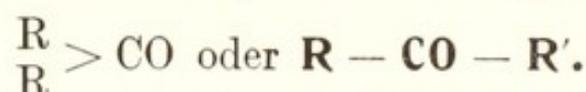
Jede Verbindung, welche die Gruppe — COOH (Carboxylgruppe) enthält, ist eine Carbonsäure.

Mit dieser Stufe ist die Oxydation beendet, eine weitere Oxydation ist nur dann möglich, wenn das Molekül zersprengt wird (vgl. § 8).

§ 16. Dehydrieren wir in derselben Weise einen **sekundären Alkohol** von der allgemeinen Formel

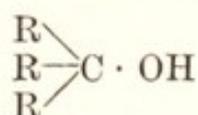


so erhalten wir einen Körper von der allgemeinen Formel



Diese Körper nennen wir **Ketone**. Jede Verbindung, die diese charakteristische Gruppe — CO — enthält, ist ein Keton. Eine weitere Oxydation ist hier ohne Sprengung des Moleküls nicht mehr möglich, da ja die Ketongruppe (Carbonylgruppe) kein H-Atom mehr trägt.

Tertiäre Alkohole von der allgemeinen Formel

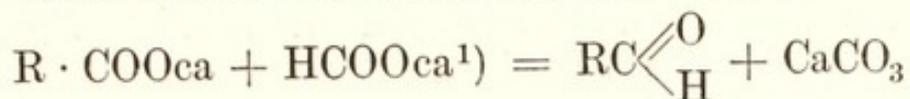


sind überhaupt ohne Sprengung des Moleküls nicht zu oxydieren.

§ 17. Aldehyde. Die Aldehyde sind Zwischenglieder zwischen den primären Alkoholen und den Carbonsäuren. Dem entsprechen auch ihre Reaktionen:

Sie werden dargestellt:

1. durch Oxydation **primärer** Alkohole, z. B. mittelst Chromsäure,
2. durch Reduktion der Carbonsäuren resp. ihrer Kalksalze mit ameisensaurem Kalk:



Kohlens. Kalk.

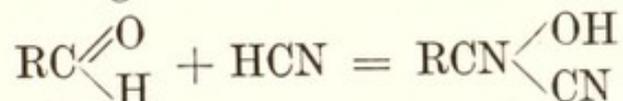
Man nennt die Aldehyde nach den zugehörigen Säuren, z. B. Acetaldehyd $\text{CH}_3 \text{CHO}$.

Ihre Eigenschaften sind folgende:

1. Da sie sehr leicht zu Säuren oxydiert werden können, wirken sie selbst stark reduzierend, sie reduzieren z. B. Silbersalze zu metallischem Silber (Silberspiegel).

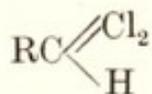
2. Sie sind zu primären Alkoholen zu reduzieren.

3. Ihre wichtigste Eigentümlichkeit ist die Fähigkeit zu **Additionsreaktionen**, da sie eine doppelte Bindung enthalten, können sie Atome oder Atomgruppen anlagern und neue Körper bilden. Sie binden z. B. Ammoniak, schwefligsaures Natrium, Blausäure, wobei Körper von z. B. folgender Formel entstehen:

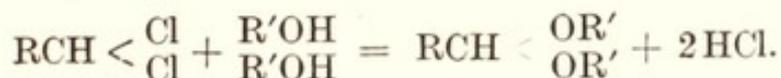


die sog. Cyanhydrine, die bei der Verseifung in Oxy-säuren übergehen (vgl. § 11).

4. Ihr Sauerstoffatom ist leicht (durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid) durch zwei Chloratome ersetzbar, wobei Chloride von der Formel



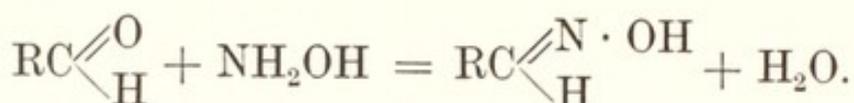
entstehen. Diese geben mit Alkohol die Acetale.



Es sind dies die Äther der an sich nicht beständigen Aldehyd-Hydrate $\text{R} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$.

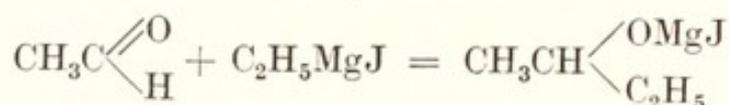
¹⁾ ca = $\frac{1}{2}$ Ca.

5. Durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehen die Oxime



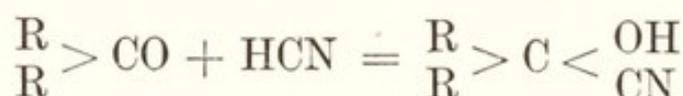
6. Durch Phenylhydrazin und ähnliche Hydrazine entstehen die sehr wichtigen Hydrazone und Osazone (vgl. § 78).

7. Mit Magnesiumhalogenalkyl (§ 47) geben sie Additionsverbindungen, die zu allerlei Synthesen benutzt werden können.



§ 18. Ketone. Die Ketone unterscheiden sich von den Aldehyden nur dadurch, daß sie nicht reduzieren, da sie selbst nicht oxydabel sind, daß sie ferner auch natürlich nicht zu primären, sondern zu sekundären Alkoholen reduzierbar sind.

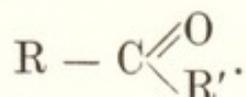
Sonst zeigen sie sehr ähnliche Eigenschaften, namentlich auch die Additionsreaktionen, z. B. mit Blausäure,



Ferner die Oxim- und Hydrazonbildung, sowie die Anlagerung von Magnesiumhalogenalkyl usw.

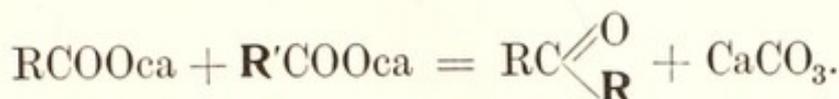
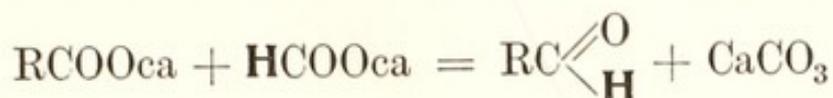
Mit NH_3 geben sie dagegen sofort Ringe mit heterocyclischem Stickstoff.

Man kann sich auch die Ketone von den Aldehyden abgeleitet denken durch Ersatz des Wasserstoffes der Gruppe $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$, des sog. typischen Wasserstoffes durch Alkyl:

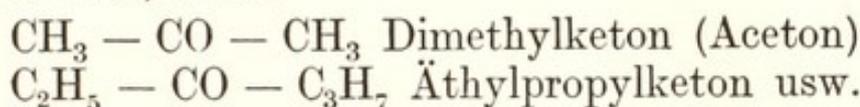


Darum kann man auch die Ketone in ähnlicher Weise darstellen, wie die Aldehyde: aus den Kalksalzen organischer Säuren, nur nicht mit ameisensaurem Kalk, sondern mit Kalksalzen höherer Fettsäuren, in denen

der Wasserstoff der Ameisensäure durch Alkyl ersetzt ist. Ich stelle beide Reaktionen nebeneinander:

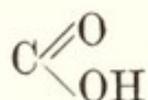


Man stellt also Ketone dar durch Destillation der Kalksalze organischer Säuren, deren an die Carboxylgruppe gebundene Alkyle dann an die Carbonylgruppe treten; so gibt essigsaurer Kalk für sich Aceton CH_3COCH_3 ; essigsaurer und buttersaurer Kalk zusammen dagegen Methylpropylketon $\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$ usw. Auch die aromatischen Säuren geben so Ketone. Ihre Benennung richtet sich nach den Alkylen, die an das $-\text{CO}-$ gebunden sind, z. B.



Technisch wichtig ist die katalytische Abspaltung von H_2O und CO_2 aus den Säuren selbst, wobei z. B. aus Essigsäure Aceton entsteht (§ 54).

§ 19. Einbasische Säuren. Die einbasischen Säuren, die sog. Fettsäuren, stellen Substitutionsprodukte der Grenzkohlenwasserstoffe durch die charakteristische Gruppe



dar, haben also die allgemeine Formel $\text{R} \cdot \text{COOH}$.

Wichtigste Synthesen:

1. durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde (§ 15),
2. durch Verseifung der Nitrile (§ 11),
3. durch Verseifung der Säureester (§ 12).

Die Carbonsäuren treten wie viele anorg. Säuren in zwei Formen auf: einer strukturell „normalen“ nicht ionisierten

„Pseudoform“ $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, und einer eigentlichen „Säureform“,

d. h. ionogen als Komplexe des C mit der Koordinationszahl 3:

$[\text{RCO}_2]'\text{H}$. Von letzterer leiten sich die gut dissoziierenden Salze ab, von ersterer die Ester u. dgl. Die freien Säuren sind hauptsächlich Pseudosäuren, manchmal Gemische, jedenfalls sind sie schwach dissoziiert (vgl. Anorg. Ch.).

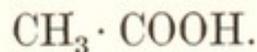
§ 20. Bei den Säuren tritt uns in großer Wichtigkeit eins der Fundamentalgesetze der organischen Chemie entgegen:

Hat in einem Kohlenwasserstoff irgendeine einfache Substitution stattgefunden, so reagiert das Substitutionsprodukt nach zwei Richtungen hin:

1. **Reagiert es unter Umständen in der Hauptsache unabhängig von dem Stamm, an dem die Substitution erfolgt ist, nach dem Wesen der eingeführten Gruppe**, so bewirkt z. B. die Einführung von Chlor, von NH_2 , von COOH im allgemeinen die Entstehung ähnlicher Körper, gleichgültig, in welchen Stamm diese Einführung erfolgt ist; dies berechtigt uns, von den Eigenschaften der Alkohole, Säuren usw., ganz im allgemeinen zu sprechen.

2. **Reagiert der Stamm unter Umständen in der Hauptsache unbekümmert um das Eintreten des Substituenten wiederum wie ein Kohlenwasserstoff**, indem er neue Substitutionen zuläßt.

Dieses Gesetz findet schon in den besprochenen Kapiteln vielfach Geltung, und im Speziellen Teil werden wir dafür Beispiele finden, aber bei den Säuren ist es besonders wichtig und besonders einfach zu verstehen. Nehmen wir hier einmal ein bestimmtes Beispiel, die Essigsäure



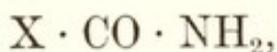
Diese Verbindung besteht aus zwei Teilen, von denen nun jeder für sich reagieren kann:

A. der Carboxylgruppe COOH .

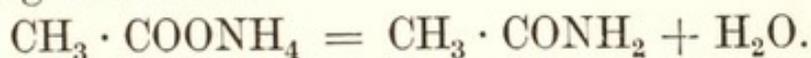
B. dem Kohlenwasserstoffrest „Methyl“.

§ 21. A. Jede COOH -Gruppe, mag sie befestigt sein wo immer, also an einer Stammgruppe X, reagiert in folgender Weise:

1. Sie gibt mit Basen Salze.
2. Mit Alkoholen Ester¹⁾ von der Formel $X \cdot \text{COO} \cdot \text{R}$,
3. Bei Chlorierung, z. B. mit Phosphortrichlorid Körper von der Formel $X \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$. Diese Körper nennt man Säurechloride. Um sie einzeln zu bezeichnen, hat man die sog. „Reste“ oder „Radikale“ der einzelnen Säuren, die Gruppe $\text{XCO} -$ besonders benannt, z. B. Acetyl (von der Essigsäure) $\text{CH}_3\text{CO} -$, Propionyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} -$ (nicht zu verwechseln mit Propyl $\text{C}_3\text{H}_7 -$) und allgemein Acyl (von Acidum, die Säure). Von der Essigsäure heißt dieses Produkt also Acetylchlorid. Ebenso existieren natürlich Bromide usw.
4. Ferner sind wichtige Derivate die Säureamide von der Formel



die aus den Säurechloriden durch Ammoniak (Substitution), aus den Nitrilen (§ 11) durch Wasseraufnahme, und den Ammoniumsalzen durch Wasserabspaltung entstehen:

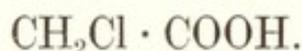


Alle diese Derivate sind dadurch charakterisiert, daß die Carboxylgruppe reagiert; da nun die Säurenatur durch die **Carboxylgruppe** bedingt wird, diese aber in den neuen Derivaten nicht mehr intakt ist, so sind diese Derivate **keine Säuren mehr**; und diesem Umstand trägt auch ihre Benennung Rechnung. Wir sahen vorhin, daß Chlormethan und Methylchlorid dasselbe bedeuten; man könnte deshalb annehmen, daß man Acetylchlorid CH_3COCl auch Chloressigsäure nennen dürfte. Das wäre aber falsch. Acetylchlorid ist nach den Prinzipien der Nomenklatur ein Additionsprodukt von Acetyl und Chlor, von $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ und Cl , also gleich CH_3COCl . Wenn ich aber einen Körper Chloressigsäure nennen will, so muß es sich tatsächlich um eine **Säure** handeln, d. h. die Carboxylgruppe muß intakt sein. Es handelt sich also bei der Chloressigsäure um ein Chlorsub-

¹⁾ Mit verschwindenden Ausnahmen.

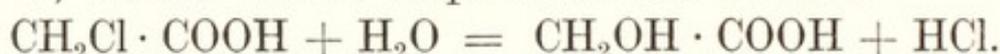
stitutionsprodukt der Essigsäure, bei dem die Carboxylgruppe COOH intakt bleibt. Wir gelangen hier also zu

B. den **Reaktionen des Stammes** unbekümmert um die Carboxylgruppe; zu den Substitutionen, die man in unserem Falle CH_3COOH mit dem CH_3 vornehmen kann. CH_3 ist ein Kohlenwasserstoffrest, in den ich z. B. Chlor hineinsubstituieren kann. Dann bekäme ich also



Dies ist eine Essigsäure, in deren Stamm Chlor substituiert ist, aber eine wirkliche **Säure**: die **Chloressigsäure**. Dieses Chloratom, das im Kohlenwasserstoffrest steckt, ist nun aller Umwandlungen fähig, deren ein Chloralkyl fähig ist (s. § 9), d. h. es geht über:

a) Durch Wasser resp. Alkalien in OH :



Wir erhalten also einen Körper, der zugleich Alkohol und Säure ist, die **Oxyessigsäure** oder Glykolsäure (§ 29).

b) Durch Ammoniak in NH_2 und liefert so einen Körper, der zugleich Amin und Säure ist, die

Aminoessigsäure oder Glykokoll $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$.

c) Durch Cyankalium in CN und ergibt die **Cyanessigsäure** $\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{COOH}$.

Auch andere Substituenten können in das CH_3 der Essigsäure eintreten, z. B. Acetyl CH_3CO . Dann erhalten wir eine Säure von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, die sog. **Acetessigsäure**. Diese Säure enthält außer der Carboxyl- noch die Ketongruppe CO : ist folglich eine Ketonsäure.

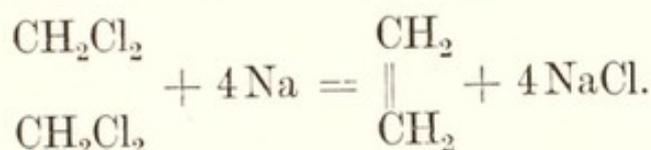
In ähnlicher Weise sind die mannigfachsten Kombinationen möglich.

Doppelte Substitution.

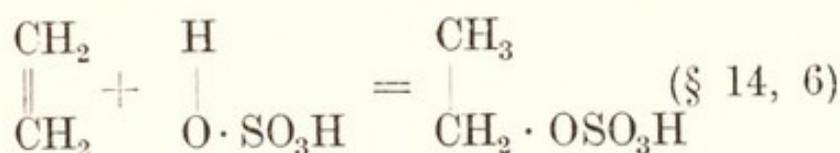
§ 22. Wir sind bereits im letzten Paragraphen von den einfachen Substitutionen abgegangen und haben Körper mit zwei Substituenten kennengelernt. Wir müssen jetzt aber des besseren Verständnisses halber zum Methan zurückkehren. Ersetzen wir nicht nur ein, sondern zwei Wasserstoffe im Methan durch Chlor, so erhalten wir

einen Körper von der Formel CH_2Cl_2 . Dieser Körper heißt natürlich Dichlormethan. Man nennt ihn aber auch Methylendichlorid, indem man den Rest CH_2 : als „Methylen“ bezeichnet. Dieser Körper reagiert nun ganz analog dem Monochlormethan.

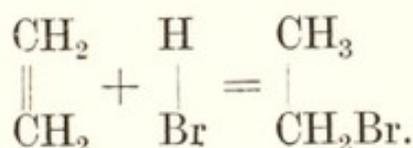
§ 23. Zunächst kann man auch aus diesem Chlorid eine homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen aufbauen, indem man ihm das Cl durch Natrium entzieht und so zwei Methylenreste aneinanderhängt.



Wir gelangen auf diese Weise zu Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n} , zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, den sog. **Olefinen**. Diese Olefine sind nun erstens wie jeder Kohlenwasserstoff substituierbar, z. B. durch Cl. Vor allem aber tragen sie den Charakter ungesättigter Verbindungen, d. h. sie lassen leicht Additionsreaktionen zu. So vereinigt sich Äthylen C_2H_4 mit Schwefelsäure zu Äthylschwefelsäure:



mit Brom- oder Chlorwasserstoff zu Monohaloiden:



Die wichtigste Reaktion ist die Hydrierung, d. h. die Anlagerung von H_2 an die Doppelbindung, wodurch sie gesättigt wird. Sie erfolgt durch metallische Katalysatoren, z. B. Nickel und wird besonders bei ungesättigten Säuren auch großtechnisch durchgeführt (§ 51).

Auch unterscheiden sich die Olefine von den Paraffinen durch eine viel größere Reaktionsfähigkeit gegen oxydierende Mittel, z. B. Permanganat. Sie werden an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt, und die Bruchstücke zu Säuren oxydiert. Hieraus ist auch erkennbar, daß eine solche „doppelte Bindung“ zweier Atome

nicht etwa fester ist als eine einfache, sondern im Gegenteile leichter gesprengt wird. Nach der Theorie von *Baeyer* herrscht zwischen den doppelt gebundenen C-Atomen eine Spannung, die nach Ausgleich drängt. Dieser kann durch Auflösung der Doppelbindung mittelst Addition oder Sprengung erfolgen.

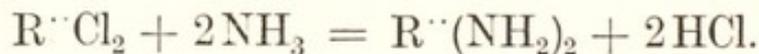
§ 24. Auch die übrigen Reaktionen der Dichlorprodukte der Paraffine, der Alkylendichloride¹⁾, sind denen der Monohaloide ganz analog.

Nur treten hier schon vom Äthan ab Isomerien auf. Wir können in das Äthan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ auf zwei verschiedene Weisen 2 Chloratome hineinbringen:

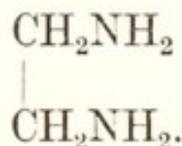
1. $\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$,
2. $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$.

Ersteres heißt unsymmetrisches Dichloräthan oder **Äthylidendichlorid**, letzteres symmetrisches Dichloräthan oder **Äthylendichlorid**. Viel wichtiger und, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, stets gemeint sind die symmetrischen Produkte.

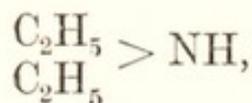
§ 25. Die Dichloride geben mit Ammoniak **Diamine**:



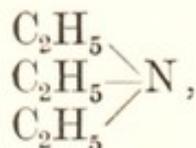
So Äthylendichlorid das Äthylendiamin:



Nicht zu verwechseln mit den Diaminen sind die Amine, die durch doppelte oder dreifache Substitution im Ammoniak entstehen, z. B. **Diäthylamin**



das durch Einwirkung von 2 Mol. Äthylchlorid auf Ammoniak, und **Triäthylamin**

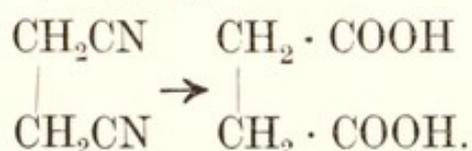


¹⁾ Alkylen schreibt man R''.

das durch dreifache Einwirkung von Äthylchlorid auf NH_3 entsteht. Nach der Substitution im Ammoniak nennt man die Amine primär, sekundär, tertiär, wie die Alkohole, nach der **Zahl der Aminogruppen** einwertig, zweiwertig usw.

Die zweiwertigen Amine reagieren genau wie die einwertigen, gehen z. B. mit salpetriger Säure in die zweiwertigen Alkohole über.

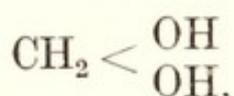
§ 26. Ebenfalls den Monosubstitutionsprodukten analog sind die **Dicyanide**, die aus den Dichloriden durch KCN entstehen. Sie geben bei der Verseifung (§ 11) Säuren mit zwei Carboxylen, sog. **zweibasische Säuren**:



Äthylendicyanid Äthandicarbonsäure (Bernsteinsäure).

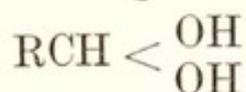
§ 27. Am wichtigsten sind auch hier die **zweiwertigen Alkohole** und ihre Derivate, die ganz analog den einwertigen aus den Dihaloiden durch Wasser entstehen.

Der einfachste Alkohol wäre der Methylenalkohol,

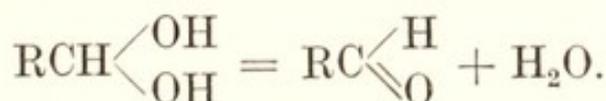


doch dieser ist nicht existenzfähig.

Wir stoßen hier wieder auf ein wichtiges Gesetz: zwei Hydroxylgruppen können nicht an einem Kohlenstoff sitzen. Alle Alkohole also, die sich von den asymmetrischen Dichloriden von der Formel RCHCl_2 ableiten würden, mit der allg. Formel



sind nicht existenzfähig, sondern spalten sofort Wasser ab und werden zu Aldehyden:



Durch Verseifung der asymmetrischen Dichloride erhält man also stets Aldehyde, nicht Alkohole.

Nur wenn stark negative Gruppen im Stamm substituiert sind, sind solche Alkohole beständig, wie das Chloralhydrat $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$. Dagegen sind die Äther dieser Alkohole beständig, die sog. Acetale (§ 18), die man aus diesen Dichloriden durch Alkohole erhält.

Wohl beständig sind aber die zweiwertigen symmetrischen Alkohole, deren einfachster Repräsentant:

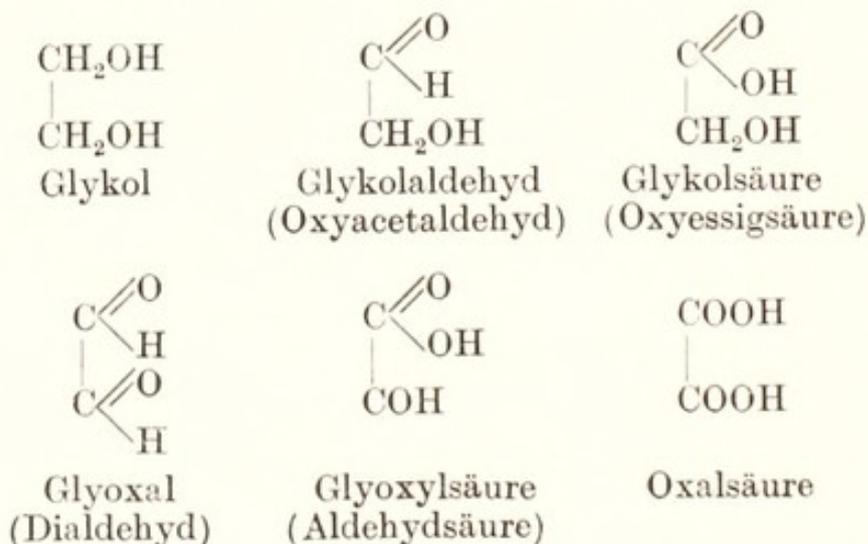


Glykol genannt wird. Das Glykol hat zwei CH_2OH -Gruppen. Es ist also beiderseitig primär: Es ist ein **zweiwertiger diprimärer Alkohol**. Sowie aber in einer der beiden CH_2OH -Gruppen eine Substitution erfolgt, z. B. durch CH_3 :



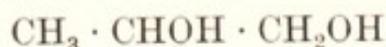
so wird die eine Gruppe sekundär; dieser Alkohol, das Methylglykol, ist also primär-sekundär. Ähnlich gibt es disekundäre, sekundär-tertiäre usw. Alkohole.

Für das Glykol als einen diprimären Alkohol ist sein Verhalten bei der Oxydation charakteristisch. Die primären Alkohole (§ 15) geben zunächst Aldehyde, dann Säuren. Wir können nun beide CH_2OH -Gruppen des Glykols nacheinander oxydieren:

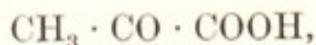


Als Endresultat finden wir also eine zweibasische Säure, die Oxalsäure.

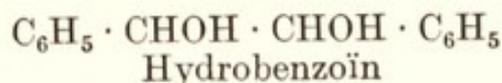
Sekundär-primäre Alkohole geben Ketonsäuren:



führt zu



der Brenztraubensäure. Disekundäre Alkohole geben Diketone:



wird zu

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$

Benzil

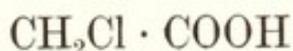
Als Zwischenprodukte finden sich Oxyaldehyde, Oxyketone, Oxysäuren, Aldehydsäuren usw.

Wir finden hier wieder einen wichtigen Grundsatz:

Jeder Substituent reagiert nach seiner Natur, mag er stehen, wo es auch sei. Es ist dies nur eine Erweiterung des im § 20 ausgesprochenen Gesetzes. Die Gruppe CH_2OH reagiert stets als ein primärer, CHOH stets als sekundärer Alkohol, CO stets als Keton usw. Wir wollen nun diesen Grundsatz wieder an einer wichtigen Gruppe verwerthen, den

Säurederivaten.

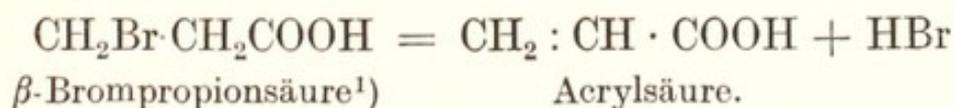
§ 28. Wir haben bereits oben eine kleine Anzahl von Derivaten der Essigsäure kennengelernt. Wir sahen, daß sich in den Stamm der Essigsäure zunächst Chlor einführen läßt. Wir erhielten einen Körper von der Formel



die Chloressigsäure.

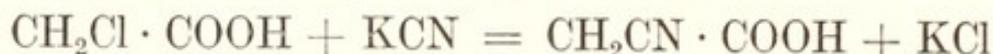
Ebenso ist es möglich, durch weitere Einführung von Chlor auch Di- und Trichloressigsäure darzustellen, denen die Formeln $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$ und $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ zukommen.

Diese Halogenderivate der Essigsäure, und ebenso aller anderen Fettsäuren, reagieren ebenso wie andere Haloide, z. B. spalten sie von der Chlorpropionsäure an Halogenwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Säuren über:

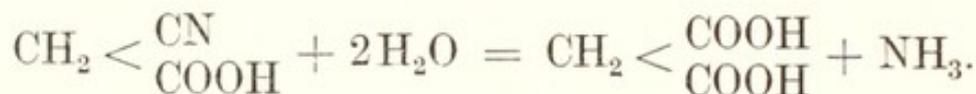


¹⁾ Man bezeichnet bei Säuren die Stellung der Substituenten vom Carboxyl an gerechnet mit α , β , γ usw.

Sie gehen ferner mit Ammoniak in Aminosäuren, mit Cyankalium in die Cyanfettsäuren über:



In der Cyanessigsäure haben wir also eine Verbindung, die zugleich Säure und Nitril ist. Die Nitrilgruppe geht aber beim Verseifen in die Carboxylgruppe über (§ 11), so daß wir aus den Cyanfettsäuren dadurch zweibasische Säuren erhalten, aus Cyanessigsäure z. B. Malonsäure:

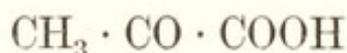


§ 29. Am wichtigsten sind auch hier wieder die Alkoholsäuren, die man kurz als **Oxysäuren** bezeichnet. Sie entstehen u. a. aus den Oxycyaniden durch Verseifung (§ 18). Wir haben die Oxyessigsäure $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$ bereits als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Glykols kennengelernt. Bei weiterer Oxydation geht sie in Oxalsäure über.

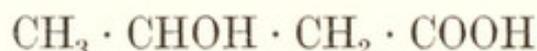
Andere Oxysäuren, die eine sekundäre Alkoholgruppe enthalten, gehen bei der Oxydation in Keton-säuren über, z. B. liefert Milchsäure:



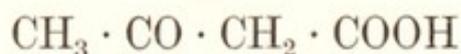
bei der Oxydation Brenztraubensäure:



Ähnlich liefert β -Oxybuttersäure

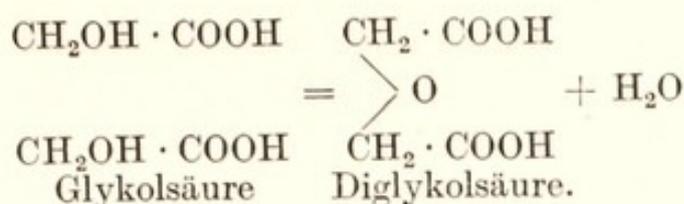


die Acetessigsäure oder β -Ketobuttersäure

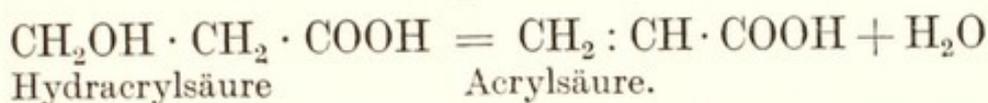


Selbstverständlich läßt sich auch diese Reaktion umkehren, indem aus Ketosäuren durch Reduktion Oxysäuren erhalten werden.

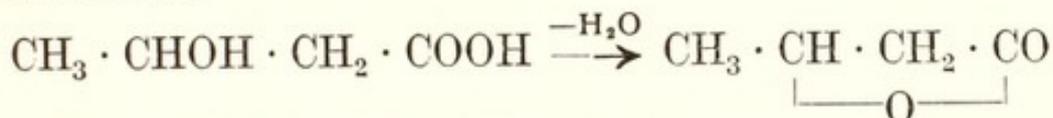
Auch die anderen Alkoholreaktionen lassen sich mit diesen Oxysäuren vornehmen. So geben sie z. B. ätherartige Anhydride, indem sich zwei Moleküle unter Wasserabspaltung aus der Alkoholgruppe vereinigen (§ 12).



Sie spalten ferner aus einem Molekül ein Molekül Wasser ab und bilden ungesättigte Säuren:

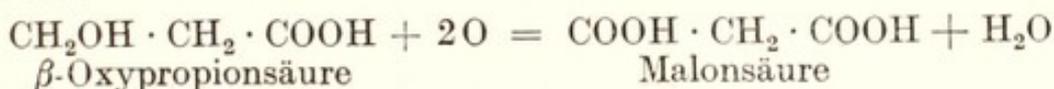


Diese ungesättigten Säuren reagieren nun wieder genau wie andere ungesättigte Körper, d. h. sie lassen leicht Additionsreaktionen zu, addieren z. B. Wasser, Brom usw. Eine andere Art Wasserabspaltung der Oxy-säuren ist die Bildung der Lactone, z. B. aus β -Oxy-buttersäure:

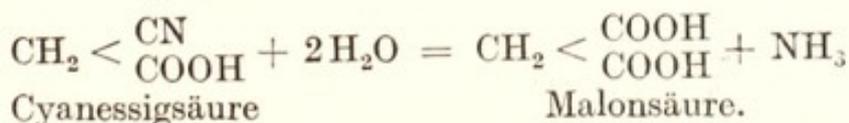
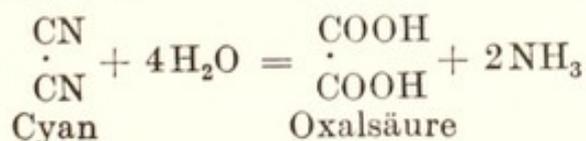
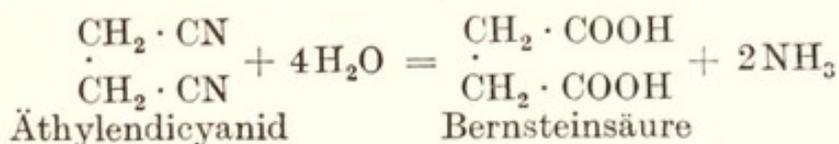


§ 30. Zweibasische Säuren. Die zweibasischen Säuren sind durch das Vorhandensein von zwei Carboxylgruppen charakterisiert. Sie folgen im übrigen völlig den Gesetzen, die für die einbasischen Säuren gelten:

1. Sie entstehen durch Oxydation derjenigen Alkoholsäuren, die eine primäre Alkoholgruppe enthalten.



2. Sie entstehen durch Verseifung aus den betreffenden Nitrilen; d. h. entweder aus den Dicyaniden der Kohlenwasserstoffe oder aus den Cyanfettsäuren:

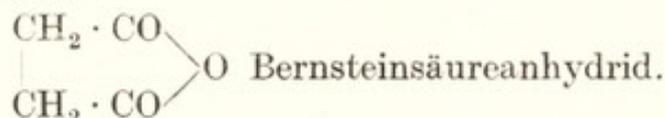


3. Sie geben ganz analog den einbasischen Säuren mit Basen Salze, mit Alkoholen Ester; ferner Säurechloride, -amide usw.; nur ist hier die Möglichkeit gegeben, daß nur eine Carboxylgruppe esterifiziert oder amidiert wird und so Estersäuren oder Amidsäuren (nicht Aminosäuren!!) entstehen, z. B.

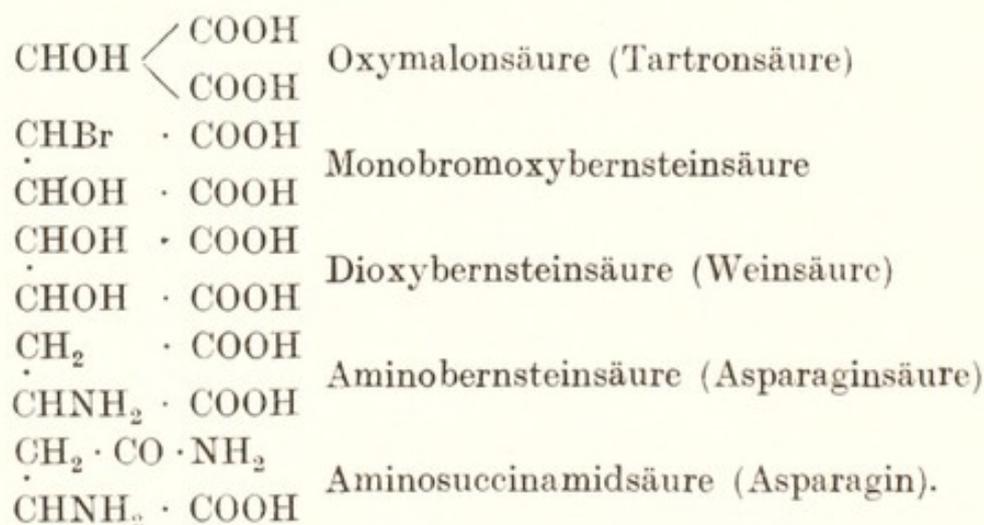


die dann natürlich einbasische Säuren sind, da ja nur eine Carboxylgruppe intakt bleibt.

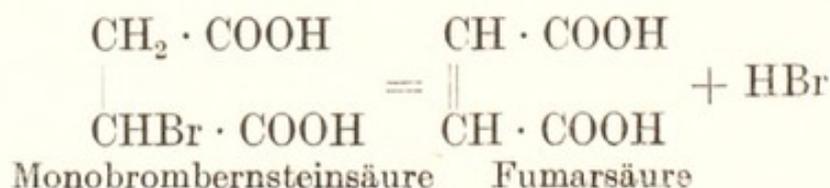
4. Sie bilden häufig Anhydride aus einem Molekül, sog. innere Anhydride:

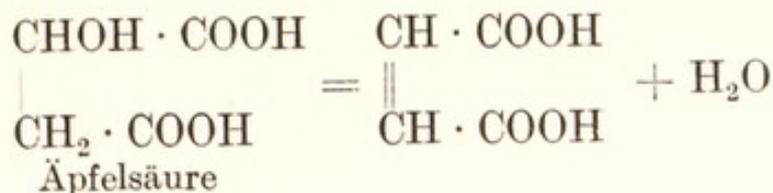


5. Sie sind wie alle anderen Säuren auch im Stamm zu substituieren und bilden so Chlor-, Amino-, Oxy- usw. Säuren, z. B.:



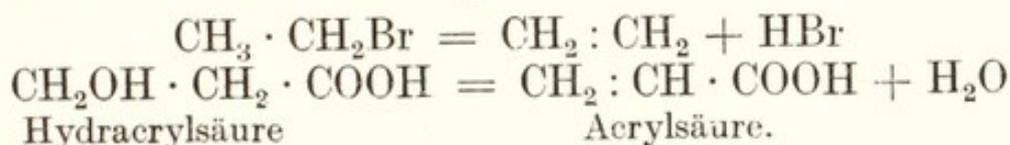
Die zweibasischen Halogen- und Oxy-säuren gehen ebenfalls leicht in ungesättigte zweibasische Säuren über.



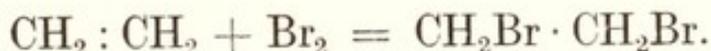


Ganz ähnliche Verhältnisse finden wir auch bei drei- und mehrbasischen Säuren.

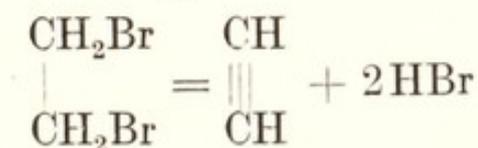
§ 31. Ungesättigte Verbindungen. Wir sind den ungesättigten Verbindungen schon mehrfach begegnet. Doch wollen wir ihre Entstehung und ihr Verhalten noch einmal kurz rekapitulieren. Ungesättigte Körper im weiteren Sinne sind alle, die eine doppelte oder dreifache Bindung enthalten (z. B. Aldehyde, Cyanide usw.), doch nennt man ungesättigte Körper im engeren Sinne nur solche, die eine Mehrbindung zwischen zwei Kohlenstoffen enthalten, sich also ableiten vom Äthylen $\text{CH}_2:\text{CH}_2$ oder vom Acetylen $\text{CH}:\text{CH}$. Sie entstehen allgemein aus den Halogen- oder Oxyprodukten gesättigter Verbindungen durch Halogenwasserstoff- oder Wasserabspaltung:



Alle ungesättigten Körper addieren leicht, z. B. Brom:



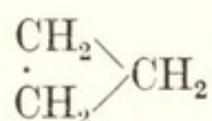
Aus diesen Bromprodukten läßt sich wieder Bromwasserstoff abspalten; dadurch entstehen Körper mit dreifacher Bindung,



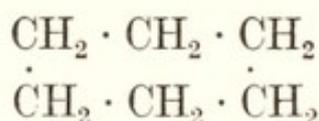
die Körper der sog. Acetylenreihe (nach dem ersten Glied, dem Acetylen $\text{CH}:\text{CH}$). Diese Verbindungen zeigen noch stärker ungesättigten Charakter als die mit Doppelbindung.

Cyclische Verbindungen.

§ 32. Während die bisher erwähnten Gruppen von Substanzen eine offene Kette von C-Atomen enthielten, gibt es nun zahlreiche Stoffe, die ringförmige Bildungen enthalten. Ein Ring ist schließlich auch jedes Anhydrid einer zweibasischen Säure, z. B. Bernsteinsäureanhydrid (§ 30). Doch versteht man unter cyclischen Substanzen vor allem diejenigen, bei denen die C-Atome Ringe bilden (carbocyclische oder isocyclische¹⁾ Ringe). Der einfachste ist das Trimethylen:

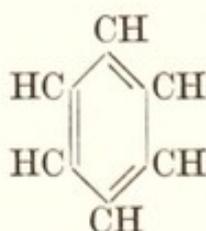


analog Tetramethylen usw. bis Hexamethylen (Cyclohexan)



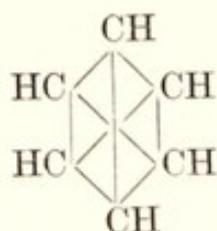
Während nun die Derivate dieser Ringe (Chloride, Alkohole usw.) keine prinzipiell verschiedenen Eigenschaften von den offenen Ketten zeigen, tritt bei den Ringen mit 6 Kohlenstoffen eine durchgreifende Verschiedenheit im chemischen Wesen ein, sobald sie die Hälfte des Wasserstoffes verlieren. Dann gehen die Hexamethylenderivate über in die Derivate des Benzolringes C_6H_6 .

Die Art der Bindung der 6 C-Atome steht noch nicht zweifellos fest: die einfachste Benzolringformel (*Kekulé*) ist

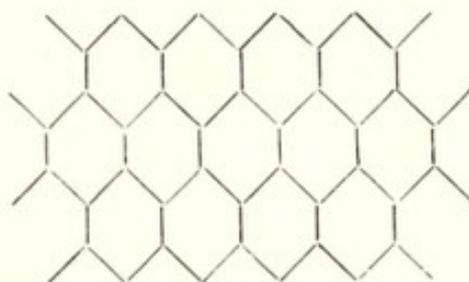


¹⁾ Der historische, auch heute noch gebrauchte Name für die isocyclischen Verbindungen ist: „Aromatische Reihe“.

nach der immer eine einfache und eine doppelte Bindung im Ringe alternieren. Eine andere ebenfalls viel diskutierte Struktur ist



Es sind jedoch alle diese einfachen Strichvalenzschemata nicht voll ausreichend, um alle Reaktionen zu deuten. Diese ganze Diskussion hat dadurch ein anderes Gesicht bekommen, daß sich herausgestellt hat, daß in den Benzolderivaten bereits das Kohlenstoffgerüst an sich eine ganz andere Struktur hat, als in den aliphatischen Körpern. Während hier das C-Gerüst sich meist von einer Tetraederstruktur des Atombereiches, also vom reell vierwertigen C (Diamantstruktur) ableitet, ist im Benzolring das C an sich beinahe nur dreiwertig.



Graphit in der Ebene.

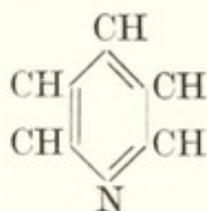
Er hat die Graphitstruktur: die C-Atome binden sich zu einem in der Ebene gelegenen 6-Ringschema, das je ein darüber resp. darunter gelegenes analoges Schema nur noch mit sehr schwachen vierten Valenzen bindet (3 nach oben, 3 nach unten), während mehr als 2 Valenzen für jedes C im Ringschema stecken, die dritte normale frei ist, also im einfachsten cyclischen Kohlenwasserstoff, dem Benzol selbst, an H gebunden ist.

Auf die Verschiedenheiten dieser carbocyclischen Ringe gegen offene Ketten kommen wir gleich zurück.

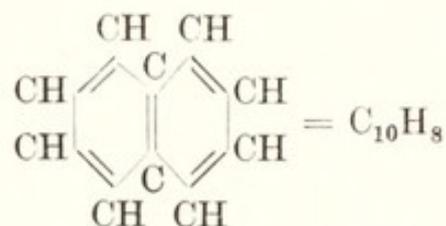
Hier seien nur noch die weiteren Ringbildungen erwähnt:

1. Die einzelnen Ringsysteme müssen nicht nur aus C-Ketten bestehen; es können auch andere Atome eintreten, vor allem Stickstoff, auch Sauerstoff und

Schwefel. Dann erhält man heterocyclische Ringgebilde. So z. B. den Pyridinkern



2. Es können mehrere einzelne Ringgebilde wiederum zusammentreten, z. B. zu Doppelringen von der Form des Naphthalins



oder sogar zu drei- und mehrgliedrigen Ringen. Auch können sich carbocyclische mit heterocyclischen Ringen zu Doppelsystemen paaren, wie im Chinolin (§ 104).

Wir wollen nun die wichtigsten Reaktionen vor allem des Benzols studieren.

Da das Benzol Doppelbindungen enthält, läßt es Additionsreaktionen zu. Wird z. B. eine Doppelbindung gelöst, kann man 2Cl oder 2H addieren und erhält so Derivate der „hydrierten“ Kerne. Bei völliger Hydrierung erhält man Cyclohexanderivate.

§ 33. Einfache Substitutionen. Viel wichtiger sind die Substitutionsreaktionen. Man kann zunächst eins der sechs Wasserstoffatome des Benzols substituieren. Ebenso wie das Methan ist auch das Benzol das niedrigste Glied einer homologen Reihe: man kann ein Wasserstoffatom durch Methyl, Äthyl, Propyl usw. ersetzen. Dann erhält man Methylbenzol, Äthylbenzol usw. Es geschieht dies in ähnlicher Weise wie in der Fettreihe mit Hilfe der Halogensubstitutionsprodukte (§ 10). An welcher Stelle des Ringes der Eintritt erfolgt, ist gleichgültig; die sechs C-Atome sind gleichwertig, es gibt nur ein Monosubstitutionsprodukt des Benzols.

Aber während bei der Fettreihe die Monohaloide die einzigen Substitutionsprodukte waren, die man direkt aus den Kohlenwasserstoffen erhalten konnte; während sie ferner dort mit Leichtigkeit ihr Halogen gegen andere Gruppen austauschten, zeigen die Kohlenwasserstoffe der Benzolklasse ein anderes Bild:

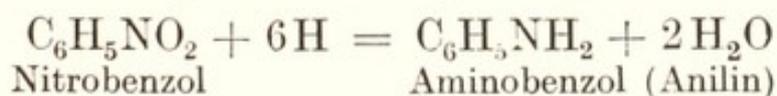
1. Die Haloide sind nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten imstande, ihr Halogen gegen andere Gruppen auszutauschen.

2. Die Kohlenwasserstoffe selbst sind durchaus nicht nur gegen die Halogene empfindlich, sondern noch gegen eine Anzahl anderer Agentien, namentlich **Salpetersäure** und **Schwefelsäure**.

§ 34. Schwefelsäure gibt die sog. **Sulfosäuren**: Ar · SO₂H¹⁾, z. B. Benzolsulfosäure C₆H₅ · SO₂H, sehr reaktionsfähige Körper, die die Sulfogruppen verhältnismäßig leicht gegen andere Gruppen austauschen. Die wichtigste Reaktion ist ihre Umwandlung in Phenole durch KOH in der Hitze (Kalischmelze) Ar · SO₂K + KOH = Ar · OH + K₂SO₃. Bei der sauren Hydrolyse oder durch Wasser allein bilden sie die Kohlenwasserstoffe zurück.

Salpetersäure gibt bei der Einwirkung auf aromatische Körper fast stets die **Nitrokörper** von der allgemeinen Formel ArNO₂.

Die Nitrokörper, die in der Fettreihe keine große Bedeutung besitzen und meist schwer zugänglich sind, haben bei den Benzolkörpern große, auch praktische, Wichtigkeit erlangt, da sie sehr leicht darstellbar sind und bei ihrer Reduktion die in der aromatischen Reihe so eminent wichtigen **Aminokörper** liefern.

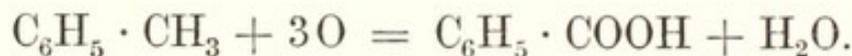


Alle Besonderheiten in der Substitution aromatischer Stoffe treten nur dann hervor, wenn die Substitution an den im Ring selbst gebundenen Kohlenstoffen, dem Kern erfolgt. Geht sie aber an den Kohlenstoffen vor

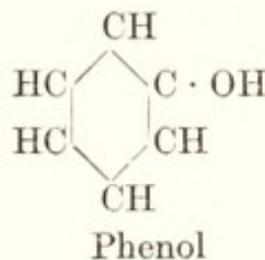
¹⁾ Als Ar schreibt man ein aromatisches Radikal im allgemeinen, ebenso wie als R ein aliphatisches.

sich, die nicht im Kern sitzen, sondern in den Ketten, die ihrerseits erst wieder in den Kern eingetreten sind (Methyl, Äthyl usw.), den Seitenketten, so folgen die Reaktionen den Gesetzen der Fettreihe. So ist im Methylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, das H der Methylgruppe leicht durch Cl, nicht aber durch die Sulfogruppe direkt ersetzbar. Auch die Eigenschaften dieser Substanzen, die sich von solchen gemischten Radikalen, wie Benzyl $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot$, Phenyläthyl usw., ableiten, entsprechen eher denen der Fettreihe.

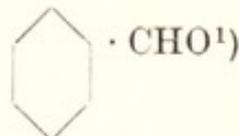
Eine ebenfalls für das Benzolsystem charakteristische Eigentümlichkeit ist die, daß man relativ leicht die gesamten Seitenketten wegoxydieren kann, wobei die Carbonsäuren des Benzols entstehen, z. B. Benzoesäure aus Methylbenzol



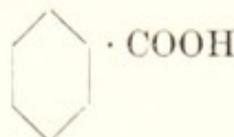
§ 35. Weitere einfache Substitutionsprodukte des Benzols sind die Oxybenzole oder **Phenole**. Sie entsprechen den tertiären Alkoholen der Fettreihe, da sie ein diesen analog gebundenes Hydroxyl besitzen.



Der einfachste aromatische Aldehyd ist der **Benzaldehyd**:

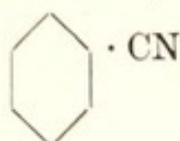


Er zeigt alle Aldehydreaktionen. Die ihm entsprechende Säure, die **Benzoessäure**

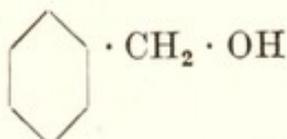


¹⁾ Man schreibt meist an Stelle der ganzen Formel des Benzolringes den einfachen Sechsring.

entsteht ganz normal durch Verseifung aus dem zugehörigen Nitril, dem **Cyanbenzol** (Benzonitril)



Der ihm entsprechende primäre Alkohol ist der **Benzylalkohol**



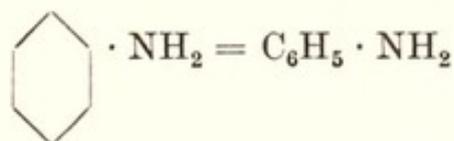
Hier ist die Hydroxylgruppe nicht in den Benzolkern, sondern in die Seitenkette eingetreten, infolgedessen hat dieser Stoff die Eigenschaften eines primären Alkohols, nicht eines Phenols.

Das einfachste Keton ist das **Acetophenon**,



ebenfalls in der Seitenkette substituiert.

§ 36. Weitaus die wichtigsten einfachen Substitutionsprodukte sind die Aminoverbindungen, die aus den Nitroderivaten durch Reduktion gewonnen werden. Die einfachste ist

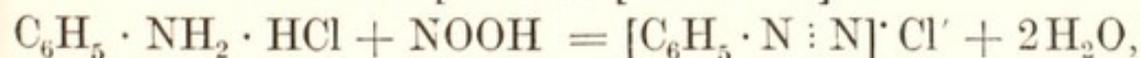


das Aminobenzol = Phenylamin, oder **Anilin** (C_6H_5 = Radikal **Phenyl**).

Bei der Fettreihe sahen wir, daß die Amine durch salpetrige Säure unter Stickstoffentwicklung in die Alkohole übergehen; in der aromatischen Reihe tun sie

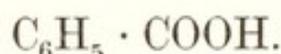


dies zwar auch, aber man kann bei dieser Reaktion Zwischenprodukte fassen. Aus Anilin und salpetriger Säure in saurer Lösung entstehen zunächst die höchst wichtigen **Diazokörper**, Salze der Base Diazonium mit dem Komplex-Ion $[\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N}]^+$



die beim Kochen mit Wasser dann erst ganz analog der Reaktion bei den acyclischen Aminen in Phenol und Stickstoff zerfallen. Diese Diazokörper sind äußerst reaktionsfähig und von eminenter Bedeutung für die Farbstofftechnik. Auch sie entstehen nur, wenn die Aminogruppe direkt am Kern sitzt; sobald sie in der Seitenkette sitzt, z. B. beim Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, verhalten sich die Stoffe wie aliphatische Amine.

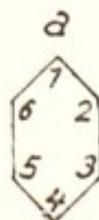
§ 37. Mehrfache Substitutionen. Die mehrfache Substitution beim Benzol und seinen Derivaten vollzieht sich genau nach denselben Grundgesetzen, wie in der Fettreihe; ist ein Substituent vorhanden, so kann sowohl dieser reagieren, als auch neue Substitution im Stamm stattfinden. Nehmen wir z. B. die Benzoesäure, die einfachste Carbonsäure des Benzols



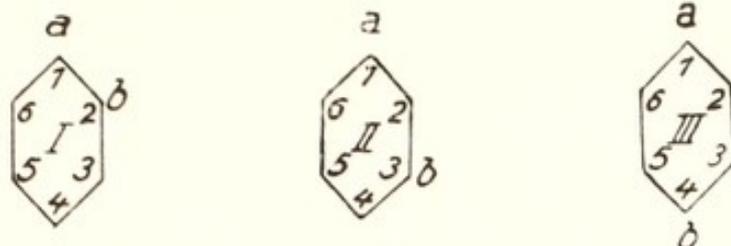
Hier reagiert entweder die Carboxylgruppe und zwar in ganz normaler Weise, indem das Radikal $C_6H_5 \cdot CO-$, Benzoyl (nicht zu verwechseln mit Benzyl $C_6H_5 \cdot CH_2-$!) Verbindungen eingeht. So bildet sie ein Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$, Benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$, Ester, Salze usw. Oder es tritt Substitution im Stamm ein. Nehmen wir z. B. eine Substitution von Chlor im Stamm an, so erhalten wir bei einfacher Substitution eine Monochlorbenzoesäure $C_6H_4Cl \cdot COOH$.

Hier tritt nun aber bei den aromatischen Körpern eine wesentliche Komplikation dazu: Es gibt nicht eine Monochlorbenzoesäure, sondern **drei**; es gibt, allgemein gesagt, nicht ein Produkt mit zwei bestimmten Substituenten, sondern drei.

Nehmen wir das Benzolschema und substituieren an einer Stelle die Gruppe a,

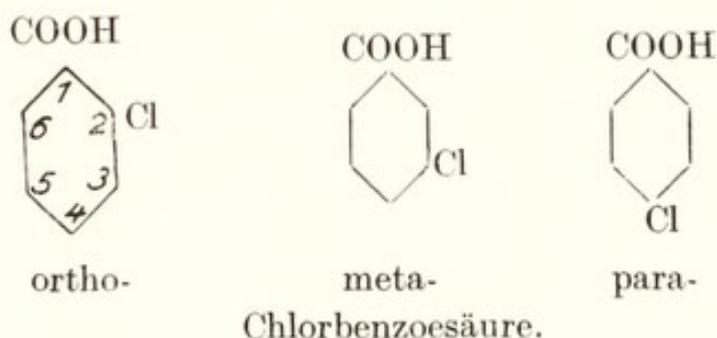


so sind drei Möglichkeiten, die Gruppe b unterzubringen, und zwar:



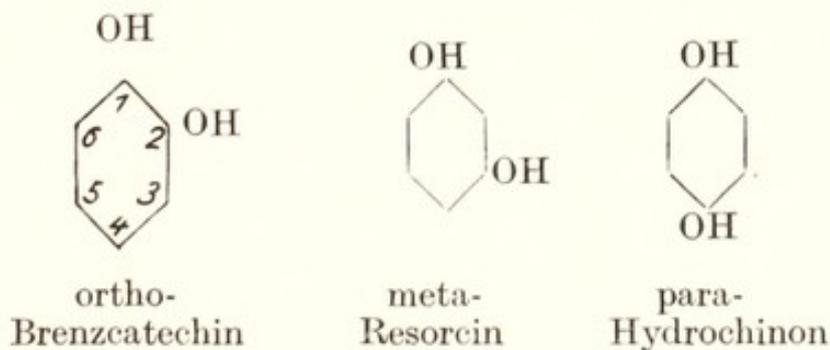
Die Stellung 5 ist mit 3, die Stellung 6 mit 2 identisch. Von diesen drei heißt nun die erste die „ortho“-Stellung und wird mit o oder 1,2 bezeichnet, die zweite „meta“ = m oder 1,3, die dritte „para“ = p oder 1,4. Kehren wir zu unserem Beispiel zurück, so haben wir folgende drei

Monochlorbenzoesäuren



Dieselben Verhältnisse treffen wir bei allen Disubstitutionsprodukten des Benzols, gleichgültig, ob beide Substituenten gleich oder verschieden sind. So gibt es drei Diaminobenzole: o-, m-, p-Phenylendiamin,

3 Dioxybenzole:



usw. usw.

Bei den Tri- und Tetrasubstitutionsprodukten ist die Zahl der Isomeren bei gleichen Substituenten auch drei, bei ungleichen größer; bei Pentasubstitution ist bei gleichen Substituenten wieder nur eine Verteilung möglich. Man bezeichnet die Stellung der zahlreicheren Substituenten mit den Zahlen: z. B. 1, 3, 5 usw.

Bei den heterocyclischen und den mehrgliedrigen Kernen werden die Isomerieverhältnisse äußerst kompliziert, da schon für die Monosubstitutionsprodukte mehrere Isomere existieren.

Spezieller Teil.

A. Grenzkohlenwasserstoffe und ihre Derivate.

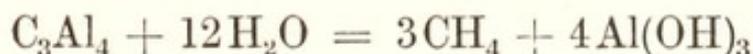
§ 38. **Paraffine.** Allgemeine Formel C_nH_{2n+2} . Ein großer Teil der hierhergehörigen Kohlenwasserstoffe findet sich im Erdöl, ferner entstehen sie bei trockener Destillation des Holzes und der Kohlen, wenn diese bei relativ niedriger Temperatur vorgenommen wird.

Methan, Grubengas, CH_4 . Vorkommen. Als Gärungsprodukt von Cellulose durch Bakterien in Sümpfen, in den Darmgasen; bildet natürliche Gasquellen, besonders bei Petroleumlagern (das ewige Feuer von Baku, das seit undenklichen Zeiten brennt), findet sich in Steinkohlengruben, wo es nach Mischung mit Luft heftige Explosionen (schlagende Wetter) verursachen kann. Im Leuchtgas (ca. 40%).

Synthesen: Aus Kohlenoxyd + Wasserstoff durch elektrische Entladungen oder erhitztes Nickelmetall als Katalysator (s. Anorg. Ch., § 54): $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ (technisch durchgeführt). Auch aus fein verteilter Kohle (Ruß) + H_2 bei Gegenwart von Nickel.

Sonstige Darstellung: 1. Aus essigsaurem Natrium mit Natronkalk: $CH_3 \cdot COONa + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3$.

2. Aus Aluminiumcarbid mit Wasser



(vgl. dazu Acetylen, § 40).

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses Gas. Kp. -165° . Brennt mit sehr schwach leuchtender Flamme.

Verbindet sich mit Chlor im Sonnenlicht unter heftiger Explosion zu $\text{CCl}_4 + 4\text{HCl}$, im zerstreuten Tageslicht allmählich zu CH_3Cl .

Äthan. $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$. Ebenfalls gasförmig, brennbar. Im Leuchtgas in geringer Menge.

Propan. C_3H_8 . Im Rohpetroleum. — **Butane.** C_4H_{10} . 2 Isomere: Normalbutan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Isobutan (Trimethylmethan) $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_3$.

Bei den höheren Kohlenwasserstoffen Pentan, Hexan usw. werden die Isomerien immer zahlreicher.

Die Pentane, die in großen Mengen im Rohpetroleum vorkommen, können als Ausgangsmaterial für die Umwandlung in Isopren (§ 40) und damit zur Kautschuksynthese dienen.

Die höheren Kohlenwasserstoffe, die flüssig oder fest und in Wasser unlöslich sind, finden ausgedehnte Anwendung im praktischen Leben. Man erhält sie in mannigfachen Gemischen durch Destillation des Erdöls, der Braunkohle, der bituminösen Schiefer usw. Sie finden sich auch direkt in der Natur: Ozokerit, rot oder grün gefärbt u. a.

Besonders wichtig ist das **Erdöl**, entstanden durch Zersetzung fossiler, hauptsächlich tierischer, weniger pflanzlicher Reste (Faulschlamm).

Findet sich an verschiedenen Orten in geringer Tiefe (U.S.A., Mexiko, Kaukasus, Rumänien, Galizien usw.; im Elsaß, Hannover usw. in geringer Menge). Es steht meist unter starkem Druck und kann durch Bohrung (Sonden) gewonnen werden.

Die Zusammensetzung der einzelnen Erdöle ist sehr verschieden. Einige (Amerika) bestehen ganz vorwiegend aus offenen gesättigten Kohlenwasserstoffen; andere (Kaukasus) dagegen vorwiegend aus Polymethylderivaten (Naphthenen), andere (Rumänien) zeigen gemischten Typus. Außerdem enthalten alle noch schwefelhaltige Stoffe, ferner ungesättigte Kohlenwasserstoffe u. dgl., die vor weiterer Bearbeitung entfernt werden (Raffination). Hierzu dient z. B. Behandlung mit flüssigem SO_2 (*Edeleanu*-Verfahren).

Am wertvollsten für die Benziningewinnung sind also die amerikanischen Erdöle. Diese sozusagen „normalen“ Öle werden durch Destillation in drei Teile getrennt. Aus

dem ersten Teil, der bis ca. 150° siedet, gewinnt man durch erneute Fraktionierung vor allem **Benzin**, das als Lösungsmittel, als Treibmittel für Explosionsmotore usw. benutzt wird.

Das eigentliche Benzin ist die Fraktion $70-120^{\circ}$, hauptsächlich C_6 und C_7 ; vorher geht bei $40-70^{\circ}$ der Petroläther über, nachher bis ca. 150° das Ligroin, hauptsächlich $C_7 - C_9$, als Lösungsmittel benutzt (Harze, Lacke).

Der zweite Hauptteil, das eigentliche **Brennpetroleum** siedet von $150-300^{\circ}$. Was übrig bleibt, ist Paraffinöl, Schmieröl usw. Aus den amerikanischen Petroleumrückständen wird das Vaseline gewonnen; weiche, butterähnliche Masse, die im Gegensatz zu tierischen Fetten an der Luft völlig unveränderlich ist. Sie wird zu Salben und zum Schmieren von Metallteilen benutzt. Ähnlich das Paraffin, Schmelzpunkt $46-48^{\circ}$, das auch aus Erdölen, namentlich indischen gewonnen wird, meist aber ein Destillationsprodukt der Braunkohle ist; es enthält in der Hauptsache die Kohlenwasserstoffe C_{22} bis C_{39} ; außerdem entsteht Fettgas, das z. B. zur Eisenbahnbeleuchtung benutzt wird. Paraffin wird meist auf Kerzen verarbeitet.

Es kommt auch natürlich vor (Erdwachs, Ozokerit, gebleicht als Ceresin). Asphalt oder Erdpech findet sich an verschiedenen Orten vor (hauptsächlich auf Trinidad); es ist ein oxydatives Umwandlungsprodukt der höheren Kohlenwasserstoffe.

Ganz ähnlich sind die Destillate, die man aus Kohlen, vor allem Braunkohle erhält, wenn man sie bei relativ niedriger Temperatur „verschwelt“. Neben flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen finden sich in diesem „Urteer“ noch Phenole, aber kein Benzol, Naphthalin usw., im Gegensatz zum gewöhnlichen Steinkohlenteer.

Eine große Bedeutung hat neuerdings das Verfahren erlangt, aus hochsiedenden Rückständen, auch aus Destillaten von Braunkohle die niederen, sehr wertvollen Kohlenwasserstoffe herzustellen, und zwar durch Erhitzen auf ca. 500° bei hohem Druck („Knackung“). Noch wichtiger sind die Verfahren, Benzine u. ä. synthetisch herzustellen. Wir müssen hier unterscheiden die katalytische Synthese aus Gasen, d. h. $CO + H_2O$ (*Mittasch, Franz*

Fischer) und die direkte Anlagerung von H_2 an fein verteilte Kohle unter Druck (Verflüssigung der Kohle, *Bergius*); letzteres Verfahren scheint nunmehr seitens der I. G. Farbenindustrie in die Großfabrikation übergeführt zu sein.

Ferner ist es gelungen, die im Paraffin enthaltenen höheren KW-Stoffe durch katalytische Oxydation in Fettsäuren überzuführen, die zur Seifenfabrikation brauchbar sind (§ 50).

§ 39. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} .

$CH_2 : CH_2$ Äthylen

$CH_3 \cdot CH : CH_2$ Propylen

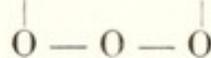
C_4H_8 Butylene (4 Isomere) usw.

Methylen CH_2 ist nicht existenzfähig.

Diese Kohlenwasserstoffe, die man **Olefine** nennt, entstehen aus den einwertigen Alkoholen durch Wasserabspaltung: $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$, oder aus den Monohaloiden durch Abspaltung von Halogenwasserstoff vermittelt alkoholischen Kalis: $C_2H_5Br = C_2H_4 + HBr$.

Sie addieren leicht, Halogene, Halogenwasserstoff, Wasser usw.

Interessant sind die Ozonide durch Anlagerung von Ozon an die Doppelbindung: $>C \text{---} C <$, die sehr explosiv sind



und beim Zerfall Aldehyde und Ketone liefern.

Die niederen Glieder sind Gase, die höheren flüssig.

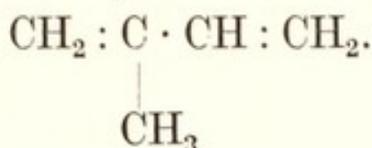
Äthylen, „ölbildendes Gas“. Im Leuchtgas 4—5%. Verbrennt in Chlor. Leicht zu Äthan zu reduzieren.

Seine Substitutionsprodukte leitet man vom Radikal C_2H_3 —, dem Vinyl ab, z. B. C_2H_3Cl , Vinylchlorid. Sie entstehen aus Acetylen durch Anlagerung.

Propylen C_3H_6 . Gas. Seine Substitutionsprodukte leiten sich ab vom Radikal C_3H_5 , dem Allyl, z. B. Allylchlorid C_3H_5Cl , Allylalkohol C_3H_5OH .

Eine ganz besondere Bedeutung haben einige Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen in jüngster Zeit dadurch erlangt, daß sie beim Erhitzen sich polymerisieren und in künstlichen Kautschuk übergehen

(§ 96). Es sind dies insbesondere Butadien $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ und das Methylbutadien oder Isopren



Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Stoffe sind entweder hydrierte Benzole resp. Phenole, oder Pentane des Rohpetroleums (über Trimethyläthylen), oder schließlich Anlagerung von Acetylen an Aceton.

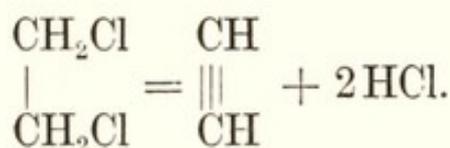
§ 40. Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Acetylenreihe.

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

$\text{CH}_3\text{C} : \text{CH}$ Allylen.

C_4H_6 Crotonylen usw.

Entstehen aus den Dihaloiden der Paraffine durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels alkoholischen Kalis:

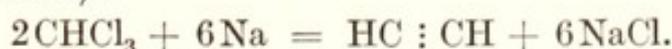


Sie sind ebenfalls zu Additionsreaktionen geneigt und gehen dadurch zunächst in Olefinderivate, dann in Paraffinderivate über. Diejenigen, welche die Gruppe $-\text{C} : \text{CH}$ enthalten, haben die Eigentümlichkeit, sehr explosive Silber- und Kupferverbindungen zu geben, die zu ihrer Isolierung und Reinigung dienen können.

Acetylen $\text{CH} : \text{CH}$. Bildung: Bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases (z. B. beim Durchschlagen des Bunsenbrenners).

Darstellung: 1. Aus den Elementen bei sehr hoher Temperatur (elektrischer Lichtbogen).

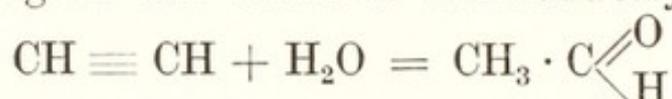
2. Aus Chloroform und glühendem Kupfer oder Natrium (ganz analog wie die Paraffine aus den Mono-, die Olefine aus den Dihaloiden).



3. Aus seiner Calciumverbindung, dem Calciumcarbid CaC_2 (aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen) durch Wasser. $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_2$.

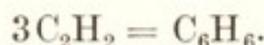
Eigenschaften: Gas, das mit helleuchtender, stark rußender Flamme brennt. Im reinem Zustande schwach angenehm riechend, bei gewöhnlicher Darstellung rührt der unangenehme Geruch von einer Beimengung von Phosphorwasserstoff her, ebenso die Giftigkeit.

Acetylen, das bis vor kurzem nur zu Beleuchtungszwecken und zum „autogenen Schweißen“ von Eisenteilen (wie das Knallgasgebläse s. Anorg. Ch.) benutzt wurde, fängt jetzt an, dadurch eine ungeahnte Bedeutung zu erlangen, daß es als Ausgangsmaterial für die synthetische Herstellung höchst wichtiger Stoffe dient. Man kann nämlich mit Hilfe von Katalysatoren an Acetylen Wasser anlagern und erhält so Acetaldehyd:



Aus diesem kann man durch katalytische Hydrierung (Anlagerung von Wasserstoff) Äthylalkohol gewinnen; durch Oxydation Essigsäure, aus dieser durch Abspaltung von CO_2 und H_2O Aceton. Endlich kann man durch Anlagerung von Chlor die als Lösungsmittel für Fette usw. wichtigen Stoffe Trichloräthylen und Tetrachloräthan, $\text{CH} \cdot \text{Cl} : \text{CCl}_2$ resp. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ erhalten. Diese Prozesse werden bereits im Großbetriebe durchgeführt und haben dort, wo billige elektrische Energie zur Verfügung steht, eine große Zukunft. Besonders ist die Alkoholgewinnung wichtig, die bisher fast ausschließlich auf Kosten von Nahrungsstoffen (Stärke) bewirkt wurde (§ 42).

Acetylen polymerisiert sich beim Durchleiten durch glühende Glasröhren zu Benzol:



Acetylenkupfer $\text{C}_2\text{Cu}_2 + \text{H}_2\text{O}$, roter, äußerst explosiver Niederschlag, in Wasser unlöslich (sehr empfindliche Reaktion auf Acetylen). Bildet sich manchmal in kupfernen Gasröhren und ruft dann mitunter heftige Explosionen hervor.

Allylen $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH}$ geht durch Addition in die Allylverbindungen über.

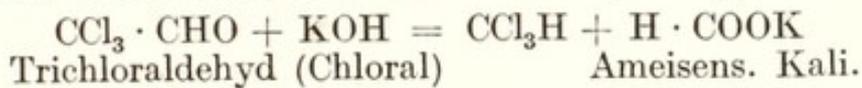
§ 41. Halogensubstitutionsprodukte. Monochlormethan, Methylchlorid CH_3Cl durch Einwirkung von Chlor auf Methan. Süßlich riechendes Gas. Kp. $-23,7^\circ$. Brennt wie alle Chloralkyle mit grün gesäumter Flamme.

Wird als Extraktionsmittel in der Parfümfabrikation verwendet.

Trichlormethan, **Chloroform**, CHCl_3 . (*Liebig* 1831.) Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich. Nicht brennbar. Bewirkt eingeatmet Bewußtlosigkeit (Narkose) (*Simpson* 1848). F. = -62° , Kp. = $61,5^\circ$. Sp. G. 1,53. Bei Zutritt von Luft im Lichte zersetzlich, wobei sich das sehr giftige Phosgen COCl_2 bildet.

Darstellung: Fabrikmäßig aus Alkohol oder Aceton, Wasser und Chlorkalk.

Für medizinische Zwecke ganz rein aus Chloral durch Kalilauge, wird durch Ausfrierenlassen weiter gereinigt.



Es muß frei von HCl sein (Prüfung mit Silbernitrat).

Tetrachlormethan, Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 . Aus Chloroform und Chlor. Wichtiges Extraktionsmittel.

Ganz analog Brom- und Jodderivate. Am wichtigsten **Jodoform**: Trijodmethan, CHJ_3 , aus Alkohol (technisch auch aus Aceton), Jod und Kalilauge. Gelbes Pulver. F. 119° . Unlöslich in Wasser, eigentümlich riechend. Wichtiges Antisepticum.

Äthylchlorid, Chloräthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, Kp. $12,2^\circ$; wird zur lokalen Anästhesie durch Kälteerzeugung bei kleinen Operationen verwendet, auch in Mischung mit Methylchlorid. Auf die Haut gebracht, verdunstet es seiner niedrigen Siedetemperatur halber sehr schnell und erzeugt intensive Kälteempfindung und dadurch Schmerzlosigkeit (lokale Anästhesie). Äthylbromid verwendet man zu kurzen Narkosen.

Tetrachloräthan, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$, aus Acetylen + Chlor, Trichloräthylen $\text{CCl}_2 : \text{CHCl}$ u. a. sind technisch wichtig als Extraktionsmittel für Fette und zur Vulkanisierung des Kautschuks. Nicht feuergefährlich, aber nicht ungiftig.

Einwertige Alkohole.

§ 42. Die einwertigen Alkohole haben nur eine Hydroxylgruppe. Dargestellt aus den Alkylhaloiden durch Wasser oder Alkalien (praktisch nimmt man

das Alkyljodid + feuchtes Ag_2O). Die niederen Alkohole sind mit Wasser mischbar, dann nimmt die Löslichkeit schnell ab: Amylalkohol ist ölig und nur noch 1 : 40 löslich; von C_{10} an sind sie fest, paraffinähnlich. Es steigt auch ihre Giftigkeit mit dem Molekulargewicht vom Äthylalkohol an; nur der sehr giftige Methylalkohol nimmt eine Sonderstellung ein; seine Giftigkeit ist eine spezifische, von der narkotischen Wirkung der anderen Alkohole abweichende (Sehnervenerkrankung, Blindheit).

Das H der OH-Gruppe ist durch Metall ersetzbar: Natriumäthylat $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Na}$. Weißes Pulver, sehr reaktionsfähig.

Methanol, Methylalkohol (Holzgeist, Carbinol) CH_3OH . Bildung: Bei der trockenen Destillation des Holzes (*Boyle* 1661). (Dabei entsteht außerdem Essigsäure, Aceton, Holzteer usw., Holzkohle bleibt zurück.) Rein dargestellt aus seinem Oxalsäureester. Methanol wird heute im großen dargestellt aus $\text{CO} + \text{H}_2$ (Wassergas) durch Erhitzen unter Druck mit bestimmten Katalysatoren (I. G. Farbenindustrie A.-G.).

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche, mit W. mischbare Flüssigkeit, brennt mit sehr schwach leuchtender Flamme, löst Fette usw., Kp. 65° . Sehr giftig. Durch Oxydation aus ihm Formaldehyd HCHO und Ameisensäure (§ 15).

Äthylalkohol, gewöhnlicher Alkohol, Weingeist, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

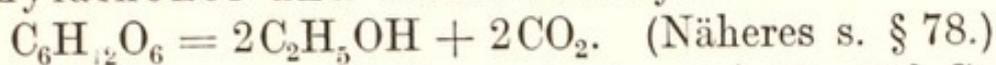
Der Äthylalkohol ist eine wasserhelle, angenehm riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, vom spez. G. 0,79 und Kp. $78,3^\circ$; er wirkt desinfizierend, ist mit Wasser und Äther mischbar, gutes Lösungsmittel für Fette, Harze, Farbstoffe.

Bei der Mischung mit W. tritt eine geringe Volumverminderung ein: 54 Alk. + 50 W. = 100 Mischung. Infolgedessen bedarf die Alkoholmessung mit Hilfe des Sp. G. immer einer Korrektur, so daß man bestimmt geeichte Aräometer (Alkoholometer) anwenden muß. Alkohol dient außer als Genußmittel und Lösungsmittel für viele technische Zwecke als Ausgangsmaterial für viele wichtige Stoffe: Chloroform, Chloral usw. Ferner in immer steigendem Maße als Treibmittel für Explosionsmotore.

Bildung außer nach der gewöhnlichen Alkoholsyn-

these aus Jodäthan vor allem bei der Gärung aus dem Zucker durch Hefe.

Dabei zerfällt der Zucker schließlich in Äthylalkohol und Kohlendioxyd:



Die Gärung verläuft am besten bei 25—30° C und muß in verdünnter Lösung vorgenommen werden, da Alkohol in Lösungen von mehr als höchstens 18% giftig auf die Hefe wirkt. Der Alkohol wird dann durch mehrfaches Destillieren (Rektifikation) gereinigt. Dadurch erhält man ihn nie ganz wasserfrei. Ganz reiner, absoluter Alkohol wird durch Destillation über geglühtem Ätzkalk erhalten. Ferner kann man Alkohol gewinnen, indem man das aus Calciumcarbid gewonnene Acetylen durch katalytische Prozesse in Alkohol überführt. Dies Verfahren hat anscheinend eine große Zukunft (§ 40).

Produkte der alkoholischen Gärung. Spiritus nennt man den wasserhaltigen Äthylalkohol, der im Brennereigewerbe erzeugt wird. Als hauptsächlichster Rohstoff dienen die Kartoffeln resp. die in ihnen enthaltene Stärke. Die Kartoffeln werden zuerst weichgedämpft und dann durch Dampfdruck aus dem unten konisch zulaufenden Gefäß durch eine Röhre in das Maischgefäß abgeblasen. Auf diesem Wege werden sie durch Zerkleinerungsvorrichtungen gleichzeitig in Brei verwandelt. Diesem Brei wird nun gekeimtes Malz zugesetzt, das durch ein Ferment, die Diastase oder Amylase, die Kartoffelstärke spaltet und in gärungsfähigen Zucker überführt. Dieser „Maise“ wird Hefe zugesetzt und die Gärung bei niedrigerer Temperatur (nicht über 33°) vorgenommen. Der entstandene Äthylalkohol, dem noch Fuselöle, Glycerin, Bernsteinsäure, Acetaldehyd usw. beigemischt sind, wird abdestilliert und durch mehrfache fraktionierte Destillation in „Kolonnenapparaten“ gereinigt. Dieser „Sprit“ enthält dann 96—98% absoluten Alkohol. Das Hauptnebenprodukt sind die sehr giftigen Fuselöle, fast ganz aus isomeren Amylalkoholen (s. u.) bestehend. Sie werden jetzt aus dem zu Genußzwecken bestimmten Spiritus völlig entfernt und in der Technik viel benutzt. Da jedes

zuckerhaltige Material, wenn es nicht durch giftige Substanzen die Entwicklung der Hefekeime ausschließt, zu Alkohol vergoren werden kann, hat man sich bemüht, andere Quellen der Alkoholgewinnung zu erschließen. In anderen Ländern wird z. B. Mais, Zuckerrohr u. dgl. auf Spiritus verarbeitet. Eine der wichtigsten sind die Cellulose enthaltenden Stoffe, die bei Behandlung mit Säuren Zucker liefern (§ 80). In der Tat kann man aus Holz nach der Aufspaltung Alkohol gewinnen; und zwar benutzt man entweder Holzabfälle, z. B. Sägespäne, oder man verwendet die „Ablaugen“ der Zellstofffabrikation (Pappe, Papier usw.), bei denen z. B. mit schwefliger Säure aufgeschlossen wird (Sulfitsprit).

Ganz ähnlich ist die Darstellung von Alkohol aus Getreide (Roggen und Gerste, auch Mais). Aus Reis und Palmsaft wird Arrak gewonnen, aus Zuckerrohr Rum; auch verschiedene Obstsorten und deren Kerne dienen zur Schnapsbereitung (Kirschbranntwein, Zwetschenbranntwein, Sliwowitz usw.), ferner allerlei Wurzeln usw. Aus Wein wird der Kognak dargestellt. Liköre sind verdünnte Alkohollösungen unter Zusatz von Zucker und aromatischen Essenzen besonderer Kräuter, resp. Früchte.

Bier ist ein alkoholisches Getränk, das aus Gerste durch Vergärung des Malzzuckers mit Hilfe besonderer, jetzt in Reinkultur gezüchteter Heferassen (*Sacharomyces cerevisiae*) unter Zusatz von Hopfen ohne nachfolgende Destillation dargestellt wird. Man läßt zuerst die Gerste keimen, wobei ihre Stärke durch die in den Samen vorhandene Amylase (s. oben) gespalten wird, dann wird gedarrt (bei 40—100°), mit Wasser gekocht und Hopfenblüten zugesetzt (auf 100 Teile Malz 1,5—3 Teile), dann in den Kühlschiffen gekühlt und bei 7—12° nach Zusatz der Hefe vergoren (untergäriges Bier). Das „Jungbier“ wird in Fässer gefüllt und der „Nachgärung“ überlassen, wobei es sich klärt und durch nachträgliche Kohlensäurebildung seinen angenehm prickelnden Geschmack erhält. Je nach der Temperatur des „Darrens“ ist das Bier heller oder bei hoher Darrtemperatur dunkler. Doch wird die dunkle Farbe häufig durch Karamelzusatz (Zuckercoleur)

künstlich erzeugt. Gärung bei 12—15° liefert „obergäriges“ Bier, das meist säuerlich und stärker moussierend ist (Weißbier, Gose usw.). Auch die englischen Biere, z. B. Ale, sind obergärige Biere. Es spielen hier andere Heferassen und Milchsäuregärung eine Rolle. Auch aus Weizen wird auf ähnliche Weise Bier hergestellt. Bierähnlich ist die afrikanische „Pombe“ und der russische Kwass.

Wein ist gegorener Traubensaft. Die überreifen Trauben werden ausgepreßt (gekeltert), und dann der „Most“ der Gärung durch Hefepilze überlassen, die wild an den Trauben wachsen. Neuerdings verwendet man auch hier bisweilen reingezüchtete *Sacharomyces*-Arten. Die „Bukettstoffe“ des Weines bilden sich besonders bei der Nachgärung unter Luftabschluß; es sind hauptsächlich höhere Ester. Bier enthält 3—4%, Wein 6—16, Südweine bis 20% zum Teil künstlich zugesetzten Alkohol.

Weinähnliche Getränke werden aus Palmsaft (Toddy) dargestellt, ferner aus verschiedenen Obstsorten; auch aus Reis (Saké der Japaner). Met ist gegorener Honig. Durch Gärung von Milch resp. des in ihr enthaltenen Milchzuckers entstehen ebenfalls schwach alkoholhaltige und säurehaltige Genußmittel: Kefyr, Kumys, Yoghurt usw.

Durch Einwanderung schädlicher Pilze werden die alkoholischen Getränke verdorben: Kahmigwerden, Essigbildung, Böcksen des Weines (Entwicklung von H₂S) usw. Zum Teil werden diese Schädigungen durch Pasteurisieren (Erwärmen auf 60—70°) verhütet.

Alkohol, der nicht zu Genußzwecken dienen soll, wird durch Methylalkohol, Pyridinbasen usw. denaturiert („vergällt“).

Propylalkohole.	C ₃ H ₇ OH, 2 Isomere:
Normalpropylalkohol	CH ₃ · CH ₂ · CH ₂ · OH.
Isopropylalkohol (Dimethylcarbinol)	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 > \text{CHOH.} \end{array}$

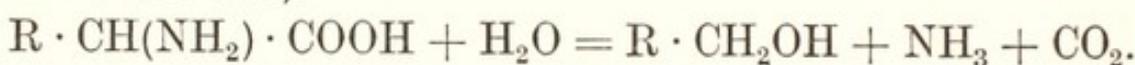
Propylalkohol wird neuerdings als Ersatz für den sehr hoch besteuerten Äthylalkohol für kosmetische Essenzen usw. benutzt; ebenso Isopropylalkohol, der leicht durch Reduktion von Aceton zu gewinnen ist.

Normal-Butylalkohol bildet sich bei der Buttersäuregärung (vgl. § 78), jedoch ist der eigentliche Gärungsbutylalkohol der Isobutylalkohol (CH₃)₂CH · CH₂OH, der auch in den Fuselölen vorkommt. Auch die Butylalkohole werden als Lösungsmittel für Lacke usw. großindustriell erzeugt, meist durch besondere Gä-

rungen, aber auch synthetisch aus Acetylen über Crotonaldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$.

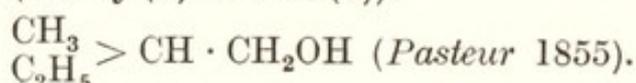
Von höheren Alkoholen sind die wichtigsten die **Amylalkohole** $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, Hauptbestandteil der Fuselöle, werden in der Parfümfabrikation und zu Lacken verwendet, ferner zur Darstellung des medizinisch benutzten Amylnitrits.

Sie entstehen durch die Hefewirkung aus den Eiweißabbaubestandteilen der Maische, speziell aus Isoleucin, indem deren Aminogruppe durch OH ersetzt und Kohlendioxyd abgespalten wird (alkoholische Gärung der Aminosäuren, *Felix Ehrlich*).

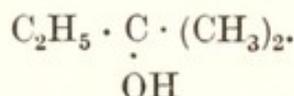


Auch andere Aminosäuren der Maischen, so Tyrosin und Tryptophan liefern entsprechende Alkohole, Tyrosol und Tryptophol.

Der wichtigste ist der optisch-aktive, linksdrehende (§ 5) Amylalkohol (Methyl(2)-butanol(1)).



Ein tertiärer Amylalkohol ist das als Schlafmittel verwendete Amylenhydrat

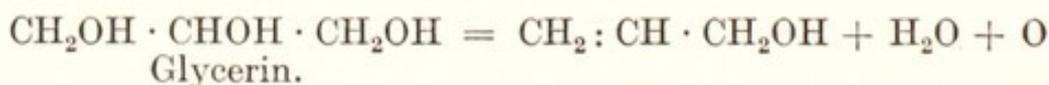


Der Cetylalkohol $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ kommt im Walrat (Cetaceum) vor, einem in der Kopfhöhle der Pottwale zu findenden wachsartigen Stoff, der früher vielfach zu Kerzen verwendet wurde.

Octadecylalkohol $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ in dem Fett der Bürzeldrüse einiger Vögel; Cerylalkohol, Cerotin $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$, im chinesischen Wachs; der Myricylalkohol $\text{C}_{31}\text{H}_{63}\text{OH}$ im Bienenwachs.

Von ungesättigten Alkoholen sei erwähnt der

Allylalkohol $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$. Aus Glycerin durch Oxalsäure (Wasserabspaltung und Reduktion).



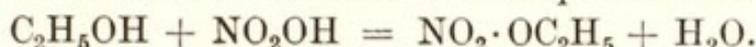
Stechend riechende, die Schleimhäute heftig angreifende Flüssigkeit. Kp. $96,5^\circ$.

Propargylalkohol $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Flüssigkeit, Kp. 114° . Zu dieser Reihe gehört auch das Phytol $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$, das als Ester im Chlorophyll enthalten ist.

§ 43. Ester der Alkohole mit anorganischen Säuren. An Stelle einer Metallbase tritt ein Alkyl.

Durch Alkalien werden die Ester leicht verseift (§ 12).

Äthylnitrat: Aus Alkohol und Salpetersäure.



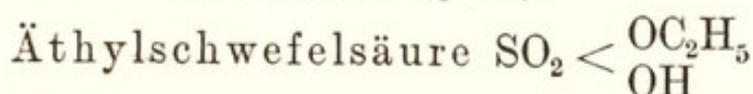
Leicht bewegliche Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser. Gibt bei der Reduktion Hydroxylamin NH_2OH .

Salpetrigsäureester $\text{NO} \cdot \text{OR}$, nicht zu verwechseln mit den Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe RNO_2 (§ 34), bei denen der Stickstoff direkt an C gebunden ist.

Äthylnitrit, Salpeteräther, *Spiritus aetheris nitrosi* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NO}$ ist officinell.

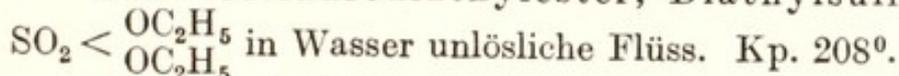
Am wichtigsten ist der Isoamylester der salpetrigen Säure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{NO}$, das **Amylnitrit**, aus Fuselöl dargestellt, eine gewürzig riechende Flüssigkeit, die in der Medizin als krampflösendes Mittel angewendet wird.

Die Schwefelsäure als eine zweibasische Säure liefert zwei Reihen von Estern (§ 12):



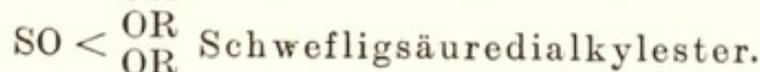
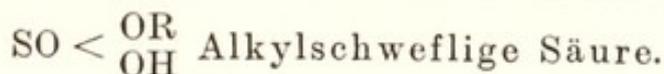
entsteht beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure. Ölige Flüssigkeit. Salze, z. B. Barytsalz in Wasser leicht löslich, im Gegensatz zum schwefelsauren Baryt.

Schwefelsäurediäthylester, Diäthylsulfat,



Dimethylsulfat, in der Technik zur Einführung von Methylgruppen benutzt, ist geruchlos und sehr giftig.

Ganz analog Estersäure und Ester der schwefligen Säure.



Den alkylschwefligsauren Salzen isomer sind die Salze der sog. Sulfosäuren, bei denen das Alkyl direkt an Schwefel, nicht an Sauerstoff gebunden ist (s. § 45).

§ 44. Äther sind Anhydride der Alkohole (§ 12). Man kann sie auch als Oxyde der Alkyle auffassen.

Allgemeine Formel $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$. Diäthyläther, einfach **Äther** genannt, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

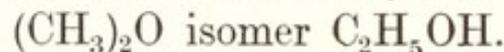
Schon um 1550 bekannt, von *Gay-Lussac* genauer untersucht.

Darstellung. Aus Alkohol und konz. Schwefelsäure¹⁾. Als Zwischenprodukt entsteht dabei Äthylschwefelsäure.

Eigenschaften. Klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol. F. —117°. Kp. 34,5°. Sp. G. = 0,72. Feuergefährlich.

Verwendung. Als Lösungsmittel für viele Fette, Harze, Kautschuk usw. In der Medizin mit drei Teilen Alkohol gemischt als die sog. Hoffmannstropfen, ferner als Einspritzungen bei Collaps zur Anregung der Herz-tätigkeit; endlich als Anästheticum (vgl. S. 57). Er bewirkt eingeatmet Narkose (*Morton* 1846).

Die Äther sind den gesättigten Alkoholen isomer, so z. B. der Dimethyläther dem Äthylalkohol;



Ferner gibt es auch unter den Äthern selbst Isomerien: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Diäthyläther) ist isomer $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$ (Methylpropyläther) usw. Diese Form der Isomerie nennt man Metamerie.

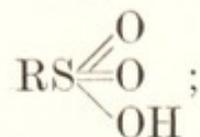
§ 45. Thioalkohole und Thioäther. Die Thioalkohole, Thiole oder Mercaptane entsprechen genau den Alkoholen, nur daß in ihnen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Sie entstehen aus den Alkylchloriden durch Kaliumsulfhydrat (analog wie die Alkohole durch Kaliumhydroxyd):



oder aus Alkoholen mit P_2S_5 .

Es sind Flüssigkeiten von sehr unangenehmem Geruch, fast unlöslich in Wasser. Geben charakteristische Verbindungen mit Quecksilber (Mercaptide). Daher stammt ihr Name, der aus Corpora mercurio apta umgebildet ist.

Bei der Oxydation gehen sie in die Sulfonsäuren über, welche also das Alkyl an Schwefel gebunden enthalten:



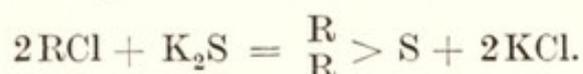
¹⁾ Wegen dieser Darstellung früher und wohl auch heute noch fälschlich „Schwefeläther“ genannt.

Starke Säuren; sie sind besonders in der Benzolreihe von großer Bedeutung (§ 86).

Die Sulfinsäuren haben ein O weniger: $R \cdot SO_2H$.

Methylmercaptan CH_3SH in den Darmgasen. Äthylmercaptan C_2H_5SH ist Ausgangsprodukt der Sulfonalfabrikation (§ 54).

Die Thioäther oder Alkylsulfide sind den Äthern analog. Sie entstehen aus Alkylchlorid und Schwefelkalium.



Bei der Oxydation geben sie erst Sulfoxyde $\begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} > SO$, dann Sulfone $\begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} > SO_2$.

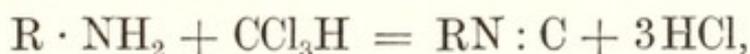
Sie geben mit Alkyljodiden die Sulfoniumverbindungen mit komplexem Kation $[(R)_2S]^+$, analog den Ammoniumverbindungen (s. u.). Die Hydroxyde sind ebenfalls starke Basen.

Diäthylsulfid $(C_2H_5)_2S$. Flüssigkeit, unlöslich in Wasser.

Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ aus Allyljodid und Schwefelkalium, Hauptbestandteil des Knoblauchöls.

§ 46. Amine. Die Amine sind Alkylderivate des Ammoniaks. Dargestellt werden sie aus Alkylhaloiden und Ammoniak. Dabei entstehen Gemische von Mono-, Di- und Trialkylaminen, die dann erst getrennt werden müssen. Primäre Amine entstehen ferner durch Reduktion der Nitrokörper $R \cdot NO_2$ (s. u.) oder der Nitrile $R \cdot CN$.

$R \cdot NH_2$, primäres Amin, gibt mit Chloroform und Kalilauge sehr intensiv übelriechendes Isonitril:



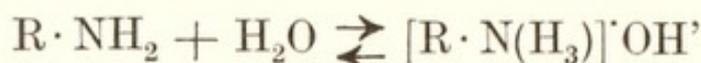
ferner mit salpetriger Säure Alkohole (§ 11).

$(R)_2NH$, sekundäres Amin gibt dagegen mit salpetriger Säure Nitrosamine:

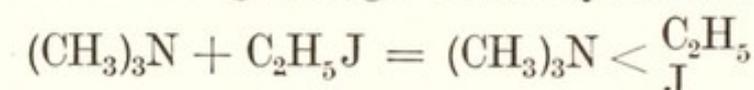


$(R)_3N$, tertiäres Amin wird durch salpetrige Säure nicht verändert.

Die freien Amine haben an sich wie NH_3 die Pseudiform, aber sie dissoziieren wie dieses in Wasser als Base und geben mit Säuren Salze, wobei anstatt des komplexen Kation (vgl. Anorg. Ch.) $[NH_4]^+$ ein alkyliertes Kation $[RNH_3]^+$ resp. $[R_2NH_2]^+$ auftritt.



So gibt es also Salze $[RNH_3]Cl$ usw. Am stärksten wird die Baseneigenschaft, wenn man dem Stickstoffrest durch Bindung an vier Alkylgruppen die Möglichkeit nimmt, durch hydrolytischen Zerfall wieder in die Pseudof orm des flüchtigen Amins überzugehen. Dann bilden sich die sog. quartären Ammoniumverbindungen mit dem Kation $[(R_4)N]^+$, das total dissoziierte Salze bildet, z. B. $[(CH_3)_4N]^+$, dessen Hydrate $(R)_4N \cdot OH$ also sehr starke Basen sind und sich wie KOH verhalten, z. B. an der Luft CO_2 anziehen. Diese Verbindungen entstehen aus tertiären Aminen durch Anlagerung von Alkylhaloiden, z. B.



Die Amine geben auch, wie das Ammoniak selbst, Doppelsalze z. B. mit Platinchlorid und Goldchlorid.

Die Amine sind leicht flüchtig, die niederen Glieder gasförmig; die quartären Basen sind nicht flüchtig.

Methylamin CH_3NH_2 in der Heringslake. Gas, Kp. -6° . Sehr starke Base.

Dimethylamin $(CH_3)_2NH$ im Holzessig. Trimethylamin in der Zuckerschlempe, Heringslake, vielfach in Pflanzen.

Verwandt mit den Aminen sind die Alkylhydrazine, die sich vom **Hydrazin** oder Diamin $NH_2 \cdot NH_2$ durch Einführung einer Alkylgruppe ableiten. Besonders wichtig für die Untersuchung der Zucker (§ 78) sind die Hydrazine der aromatischen Reihe (z. B. Phenylhydrazin).

Nitroverbindungen.

RNO_2 . Isomer den Estern der salpetrigen Säure (§ 43). Aus Alkyljodid und Silbernitrit. $H_3C \cdot N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ Nitromethan.

Auch Repräsentanten der in der Benzolreihe so wichtigen Diazoverbindungen (§ 84) finden sich in der Fettreihe: Diazomethan $H_2C \begin{matrix} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{matrix}$. Darstellung aus $CHCl_3$ und NH_2-NH_2 . Sehr giftiges Gas.

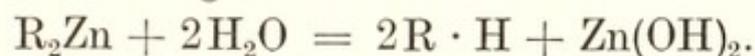
§ 47. **Phosphine und Arsine.** Analog den Aminen. CH_3PH_2 Methylphosphin, CH_3AsH_2 Methylarsin. Un-

beständige, nur schwach basische Stoffe; dagegen sind auch hier die quartären Verbindungen starke Basen, z. B. die Tetraalkyl-Phosphoniumbasen $[(R)_4P]$.

Zu den organischen Arsenverbindungen gehören die sehr unangenehm riechenden Kakodylverbindungen. Das Kakodyl selbst ist $As_2(CH_3)_4$. Aus arseniger Säure und Natriumacetat durch Zusammenschmelzen entsteht: $[(CH_3)_2As]_2O$ Kakodyloxyd.

Kakodylsäure $[(CH_3)_2As(O)_2]H$, therapeutisch wichtiges Arsenpräparat. Auch vom vierwertigen Silicium resp. vom Silan SiH_4 leiten sich ähnliche Verbindungen ab, z. B. $Si(C_2H_5)_4$ usw.

Metallverbindungen. Metallalkyle z. B.: Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ aus Äthyljodid und Zink. Die Zinkalkyle werden durch Luftsauerstoff unter Entzündung, durch Wasser und Bildung der Kohlenwasserstoffe zersetzt

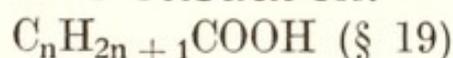


Andere, wie die Quecksilber- und Zinnalkyle, sind gegen Luft und Wasser beständig.

Am wichtigsten für die organische Synthese sind die leicht darstellbaren Magnesiumverbindungen, z. B. Alkylmagnesiumjodide $R \cdot Mg \cdot J$, da sie Additionsverbindungen,

z. B. an Carbonylgruppen $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \cdot Mg \cdot J$ ergeben, die dann in den verschiedensten Richtungen weiter umzusetzen sind (*Grignardsche* Reaktion vgl. § 17).

Fettsäuren.



$H \cdot COOH$ Ameisensäure (Ac. formicicum)

$CH_3 \cdot COOH$ Essigsäure (Ac. aceticum)

$C_2H_5 \cdot COOH$ Propionsäure

$C_3H_7 \cdot COOH$ Buttersäuren

$C_4H_9 \cdot COOH$ Valeriansäuren usw. usw.

§ 48. Ameisensäure $H \cdot COOH$. Seit 1670 bekannt.

Vorkommen: In manchen Ameisen, Brennesseln, Fichtennadeln, bei der Hefegärung.

Synthese: Aus $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ durch direkte Vereinigung mittelst elektrischer Entladungen; ferner durch Oxydation von Methylalkohol, aus Chloroform und Kalilauge:



Technische Darstellung: Aus $\text{CO} + \text{Natronkalk}$ bei 210° unter Druck erhält man direkt Natriumformiat, oder auch durch Verseifung (§ 11) von NaCN .

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von heftigem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch. F. $8,3^\circ$. Kp. 101° . Mischbar mit Wasser. Erzeugt auf der Haut Blasen und Geschwüre. Kräftiges Antisepticum, das neuerdings auch zur Konservierung von Nahrungsmitteln angewendet wird.

Die Ameisensäure wirkt stark reduzierend, da sie eine Aldehydgruppe enthält ($\text{OH} \cdot \text{CHO}$). Durch konz. Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlenoxyd CO und Wasser. Ihre Salze werden Formiate genannt.

Bleiformiat $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$, schwer löslich in Wasser.

Quecksilberformiat in der Medizin angewendet.

$\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure), nur in Form ihrer Ester bekannt.

§ 49. Essigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$.

Vorkommen: In einigen pflanzlichen Säften und in tierischen Geweben.

Synthese: durch Oxydation (§ 19) des Äthylalkohols.

Darstellung: 1. durch Gärung aus Alkohol. Alkohol geht in verdünnter Lösung (bis 15%) bei Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen an der Luft mit Hilfe der Essigpilze (Gattung Acetobakter), Essigmutter, in Essigsäure über. Dabei ist ein oxydierendes Ferment, Alkoholoxydase (§ 107) tätig, die auch in tierischen Geweben aufzufinden ist.

Schnellessigfabrikation: Man feuchtet in einem Faß Buchenspäne mit Essig an und läßt dann immer neue Mengen verdünnten Alkohols zutropfen. Dann wird bei Luftzutritt durch die vorhandenen Keime der Alkohol zu Essigsäure oxydiert.

2. Durch trockene Destillation des Holzes (Holzessig). Gemengt mit Aceton, Methylalkohol usw.

Reine wasserfreie Essigsäure stellt man aus dem Na-Salz mit konzentrierter Schwefelsäure her.

3. Aus Acetylen durch katalytische Anlagerung von Wasser und Oxydation des entstehenden Acetaldehyds (Carbidessigsäure).

Eigenschaften: Reine Essigsäure ist eine stark saure, durchdringend riechende Flüssigkeit, in der Kälte zu Kristallen erstarrend, die bei 17° schmelzen (Eisessig). Sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, siedet bei 118° . Stark ätzend.

Die Salze heißen Acetate. Ammoniumacetat. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, schweißtreibendes Arzneimittel, *Liquor ammonii acetici*. Gibt bei der Destillation unter Abspaltung von H_2O Acetamid (§ 29).

Calciumacetat, Nebenprodukt der Holzdestillation, wurde in rohem Zustande als Graukalk, Holzkalk, in großen Mengen aus Amerika importiert, zur Bereitung von Aceton (§ 54).

Ferriacetat. Tief braunrot. Offizinell: *Liquor ferri acetici* (Basisches Salz).

Aluminiumacetat (*Liquor aluminii acetici*, essigsäure Tonerde). Wird zu kühlenden Umschlägen usw. verwendet, sowie als Beize in der Färberei.

Bleiacetat. Neutrales Salz, Bleizucker. Giftig. Widerlich süß. Seine Lösung nimmt noch Bleioxyd auf und gibt den basischen Bleiessig. Wundwasser zur Kühlung z. B. bei Quetsch- und Brandwunden.

Kupferacetat im Schweinfurter Grün, das außerdem noch Kupferarsenit enthält. Sehr giftige Malerfarbe. Essigsäures Kupfer nennt man Grünspan: während die sog. Patina oder edler Grünspan (der grüne Überzug alter Bronzestatuen) aus kohlen-säurem Kupfer besteht.

Silberacetat. Weißer Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

Äthylacetat $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ist der sog. **Essigäther**. Leicht bewegliche, erfrischend riechende Flüssigkeit. Dargestellt aus Essigsäure, Alkohol und Schwefelsäure, die als wasserentziehendes Mittel dient (Kondensation, § 8). Durch Alkalien wird er verseift.

Im Stamm substituiert sind:

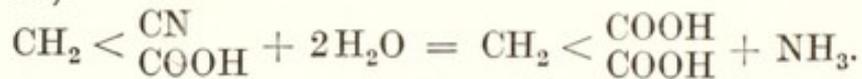
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ Monochloressigsäure (§ 21) durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure im Sonnenlicht. Rhombische Prismen. Wirkt ätzend. Ähnlich Di- und Trichloressigsäure.

Aus Chloressigsäure mit Ammoniak erhält man die Aminoessigsäure oder **Glykokoll** $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

Farblose, süßschmeckende Krystalle (Leimsüß, γλύκο-
κόλλον). Wichtiges Spaltungsprodukt fast aller Eiweiß-
körper (§ 60). Entsteht z. B. beim Kochen von Leim
mit Alkalien oder Säuren. Als Hippursäure, Benzoyl-
glykokoll im Harn, vor allem der Herbivoren. An Chol-
säure gebunden als Glykocholsäure in der Galle.
Methylderivat ist das Sarkosin $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{NHCH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

Glykokoll geht durch salpetrige Säure wie alle Amine
in den entsprechenden Alkohol, hier also die Oxyessig-
säure oder **Glykolsäure** $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$ über.

Aus Chloressigsäure und Cyankalium entsteht die **Cyanessig-
säure** $\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{COOH}$, die beim Verseifen in Malonsäure übergeht
(§§ 21, 30).



Höhere Fettsäuren.

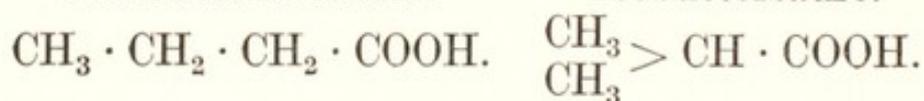
§ 50. Propionsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$. Aus dem zugehörigen
primären Alkohol durch Oxydation. Aus dem Nitril $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$
(Äthylcyanid) durch Verseifen; ferner durch Gärung aus
milchsaurem Kalk.

Flüssigkeit von scharfem Geruch und saurem Ge-
schmack.

Buttersäuren. 2 Isomere.

Normalbuttersäure.

Isobuttersäure.



Normalbuttersäure findet sich frei im Schweiß
neben anderen höheren Fettsäuren; als Glycerinester in
der Butter, ferner im Lebertran, im Käse.

Entsteht bei der Gärung von Zucker, Stärke usw.
durch Bakterien z. B. Clostridium butyricum, auch bei
der Fäulnis der Eiweißkörper.

Dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem Ge-
schmack, mit Wasser mischbar. Kp. 163° .

Ihr Äthylester ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die
als Ananasäther verwendet wird (zu Fruchtbonbons).

Isobuttersäure findet sich in vielen Pflanzen, z. B. in *Arnica montana*, ferner im Römisch-Kamillenöl. Schwer löslich in Wasser.

Valeriansäuren. 4 Isomere.

Normalvaleriansäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$.

Gewöhnliche Valeriansäure. $(\text{CH}_3)_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Im Schweiß, in *Valeriana officinalis* (Baldrianwurzel). Wirkt ätzend. Ihre Ester finden sich in bukettreichen alkoholischen Getränken. Sie finden in der Parfümerie Verwendung, einige auch in der Heilkunde als Nervenmittel (Valyl usw.).

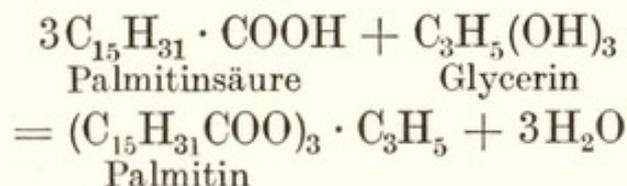
Capronsäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$. In der Ziegenbutter.

Caprylsäure $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ } in der Ziegenbutter und

Caprinsäure $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$ } im Kokosnußöl.

Einige höhere Fettsäuren bilden als Glycerinester die **Fette**. Das gewöhnliche tierische Fett besteht hauptsächlich aus drei Bestandteilen:

Palmitin¹⁾ ist der Triglycerinester der Palmitinsäure



Analog **Stearin** der Glycerinester der Stearinsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$. **Olein** der Glycerinester der ungesättigten Ölsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$.

Palmitin und Stearin sind fest, Olein flüchtig. Je nachdem also ein Fett mehr von den ersteren oder dem letzteren enthält, ist seine Konsistenz. Schmalz und Öle enthalten mehr Olein, Talg mehr Stearin. Milchfett (Butter) enthält daneben Glycerinester niederer Fettsäuren (Buttersäure usw.). Die Pflanzenfette (Olivenöl, Kokosöl, Palmöl, Sesamöl, Baumwollsamensamenöl, Rüböl u. v. a.) enthalten neben den Glyceriden der Palmitin- und Ölsäure noch zahlreiche andere, zum Teil solche der ungesättigten Fettsäuren (s. u.). Die Fette sind löslich in Äther, CS_2 , Benzol. Sie bilden sich im Organismus als Reservematerial, das in Zeiten ungenügender Ernährung verbraucht wird (Krankheiten, Winterschlaf); analog

¹⁾ Richtiger als Tripalmitin usw. zu bezeichnen, da auch die Mono- und Diglyceride der Fettsäuren existieren.

dienen die Fette der Pflanzensamen der Ernährung des Keimlings.

Das Ranzigwerden der Fette beruht auf einer geringfügigen Verseifung und Oxydation an den ungesättigten Säuren (talziger Geschmack).

Die Fette werden verarbeitet: Auf **Kerzen** und auf **Seife**; als Nebenprodukt entsteht Glycerin.

Zu Kerzen benutzt man die festen Fettsäuren selbst, als Stearinsäure und Palmitinsäure. Fett wird durch Ausfrierenlassen und Abpressen vom Olein befreit und der Rückstand, der also vorwiegend aus Palmitin und Stearin besteht (bei Pflanzenfetten fast nur aus Palmitin), durch Säuren oder durch gespannten Wasserdampf verseift, wobei die Ester in die freie Säure und Glycerin zerfallen. Die Säuren werden dann gereinigt und direkt auf Kerzen verarbeitet. Meist setzt man ihnen etwas Paraffin oder Wachs zu, um das Brüchigwerden zu verhindern.

In neuerer Zeit benutzt man ein in den Ricinussamen sich findendes Ferment, Lipase, das Fette bei gewöhnlicher Temperatur in Fettsäure und Glycerin spaltet, im Großbetrieb zur Gewinnung der beiden Produkte.

Seifen sind Kali- und Natronsalze der Fettsäuren.

Man benutzt hier sowohl stearinreiche Fette (Talgseifen), als auch oleinreiche (Ölseifen). Die Fette werden mit Kalilauge oder Natronlauge verseift. Hierbei entstehen neben Glycerin die entsprechenden Salze der Fettsäuren, die Seifen. Durch Kalilauge erhält man die sog. Schmierseifen, die auch meist vorwiegend Ölsäure enthalten; durch Natron die festen Seifen. Es werden ebensowohl tierische wie pflanzliche Fette (Kokosöl, Palmöl usw.) verarbeitet.

Man erhitzt die Fette in großen Kesseln mit Natronlauge und Wasser. Läßt man dann die ganze Mischung erkalten, so fallen die Seifen aus; doch enthalten die auf diese Weise dargestellten Seifen noch sehr viel Wasser und freies Alkali. Sie sind von schlechterer Qualität und heißen Füllseifen. Die besseren Seifen werden aus der heißen Lauge mittels Kochsalz ausgesalzen, enthalten

viel weniger Wasser und werden Kernseifen genannt. Die feinsten Seifen werden aus Olivenöl dargestellt (Venetianische Seife). Nach dem eben erwähnten Fermentverfahren benützt man die freien Säuren zur Seifenfabrikation. Man setzt den Seifen vielfach wohlriechende Stoffe oder auch Arzneimittel zu: Carbolseife, Teerseife, Ichthyolseife usw.

In Wasser sind die Seifen z. T. kolloidal löslich, z. T. geben sie durch hydrolytische Dissoziation etwas freies Alkali ab; die reinigende Wirkung der Seife beruht ganz vorwiegend auf der Kolloidnatur: die kolloiden Teilchen wirken durch Adsorption ablösend auf die Hautabscheidungen und die Schmutzteilchen (Kohlenruß, Staub usw.).

Ähnlich den Seifen sind die Bleisalze der Säuren, die sog. Pflaster, die durch Kochen von Fett mit Bleioxyd dargestellt und in der Medizin verwendet werden.

Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$, F. 60° , findet sich in tierischen und pflanzlichen Fetten weit verbreitet, sowohl in echten Fetten (Glyceriden) als auch in Wachsen (s. u.). Das sog. Leichenwachs bei Kadavern (Adipocire) besteht größtenteils aus palmitinsaurem Calcium.

Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$. F. 69° . Hauptbestandteil des Rindertalgs.

Die **Wachse** sind nicht Glycerinester, sondern die einwertiger Alkohole. Palmitinsäurecetylesther ist Hauptbestandteil des Walrats, eines in der Kopfhöhle des Pottwals vorkommenden Wachses, Palmitinsäuremyricylester findet sich im Bienenwachs.

Cerotinsäure $C_{26}H_{53}COOH$ ist frei der Hauptbestandteil des Bienenwachses, ihr Cerylester der des chinesischen Wachses.

Nicht zu den eigentlichen Fetten gehörig, sondern Ester eines komplizierten Alkohols, des Cholesterins, mit Ölsäure und Stearinsäure sind die Wollfette (Adeps lanae, Lanolin), die aus der ungereinigten Schafwolle dargestellt und als ausgezeichnete, weil etwas Wasser aufnehmende Salbengrundlage viel verwendet werden. Das Cholesterin enthält einen aus mehreren hydrierten Benzolringen bestehenden Kern. Es ist der einzige tierische Vertreter der Gruppe der Sterine, von denen eine ganze

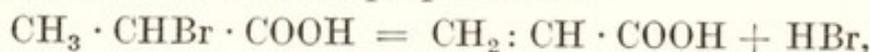
Anzahl als Phytosterine im Pflanzenreich vorkommt. Cholesterin findet sich frei und als Fettsäureester im Gehirn, Blut usw. Ergosterin, ständiger Begleiter des Cholesterins, geht nach *Windaus* durch ultraviolette Bestrahlung in das antirachitische Vitamin D über.

Andere äußerlich fettähnliche Substanzen, wie Vaseline, Paraffin usw. haben chemisch nichts mit ihnen zu tun (vgl. § 38).

§ 51. Ungesättigte Säuren. Ölsäurereihe. $C_nH_{2n-1}COOH$.

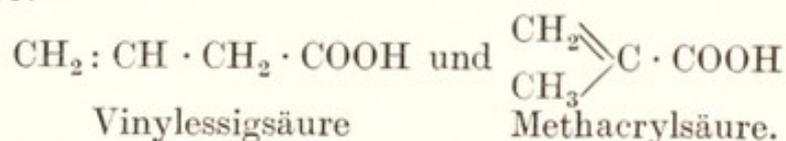
Sie entstehen aus den Fettsäuren, wie die Olefine aus den Paraffinen: aus den Bromprodukten durch Bromwasserstoffabspaltung mit alkoholischem Kali.

Akrylsäure aus α -Brompropionsäure:



natürlich auch aus dem zugehörigen Aldehyd, dem Akrolein (s. u.), durch Oxydation.

Crotonsäure $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$ im Crotonsamen. 2 Stereoisomere (Cis—Trans-Isomerie vgl. § 5). Außerdem noch zwei Strukturisomere.



Letztere im Kamillenöl.

Tiglinsäure und **Angelicasäure**, beide $C_{11}H_{20}O_2$, in Pflanzen.

Die wichtigste Säure dieser Reihe ist die **Ölsäure**
 $C_{17}H_{33}COOH$.

Kommt als Triglycerinester in den Fetten vor (**Olein**). Ihr Natriumsalz ist die Venetianische Seife. Das Olein ist flüssig und bildet den Hauptbestandteil der flüssigen Fette (s. o.), z. B. des Olivenöls. Durch Verseifen wird aus dem Olein die Ölsäure hergestellt. Farbloses Öl.

Ölsäure ist leicht oxydabel, bei stärkerer Einwirkung zerfällt sie, bei geringfügiger (Luft, Talgigwerden der Fette s. § 50) geht sie in Oxystearinsäure usw. über.

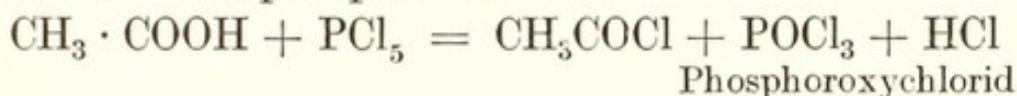
Durch geringe Mengen salpetriger Säure geht sie in die stereoisomere Elaidinsäure über, die fest ist (wichtig für Nachweis).

Durch Einführung von 2 H bei Gegenwart metallischer Katalysatoren, z. B. Nickel, kann man Ölsäure in Stearin-

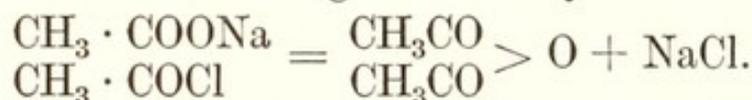
säure überführen. Technisch sehr wichtig, da die festen Fettsäuren für Kerzen und Seifen viel wertvoller sind als die Öle. Man nennt dies Härten der Öle.

Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ im Rüböl. Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ im Leinöl, hat zwei doppelte Bindungen. Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ bildet als Glycerinester das Ricinusöl. Andere ungesättigte Säuren in Pflanzenölen und Fischtranen.

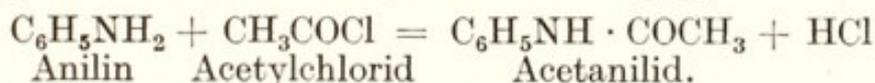
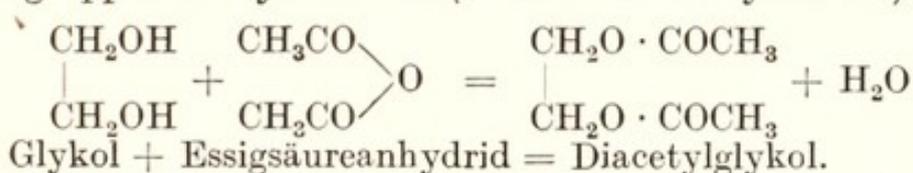
§ 52. Säurederivate. Acetylchlorid (§ 21) aus Essigsäure und Phosphorpentachlorid:



Flüssigkeit, erstickend riechend, stark ätzend. Durch Wasser zersetzt in Salzsäure und Essigsäure. Gibt mit essigsauerm Natron Essigsäureanhydrid:



Flüssigkeit, heftig riechend. Führt leicht in Alkohol- und Aminogruppen Acetylreste ein (ebenso wie Acetylchlorid):

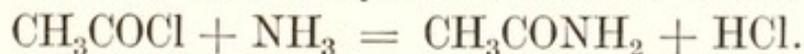


Amide: Formamid $HCO \cdot NH_2$ (§ 21) aus ameisen-sauerm Ammonium und Phosphortrichlorid (Wasserabspaltung): $HCOONH_4 = HCONH_2 + H_2O$.

Geht durch weitere Wasserabspaltung in das Nitril der Ameisensäure: Blausäure, über.



Acetamid, aus Acetylchlorid durch Ammoniak:



Weißer Krystalle. Schwach basisch. Zerfällt durch Alkali oder Säure in Essigsäure und Ammoniak (Verseifung). Gibt mit Phosphorsäureanhydrid durch Wasserabspaltung das Nitril (§ 11), Acetonitril oder Methylcyanid CH_3CN .

Die entsprechenden Derivate der höheren Fettsäuren bieten kein besonderes Interesse.

Von den Säureamiden leiten sich noch eine Reihe weiterer meist sehr reaktionsfähiger Stoffe ab, so die Amidchloride

RCCl_2NH_2 , die Amidine $\text{RC} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ und die Hydrazide aus

Säurechlorid + Hydrazin $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ von der Formel $\text{RC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$.

Aldehyde.

§ 53. Allgemeine Formel: $\text{RC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$.

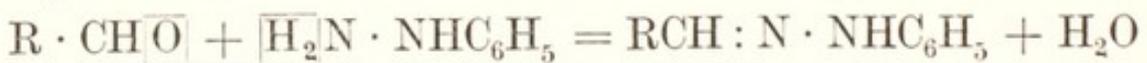
Entstehen durch Dehydrierung der primären Alkohole (§ 15), ferner durch Reduktion aus den Carbonsäuren, indem man die Kalksalze mit Ameisensäurem Kalk erhitzt (§ 18).

$\text{RCOOca}^1) + \text{HCOOca} = \text{RC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} + \text{CaCO}_3$

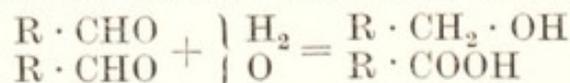
Dasselbe kann man durch Erhitzen der Säuren selbst bei Anwesenheit eines Katalysators erreichen. Eine auch technisch sehr wichtige Synthese geht vom Acetylen aus, durch Anlagerung von Wasser. Acetylen selbst gibt Acetaldehyd (s. u.), andere geben Ketone, z. B.:



Die Aldehyde und ebenso die Ketone geben mit Phenylhydrazin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ sehr charakteristische Verbindungen, die besonders bei den Zuckern große Bedeutung erlangt haben (*Emil Fischer*). Man nennt sie *Hydrazone*.



Eine sehr wichtige Reaktion der Aldehyde ist die, daß sie sich unter Einfluß von Wasser zu einem Teil oxydieren, zum anderen Teil reduzieren, so daß Alkohol und Säure entsteht.



Diese Dismutation (*Cannizzarosche* Reaktion) spielt anscheinend bei der Gärung (§ 78) und im tierischen Stoffwechsel eine

¹⁾ ca = $\frac{1}{2}$ Ca.

sehr große Rolle beim Abbau der Zucker. (Näh. s. meinen Grundr. d. Biochemie. 5. A. 1925.)

Formaldehyd, Methanal, H · CHO ist der Aldehyd der Ameisensäure.

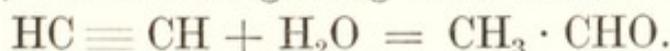
Darstellung: Oxydation der Dämpfe von Methylalkohol durch eine glühende Kupferspirale.

Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, Kp. -21° . Käufliche Lösung (Formol, Formalin) enthält ca. 40%. Reduziert stark, da sehr leicht oxydierbar zu Ameisensäure. Wichtiges Desinfektionsmittel und Konservierungsmittel für anatomische Präparate.

Mit Ammoniak gibt es Hexamethylentetramin, $C_6H_{12}N_4$, das als Urotropin ein wichtiger Arzneistoff (Desinfiziens der Harnwege) ist, auch in zahlreichen Kombinationen. Mit phenolischen Stoffen kondensiert es sich zu künstlichen Harzen (Bakelit) oder Gerbstoffen (Neradole), mit Casein zu der Kunsthornmasse Galalith.

Formaldehyd polymerisiert sich sehr leicht, schon in wäß. Lös. zum sog. Paraformaldehyd, der z. B. Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ enthält. Diese Verbindungen zerfallen wieder beim trockenen Erhitzen. Dagegen geht F. durch Basen in Zucker über (Formose, Gemisch mehrerer Zucker). Diese Reaktion spielt in dem Stoffwechsel der Pflanzen eine entscheidend wichtige Rolle, denn wie schon *v. Baeyer* vermutete und *Rich. Willstätter* endgültig nachwies, ist Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt der grünen Pflanze. Diese reduziert unter Verbrauch der strahlenden Energie der Sonne das Kohlendioxyd CO_2 mit Hilfe des als Katalysator wirkenden Farbstoffes der Blätter, des Chlorophylls, zu HCHO, wobei aus dem Wasser Sauerstoff frei wird, und aus dem Formaldehyd entsteht dann Zucker und Stärke resp. Cellulose (§ 80).

Acetaldehyd $CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \swarrow O \\ \searrow H \end{array}$ (*Scheele* 1774) aus essigsaurem und ameisensaurem Kalk (s. o.) oder aus Acetylen (§ 40) durch Anlagerung von Wasser:



Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp. 21° . Ständiges Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung (*Neuberg*);

findet sich deshalb im Vorlauf bei der Spiritusrektifikation, sowie als Zwischenprodukt des Zuckerabbaues in Tieren und Pflanzen.

Durch starkes H_2SO_4 verwandelt er sich in den polymeren **Paraldehyd** $(CH_3CHO)_3$, der als Schlafmittel verwendet wird. Kondensation in der Kälte liefert den festen Metaldehyd, der als bequem transportabler Brennstoff benutzt wird; es ist ein hochmolekularer Stoff von nicht genauer bekannter Polymerisationsgröße.

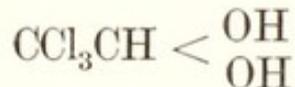
Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht der Trichloraldehyd, das **Chloral** $CCl_3 \cdot CHO$.

Darstellung: Man leitet Chlor in Äthylalkohol: dabei wirkt das Chlor zunächst nur oxydierend, indem es den Alkohol in Aldehyd verwandelt, dann substituierend, indem es den Aldehyd in verschiedene gechlorte Aldehyde umwandelt, die schließlich durch Destillation mit Schwefelsäure sämtlich in Chloral übergehen.

Eigenschaften: Ölige, scharf riechende Flüssigkeit. Reagiert wie ein Aldehyd, geht z. B. durch Oxydation in Trichloressigsäure über. Kalilauge spaltet es in Chloroform und ameisensaures Kali:



Es addiert Wasser und bildet **Chloralhydrat** (§ 27)



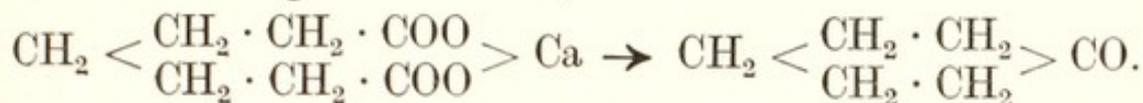
Weißer Krystalle von kratzendem Geschmack, leicht löslich in Wasser. Wichtiges Schlafmittel.

Crotonaldehyd $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$ wird großtechnisch gewonnen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen. Geht durch katalytische Hydrierung in den technisch wichtigen Butylalkohol über.

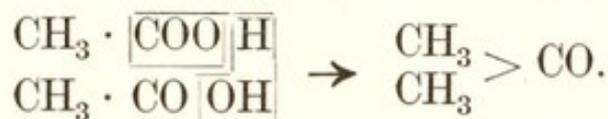
Allylaldehyd $CH_2 : CH \cdot CHO$ ist der dem Allylalkohol entsprechende ungesättigte Aldehyd; wird wegen seines stechenden, die Schleimhäute schon in geringen Mengen heftig reizenden Geruchs als **Akrolein** (acer scharf, olere riechen) bezeichnet.

Entsteht bei der Destillation von Glycerin und auch der Fette. Der Geruch beim Auslöschten einer Kerze und des angebrannten Fettes rührt von Akrolein her. Aus seinem Dibromid $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHO$ hat *Emil Fischer* synthetisch Traubenzucker aufgebaut (§ 78). Ein wichtiger ungesättigter Aldehyd mit zwei Doppelbindungen ist das Citral $C_{10}H_{16}O$. Riechstoff verschiedener ätherischer Öle (vgl. § 96).

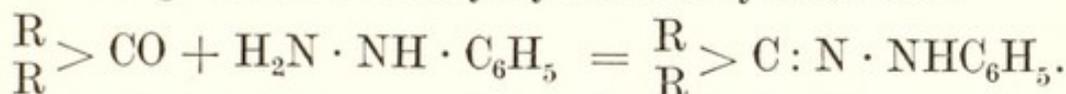
§ 54. **Ketone.** Allgemeine Formel $R \cdot CO \cdot R'$. Entstehen bei der Oxydation sekundärer Alkohole. Ihre wichtigste allgemeine Synthese ist aber Abspaltung von CO_2 aus zwei Molekülen Säure, gewöhnlich über die Kalksalze (§ 18). Auch ein Mol. einer zweibasischen Säure liefert so ganz generell ein Keton, das dann das Carbonyl in einem Ringe stehen hat, z. B.



Neuerdings wird diese CO_2 -Abspaltung auch an den Säuren selbst durch Überhitzung an Kontaktsubstanzen durchgeführt, so aus Essigsäure zu Aceton:



Auch sie geben mit Phenylhydrazin Hydrazone:



Dimethylketon: **Aceton** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

Entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes.

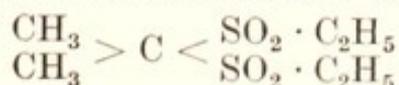
Darstellung: Aus essigsauerm Kalk durch trockene Destillation, resp. Essigsäure allein an Kontaktsubstanzen (Tonerde).

Bildet sich im Organismus als abnormes Stoffwechselprodukt, insgemein mit Acetessigsäure (§ 59) und β -Oxybuttersäure, z. B. bei Diabetes mellitus. Kommt dann im Harn vor (Acetonurie), ebenso in der Atemluft.

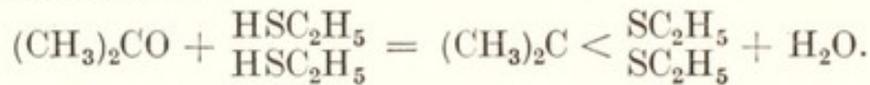
Farblose, obstartig riechende Flüssigkeit. Kp. 56° .

Aceton wird fabrikmäßig in großen Mengen dargestellt, da es als Lösungsmittel für Harze usw., zur Synthese von Arzneimitteln gebraucht wird. Neben dem als Nebenprodukt der Holzbearbeitung gewonnenen essigsaueren Kalk (Graukalk § 49), dient als Ausgangsmaterial Acetylen aus Calciumcarbid, das durch verschiedene katalytische Oxydationen in Essigsäure übergeführt wird.

Ein Derivat des Acetons ist das **Sulfonal**, das man als einen Abkömmling eines geschwefelten Acetons auffassen kann.



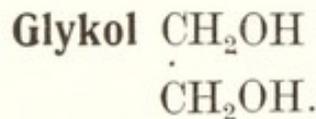
Schlafmittel. Dargestellt durch Oxydation des aus Aceton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ und Äthylmercaptan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ entstandenen Kondensationsprodukts:



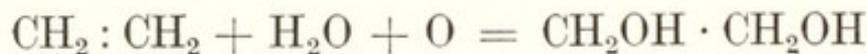
Ähnlich konstituiert sind Trional und einige andere Schlafmittel.

Mehrwertige Alkohole.

§ 55. Sie entstehen ganz analog den einwertigen aus den Dihaloiden der Grenzkohlenwasserstoffe und zeigen alle Reaktionen der einwertigen Alkohole.



Aus Äthylenbromid und kohlsaurem Kali oder durch Oxydation von Äthylen:



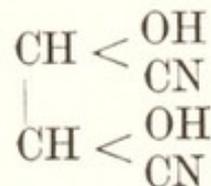
(Oxydationsprodukte s. § 27, 28).

Flüssigkeit, Kp. 198° , süß schmeckend.

Ein zweiwertiger Aldehyd ist das



das aus Glykol durch vorsichtige Oxydation entsteht. Es ist auch aus Acetylen durch Ozon herstellbar und kann so fabrikmäßig gewonnen werden. Bei der Reduktion liefert es Glykol. Es kann zwei Moleküle Blausäure anlagern (§ 18) und bildet ein Dicyanhydrin:



Dies ist das Nitril der Weinsäure, in die es beim Verseifen übergeht.

Methylglyoxal $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ ist deswegen zu erwähnen, weil es wahrscheinlich bei der Gärung der Zucker als Zwischenprodukt entsteht (§ 78). Geht durch Oxydation in Brenztraubensäure (§ 59) über.

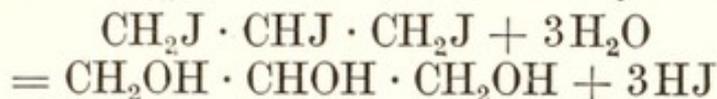
§ 56. Ein dreiwertiger Alkohol ist das **Glycerin**



Historisches: 1779 von *Scheele* entdeckt.

Vorkommen: Als Ester in den Fetten; ferner als Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung.

Synthese: Nach ganz normaler Reaktion aus Propyltrijodid, resp. Chlorid (Trichlorhydrin)



oder durch Oxydation von Allylalkohol (analog wie Glykol aus Äthylen).

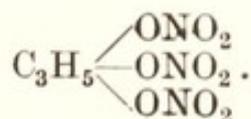
Darstellung: durch **Verseifung der Fette** mit Schwefelsäure oder Natronlauge. Im ersten Fall findet sich das Glycerin als Schwefelsäureester in der Lösung. Dieser wird durch Kochen mit Kalk zerlegt, der schwefelsaure Kalk abfiltriert und das Glycerin mit Wasserdampf überdestilliert und gereinigt. Eine andere Darstellung ist Spaltung der Fette durch das Enzym des Ricinussamens (§ 50).

Man kann Glycerin auch durch bestimmt geleitete Gärungen aus Melasse u. dgl., sowie aus Propylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ über Trichlorpropan gewinnen. Propylen ist aus Erdölen leicht zugänglich.

Eigenschaften. Farblose, zähe Flüssigkeit, vom Sp. G. 1,27, erstarrt erst bei starker Kälte. F. = -17° . Rein süßer Geschmack, ungiftig. Löst sich nicht in Äther, ist aber in jedem Verhältnis mit Alkohol und Wasser mischbar.

Verwendung: Als Zuckersurrogat zu Likören, Kunstweinen usw. Wegen seiner Eigenschaft, nicht einzutrocknen, zu Stempelfarben und, mit Leim gemischt, zu Buchdruckwalzen; als „Sperrflüssigkeit“ für Gasuhren, da es nicht einfriert. Ferner zu Seifen, als Heilmittel, vor allem aber zur Darstellung von Nitroglycerin und in der Farbstofftechnik. Am wichtigsten sind die Ester, die das Glycerin als dreiwertiger Alkohol bildet.

Ester der Salpetersäure. **Nitroglycerin** = Glyceryltrinitrat.



Darstellung: Aus Glycerin, konz. Schwefelsäure und Salpetersäure.

Eigenschaften: Farbloses Öl, in Wasser unlöslich. Sp. G. 1,6. F. 13°. Giftig. Verbrennt ohne Explosion, explodiert aber bei Stoß oder Schlag aufs heftigste.

Verwendung: Man läßt es von Kieselgur (Infusorienerde) aufsaugen. Dann bildet es das sog. **Dynamit**, das gegen Stoß unempfindlich ist und nur durch „Initialzünder“, z. B. Bleiazid oder Knallquecksilber (§ 70) zur Explosion gebracht werden kann. Eine Mischung mit 7% Kollodiumwolle ist die Sprenggelatine. Nitroglycerin wird auch in der Heilkunde bei Herzkrankheiten angewendet, wie Amylnitrit.

Physiologisch wichtig sind die Ester mit Phosphorsäure: Glycerinphosphorsäure ist ein wesentlicher Bestandteil sehr wichtiger Zellstoffe, der Phosphatide (Lecithine usw. § 58).

Über die Fettsäureester s. § 50.

§ 57. Vier- und höherwertige Alkohole. Feste Kristalle von süßem Geschmack.

Ein vierwertiger Alkohol ist der Erythrit $C_4H_6(OH)_4$, der in vielen Flechten vorkommt, und zwar als Ester der Orsellinsäure.

Fünfwertige Alkohole, Pentite.

$C_5H_7(OH)_5$. Es gibt verschiedene stereomere Pentite: Arabit aus der zugehörigen Arabinose durch Reduktion (d-Arabit und l-Arabit, optisch aktiv). Xylit analog aus Xylose. Adonit analog aus Ribose, kommt auch in der Natur vor.

Sechswertige Alkohole, Hexite. $C_6H_8(OH)_6$.

Mannit in vielen Pflanzen; hauptsächlich im Saft der Mannaesche *Fraxinus ornus*, der Manna. Entsteht durch Reduktion von Fruchtzucker und bei der „schleimigen Gärung“ aus Traubenzucker. Schmeckt süß.

Auch hier kennt man d-Mannit (natürlich vorkommend) und l-Mannit. Ersterer dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts, letzterer nach links. Ein Gemisch beider ist der inaktive Mannit (d, l-Mannit).

Ihm stereomer:

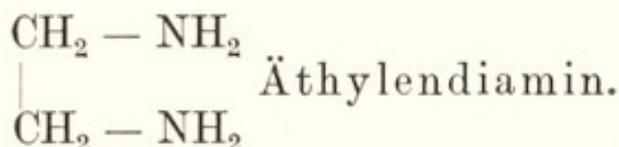
Sorbit. In den Vogelbeeren; durch Reduktion von

Traubenzucker. Dulcitol, vielfach in der Natur. Durch Reduktion von Galaktose.

Siebenwertig ist der Perseitol, $C_7H_{13}(OH)_7$, in den Samen von *Persea gratissima*. Synthetisch dargestellt von *E. Fischer* aus Zuckern. Acht- und neunwertige Alkohole, z. B. Mannositol, Mannonitol, von *E. Fischer* synthetisch hergestellt.

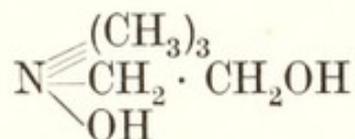
Einfachster Oxyaldehyd ist der Glykolaldehyd $CH_2OH \cdot CHO$, gleichzeitig einfachster Zucker (Diose).

§ 58. Kompliziertere Aminoverbindungen. Die mehrsaurigen Amine haben mehrere NH_2 -Gruppen. Entstehen aus den Chlorprodukten durch Ammoniak.

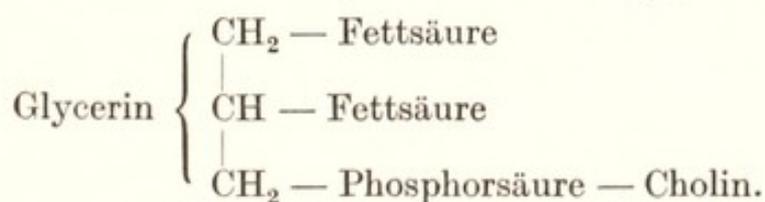


Die höheren entstehen bei der Fäulnis der Eiweißstoffe durch Abspaltung von CO_2 aus den Aminosäuren (§ 60), so aus Ornithin Putrescin, Tetramethyldiamin $NH_2(CH_2)_4NH_2$ und aus Lysin Cadaverin (Pentamethyldiamin) $NH_2(CH_2)_5NH_2$.

Im menschlichen Organismus findet sich Cholin, Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd: Additionsprodukt von Trimethylamin und Glykol;



besser als Betain zu schreiben (§ 60): in fast allen Geweben. In einer esterartigen Verbindung mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren (Stearinsäure u. a.) bildet es das Lecithin, das im Eidotter, im Gehirn vorkommt und eine große Bedeutung im Zellstoffwechsel besitzt. Es ist aber noch nicht mit Sicherheit rein dargestellt. Wahrscheinlich ist das sog. Lecithin ein Gemisch mehrerer ähnlich gebauter Stoffe von folgendem Grundtypus



Schon bei diesem „Normaltyp“ des Lecithins können verschiedene Fettsäuren vorhanden sein; es gibt aber außerdem

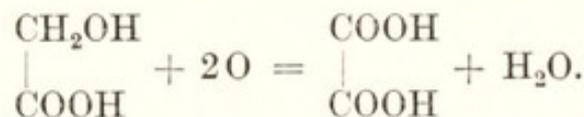
noch eine ganze Reihe ähnlicher Stoffe (Phosphatide), z. B. im Gehirn, die auch andere Basen enthalten, z. B. den Aminoäthylalkohol $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Colamin. Genauer sind nur wenige bekannt, z. B. Cephalin. Es gibt auch Phosphatide mit mehreren P-Atomen.

Ein Produkt, das aus dem Cholin durch Wasserabspaltung entsteht, ist das Trimethylvinylammoniumhydroxyd, Neurin, ein heftiges Leichengift (Ptomain). $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{array}{l} \text{CH} : \text{CH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$.

Taurin, Aminoäthylsulfosäure, $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{array}$, an Cholsäure gebunden als Taurocholsäure in der Galle, entsteht im Tierkörper aus dem Cystin der Eiweißstoffe (§ 105).

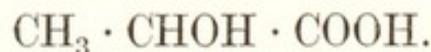
§ 59. Alkoholsäuren. Die Alkoholsäuren oder Oxy-säuren vereinigen die Charaktere einer Säure mit denen eines Alkohols. Sie entstehen ganz normalerweise nach denselben Reaktionen, wie die OH-Gruppe im allgemeinen, also aus den Haloiden der Fettsäuren durch Alkalien (Wasseraufnahme), ferner aus den Aminosäuren durch salpetrige Säure usw. Eine besondere Synthese ist die aus den Oxynitrilen oder Cyanhydrinen (aus Aldehyden + HCN, § 17).

Oxyessigsäure, **Glykolsäure** aus Monochloressigsäure oder durch Oxydation des Glykols. Findet sich in unreifen Früchten. Geht bei weiterer Oxydation in Oxalsäure über (§ 27).



Oxypropionsäuren; Milchsäuren:

a) α -Oxypropionsäure, **gewöhnliche Milchsäure**, Äthylidenmilchsäure (*Scheele* 1780).



Vorkommen: überall, wo Zucker unter Luftabschluß abgebaut wird durch „saure Gärung“, also in vielen vergorenen Flüssigkeiten, in saurer Milch, sauren Gurken, im Sauerkraut, im abnormen Magensaft; ferner in allen tierischen Geweben, vor allem im Muskel (s. u.)

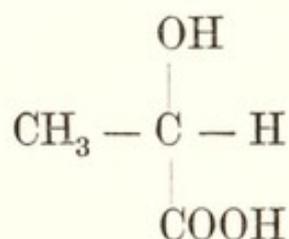
Synthese: Aus α -Brompropionsäure durch Alkalien. Aus Acetaldehyd über das Cyanhydrin.

Darstellung: Man läßt Rohrzucker gären oder verwendet saure Molken, und isoliert die Milchsäure als Zinksalz, das dann durch H_2S zerlegt wird.

Eigenschaften: Milchsäure ist nur in wasserhaltigem Zustand als dicke Flüssigkeit beständig, die beim Eintrocknen z. T. in Anhydride übergeht.

Die konzentrierte Lösung von Milchsäure wirkt energisch ätzend.

Die Milchsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (§ 5), das vier verschiedene Gruppen gebunden hat:



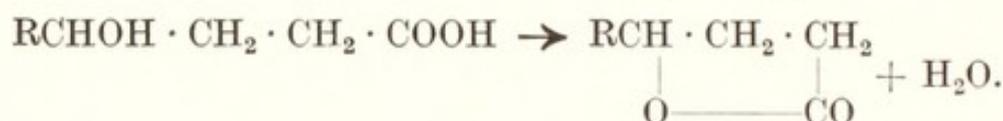
folglich gibt es zwei stereomere Modifikationen. Die gewöhnliche Milchsäure (Gärungsmilchsäure) ist ein Gemisch beider; die rechtsdrehende Modifikation ist die sog. Fleischmilchsäure, die im Tierkörper (Muskeln usw.) sich findet. Da sie genetisch mit der l-Weinsäure zusammenhängt, wird sie jetzt als l(+)-Milchsäure bezeichnet (§ 5). Bei den Bakteriengärungen entsteht meist die racemische Mischform, d,l-Milchsäure, aber auch die l- oder d-Form überwiegend in verschiedenen Verhältnissen bei manchen Gärungen.

Die Milchsäuregärung aus Zuckern wird durch eine ganze Reihe von Bakterien verursacht, so z. B. *Bac. acidi lactici*. Die Zersetzung von Zucker in Milchsäure durch ein Ferment spielt auch bei der Umwandlung des Zuckers im Stoffwechsel der Tiere eine große Rolle; die Milchsäure ist eine sehr wichtige Substanz im Körper, namentlich für den Ablauf der Muskelkontraktion; sie ist das ständige Produkt des sauerstofflosen, anoxybiontischen Zuckerabbaus, der Glykolyse (s. meinen Grundriß der Biochemie, V. Aufl., 1925 und Lehrbuch der Enzyme 1927).

b) β -Oxypropionsäure, Äthylenmilchsäure, Hydracrylsäure: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ aus β -Brompropionsäure, geht durch Wasserabspaltung in Acrylsäure über.

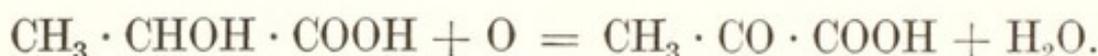
l- β -Oxybuttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, als wichtiger Harnbestandteil bei schwerer Zuckerkrankheit und anderen Stoffwechselstörungen (Acidosis). Entsteht wohl durch Reduktion aus Acetessigsäure (s. unten).

Die γ -Oxysäuren sind dadurch bemerkenswert, daß sie sehr leicht in innere Anhydride, die Lactone, übergehen.



Die Oxysäuren stehen in nahen chemischen und physiologischen Beziehungen zu den **Ketonsäuren**, in die sie als sekundäre Alkohole (§ 18) bei der Dehydrierung übergehen.

Die einfachste ist die Brenztraubensäure, die aus Milchsäure entsteht:

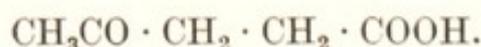


Sie entsteht auch durch trockene Destillation der Traubensäure (daher der Name). Sie ist wichtig als ständiges Zwischenprodukt des Zuckerabbaues sowohl bei der alkoholischen Gärung, wie des oxydativen Totalabbaues; sie entsteht aus Methylglyoxal $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ und geht durch CO_2 -Abspaltung in Acetaldehyd über, dieser wird entweder zu Äthylalkohol reduziert oder weiter oxydiert.

Aus β -Oxybuttersäure entsteht **Acetessigsäure** $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Dieser Stoff ist physiologisch sehr wichtig insofern, als er wahrscheinlich ein normales Stoffwechselzwischenprodukt der Fettsäuren und auch der Aminosäuren darstellt. In der Norm wird sie weiter zersetzt; bei pathologischen Zuständen (Diabetes) bleibt sie unzersetzt, resp. geht durch Reduktion in β -Oxybuttersäure über, mit der sie dann zusammen im Harn erscheint. Ferner entsteht durch Abspaltung von CO_2 Aceton (§ 54). (Näh. s. m. Grundriß der Biochemie.)

Wahrscheinlich entstehen im Stoffwechsel vorübergehend noch andere Ketonsäuren aus den Aminosäuren durch Oxydation, doch ist darüber Sicheres noch nicht bekannt.

Eine γ -Ketonsäure ist die Lävulinsäure



Entsteht durch Kochen aller Hexosen mit HCl .

Bei den Ketonsäuren ist besonders auffallend und am besten erforscht eine besondere Form der Isomerie, die man als Tautomerie bezeichnet hat. Sie zeigt sich darin, daß eine scheinbar einheitliche Substanz in ihren Derivaten in zwei völlig verschiedenen stabilen isomeren Formen auftritt (s. a. bei Cyanverbindungen § 68). Wo man aber die Sache genauer untersucht hat, fand man, daß auch schon die anscheinend einheitliche Ursubstanz beide Formen enthält, die aber in einem sehr empfindlichen Gleichgewicht stehen und durch Bindungswechsel, Desmotropie, sehr leicht ineinander übergehen. Wird nun bei einer Reaktion die eine Form zuerst verbraucht, so bildet sie sich immer aus der anderen neu, so daß die ganze Menge scheinbar nur nach einer Richtung reagiert. So besteht z. B. der Acetessigester aus zwei Substanzen, von denen die eine ein wirkliches Keton, die andere ein ungesättigter Alkohol ist:



Bei den Estern selbst sind beide Formen gemischt, wie sich durch schonende Reaktionen exakt bestimmen läßt (*K. H. Meyer*); in einigen Fällen kann man sie sogar rein darstellen. In den Derivaten sind aber beide Reihen durchaus verschieden und beständig. Diese Erscheinung ist für das Verständnis vieler chemischer Vorgänge von großer Wichtigkeit.

Aminosäuren.

§ 60. Aminosäuren sind sehr wichtig als Spaltprodukte der Eiweißsubstanzen (§ 106). Alle aus Proteinen gewonnenen Aminosäuren außer Glykokoll sind optisch aktiv und gehören trotz verschiedener Drehung zur l-Reihe. Von Säuren der Fettreihe finden sich außer Glykokoll (§ 49) noch:

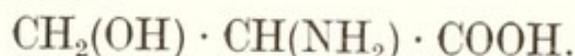
l(—)-Aminopropionsäure (Alanin), nebst ihrem Phenylderivat (Phenylalanin) und Oxyphenylderivat (l-Tyrosin). l(+)-Aminovaleriansäure (Valin). Aminocapronsäuren (l(—)-**Leucin** und l(+)-Isoleucin).

Ferner auch Diaminosäuren: Diaminovaleriansäure (Ornithin), Diaminocaprinsäure (**Lysin**).

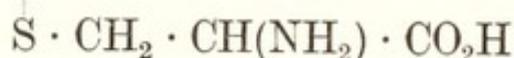
Ein kompliziertes Derivat des Ornithins ist das **l(+)-Arginin**.

Auch Aminoderivate zweibasischer Säuren, Asparaginsäure und Glutaminsäure finden sich bei der Eiweißspaltung.

Eine Aminomilchsäure ist das Serin, ebenfalls ein Eiweißspaltprodukt.



Analog das **l(-)-Cystein**, Aminothiomilchsäure $\text{SH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$. Leicht zu dehydrieren zu **l(-)-Cystin**, einem wichtigen schwefelhaltigen Eiweißspaltprodukt.

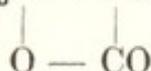


Andere Aminosäuren leiten sich von ringförmigen Gebilden ab, so das Prolin, Histidin, Tryptophan (vgl. §§ 100, 101).

Die Aminosäuren sind amphotere Stoffe, d. h. sie geben in wäßriger Lösung sowohl Anionen wie Kationen ab, verbinden sich sowohl mit Säuren wie auch mit Basen.

Infolgedessen ist die übliche Formel $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ nicht geeignet, ihre wahre Struktur auszudrücken. Man faßt sie heute meist als sog. Dipol-Gebilde auf, die im gelösten Zustande

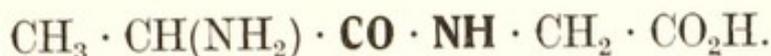
sowohl Anion wie Kation enthalten, also $^+\text{H}_3\text{N} \cdot \overset{\text{R}}{\text{C}} \cdot \text{COO}^-$. Im wasserfreien Zustande haben sie auch vielleicht Ringstruktur $\text{H}_3\text{N} - \text{CH} \cdot \text{R}$. Analog wie die Amine bilden sie auch quartäre



Basen, die Betaine, die vielfach in der Natur vorkommen; das Betain selbst (in der Rübe, Beta) ist Trimethylglykokoll $^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}^-$, z. B. als Chlorhydrat: $\text{Cl}^+ [(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}] \text{H}^-$.

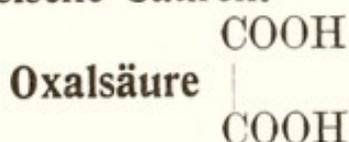
Durch systematische Aneinanderkupplung von Aminosäuren ist es *Emil Fischer* gelungen, Substanzen zu gewinnen, die er **Polypeptide** nennt, in denen die Carboxylgruppe einer Aminosäure säureamidartig mit der Amino-

gruppe einer anderen verbunden ist, z. B. Alanyl-glykoll:



So sind schon bis zu 18 Aminosäuren aneinander gebunden worden. Die so erhaltenen Substanzen gleichen in einigen Eigenschaften den Albumosen und Peptonen, die durch schwachen Abbau des Eiweiß, z. B. durch das Pepsin des Magens entstehen. Sie zeigen verschiedene eiweißähnliche Reaktionen (Biuretreaktion, Aussalzung mit Ammonsulfat, Spaltbarkeit durch Fermente). Man hat einige Polypeptide auch aus dem Gemisch beim Abbau der Proteine isolieren können. Es ist also mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die Albumosen und Peptone in der Hauptsache aus komplizierten Gemischen von Derivaten solcher Polypeptide bestehen; indessen sind sie nicht die Polypeptide selbst, da sie sich gegen Enzyme anders verhalten. Vielleicht sind es Anhydride, die Dinge liegen noch nicht klar. Ein Dipeptid von Cystin und Glutaminsäure kommt als Glutathion in allen Zellen vor.

§ 61. Zweibasische Säuren.



Vorkommen: Frei und in Salzen in vielen Pflanzen, namentlich im Rhabarber und Sauerklee (*Oxalis acetosella*); als Calciumsalz u. a. in den Blasensteinen, bisweilen im Harn.

Synthesen: 1. direkt aus Natrium und CO_2 bei 360° : $2\text{Na} + 2\text{CO}_2 = (\text{COONa})_2$;

2. aus ihrem Nitril, dem Cyan $(\text{CN})_2$, durch Verseifung;

3. aus den zugehörigen primären Alkoholen durch Oxydation: a) aus dem Glykol, b) aus der Glykolsäure.

Darstellung: Durch Erhitzen von Cellulose (Sägespäne) mit schmelzendem Kaliumhydroxyd, oder durch freiwillige Dehydrierung des aus $\text{CO} + \text{NaOH}$ leicht zugänglichen Na-Formiats beim Erhitzen: $2\text{H} \cdot \text{COO} \cdot \text{Na} = \text{H}_2 + (\text{COO} \cdot \text{Na})_2$.

Eigenschaften: Feine durchsichtige Prismen. Giftig. Gibt beim Erhitzen CO_2 ab und liefert Ameisensäure, wird durch Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser gespalten.

Kaliumsalz. Das saure Kaliumsalz $\text{COOH} \cdot \text{COOK}$ ist das sog. Kleesalz, das als Reinigungsmittel (Fleckwasser), z. B. gegen Tintenflecke angewendet wird, da es Eisenoxyd löst.

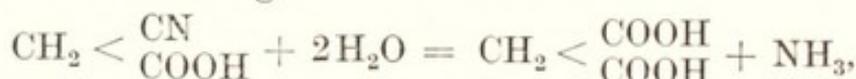
Ester: COOC_2H_5
 $\begin{array}{c} | \\ \text{COOH} \end{array}$ Äthylloxalsäure
 $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ Oxalsäureäthylester.

Amide: CONH_2
 $\begin{array}{c} | \\ \text{COOH} \end{array}$ Oxamidsäure
 $(\text{CONH}_2)_2$ Oxamid. Geht durch Wasserentziehung in Cyan über.

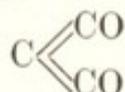
§ 62. Malonsäure. $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$

Vorkommen: in den Runkelrüben.

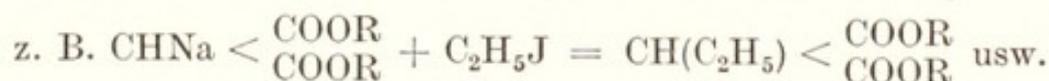
Synthese: Aus dem zugehörigen Nitril, der Cyanessigsäure, durch Verseifung.



gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 das interessante Kohlensuboxyd



Der Malonsäureäthylester zeigt die Eigenschaft, daß sein Methylenwasserstoff durch ein oder zwei Na-Atome ersetzt werden kann. Diese Na-Verbindungen können dann mit allerlei Haloiden gekoppelt werden und so mannigfache Synthesen ermöglichen,



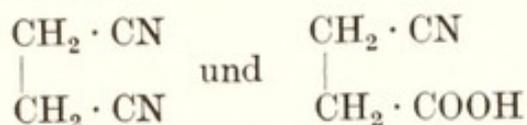
Hier liegt wie beim Acetessigester (§ 59) eine Desmotropie vor, indem mit Alkali die Form: $\text{R} \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH} = \text{C} < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{R} \end{array}$ reagiert und das Na in das OH eintritt.

Bernsteinsäure, Ac. succinicum, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$

Vorkommen: Im Bernstein und einigen anderen Harzen, in Mohnarten, in unreifen Weintrauben, entsteht

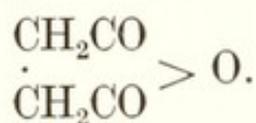
aus Glutaminsäure durch Mikroben, findet sich deshalb bei allen Gärungs- und Fäulnisprozessen.

Synthese: Aus den Nitrilen, dem Äthylendicyanid und der β -Cyanpropionsäure:

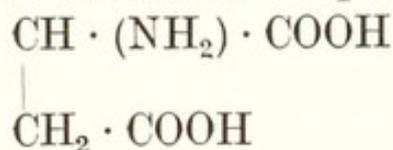


Darstellung: Durch Destillation von Bernstein oder Gärung von äpfelsaurem Kalk.

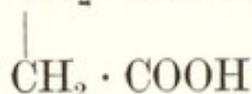
Eigenschaften: Monokline Tafeln von schwach säuerlichem Geschmack. Geht leicht in ihr Anhydrid (Succinanhydrid) über:



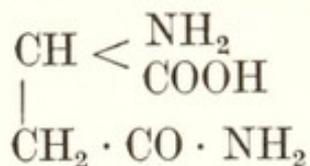
l-Aminobernsteinsäure, Asparaginsäure:



ist ein wichtiges Spaltungsprodukt der Eiweißkörper. Isomer damit: Succinamidsäure: $\text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$



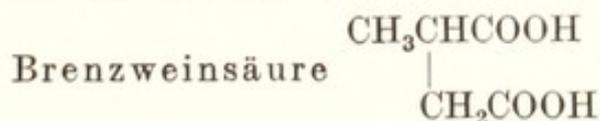
Aminosuccinamidsäure, **Asparagin**



findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, z. B. in jungen Schößlingen, im Spargel, oft in großen Mengen.

Diese „Amidsubstanzen“ der grünen Pflanzen sind für die Ernährungslehre wichtig. Während der Mensch sie nicht ausnutzen kann, werden sie von Pflanzenfressern mit verwendet, da die Bakterien des Vormagens (Pansens) und Dickdarmes diese Stoffe verwerten können und daraus Eiweiß aufbauen.

Höhere Homologe der Bernsteinsäure sind:



durch trockene Destillation von Weinsäure;



durch Verseifung des Trimethyldicyanides. (§ 81.) 1(+)-Aminoglutarsäure, Glutaminsäure, Eiweißspaltungsprodukt.

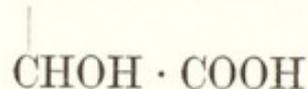
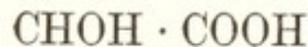
Geht leicht in Pyrrolderivate (§ 100) über.

§ 63. Zweibasische Oxysäuren. Oxybernsteinsäure, **Äpfelsäure.**

Vorkommen: In vielen Früchten.

Synthese: Aus Monobrombernsteinsäure durch Alkalien, aus Aminobernsteinsäure durch salpetrige Säure.

Dioxybernsteinsäure, **Weinsäure.** Acidum tartaricum.



Enthält zwei untereinander gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome, woraus sich das Vorhandensein von verschiedenen Stereoisomeren ergibt. Diese sind:

1. Rechtsweinsäure. (d-Weinsäure.)
2. Linksweinsäure. (l-Weinsäure.)
3. Deren Verbindung, die Traubensäure. (d,l-Weinsäure.)
4. Die inaktive oder Mesoweinsäure. (i-Weinsäure.)

1. **Rechtsweinsäure** in vielen Früchten, namentlich im Traubensaft. Große Prismen, rein saurer Geschmack.

Das saure Kaliumsalz ist der **Weinstein**, Cremor tartari, der sich bei der Weingärung in den Fässern abscheidet; das Kaliumnatriumsalz das Seignettesalz. Kupfervitriol, Natronlauge und Seignettesalz in ganz bestimmter Mischung sind die Bestandteile der **Fehling'schen Lösung** (§ 72).

Kaliumantimonyltartrat, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, ist der **Brechweinstein**. Als Weinstein und Antimonoxyd. Giftig. Wird (selten) als Brechmittel und als Beize in der Färberei verwendet.

Die Rechtsweinsäure dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts.

2. Linksweinsäure unterscheidet sich nur dadurch, daß sie umgekehrt links dreht.

3. Vermischt man die Lösungen beider, so entsteht die inaktive **Traubensäure**, Acidum racemicum. Läßt

sich wieder in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen. Als Mittel dazu benutzt man entweder die Salzbildung mit optisch aktiven Basen, z. B. Alkaloiden; oder aber man läßt Pilze einwirken, die nur eine Form verzehren, die optisch entgegengesetzte verschonen. Diese beiden Methoden benutzt man jetzt generell zur Trennung solcher „racemischen“ Gemische. Entsteht synthetisch aus Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd neben

4. Mesoweinsäure, die auch inaktiv, aber nicht spaltbar ist.

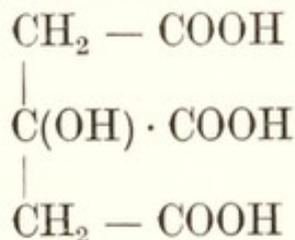
Die Verschiedenheit der Weinsäuren wurde zuerst von *Berzelius* beobachtet, der an diesem Beispiel schon 1829 den Begriff der Isomerie entwickelte. *Pasteur* gelang die Spaltung der Traubensäure, und damit war der Grundstein der heutigen stereochemischen Theorien gelegt.

§ 64. Mehrwertige zweibasische Alkoholsäuren. Trioxylglutarsäuren $\text{COOH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{COOH}$ entstehen aus den Pentiten und den ihnen entsprechenden Pentosen durch Oxydation.

Zu den Hexosen gehören die Säuren:
 Zuckersäure aus Sorbit und Traubenzucker,
 Mannozuckersäure aus Mannit und Mannose,
 Schleimsäure aus Dulcit und Galaktose,
 Taloschleimsäure aus Talit, Talose,
 durch Oxydation. Alle von der Formel $\text{COOH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{COOH}$, und untereinander stereomer.

§ 65. Drei- und mehrbasische Säuren.

Citronensäure, *Ac. citricum* (*Scheele* 1784).

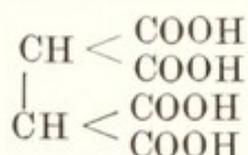


Vorkommen: In vielen Früchten: Citronen, Johannisbeeren usw.

Darstellung: Aus Citronensaft mittels des Calciumsalzes. Große rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser.

Citronensäure ist dreibasisch, da sie drei Carboxyle enthält.

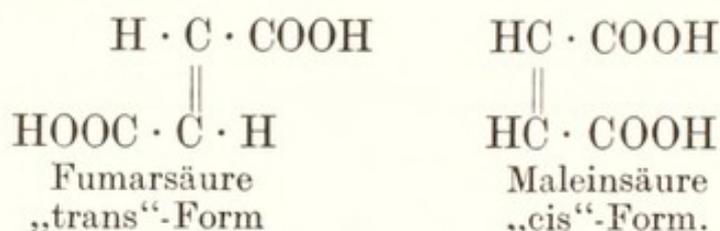
Vier- und mehrbasische Säuren hat man synthetisch hergestellt, z. B. Äthantetracarbonsäure:



So ist man bis zu vierzehnbasischen Säuren gelangt.

§ 66. Ungesättigte zweibasische Säuren.

Fumarsäure und **Maleinsäure** $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$ entstehen bei der Destillation der Äpfelsäure durch Wasserabspaltung. Sie sind stereomer.



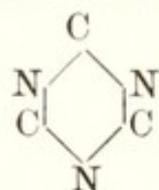
Fumarsäure hat also die axialsymmetrische Form (§ 5), Maleinsäure die plansymmetrische. Letztere gibt wegen der Nähe der beiden Carboxyle ein Anhydrid, erstere nicht. Entstehen auch aus Monobrombernsteinsäure durch Bromwasserstoffabspaltung. Gehen **beide** durch Reduktion in Bernsteinsäure über (Auflösung der doppelten Bindung).

Fumarsäure findet sich im Muskel, aus Bernsteinsäure durch Dehydrierung entstanden, wahrscheinlich ein Zwischenprodukt des Kohlehydratabbaues, wird über Äpfelsäure weiter oxydiert; dagegen ist die stereomere Maleinsäure unangreifbar und giftig.

Cyanverbindungen.

§ 67. Als Cyanverbindungen faßt man eine sehr wichtige Körperklasse zusammen, die sich vom Radikal Cyan, $\cdot \text{C} : \text{N}$, ableitet. Dieses kann sowohl in dissoziierten Salzen als Anion auftreten, z. B. KCN, auch schwach dissoziiert als HCN, wie auch in fester Molekularbindung, z. B. $\text{CN} \cdot \text{Cl}$, $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$ usw. Es tritt auch frei als Molekül $(\text{CN})_2$ auf, als Dicyan (Cyangas).

Sehr interessant sind die Isomerieverhältnisse in der Cyangruppe. Besonders charakteristisch sind endlich die Polymerisationen, die zum Tricyan $(C_2N_2)_3$ und seinen Verbindungen führen, den sog. Cyanurverbindungen, die sich von einem Ringsystem



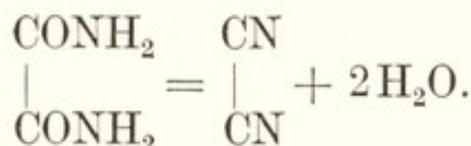
ableiten.

Cyan C_2N_2 , $N : C - C : N$ (*Gay-Lussac* 1815).

Vorkommen. In den Hochofengasen.

Synthese: Aus C und N bei hoher Temperatur, da seine Entstehung stark endothermisch ist (*Anorg. Ch.* § 54).

Bildung. Als Nitril der Oxalsäure (§ 11) aus Oxalsäureamid und Phosphorsäureanhydrid (Wasserentziehung).



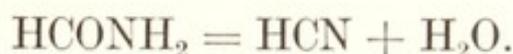
Darstellung: Aus Quecksilbercyanid durch Erhitzen. $\text{Hg}(\text{CN})_2 = (\text{CN})_2 + \text{Hg}$.

Eigenschaften: Farbloses Gas, eigentümlich riechend. Ungemein giftig. Brennt mit blauer, purpurgesäumter Flamme. Zerfällt durch Säuren in Oxalsäure und Ammoniak (Verseifung).

§ 68. Cyanwasserstoff, Blausäure $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ (*Scheele* 1782).

Vorkommen: In zahlreichen Samen. HCN wird in Form von Glykosiden (§ 97) als Reservestoff in vielen Samen abgelagert, bei der Keimung wieder freigemacht und zur Eiweißsynthese verbraucht.

Bildung: 1. Als Nitril der Ameisensäure (Formonitril) aus Formamid durch Wasserentziehung:



2. Aus den Cyanmetallen durch stärkere Säuren:



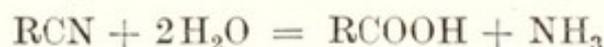
ebenso aus gelbem Blutlaugensalz durch verdünnte Schwefelsäure.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, Kp. 26,5°. Eigentümlicher kratzender Geruch. Mischbar mit Wasser. Sehr giftig, da sie in jeder lebenden Zelle die Oxydationen blitzartig lähmt, und zwar durch Verbindung mit dem eisenhaltigen Atmungsferment der Zelle (*O. Warburg*).

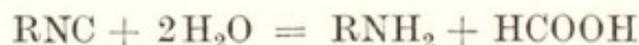
Die Blausäure reagiert nach zwei Formeln, die bei der Blausäure selbst identisch sind (tautomer, vgl. § 59), bei ihren Derivaten dagegen verschieden. Die freie Säure ist nach *K. H. Meyer* ein Gemisch von ganz überwiegend $H \cdot C : N$ mit sehr wenig $H \cdot N : C$; die Alkalisalze scheinen mehr Isonitril zu enthalten. Bei den Estern usw. kommen wir zu scharf voneinander getrennten Körperklassen.

Die Alkylcyanide oder Nitrile leiten sich vom Formonitril ab, haben also die Konstitution: $RC \equiv N$. Die Isonitrile (Carbylamine) (§ 11) sind Derivate der Formel $R - N : C$ mit zweiwertigem Kohlenstoff.

Bei den Nitrilen ist also der Alkylrest R an den Kohlenstoff gebunden; deshalb geben sie bei der Verseifung Säuren:



und bei der Reduktion Amine. Bei den Isonitrilen dagegen ist das Alkyl am Stickstoff; sie geben deshalb bei der Verseifung Amine:



und lassen sich auch aus den Aminen darstellen (§ 46).

Salze der Blausäure: **Kaliumcyanid.**

Darstellung: Man erhitzt gelbes Blutlaugensalz zum Schmelzen, am besten unter Zusatz von etwas Pottasche.



Eigenschaften: Farblose, zerfließliche Würfel, in Wasser leicht löslich, sehr giftig. Fällt fast alle Metallsalze, doch lösen sich die Niederschläge im Überschuß des Fällungsmittels meist wieder auf unter Bildung von Doppelcyaniden mit komplexen Anionen (s. u.).

Anwendung: In der Photographie; in der Galvanoplastik als Lösungsmittel der Schwermetallsalze.

Natriumcyanid wird technisch durch Erhitzen von Natriumamid $\text{Na} \cdot \text{NH}_2$ (aus $\text{Na} + \text{NH}_3$) mit Kohle dargestellt (Zwischenprodukt Dinatriumcyanamid, § 70).

Bariumcyanid aus Bariumcarbid BaC_2 durch Erhitzen in Stickstoff. Silbercyanid ist dem Chlorsilber sehr ähnlich.

Quecksilbercyanid dient zur Darstellung von Cyan, löslich in Wasser.

§ 69. Komplexe Cyansalze. Das Cyanion neigt sehr zur Komplexbindung mit Schwermetallen, und zwar gibt es verschiedene Typen. Die mit Silber, Quecksilber usw. haben die Form $[\text{Me}(\text{CN})_2]'$ und sind einwertige Anionen, die die sog. „Doppelcyanide“, z. B. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'\text{K}$ bilden. Wahrscheinlich sind sogar schon die sog. einfachen Cyanide der Schwermetalle komplex, z. B. $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]\text{Ag}$.

Diese Komplexbildung ist technisch sehr wichtig. Verdünntes KCN oder NaCN löst z. B. Silber oder Gold zu einem solchen Doppelcyanid; diese Reaktion wird zum Auslaugen des Goldes aus Sand usw. verwendet. Das dazu nötige Cyanid stammt zum großen Teil aus Deutschland und ist ein bedeutender Exportartikel. Desgleichen werden Silber- und Golddoppelsalze zur Versilberung usw. verwendet (vgl. a. Anorg. Chemie). Diese Doppelcyanide spalten mit Säuren wieder Blausäure ab; der Komplex ist also locker, viel fester ist die Bindung z. B. mit Eisen. Diese Komplexe geben mit Säuren keine Blausäure ab, sondern das Komplex-Anion bleibt bestehen. Die Eisencyanide leiten sich ab entweder von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ oder $[\text{Fe}(\text{CN})_6]''''$. In den Salzen dieser Komplexe verschwinden sowohl die Reaktionen des Fe, wie des CN, sie sind z. B. nicht giftig.

Ferrocyanium, gelbes Blutlaugensalz $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$.

Bildung: Durch Auflösen von Eisen in Cyankalium.

Darstellung: Früher hauptsächlich durch Glühen stickstoffhaltiger tierischer Abfälle, z. B. Leder, mit Pottasche und Eisen. Jetzt gewinnt man das Blutlaugensalz fast ausschließlich aus Gasreinigungsmasse (Eisenoxydhydrat), die einen großen Teil des Cyans des Rohgases an Eisen gebunden enthält.

Eigenschaften: Citronengelbe Tafeln, in Wasser

leicht löslich; nicht giftig. Gibt mit HCl die Ferrocyanwasserstoffsäure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4$.

Durch Einleiten von Chlor in seine wässrige Lösung entsteht

Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$.

Rote Prismen, leicht in Wasser löslich. Es gibt mit Säuren die Ferricyanwasserstoffsäure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_3$.

Am wichtigsten sind die Verbindungen, die die beiden Blutlaugensalze mit Eisensalzen ergeben:

	Eisenoxydulsalze	Eisenoxydsalze
Gelbes Blutl.	Weißer Niederschlag	Berliner Blau
Rotes Blutl.	Turnbulls Blue	Braune Färbung

Das lösl. Berliner Blau hat die Formel $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{\text{K}}^{\text{Fe}^{\text{III}}}$; durch überschüssiges FeCl_3 wird auch das K durch Fe^{III} verdrängt; es entsteht das unlösliche Berliner Blau, das ungefähr die Formel eines $\text{Fe}(3)$ -Salzes der Ferrocyanwasserstoffsäure hat $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4$, aber noch Wasser komplex gebunden enthält. Wichtige Farbstoffe.

Diese Reaktion dient zum Nachweis des N in organischen Stoffen, s. § 2.

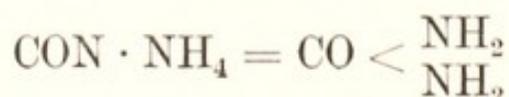
§ 70. Halogen- und Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Chlorcyan CNCl . Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Kp. 15° . Analog Brom- und Jodcyan, beide fest. Cyanurchlorid, polymer dem Chloreyan. $(\text{CN})_3\text{Cl}_3$.

Cyansäure, CONH . Flüssigkeit, sehr zersetzlich, geht über 0° über in Cyanursäure $(\text{CONH})_3$.

Cyansaures Ammoniak.

Theoretisch wichtig wegen seiner Umwandlung in den ihm isomeren Harnstoff beim Erhitzen (*Wöhler* 1828).



(erste Synthese einer „organischen“ Substanz aus anorganischen Stoffen). Harnstoff kann sich umgekehrt wieder in Cyansäure umlagern.

Von der Cyansäure leiten sich zwei isomere Reihen von Derivaten ab, und zwar die Ester von der Struktur $O : C : N \cdot H$, also der Imidstruktur, während sich die Salze von der Hydroxylform $N : C \cdot OH$ ableiten. Von dieser sind andererseits keine Ester rein dargestellt. Die Säure selbst scheint ein Gemisch beider Formen zu sein.

Die gewöhnlichen Cyansäureester, die sog. Isocyansäureester, haben also die Formel:

$O : C : N \cdot R$, d. h. ihr Alkyl sitzt am Stickstoff; infolgedessen geben sie bei der Verseifung Amine:



Beide Typen der Alkylverbindungen sind dagegen bekannt bei den Estern der Cyanursäure.

Isomer mit der Cyansäure ist die Knallsäure von der Formel $C : N \cdot OH$. Ihr Hg-Salz (Knallquecksilber) findet technisch als Zündmasse für Patronen Verwendung. Dargestellt aus Mercurinitrat mit Alkohol und Salpetersäure nach komplizierter Reaktion.

Ersetzt man den Sauerstoff der Cyansäure durch Schwefel, so erhält man die Sulfocyansäure, von der Formel $N : C \cdot S \cdot H$. Ihre Salze haben auch das Metall am Schwefel, analog den Cyanaten. Man nennt sie Rhodanide.

Das freie **Rhodan** $(CNS)_2$ ist erst vor kurzem dargestellt worden, aus Rhodaniden durch Brom. Es ist eine unbeständige Substanz, die den Charakter eines Elementes, und zwar eines Halogenes hat, das in seiner Affinität zwischen Brom und Jod steht (vgl. Anorg. Ch.). Bei -70° feste Krystalle. Wirkt auf Metalle und organische Verbindungen ganz analog den Halogenen.

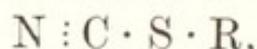
Sulfocyankalium, **Rhodankalium** CSNK.

Aus gelbem Blutlaugensalz, Schwefel und K_2CO_3 .

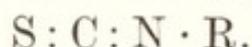
Farblose Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt mit Eisenoxydsalzen eine blutrote Färbung. Findet sich im Speichel.

Rhodanammonium wird in der Färberei verwendet. Dargestellt aus CS_2 , NH_3 und Alkohol. Auch

bei der Sulfozycansäure gibt es zwei verschiedene Alkylverbindungen. Die eigentlichen Rhodanester haben im Gegensatz zu den Cyansäureestern die Formel



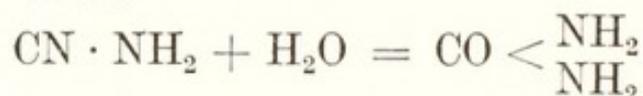
also ihr Alkyl am Schwefel. Isomer damit sind die **Senföle**



Die Senföle haben das Alkyl am Stickstoff und entstehen synthetisch aus den dazugehörigen primären Aminen (§ 11) durch Schwefelkohlenstoff.

Am bekanntesten das ungesättigte **Allylsenföl**, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NCS}$. Hauptbestandteil des Senföls. Im Senfsamen findet sich das Glykosid (§ 97) Sinigrin, das durch das gleichzeitig darin enthaltene Ferment Myrosin in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl zerlegt wird. Zahlreiche andere Senföle in anderen Pflanzen.

Cyanamid $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$ aus Chlorcyan und Ammoniak: $\text{CNCl} + \text{NH}_3 = \text{CNNH}_2 + \text{HCl}$ oder aus dem Ca-Salz (s. u.) mit Wasser. Wird im großen hergestellt entweder aus dem Ca-Salz oder dem Na-Salz als Zwischenprodukt der Harnstoffsynthese, es geht durch Wasseraufnahme in Harnstoff über:



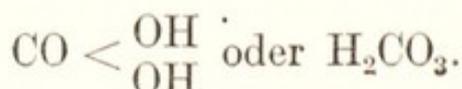
Schwache Säure, bildet mit Metallen wichtige Salze, besonders

Calciumcyanamid $\text{CN} \cdot \text{N} : \text{Ca}$ wird technisch gewonnen aus Kohle und Kalk im elektrischen Ofen bei Anwesenheit von Stickstoff. Wichtig als Düngestoff (Kalkstickstoff).

Dinatriumcyanamid $\text{CN} \cdot \text{N} \cdot \text{Na}_2$ entsteht aus Natriumamid $\text{Na} \cdot \text{NH}_2$ mit Kohle bei 400° . Beim Erhitzen liefert es Cyannatrium, mit verdünnten Säuren Cyanamid, resp. Harnstoff.

Kohlensäurederivate.

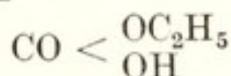
§ 71. Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure von der Formel



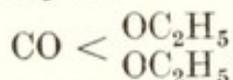
Sie entsteht, wenn man Kohlendioxyd in Wasser leitet, ist aber nur in geringer Konzentration darin enthalten. Auch wenn man Carbonate zersetzt, zerfällt sie sofort in Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) und Wasser:



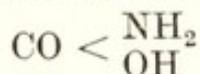
Ihre Salze werden bei der anorganischen Chemie besprochen, ihre Chloride, Amide, Ester usw. dagegen gehören zur organischen. Die Kohlensäure bildet wie jede zweibasische Säure zwei Reihen von Derivaten, einfach substituierte und doppelt substituierte



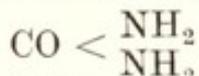
Äthylkohlensäure



Kohlensäureäthylester



Carbaminsäure (Aminokohlensäure)



Kohlensäureamid (Carbamid, Harnstoff) usw.

Monochlorid der Kohlensäure, Chlorkohlensäure $\text{CO} < \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array}$, nur als Ester bekannt. Heißt auch Chlorameisensäureester $\text{Cl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Reagiert wie ein Säurechlorid.

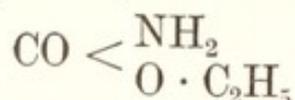
Kohlensäurechlorid, Carbonylchlorid, Chlorkohlenoxyd, **Phosgen**, COCl_2 . Aus Kohlenoxyd + Chlor mit Tierkohle als Katalysator. Farbloses Gas von stechendem Geruch, sehr giftig (akutes Lungenödem).

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorderivate der Kohlensäure entstehen die Amide.

Carbaminsäure $\text{CO} < \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$ nur in Salzen beständig.

Carbaminsaures Ammoniak direkt aus Kohlendioxyd und trockenem Ammoniak unter Druck. $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{CO} < \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{ONH}_4 \end{array}$. Dieser Stoff wird heute im großen hergestellt als Zwischenprodukt für die Harnstoffherstellung (s. u.).

Carbaminsäureäthylester, **Urethan**



Aus Chlorkohlensäureester + NH₃. Große Tafeln. Schlafmittel. Auch andere Schlafmittel leiten sich von der Carbaminsäure ab, resp. vom Harnstoff.

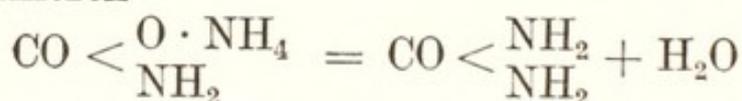
§ 72. **Harnstoff, Carbamid.** $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$

Vorkommen: Im Harn (*Rouelle* 1773). Er ist das Endprodukt der Spaltung der Eiweißkörper bei Säugetieren; entsteht in der Hauptsache nicht direkt, sondern wird synthetisch aus Ammoniak und Kohlensäure gebildet. Der erwachsene Mensch produziert bei normaler Eiweißnahrung täglich ca. 30 g.

Synthesen: Aus cyansaurem Ammonium durch Erhitzen mit Wasser (S. 98) (*Wöhler* 1828).

Aus Phosgen und Ammoniak.

Darstellung: Aus Harn durch Eindampfen und Ausscheidung durch Salpetersäure. Technisch entweder aus Cyanamid durch verdünnte Säuren: $\text{CN} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$; oder aus carbaminsaurem Ammonium (s. o.) durch Erhitzen



Harnstoff findet als ausgezeichnetes Düngemittel, das keine überflüssigen Natrium-, resp. Sulfationen auf den Acker bringt, immer steigende Verwendung.

Eigenschaften: Lange rhombische Prismen, geruchlos, von kühlendem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther. F. 132°. Wird als Säureamid beim Kochen mit Alkalien und Säuren verseift.

Harnstoff ist eine schwache Base, bildet mit Säuren Salze. Ferner gibt er charakteristische Doppelsalze, z. B. Harnstoff-Quecksilberchlorid. Alle diese Salze sind auf ein komplexes Kation Uronium zurückzuführen, das man am einfachsten als Carboniumbase mit vier koordinativen Gruppen um das C schreibt $[(\text{OH})_2\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$.

Der Harnstoff wird durch salpetrige Säure oder unterbromigsaures Kali in CO_2 , H_2O und Stickstoff zerlegt. Darauf beruht die *Hüfnersche* Harnstoffbestimmung, indem der so gebildete Stickstoff über Kalilauge aufgefangen und gemessen wird.

In vielen Bakterien und einigen Pflanzen (z. B. Sojabohne) findet sich ein Ferment Urease, das H. in $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ spaltet. Auch diese Reaktion wird zur Bestimmung benutzt, indem das NH_3 in eine Säure hinein destilliert und titriert wird. Auf dieser Zersetzung beruht auch die spontane Zersetzung durch Bakterien beim Stehenlassen (faulige Gärung des Harns). Schon am Geruch erkennbar. Der faule Urin wird in der Färberei als Beize und als Dünger verwendet. Bei krankhaften Zuständen tritt die Gärung schon in der Blase ein.

Bestandteile des Harns. Der Harn reagiert normalerweise beim Menschen sauer. Er enthält neben Harnstoff Eiweißabbauprodukte polypeptidartiger Natur (Oxyproteinsäuren), ferner Harnsäure und von Anionen Cl' , Schwefelsäure als Spaltungsprodukt schwefelhaltiger Eiweißstoffe, Phosphorsäure, von Kationen K, Na, Mg, Ca, Fe usw. Von organischen Stoffen in geringer Menge andere Purine (Xanthin usw.), Kreatinin, Phenole und Indoxyl-derivate an H_2SO_4 gebunden (gepaarte Schwefelsäuren), Hippursäure, bisweilen Allantoin. Nachgewiesen wird Harnstoff durch die oben erwähnten Methoden, Salzsäure durch Silbernitrat, Schwefelsäure durch Chlorbarium, Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat.

Pathologisch finden sich im Harn:

Zucker bei Diabetes mellitus (Glykosurie).

Nachweis: a) durch die *Trommersche* Probe. Harn mit Natronlauge und einigen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung oder mit *Fehlingscher* Lösung (Kupfersulfat und Seignettesalz, § 63) versetzt und erwärmt. Gelbrote Ausscheidung von Kupferoxydul, wenn Zucker vorhanden ist;

b) die *Phenylhydrazinprobe*. Kochen mit Essigsäure und Phenylhydrazin; bei Gegenwart von Zucker gelbe Osazonkrystalle (s. § 78).

Quantitative Methoden:

a) Titration mit *Fehlingscher* Lösung;

b) Polarisation (Saccharimeter);

c) Gärungsprobe. Harn wird mit Hefe versetzt und die entstandene Kohlensäure gemessen.

Eiweiß wird u. a. nachgewiesen durch Erhitzen mit Salpetersäure. Flockige Ausscheidung.

Wichtige pathologische Harnbestandteile sind ferner Gallenfarbstoffe, Eiweißspaltprodukte (Aminosäuren), Aceton, Acetessigsäure, β -Oxybuttersäure; ferner finden sich noch vereinzelt andere Stoffe im Harn, z. B. manche Arzneimittel, entweder unverändert oder (meist an Schwefelsäure, Glykuronsäure oder Glykokoll) gebunden, z. B. Phenol (Carbolsäure) als Phenylschwefelsäure, Benzoesäure als Hippursäure usw.

§ 73. Biuret $\text{NH} < \begin{array}{l} \text{CO} - \text{NH}_2 \\ \text{CO} - \text{NH}_2 \end{array}$ entsteht durch Erhitzen von Harnstoff. Gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine schöne rotviolette Farbe (Biuretreaktion). Diese Reaktion geben auch andere Verbindungen ähnlicher Konstitution, namentlich einige Eiweißspaltprodukte.

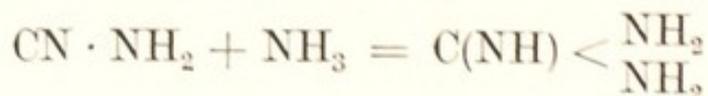
Ein Derivat des Harnstoffs ist ferner das



das aus ihm durch Ersatz des Sauerstoffs durch NH, die sog. Imidogruppe, entsteht, also auch Imidoharnstoff genannt wird.

Bildung: Durch Oxydation des Guanins (§ 102).

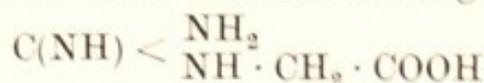
Aus Cyanamid und Ammoniak:



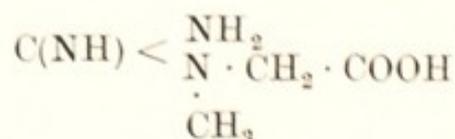
Darstellung: Aus Sulfocyanammonium durch Erhitzen.

Eigenschaften: Starke Base, bildet schöne Salze.

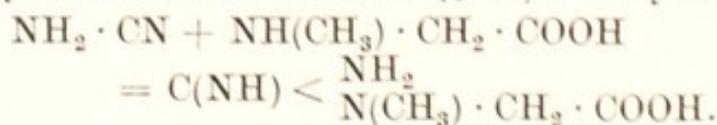
Das Methylderivat einer Guanidinessigsäure



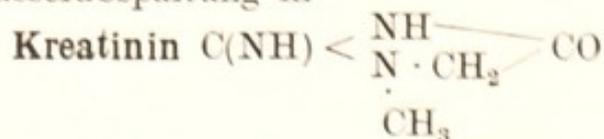
ist das **Kreatin**,



das ein ständiges Stoffwechselprodukt des Muskels, vielleicht aus Guanidin entstehend, und aus *Liebigs* Fleischextrakt zu gewinnen ist. Synthetisch aus Sarkosin (§ 49) mit Cyanamid:



Geht durch Wasserabspaltung in

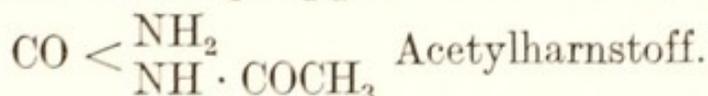


über, das ständig im Harn vorkommt. Neuerdings hat man noch eine Reihe ähnlicher Basen aus Fleischextrakt und Harn gewinnen können.

Eine Guanidinaminovaleriansäure ist das Arginin, ein Spaltungsprodukt der Eiweißsubstanzen.

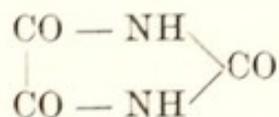
Durch Ersatz eines oder mehrerer Sauerstoffe durch Schwefel entstehen aus den Verbindungen der Kohlensäure die entsprechenden Thioverbindungen, z. B. Thioharnstoff $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

§ 74. Ureide und Diureide. Ebenso wie man in das Ammoniak Säureradikale einführen kann, wodurch die Säureamide entstehen (§ 21), kann man auch in den Harnstoff weitere Säuregruppen einführen, z. B.

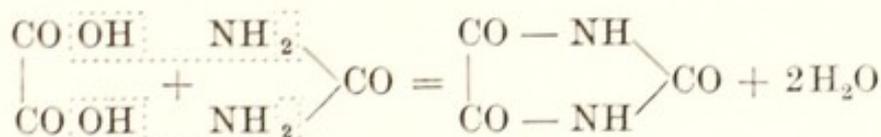


Besonders wichtig sind die Körper, die sich aus einer Kondensation von Harnstoff mit zweibasischen Säuren ableiten, die sog. Ureide. Treten hier zwei Moleküle Harnstoff in Reaktion, so entstehen Diureide.

Oxalylharnstoff, Parabansäure

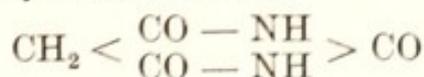


aus Harnstoff und Oxalsäure durch Kondensation:



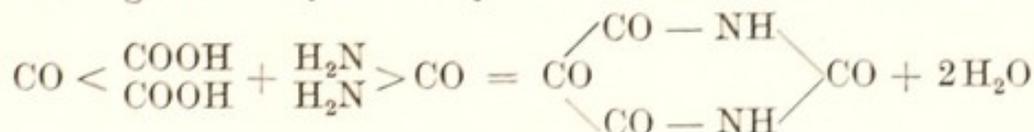
ferner beim oxydativen Abbau der Harnsäure.

Malonylharnstoff, Barbitursäure



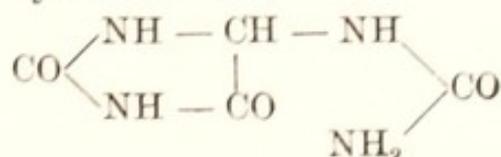
Muttersubstanz wichtiger Schlafmittel, wie Veronal, Medinal, Proponal, Luminal. Ähnlich andere Harnstoffderivate als Schlafmittel.

Analog: **Alloxan**, Mesoxalylharnstoff, aus Mesoxalsäure:



entsteht aus Harnsäure durch Salpetersäure (Oxydation).

Allantoin, Glyoxylsäurediureid



im Harn, bes. der Kälber, und in der Amniosflüssigkeit. Aus Harnsäure durch Oxydation im Tierkörper, s. § 103.

Komplizierter sind die Purine, die sich von einem heterocyclischen Doppelring ableiten (§ 103).

Kohlehydrate.

Unter dem Namen „Kohlehydrate“ faßt man seit langer Zeit eine große und für den Menschen hochwichtige Klasse von Körpern zusammen, die prozentualiter aus Kohle und Wasser bestehen, und die man deshalb, ehe man ihre Struktur kennenlernte, als Kohlehydrate bezeichnet hat. Es gibt einfachere und die sog. komplexen Kohlehydrate. Für die einfachen, die Zucker, ist namentlich durch die klassischen Arbeiten *Emil Fischers* die Konstitution in der Hauptsache aufgeklärt, jedoch stehen die feineren Einzelheiten auch heute noch trotz aller hervorragenden Arbeiten (*Irvine, Haworth, Helferich, Zemplén*) noch nicht ganz fest. Die wichtigsten Zucker haben die Formel $C_6H_{12}O_6$, und $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die ersteren nennt man auch Monosen, die anderen Biosen oder Disaccharide. Die Konstitution der höheren Kohlehydrate, der Stärke, Cellulose usw. (Polyosen), ist nur in großen Zügen bekannt; d. h. man kennt die Abbauprodukte und hat eine ungefähre Vorstellung von dem Bau der hochmolekularen Naturstoffe.

Im weiteren Sinne gehören auch die Glykoside hierher (§ 97).

§ 75. Die Zucker. Monosen (Monosaccharide). Man bezeichnet die Zucker nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffe als Triose, Tetrose, Pentose, Hexose bis Decose.

Alle Zucker sind entweder **Oxyaldehyde: Aldosen**, oder **Oxyketone: Ketosen**. Weitaus die meisten sind jedoch Aldosen. Jedoch ist diese Strukturformel nur ein ungefährer Ausdruck für die in Wirklichkeit viel kompliziertere Struktur, worauf wir bei den Hexosen eingehen werden.

Sie reduzieren, z. B. *Fehlingsche* Lösung (§ 63) unter Ausscheidung von Kupferoxydul.

Sie geben charakteristische Verbindungen mit aromatischen Hydrazinen, z. B. Phenylhydrazin: Hydrazone (mit 1 Mol. Phenylhydrazin) und Osazone (mit 2 Molekülen).

Beim Erhitzen mit Alkalien geben sie braune Produkte.

Sie enthalten mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome und zeigen deshalb stets mehrfache stereomere Modifikationen.

§ 76. **Triosen.** Durch Oxydation von Glycerin entsteht neben Glycerinaldehyd (s. u.) hauptsächlich Dioxyaceton:



Das Produkt, das man auch Glycerose nennt, polymerisiert sich sehr leicht zu einem Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen (*Fischers* Synthese). Dioxyaceton entsteht ferner aus Glycerin durch Einwirkung gewisser Bakterien (Sorbosebakterien). Sein Isomeres, der Glycerinaldehyd



kann durch Oxydation des Akroleins $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CHO}$ (§ 53) gewonnen werden.

Tetrosen: Erythrose, aus Erythrit durch Oxydation. Andere durch Abbau der Pentosen erhalten.

§ 77. **Pentosen.** $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CHO}$. Sind nicht gärungsfähig. Geben beim Kochen mit Säuren Furfurol (§ 100). **l-Arabinose** aus Gummi arabicum durch Kochen mit Schwefelsäure. Sie dreht rechts, ist aber trotzdem als l-Arabinose zu bezeichnen, weil sie über ihr Blausäureadditionsprodukt (§ 18) in l-Gluconsäure übergeht, also die gleiche Konfiguration wie diese besitzt. Wie § 5 erwähnt, schreibt man sie deshalb jetzt eindeutig als l(+)-Arabinose, die d-Arabinose, aus Traubenzucker herzustellen, nun als d(-).

Das Gemisch beider gibt d,l-Arabinose, die eigentlich im Harn vorkommt.

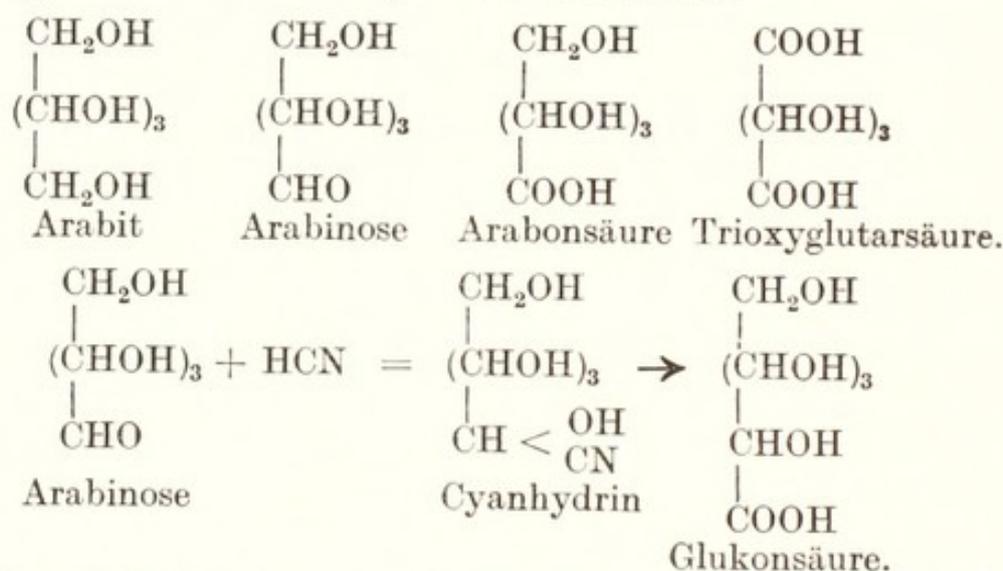
l-Xylose¹⁾ aus Holzgummi, Stroh, Jute, durch Schwefelsäure.

¹⁾ Bei den Xylosen ist der genetische Zusammenhang der optisch-aktiven Formen noch unsicher.

d(—)-Ribose, synthetisch durch Umlagerung aus Arabinose, ferner in Glykosidbindung mit Purinen und Pyrimidinen in Nucleinsäuren (§ 103); Lyxose aus Xylose.

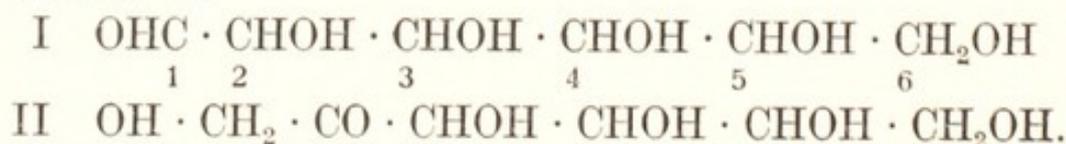
Rhamnose, in verschiedenen Pflanzen, ist eine Methylpentose: $\text{CH}_3(\text{CHOH})_4\text{CHO}$, dgl. Fucose im Seetang.

Zu den Pentosen sind die zugehörigen Alkohole die Pentite (§ 57), die zugehörigen Säuren die Pentonsäuren, wenn nur die Aldehydgruppe oxydiert ist, oder die Trioxyglutarsäuren, wenn auch die primäre Alkoholgruppe oxydiert ist. Als Aldehyde lagern sie Blausäure an und geben so Oxycyanide (Cyanhydrine), die bei der Verseifung Hexonsäuren geben, so daß hier ein Weg zum Aufbau höherer Zucker gegeben ist (s. u.). Die folgende Tabelle möge dies erläutern:

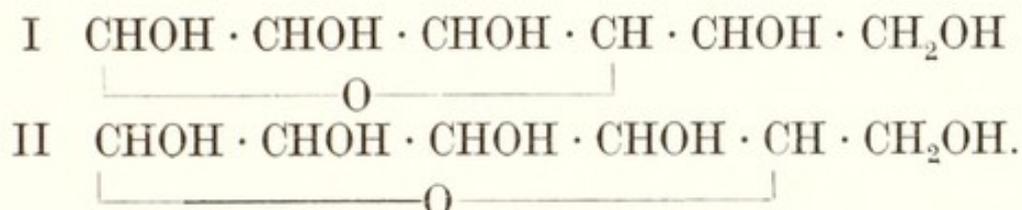


Umgekehrt kann man Pentosen aus Hexosen durch Oxydation der Calciumverbindungen mit H_2O_2 darstellen.

§ 78. Hexosen. Die Hexosen sind Zucker mit sechs Kohlenstoffatomen. Sie entstehen durch Spaltung (Hydrolyse) aus den Kohlehydraten der Rohrzucker- und Stärkegruppe. Alle Hexosen geben beim Kochen mit Säuren Lävulinsäure (§ 59). Die Struktur der Hexosen wird, wenn man sie oberflächlich wiedergeben will, als die von Aldosen (I) oder Ketosen (II) geschrieben:



Es gibt auch sicher Reaktionen, bei denen die Hexosen nach dieser offenen Formel reagieren, aber im allgemeinen gibt sie ihr Wesen nicht wieder. Die Hexosen sind vielmehr Ringkörper mit einer Sauerstoffbrücke (*Tollens*), und zwar gibt es Formen, in denen die Spannung dieser Brücke von 1 nach 4 geht (I) oder von 1 nach 5 (II), es sind also „Butylenoxyde“ oder „Amylenoxyde“.



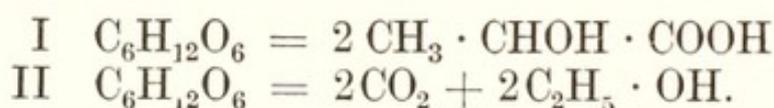
Nach den letzten Arbeiten scheinen Glucose und andere freie Hexosen die Struktur II zu haben, während die Struktur I in Polysacchariden vorkommt, im freien Zustande aber sehr unbeständig ist (alloiomorphe Zucker). Durch diese Komplikationen wächst die Zahl der Isomeren enorm an. Schon die offene Hexoseform ergibt an Stereomeren für die Aldosen acht Paare, also 16 Stereomere. Die Einführung der Ringformel führt bei jedem wieder zu zwei Formen, α und β , da das C-Atom 1 ebenfalls asymmetrisch wird, dann kommt noch die verschiedene Lage der O-Brücke hinzu, welche die Zahl mindestens verdoppelt. Es gibt also allein mindestens 4 d-Glucosen.

So ist schon die Chemie der Monosen überaus verwickelt, und dies steigert sich bei den Biosen noch weiter dadurch, daß die die Ätherbindung vermittelnde O-Brücke wieder bei beiden Monosen an ganz verschiedenen Stellen sitzen kann. Hier ist also die Lage beider O-Brücken zu suchen, und so ist eigentlich bei keiner einzigen Biose die Struktur völlig sicher. Wir können auf diese Feinheiten hier natürlich nicht eingehen und nur einige der wichtigsten Gruppenreaktionen der Hexosen angeben.

Zu diesen gehört in erster Linie die einigen natürlich vorkommenden d-Hexosen (Zymohexosen) zukommende Gärfähigkeit. Unter Gärung ganz allgemein versteht man langsame, meist unter Gasentwicklung vor sich gehende Zersetzungsprozesse organischer Substanzen, unter dem

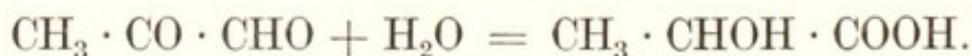
Einfluß von Mikroben oder deren Enzymen. Doch hat sich dieser Begriff chemisch insofern gewandelt, als man nunmehr in erster Linie darunter versteht die Zersetzung von Zuckern — direkt oder nach ihrer Bildung aus Stärke, Cellulose usw. durch einfache Spaltprozesse — ohne Eingreifen freien Sauerstoffes. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Gärungsprozesse, chemisch und biologisch betrachtet, genau in derselben Art durch Enzyme von Tieren und höheren Pflanzen bewirkt werden, also kein Reservat der Mikroben sind.

Das Wesen der Gärung, oder wie man sie danach besser nennen soll, der anaeroben Spaltung, ist eine Auflockerung des Zuckermoleküls durch Prozesse gleichzeitiger Oxydation und Reduktion an einem Molekül, bis es zerfällt, wobei als die wichtigsten Endprodukte entweder nur Milchsäure (I) oder Alkohol + CO₂ (II) auftreten (saure Gärung, alkoholische Gärung).

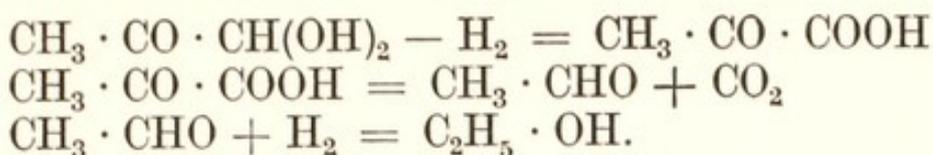


Andere Gärformen, wie die Buttersäuregärung, die Methan-gärung u. v. a. beruhen auf sekundären Stoffwechselprozessen der lebenden Bakterien und interessieren uns hier nicht weiter.

Diese beiden Hauptgärungen gehen auf denselben Anfangsvorgang zurück. Das Zuckermolekül wird zunächst unter Bindung an Phosphorsäure labilisiert — Einzelheiten sind noch unklar — und zerfällt in 2 Moleküle eines C₃-Körpers, aller Wahrscheinlichkeit nach eine Hydratform des Methylglyoxals CH₃ · CO · CHO + H₂O. Bei der Milchsäurebildung findet dann eine Umlagerung dieses labilen Hydrates zur stabilen Milchsäure statt, und damit ist der Prozeß zu Ende:



Tritt dagegen die Alkoholgärung auf, so wird aus dem Methylglyoxalhydrat zunächst Brenztraubensäure durch Dehydrierung, und aus dieser Acetaldehyd + CO₂; dieser nimmt den bei der Dehydrierung freigesetzten Wasserstoff auf und wird zu Äthylalkohol (*C. Neuberg*)



Damit ist auch diese Gärungsgleichung aufgelöst.

Wenn man den Acetaldehyd abfängt, z. B. durch Na-Sulfit, kann man ihn aus den Gärgemischen isolieren. Dann entsteht als Reduktionsprodukt anstatt Äthylalkohol Glycerin (*Neuberg*).

Es sei noch bemerkt, daß auch der oxydative Totalabbau der Hexosen in der lebenden Zelle, ihre „Verbrennung“ zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, zunächst auf demselben Wege verläuft: erst beim Acetaldehyd beginnt eine andere Kette von Reaktionen, die ihn, wohl über Essigsäure, allmählich unter CO_2 -Abspaltung oxydieren, wobei freier Sauerstoff mitwirkt.

Alle diese Reaktionen vollziehen sich unter dem Einfluß eines ganzen Systems von Enzymen, den Gärungsenzymen oder Zymasen (Näh. s. mein Lehrbuch der Enzyme, Leipzig 1927). Ihre wichtigsten Teilfermente sind solche, die Oxydoreduktionen katalysieren, und im besonderen die Dismutation von Aldehyden (§ 53), nämlich Methylglyoxal oder Acetaldehyd. Ferner enthält die Zymase noch ein Enzym, das aus Brenztraubensäure CO_2 abspaltet, *Neubergs* Carboxylase.

Diese Enzyme finden sich in allen lebenden Zellen, auch tierischen. Zellfrei darstellbar sind sie aber bisher nur aus Hefen und vollziehen die alkoholische Gärung. Man erhält sie entweder nach *E. Buchner* durch Auspressen der mit Kieselgur zerriebenen Hefe durch starken Druck (200 Atmosphären) oder nach *Lebedew* durch spontanen Zerfall der leicht getrockneten Hefe in Wasser (Macerationssaft).

Der Gärung unterliegen nur natürliche Zucker, und von diesen nur die „Rechts“-Verbindungen, also auch die linksdrehende Fructose, ferner Glucose, Mannose, Galaktose. Aus racemischen Formen (§ 63) verzehren die Gärungszellen die d-Form, so daß nur die l-Form zurückbleibt. Auf diese Weise gelangt man häufig von den inaktiven racemischen Formen zu den linksdrehenden, z. B. bei der Weinsäure.

Man unterscheidet folgende Hexosen:

1. Aldosen: $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$.

Glucose (Traubenzucker), auch Dextrose genannt.

Mannose.

Galaktose.

Talose.

Idose.

Gulose.

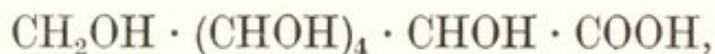
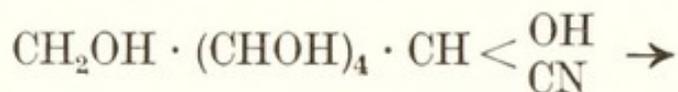
2. Ketosen: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Fructose, Fruchtzucker (auch Lävulose genannt).

Sorbose.

Die Hexosen sind zu den sechswertigen Alkoholen reduzierbar, deren Aldehyde sie sind, und zwar: Glucose zu Sorbit, Galaktose zu Dulcitol, Mannose zu Mannit.

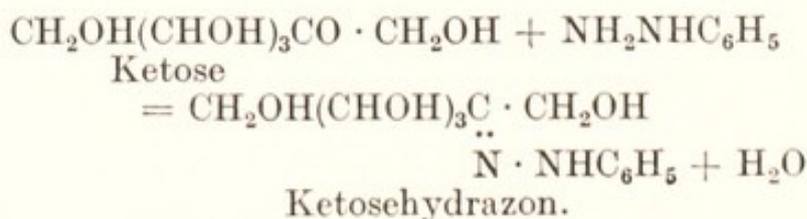
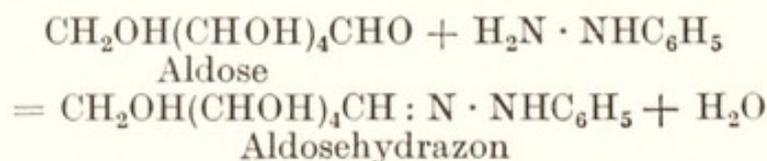
Sie lagern ferner Blausäure an und gehen so in Heptonsäuren über:



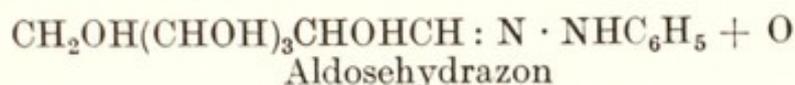
die man zu Heptosen reduzieren kann. (Synthese höherer Zucker von *E. Fischer*.)

Bei der Oxydation geben die Hexosen erst durch Oxydation der Aldehydgruppe die Hexonsäuren und durch weitere Oxydation auch der primären Alkoholgruppe zweibasische Säuren, Zuckersäure usw. (§ 64).

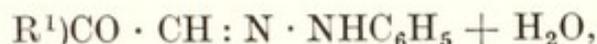
Sie geben mit 1 Mol. Phenylhydrazin die Hydrazone (unter Wasserabspaltung, § 18).



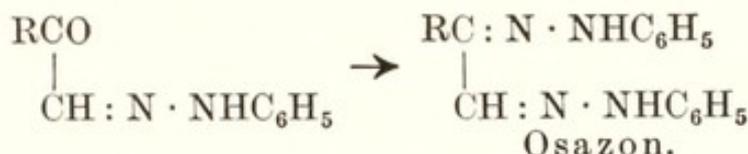
Osazone. Läßt man noch ein Molekül Phenylhydrazin auf die Hydrazone einwirken, so wird die der zuerst angegriffenen benachbarte Atomgruppe ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen, indem sie zunächst oxydiert wird, und dann auch mit Phenylhydrazin reagiert:



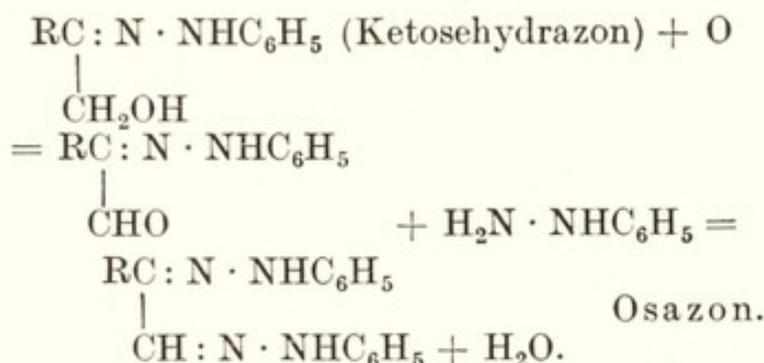
wird erst zu



dann unter Einfluß von noch 1 Mol. Phenylhydrazin:

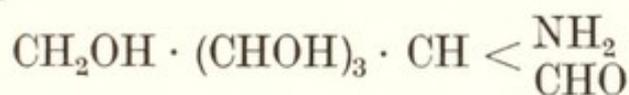


Jetzt unterwerfen wir ein Ketosehydrazon derselben Operation:



Beide Osazone, sowohl das Aldosazon, wie das Ketosazon, sind identisch, während die Hydrazone verschieden sind. Da man nun die Osazone leicht in Ketosen zurückverwandeln kann, so ist hier ein Weg zur Darstellung der Ketosen aus den Aldosen gegeben.

Eine Aminohexose ist das Glucosamin (Chitosamin), das dasselbe Osazon liefert wie die Glucose, also die Formel



besitzt. Es entsteht bei der Spaltung einiger Glykoproteide (§ 106), und vor allem des Chitins, der Stützsubstanz des Crustaceenpanzers, das sich als ein N-haltiges Polysaccharid auffassen läßt. Ein stereomeres Chondrosamin entsteht ebenfalls aus verschiedenen Proteiden.

¹⁾ R bedeute $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3$ —.

d(+)-Glucose, Traubenzucker. $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Zuerst von *Marggraf* (ca. 1750) rein hergestellt.

Vorkommen: Im Saft vieler Früchte, neben Fructose; in kleiner Menge im Blut. Pathologisch im Harn.

Bildung: Aus Stärke, Glykogen, Cellulose, Milch- und Rohrzucker durch Hydrolyse. Zwischenprodukt bei der Darstellung aus Stärke sind die sog. Dextrine, ferner Maltose; bei der Cellulose die Cellobiose. Technische Darstellung durch Hydrolyse von Stärke (Stärkezucker). Auch die Spaltung von Cellulose liefert in wohl auch technisch durchführbarem Verfahren Glucose (*R. Willstätter*).

Eigenschaften: Körnige Masse, aus sechsseitigen Blättchen bestehend. Stark rechtsdrehend. Löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Äther. Beim Verkohlen bleibt Zuckerkohle zurück.

Synthese: (*E. Fischer*) Acroleinbromid (§ 53) geht über in α -Acrose gleich d,l-Fructose. Diese wird reduziert zu Mannit, dieser oxydiert zu Mannose — Mannonsäure — diese umgelagert (durch Kochen mit Chinolin) in Gluconsäure, diese reduziert zu Glucose.

Er läßt sich als Aldehyd leicht oxydieren und wirkt dadurch reduzierend. So reduziert er *Fehlingsche* Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul. Salpetersäure oxydiert ihn zu Oxalsäure.

Mit Hefe gärt er, d. h. er verwandelt sich unter Kohlensäureentwicklung in Alkohol (s. o.).

Geht bei der Oxydation in die Gluconsäure, weiterhin in die Zuckersäure, bei der Reduktion in Sorbit, den dazu gehörigen sechswertigen Alkohol über.

Ein anderes wichtiges Oxydationsprodukt ist die Glucuronsäure $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot CHO$, bei der also die Aldehydgruppe intakt geblieben ist. Sie bildet sich auch im Tierkörper und kommt an Phenol usw. gebunden im Harn vor.

Glucose ist der wichtigste Nährstoff unter den Kohlehydraten. Neben ihm kommen nur noch Fructose aus Rohrzucker, Galaktose aus Milchzucker sowie Mannose in Betracht. Alle anderen Kohlehydrate sind an sich keine Nährstoffe, sie müssen erst durch die Verdauungssäfte gespalten werden, wobei Stärke und Glycogen nur d-Glucose liefern.

l-Glucose. Aus l-Gluconsäure durch Reduktion. Dreht ebenso stark links, wie die Glucose rechts.

Stereomer mit Traubenzucker sind:

d(+)-Mannose. Findet sich in dem Polysaccharid Mannan (s. u.) in vielen Pflanzen. Entsteht durch Reduktion von Mannonsäure und Oxydation von Mannit.

d-Galaktose. Aus Milchzucker durch Hydrolyse. Strukturisomer sind die Ketosen:

d(—)-Fructose. $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Aus Rohrzucker neben d-Glucose. Findet sich in den Früchten. Aus der Glucose über das Osazon synthetisch (s. o.). Linksdrehend. Gewonnen meist aus Inulin (einer in Georginen und Zichorien vorkommenden Polyose) durch verdünnte Säuren.

Sorbose in Vogelbeeren.

Höhere Monosen. Glucoheptose $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_5 \cdot \text{COH}$ aus Glucose durch Blausäure und Reduktion der entstandenen Glucoheptonsäure, ebenso aus dieser Glucoheptose und aus dieser wieder Gluconose (*E. Fischer*). Auch Decosen sind dargestellt. Eine Ketoheptose findet sich in *Laurus persea* natürlich vorkommend.

§ 79. Biosen (Disaccharide). Die Biosen, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, entstehen aus den Monosacchariden durch Wasserabspaltung aus den primären Alkoholgruppen, sind also die Anhydride, die Äther derselben (§ 12) und gehen durch Wasseraufnahme wieder in die Monosaccharide über. Die wichtigsten Biosen sind folgende:

Rohrzucker (Saccharose), besteht aus je 1 Mol. d-Glucose und d-Fructose. Vorkommen: In allen Früchten und im Saft vieler Pflanzen, namentlich im Zuckerrohr und der Runkelrübe.

Darstellung: Aus Zuckerrohr durch Auspressen und Eindampfen des Saftes bis zur Krystallisation. Aus Runkelrüben durch Auslaugung, Behandlung mit Kalk zur Entfernung der Säuren, Ausfällen des Kalkes mit Kohlensäure, Kochen mit Tierkohle, Filtrieren und Eindampfen. 100 kg Rüben liefern etwa 18 kg Rohrzucker, der dann noch nach verschiedenen Verfahren weiter gereinigt, raffiniert wird. Der nicht krystallisierende restierende Sirup heißt Melasse.

Eigenschaften: Große Prismen (Kandiszucker), leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Reduziert nicht *Fehlingsche* Lösung. Verkohlt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, gibt beim Erhitzen über den F. auf 200° Caramel. Dreht rechts. Das durch Hydrolyse (z. B. durch verdünnte Säuren) aus ihm erhaltene Gemenge von d-Glucose und d-Fructose dreht links, weil die mit der d-Glucose in gleicher Menge entstehende d-Fructose stärker links dreht, als die d-Glucose rechts. Man bezeichnet daher diese Reaktion als *Inversion* (Umkehrung) und den entstandenen Zucker als *Invertzucker*. Aus *Invertzucker* besteht z. B. der Honig und auch der sog. *Kunsthonig*.

Maltose, Malzzucker, aus 2 Mol. d-Glucose. Entsteht durch das Enzym *Amylase* aus Stärke. Maltose reduziert *Fehlingsche* Lösung.

Weitere Disaccharide aus zwei Mol. Glucose sind *Cellobiose*, ein Abbauprodukt der Cellulose, ferner *Gentiobiose* aus verschiedenen Glykosiden, z. B. *Amygdalin*, eine *Isomaltose*, die beim Stärkeabbau auftritt, besser *Dextrinose* genannt, da sie von einer synthetisch hergestellten *Isomaltose Emil Fischers* verschieden ist, endlich noch die selten vorkommende *Trehalose*.

Milchzucker, Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Findet sich in der Milch. Dargestellt aus Molken. Reduziert *Fehlingsche* Lösung. Zerfällt bei der Hydrolyse in d-Galaktose und d-Glucose.

Weitere Disaccharide aus Glucose und Galaktose sind teils synthetisch hergestellt, teils im Abbau, z. B. *Melibiose* aus *Raffinose*.

Trisaccharide $C_{18}H_{32}O_{16}$ sind z. B. *Raffinose* im Rübenzucker u. a. *Raffinose* liefert bei der Spaltung durch das Ferment *Emulsin* Rohrzucker und Galaktose, durch Hefen aber Fructose + *Melibiose*.

Tierische Milch. Die tierische Milch ist eine Emulsion von Fetttröpfchen in einer Flüssigkeit, die Salze, Eiweißstoffe (ein Phosphorprotein [§ 106] *Casein* sowie *Lactalbumin*) und Milchzucker (ca. 4,5 %) enthält. Von dem emulgierten Fett rührt das trübe Aussehen her. Die Hauptmenge des Fettes schwimmt, da leichter als Wasser, als Rahm obenauf, aus dem man die Butter bereitet. Durch Labfermente (besonders das im Kälbermagen ent-

haltene) gerinnt das in der Milch enthaltene Casein und bildet den Käse. Das Filtrat ist die Molke. Das Dickwerden der Milch beim Stehenlassen ist eine ganz andere Erscheinung, bei der einfach das Casein durch die von Bakterien gebildete Milchsäure ausgefällt wird.

Um die Milch von Bakterien zu befreien, wird sie sterilisiert. Dies bewirkt man am besten im *Soxhletschen* Apparat, indem die Milch in festverschlossenen Flaschen auf ca. 100° erhitzt wird. Pasteurisieren ist Erhitzen auf etwa 65°; Biorisieren Erhitzen feinzerstäubter Milch auf etwa 70° und sofortige Abkühlung. Beide Methoden sind zur kurzdauernden Erhaltung der Milch ausreichend und dem Sterilisieren vorzuziehen.

Kondensierte Milch ist Milch, die mit 80 g Rohrzucker auf das Liter versetzt, auf $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volums eingekocht, heiß in Blechbüchsen gebracht und fest verlötet wird.

Kefyr ist eine milchsäure-, pepton- und alkoholhaltige Milch, die durch eine besondere Gärung (Kefyripilze) bereitet wird. Kumys und Yoghurt sind etwas sehr Ähnliches.

Käse. Man unterscheidet Fettkäse und Magerkäse. Zu ersterem benutzt man die Milch mit dem Rahm, zu letzterem entrahmte Milch. Die „Reifung“ der Käse ist ein sehr komplizierter Prozeß, bei dem hauptsächlich proteolytische Fermente, Milchsäurekeime und Schimmelpilze wirksam sind.

Zuweilen wird die Milch durch Bakterien oder Schimmelpilze gefärbt (Blutmilch).

§ 80. Polyosen (Polysaccharide) ($C_6H_{10}O_5$)_x. Die Körper dieser Gruppe sind meist in Wasser unlöslich oder nur kolloidal löslich, geschmacklos, in Alkohol unlöslich. Sie sind ebenfalls als Anhydride der Zucker zu betrachten, meist optisch aktiv. Jod gibt meist charakteristische Reaktionen. Über ihre Konstitution weiß man bisher etwa folgendes: sie bestehen aus den sog. „Grundkörpern“, und zwar Anhydriden von Zuckern (Hexosanen), nämlich Glucosan $C_6H_{10}O_5$ (in der Cellulose) und Dihexosanen $C_{12}H_{20}O_{10}$ (Inulin). Diese Grundkörper sind wie es scheint unverändert nicht zu isolieren, da sie durch besonders starke intermolekulare Bindungen (Gitterbindungen, vgl. Anorg. Ch.) verknüpft sind. Alle darstellbaren Hexosane sind bereits sekundär veränderte Stoffe. Dagegen gelingt es anscheinend, einerseits Acetyl-derivate der Grundkörper (bei der Cellulose, *Heß*, *Pringsheim*, *Bergmann*) zu erhalten, andererseits die Grundkörper

selbst in gewissen Lösungsmitteln gelöst (flüss. NH_3 beim Inulin). Beim Abbau durch Hydrolyse entstehen, ebenfalls als sekundäre Produkte, die Biosen. Die ganze Frage ist noch voller Unklarheiten.

Stärke, Amylum. In allen assimilierenden Pflanzen. Bildet sich durch Vermittlung des Chlorophylls aus der aufgenommenen Kohlensäure (§ 53). Kleine weiße Körnchen von konzentrischer Schichtung. Sie bestehen aus zwei chemisch verschiedenen Substanzen, Amylose und Amylopectin, das eine Art Hülle bildet. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Kleister. Bei geringer Spaltung wird Stärke zunächst in Wasser löslich („lösliche Stärke“). Stärke reduziert nicht *Fehlingsche* Lösung und kann nicht direkt gären, sondern muß stets vorher in Zucker umgewandelt werden, entweder durch das Ferment Amylase, das sie in Maltose spaltet (Malzbereitung aus Gerste für die Bierbrauerei, s. § 42), oder durch Säuren, die d-Glucose erzeugen. Jod färbt Amylose prachtvoll blau, die Farbe verschwindet beim Erwärmen, tritt aber beim Erkalten wieder auf. Sehr empfindliche Reaktion. Amylopectin enthält im Gegensatz zur Amylose organisch gebundene Phosphorsäure.

Glykogen, tierische Stärke, spielt im tierischen Organismus dieselbe wichtige Rolle, wie die Stärke in den Pflanzen. Findet sich besonders reichlich in Leber und Muskeln, wo es als Reservestoff, aus dem Zucker entstanden, deponiert wird, um bei Bedarf wieder in Zucker überzugehen. Färbt sich mit Jod nicht blau, sondern rotbraun, es ist so gut wie identisch mit dem Amylopectin.

Als Zwischenprodukte beim Abbau von Stärke und Glykogen entstehen die sog. **Dextrine**, klebrige amorphe Massen. Sie sind keine definierten chemischen Stoffe, sondern verschieden zusammengeballte Aggregate der schon veränderten Grundkörper der Stärke. Das Achroodextrin scheint ein ziemlich einheitliches Trihexosan $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ zu sein (*Pringsheim*).

Cellulose ist in der Pflanzenwelt außerordentlich verbreitet und sehr wichtig, da sie einen Bestandteil der Zellmembranen bildet. Filtrierpapier, Baumwolle bestehen fast ganz, Holz zum großen Teil aus Cellulose.

Im Tierreich findet sie sich nur bei den Tunicaten (Tunicin).

Man stellt sie dar durch aufeinanderfolgendes Auskochen von Filtrierpapier mit Kalilauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol, Äther. Weißes amorphes Pulver, nur in ammoniakalischer Kupferoxydlösung (*Schweitzers Reagens*, Cuproxam) löslich; wird daraus durch Säuren wieder gefällt.

Cellulose ist rein strukturechemisch betrachtet, ein sehr einfacher Körper, nämlich ein Glucosan $C_6H_{10}O_5$. Aber dessen Einzelmoleküle vereinigen sich zu Komplexen, zu Aggregaten wechselnder Größe, die den Kristall der Cellulose (*R. O. Herzog*) ausmachen. So gibt es C. sehr verschiedener Angreifbarkeit gegen Hydrolyse (Säuren, Enzyme); die leichter angreifbaren nennt man Hemicellulosen; zu ihnen gehört das sehr weit verbreitete Lichenin (z. B. in Samen). Diese werden auch durch tierische Verdauungsfermente von Wirbellosen angegriffen, die „echten“ C. schwer (Baumwolle usw.); aber keine C. wird von den Verdauungsenzymen der Wirbeltiere verdaut, sie werden nur von Bakterien angegriffen. Deshalb können die Pflanzenfresser Cellulose in der Nahrung weitgehend ausnutzen, da sie durch die Gärungen in ihrem Darm in verdauliche Stoffe verwandelt wird, andere Tiere (Mensch, Fleischfresser) nur im Maße der hier geringfügigen Gärung sehr wenig. Holz ist eine Cellulose, die mit Lignin und ähnlichen Stoffen durchsetzt ist, sie ist auch für Bakterien nicht angreifbar, ähnlich Stroh. Man kann diese „inkrustierenden Substanzen“ durch Säure oder Natronlauge entfernen, dadurch wird Holz, resp. Stroh für Pflanzenfresser verdaulicher. Auch die Pappen-, Zellstoff- und Papierfabrikation beruht auf einer Entholzung der Pflanzenfasern, meist mit schwefliger Säure.

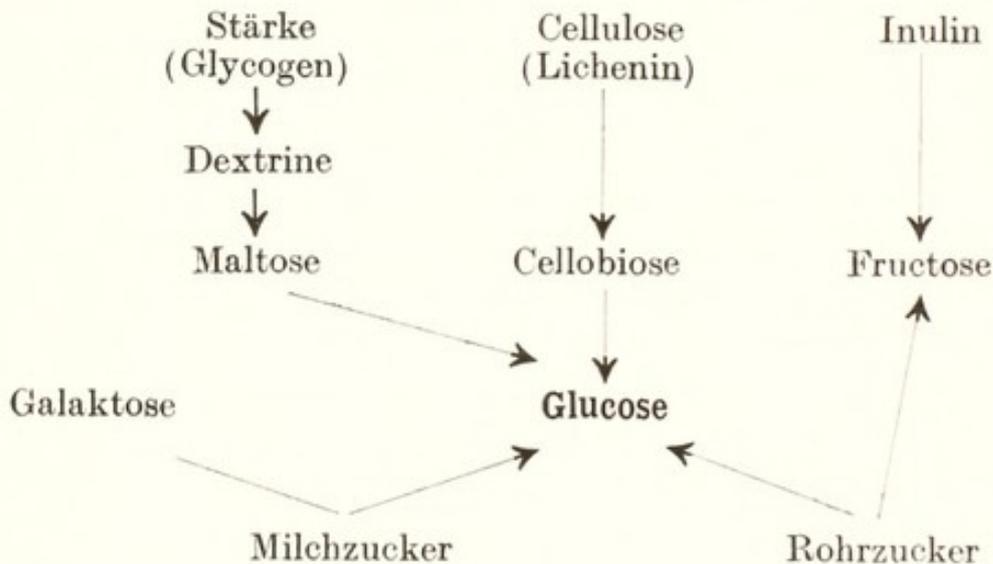
Verdünnte Schwefelsäure spaltet sie über Cellobiose in d-Glucose. Konzentrierte Schwefelsäure gibt das Amyloid, das mit Jod blau wird, nicht zu verwechseln mit dem „Amyloid“ tierischer Zellen, das sich als pathologisches Produkt bildet und den Eiweißstoffen nahesteht. Pergamentpapier ist Papier, das oberflächlich

in Amyloid verwandelt ist. **Schießbaumwolle**, Cellulose-trinitrat, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose. Sehr energischer Explosivstoff.

Collodium ist die alkoholisch-ätherische Lösung eines etwas weniger nitrierten Produktes, das in der Medizin und Photographie verwendet wird und mit Campher zusammen das Celluloid liefert.

Gelöste Cellulose, durch Wasser in Fadenform wieder ausgeschieden, gibt **Kunstseide**. Als Lösungsmittel

Überblick über die Kohlehydrate.



kann man *Schweitzers* Reagens, Nitrieren und Auflösen der Nitate in Alkoholäther oder Acetylieren benützen; das wichtigste Verfahren ist aber heute das Viscose-Verfahren: Auflösen alkalisierter C. in Schwefelkohlenstoff. — Filme werden aus Celluloid oder aus Acetat-cellulose (Cellon) hergestellt. — Lacke ebenfalls aus Nitrocellulose.

Papier. Ungeleimtes Papier ist reine Cellulose, dargestellt durch Aufschließung mit Säuren oder Alkalien aus Lumpen oder Holzfasern. Mit Wasser zerstampft (Papierbrei), dann geformt und getrocknet. Schreibpapier ist mit Alaun geleimt.

Andere Polysaccharide sind Inulin (in Georginen usw.), das nur Fructose liefert, ferner z. B. Mannane, Galaktane, welche die entsprechenden Zucker liefern, wenn sie gespalten werden, in verschiedenen Samen usw. Sie bilden einen Anteil der sog. Hemicellulosen, die auch Pentosane (s. u.) enthalten und als Reservestoffe für den wachsenden Embryo usw. anzusehen sind.

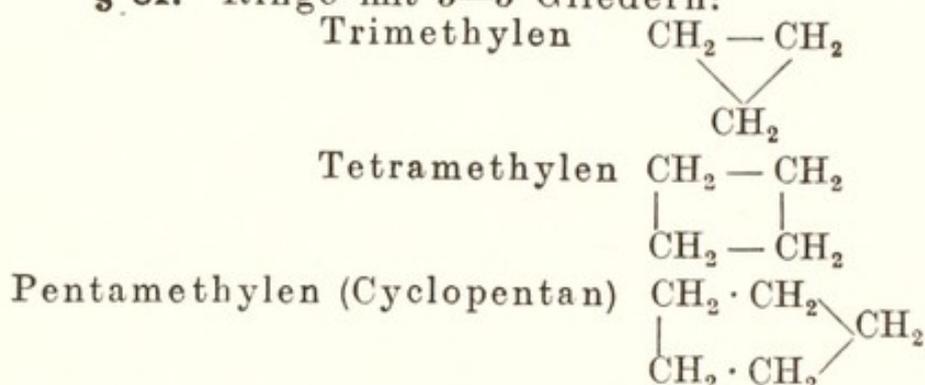
Polyosen, die Pentosen enthalten (Pentosane), sind z. B. das Xylan des Strohes und das Araban, das sich im Gummi arabicum findet. Sie geben bei der Spaltung Xylose, resp. Arabinose. Sie finden sich vielfach in Pflanzen.

Ähnlich sind auch die Pectinstoffe gebaut, die in allen Pflanzen vorkommen, besonders in Früchten, sowie die Pflanzenschleime. Sie enthalten Galaktose als Galakturonsäure, der Glucuronsäure stereomer (*F. Ehrlich*), und Methanol.

Cyclische Verbindungen.

I. Carbocyclische Verbindungen.

§ 81. Ringe mit 3—5 Gliedern:



sind Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Kette, die den Olefinen (§ 39) isomer sind, sich aber von ihnen durch die mangelnde Additionsfähigkeit unterscheiden: Es sind gesättigte Kohlenwasserstoffe.

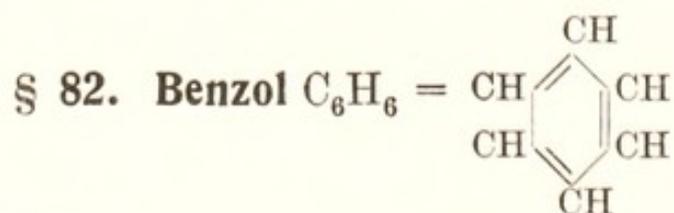
Sie geben als solche Substitutionsprodukte. Durch Halogene werden die Ringe gesprengt, und es entstehen so Additionsprodukte, z. B.



das über das Cyanid in Glutarsäure überzuführen ist (§ 62).

Tetra- und Pentamethylen-diamin (Putrescin resp. Cadaverin) entstehen bei der Eiweißfäulnis. Über Cyclohexan s. § 95.

Sechsringe. (Aromatische Reihe.)



Vorkommen: Im Steinkohlenteer (nachgewiesen von *A. W. Hofmann*). Der Benzolring ist im Graphit

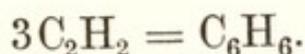
vorgebildet, der aus zahlreichen aneinander gebundenen Ringen besteht, im Gegensatz zum Diamant.

Diese Ringe liegen (vgl. § 32) in einer Ebene, sie umfassen

drei Valenzen des C nach der Formel $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{HC} \diagdown \quad \diagup \text{CH} \\ \text{HC} \diagup \quad \diagdown \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$; die vierte

Valenz ist die, welche die übereinanderliegenden Systeme verbindet, sie ist viel schwächer; damit scheint das alte Problem der Struktur des Benzolringes, die wir hier nach der alten *Kekulé'schen* Formel (abwechselnd doppelte und einfache Bindung) nur unvollkommen angedeutet haben, seine Lösung zu finden.

Synthese: Acetylen wird durch glühende Röhren geleitet:

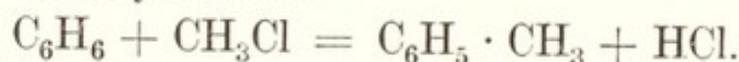


Darstellung: aus Steinkohlenteer. Dieser entsteht als Nebenprodukt bei der Leuchtgasbereitung (s. Anorg. Ch.). Er bildet ein ungemein kompliziertes Gemenge von Kohlenwasserstoffen, ferner sauren und basischen Produkten. Der bei niedriger Temperatur der Verkokung hergestellte sog. „Urteer“ enthält wenig Benzol, aber viel Phenole. *Franz Fischer* nimmt deshalb an, daß die Phenole die primären Stoffe und die Benzolhomologen sekundäre Reaktionsprodukte sind. Zur Trennung wird der Teer zunächst destilliert, ein Teil geht über, der größere Teil bleibt als Pech zurück. Das Destillat wird nun in bestimmten Temperaturintervallen (fraktioniert) nochmals destilliert. Dabei entstehen in der Hauptsache vier Anteile: 1. bis 170° Leichtöl, im ganzen ca. 2—4% des Teers, enthält hauptsächlich Benzol, Toluol und Xylole, 2. 170—240°: enthält vor allem Mittelöl, Naphthalin und Phenole. 3. Schweröl bis 270° Phenole, Naphthalin, Chinolin usw. 4. Anthracenöl bis 340°; Anthracen, Phenanthren, Akridin usw. Benzol wird dann durch nochmaliges Fraktionieren aus dem Leichtöl gewonnen, sowie durch Abkühlung oder Adsorption aus dem Leuchtgas. Es enthält stets etwas Thiophen (§ 100).

Chemisch rein aus Benzoesäure und Kalk (Abspaltung von CO_2).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp. 80,4°; sp. G. 0,88. In Wasser unlöslich, brennt mit stark rußender Flamme. Gutes Lösungsmittel für Fette usw. Wird als Ausgangsmaterial für viele Synthesen und als Treibmittel für Explosionsmotore benutzt.

Die Homologen des Benzols finden sich teils ebenfalls im Steinkohlenteer, teils werden sie synthetisch dargestellt. Man stellt die aromatischen Kohlenwasserstoffe her aus Benzol + Alkylchlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid (*Friedel-Craftssche* Reaktion). So aus Benzol + Methylchlorid:



Toluol, im Teer. Die drei **Xylole**, Dimethylbenzole $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ (o, m, p, § 37) ebenfalls im Teer.

Cymol, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ p-Methylisopropylbenzol, findet sich im Römisch-Kümmelöl. Ist die Stammsubstanz der Terpene und des Camphers (§ 96).

Ein Trimethylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ist das Mesitylen, das sich leicht aus Aceton durch Kondensation bildet.

Ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, der den Olefinen entspricht, ist das Styrol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}_2$.

§ 83. Chlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ aus Chlor und Benzol. Flüssigkeit. 3 Chlortoluole $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ Ortho, Meta, Para.

Benzylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ aus Chlor und siedendem Toluol. Reagiert wie ein aliphatisches Chlorid, weil es sein Chlor in der Seitenkette hat (§ 9, 33).

Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzol. Gelbes Öl, in Wasser unlöslich. Kp. 208°. Giftig. Wird wegen seines dem Bittermandelöl sehr ähnlichen Geruches in der Parfümerie (Mirbanöl) verwendet. Geht bei der Reduktion in saurer Lösung in Anilin über.

Die Zwischenprodukte dabei sind Nitrosobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ und Phenylhydroxylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$, wie sich bei der Reduktion mittelst des elektrischen Stroms nachweisen läßt.

Als Nebenprodukt kann p-Aminophenol entstehen. In alkalischer Lösung entstehen Hydrazo- und Azoverbindungen (§ 85).

3 Dinitrobenzole $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}$ geben bei der Reduktion die Diaminobenzole oder Phenylendiamine.

Trinitrotoluol $C_6H_2 < \begin{matrix} NH_3 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}$ ist ein wichtiger Sprengstoff.

Künstlicher Moschus ist Trinitrobutyltoluol (keine chemische Verwandtschaft mit dem natürlichen Moschus, nur große Ähnlichkeit des Geruches).

§ 84. Anilin, Aminobenzol oder Phenylamin $C_6H_5NH_2$.

Vorkommen: Im Steinkohlenteer und Knochenöl.

Bildung: Bei der trockenen Destillation des Indigos (Anil = Indigo) (*Unverdorben* 1830).

Darstellung: Aus Nitrobenzol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (im Großbetrieb Eisen und Salzsäure). $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$; neuerdings sind verschiedene Verfahren der katalytischen Hydrierung vorgeschlagen worden, z. B. Überleiten von Nitrobenzoldämpfen mit Wassergas ($CO + H_2$) über Katalysatoren.

Eigenschaften: Farblose, stark und unangenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft sich gelb färbt und schließlich verharzt. Kp. 189° . Etwas löslich in Wasser. Heftiges Blutgift. Anilin wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt (empfindliche Reaktion).

Es ist in wässriger Lösung scheinbar eine schwache Base, da nur wenig in der wirklich basischen Form $[(C_6H_5)NH_3]^+$ in Lösung geht, das meiste in der Pseudoform $C_6H_5 \cdot NH_2$ besteht, gerade wie beim Ammoniak (vgl. Anorg. Ch.). In Säuren dissoziiert es stark und bildet wahre Komplexsalze: Anilin-Chlorhydrat = $[(C_6H_5)NH_3]^+ Cl^-$.

Verhalten: Anilin läßt sich in mannigfache Verbindungen überführen. Man muß dabei diejenigen unterscheiden, wo eine Substitution im Kern eintritt, z. B. Chlor-, Brom-, Nitroanilin, und die, bei denen die Aminogruppe substituiert wird, z. B. Methylanilin $C_6H_5NH(CH_3)$, isomer mit den **Toluidinen** (Aminotoluolen), $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$ und dem Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$.

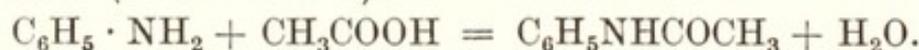
Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$ isomer mit den **Xyli-**
dinen (Aminoxylofen). $C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ NH_2 \end{matrix}$.

Dimethylanilin ist wichtig für die Farbstoffsynthese (vgl. § 98).

Diphenylamin $C_6H_5NHC_6H_5 = (C_6H_5)_2NH$ ist ein sekundäres aromatisches Amin (§ 28), gibt also mit salpetriger Säure Diphenylnitrosamin $(C_6H_5)_2N \cdot NO$.

Durch Einführung von Säureresten entstehen die Säureanilide, z. B.

Acetanilid, Antifebrin, $C_6H_5NHCOCH_3$, aus Essigsäure und Anilin (Kondensation):



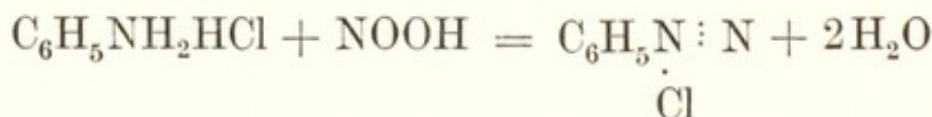
Weißer Krystalle. Nicht mehr übliches Fiebermittel.

Bei der Oxydation gehen Anilin und andere Aminoverbindungen, besonders leicht die Diamine, in sehr reaktionsfähige Substanzen über, und zwar entweder ein Molekül in Hydroxylamine oder Chinone, oder meist zwei zusammen in Azokörper oder substituierte Chinondiimide vom Typus $HN:C_6H_4:NH \cdot C_6H_5$. Diese Stoffe bilden sehr leicht Ringe mit Kernstickstoff und damit Farbstoffe der verschiedenen Klassen (Indamine, Phenazine usw.). Ist noch eine Methylgruppe vorhanden (Toluidin), so entstehen unter deren Einbeziehung als Methankohlenstoff die Triphenylmethanfarbstoffe vom K-W-Stoff $(C_6H_5)_3CH$ usw.

Aus den Salzen der primären Amine und salpetriger Säure entstehen die

Diazoverbindungen (*Griess* 1860),

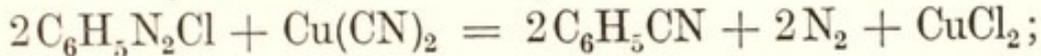
z. B. das Chlorid nach der Gleichung:



In analoger Weise sind alle aromatischen primären Amine „diazotierbar“. Diese Verbindungen mit sog. fünfwertigem Stickstoff nennt man Diazoniumsalze, die in Wirklichkeit Komplexsalze des N mit der Koordinationszahl 4 wie die der Ammoniumbasen (§ 46) sind: $[(C_6H_5)N:N]Cl'$. In alkalischer Lösung lagern sie sich in die Diazotate um: $C_6H_5 \cdot N:N \cdot O \cdot K$. Diese Form vollzieht die so ungemein wichtige Reaktion der Kupplung (§ 85).

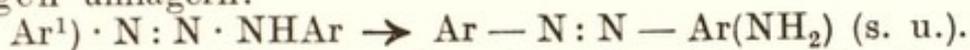
Die Diazoverbindungen sind außerordentlich reaktionsfähig und von größter Bedeutung für die synthetische Technik. Sie geben beim Erwärmen mit Wasser unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Phenole: $C_6H_5N_2Cl + H_2O = C_6H_5OH + HCl + N_2$, mit Chlorkupfer die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe, analog mit Bromkupfer.

Mit Cyankupfer die Cyanide oder Nitrile:

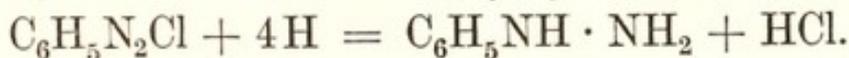


also aus Diazobenzol: Cyanbenzol oder Benzonitril. Geht beim Verseifen in Benzoesäure über.

Mit primären oder sekundären Aminen geben sie Diazoaminoverbindungen, die sich leicht in Aminoazoverbindungen umlagern:



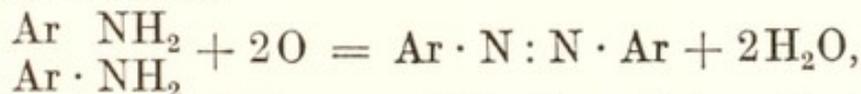
Durch Reduktion gehen die Diazokörper in die Hydrazine, Diazobenzol in **Phenylhydrazin** über:



Bei 23° schmelzende Krystalle, Kp. 241°, giftig; stark reduzierend. Dieses und andere Hydrazine sind von großer Wichtigkeit für die Erkenntnis der Aldehyde und Ketone, namentlich der Zucker, mit denen sie sehr gut charakterisierte Verbindungen geben (Osazone). (Vgl. § 78.)

Dient ferner zur Darstellung des **Antipyrins**, eines sehr wichtigen Fiebermittels, aus Phenylhydrazin und Acetessigester (§ 59).

§ 85. Azoverbindungen sind den Diazoverbindungen ähnlich. Sie entstehen durch vorsichtige Oxydation der primären Amine:

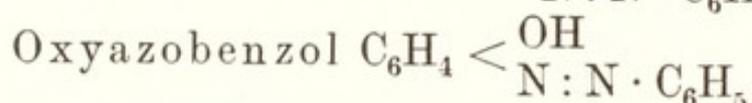
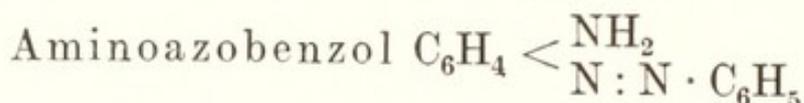


oder durch Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lösung, auch durch elektrischen Strom.

Als Zwischenprodukt entsteht Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Die Hydrazobenzole sind farblos, erst durch die Doppelbindung als „chromophore

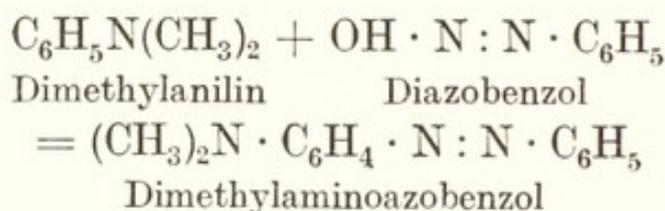
¹⁾ Ar sei ein aromatisches Radikal: Phenyl C_6H_5 , Tolyll C_7H_7 , $NO_2C_6H_4$ usw. (allgemein „Aryl“ genannt).

Gruppe“ wird die Färbung hervorgerufen. Aber Azobenzol und seine Homologen sind zwar gelb bis rot gefärbt, aber keine Farbstoffe; zu Farbstoffen werden sie erst durch Substitution mit „auxochromen Gruppen“, z. B. Amino- oder Hydroxylgruppen.



ebenso Diamino-, Dioxyazobenzol usw., besonders deren Sulfosäuren sind Farbstoffe, die sog. Azofarbstoffe.

Die Farbstoffe entstehen durch die sog. „Kuppelung“ aus Diazokörpern und anderen aromatischen Stoffen, wobei die Diazogruppe und zwar in Form des Diazotates sich in den Kern substituiert, z. B.



Diese Kuppelung geschieht bei tertiären Aminen direkt, bei primären und sekundären über die Diazaminoverbindungen (s. o.).

Methylorange ist das Natriumsalz der Dimethylaminoazobenzolsulfosäure; Bismarckbraun ist Triaminoazobenzol; Tropäoline sind Oxyazobenzole usw. Praktisch wichtig sind aber vor allem die, welche Naphthalinreste oder Benzidinreste enthalten, ferner die Disazoverbindungen von der allgemeinen Form $\text{Ar} - \text{N} = \text{N} - \text{Ar} - \text{N} = \text{N} - \text{Ar}$. Unter diesen finden sich die wertvollen Farbstoffe, die Baumwolle ohne Beize färben (substantive Farbstoffe). Meist werden die Sulfosäuren verwendet.

Den Azoverbindungen analog sind die Arsenobenzolderivate, bei denen an Stelle des dreiwertigen N das dreiwertige As tritt. Diese Stoffe besitzen eine große Bedeutung als Heilmittel gegen tierische Parasiten (Spirillen usw.). Zu ihnen gehört das *Ehrlich'sche* Heilmittel

gegen Syphilis, das Dioxydiaminoarsenobenzol (**Salvarsan**) $\text{NH}_2(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{As} : \text{AsC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NH}_2$. Das Neosalvarsan ist das Formaldehyd-Sulfoxylat.

§ 86. Sulfosäuren. Die Sulfosäuren entstehen leicht aus fast allen aromatischen Verbindungen durch konzentrierte Schwefelsäure, sofern diese nicht zerstörend auf sie einwirkt. Man macht aus unlöslichen Verbindungen Sulfosäuren, um sie in Wasser löslich zu machen. Dies ist namentlich bei Farbstoffen von großer Wichtigkeit. Sehr viele unserer gebräuchlichen Farbstoffe sind Sulfosäuren oder deren Salze.

Benzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, aus Benzol und Schwefelsäure. Bei längerer Einwirkung oder im geschlossenen Rohr entstehen drei **Benzoldisulfosäuren**. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$.

Die Sulfosäuren geben beim Schmelzen mit festem Kali die Phenole; mit Cyankalium trocken destilliert die Cyanide.

Sulfanilsäure, p-Aminobenzolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ aus Anilin und konz. Schwefelsäure.

Diese und andere Aminosulfosäuren lassen sich diazotieren und „kuppeln“, so daß direkt Azofarbstoffe entstehen.

Durch Behandlung aromatischer Stoffe, vor allem Anilin, mit Arsensäure, entstehen die pharmakologisch sehr wichtigen p-Arsinsäuren, z. B. **Atoxyl**, Na-Salz der p-Aminophenylarsinsäure:



Eine Acetylamino-oxyphenylarsinsäure ist das Stovarsol.

§ 87. Phenole. ArOH . Sind den tertiären Alkoholen der Fettreihen vergleichbar, haben aber stärker sauren Charakter. So geben sie einerseits Äther, andererseits sind sie in Alkalien löslich zu Phenolaten, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$.

Ihre OH-Gruppe ist im Benzolkern substituiert, bei Substitution in den Seitenketten entstehen dagegen die „aromatischen Alkohole“. Die Phenole haben meist einen charakteristischen Geruch, sind giftig und vielverwendete Antiseptica.

Sie entstehen 1. aus den Sulfosäuren durch Kalischmelze: $\text{ArSO}_3\text{H} + 2\text{KOH} = \text{ArOH} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; 2. aus den Diazokörpern durch Wasser.

Phenol, Carbolsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Vorkommen: Zusammen mit anderen höheren Phenolen im Steinkohlenteer (*Runge* 1834) und noch reichlicher in den bei niedrigerer Temperatur gewonnenen Schwelteeren, besonders aus Braunkohlen.

Darstellung: Aus dem Teer durch fraktionierte Destillation und durch Behandeln mit Natronlauge. (Es bildet sich Phenolnatrium $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$).

Eigenschaften: Krystalle, bei 42° flüssig, schwer löslich in Wasser (6%), aber durch wenig Wasser schon verflüssigt, eigentümlicher teerartiger Geruch, giftig. Wichtiges Antisepticum und Desinfektionsmittel (historisch das erste durch *Lister* angewendete)

Fäulnisprodukt der Eiweißkörper (aus Tyrosin usw.), findet sich im Darm und wird hauptsächlich an Schwefelsäure gebunden im Harn ausgeschieden.

Nachweis: Bromwasser gibt selbst in verdünnten Lösungen einen gelben Niederschlag von Tribromphenol: $\text{C}_6\text{H}_2 < \frac{\text{Br}_3}{\text{OH}}$. Eisenoxydsalze färben die Lösung durch Bildung von Komplexsalzen violett.

Phenoläther sind im Hydroxyl substituiert: Methyläther, Anisol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Phenetol ist der Äthyläther. Anisol findet jetzt Verwendung zur Abtötung der Läuse.

Nitrophenole $\text{C}_6\text{H}_4 < \frac{\text{NO}_2}{\text{OH}}$ durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol.

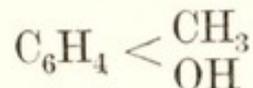
Aminophenole durch Reduktion der Nitrophenole. Phenetidin ist Aminophenetol $\text{C}_6\text{H}_4 < \frac{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{NH}_2}$. Sein Acetylderivat ist das Phenacetin. Das Harnstoffderivat des p-Phenetols ist der Süßstoff Dulcin, etwa 250 mal so süß als Zucker.

Aus Aminophenolen entstehen durch Erhitzen mit Schwefel die sehr wichtigen Schwefelfarbstoffe (schwarz, braun, blau). Komplexe Hg-Verbindungen der Phenole sind sehr wirksame Antiseptica, z. B. zum Sterilisieren des Saatgutes (gegen Brandpilze usw.) (Uspulun u. ä.).

Durch konzentrierte Salpetersäure bei Gegenwart von konz. H_2SO_4 entsteht aus Phenol und manchen Eiweißstoffen (Seide, Wolle)

Trinitrophenol, **Pikrinsäure** $C_6H_2 < \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ OH \end{matrix}$. Wichtiger gelber Farbstoff und Sprengstoff, besonders als Ammonsalz (Melinit); sehr giftig.

Methylphenole, Oxytoluole, Kresole



sind ebenfalls im Teer vorhanden. Kresole und ähnliche Stoffe aus dem Rohteer werden in Seifenlösung als starke Antiseptica vielfach angewendet. Es gibt zahlreiche wenig verschiedene Präparate, z. B. Lysol, Solveol. Sie wirken milder als Phenol.

Kresolderivate werden vielfach in der Behandlung der Schwindsucht verwendet.

Thymol, im Thymianöl, ist ein Methylisopropylphenol $C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \\ OH \end{matrix}$. Mildes Antisepticum, zu Mundwässern usw.

§ 88. **Zweiwertige Phenole** aus den Disulfosäuren und den Phenolsulfosäuren durch schmelzendes Kali.

Orthodioxybenzol, **Brenzcatechin** $C_6H_4 < \begin{matrix} OH(1) \\ OH(2) \end{matrix}$ zuerst durch Destillation von Katechuharz (Mimosa Katechu) dargestellt, jetzt meist aus seinem Methyläther, dem **Guajacol** $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix}$. Dieses findet sich im Buchenholzteer und ist in dem daraus hergestellten **Kreosot** enthalten, das als Konservierungsmittel und Heilmittel gegen Phthise Verwendung findet. Guajacol ist ungiftig, antiseptisch, unlöslich in Wasser.

Ein kompliziertes Derivat des Brenzcatechins ist das Adrenalin, der wirksame Stoff der Nebenniere, der physiologisch und pharmakologisch von großem Interesse ist. Es hat die Formel

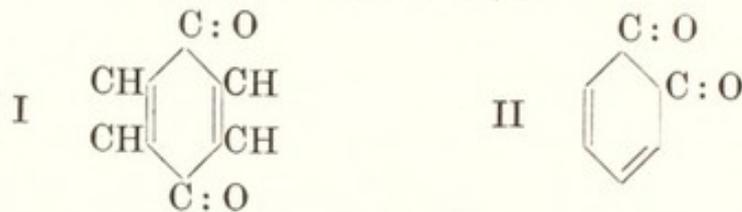


Auch synthetisch hergestellt ist es als Suprarenin im Handel. Bewirkt Verengerung der Arterien (künstliche Blutleere) und dadurch starke Steigerung des Blutdruckes.

Metadioxybenzol, **Resorcin** $C_6H_4 < \begin{matrix} OH(1) \\ OH(3) \end{matrix}$ aus man-

chen Harzen durch Kalischmelze. Weiße Prismen. Stark reduzierend. Antiseptisch. Gibt mit Phthalsäureanhydrid Fluorescein, aus dem durch Behandlung mit Brom der Farbstoff Eosin erzeugt wird (§ 94).

Paradioxybenzol, **Hydrochinon** $C_6H_4 < \begin{matrix} OH(1) \\ OH(4) \end{matrix}$ durch Oxydation der Chinasäure, in der Photographie als Entwickler viel benutzt, geht durch Oxydation in **p-Chinon** über. Chinon entsteht auch aus Anilin mit Chromsäure. Es hat die Formel (I)



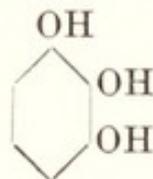
also die eines Diketones von einem teilweise hydrierten Benzolkern. Ganz analog ist das aus Brenzcatechin entstehende Ortho-Chinon (II).

Diese Art der Bindung, bei der die Ketonsauerstoffe durch die verschiedensten Gruppen ersetzt werden können, nennt man die „chinoide Bindung“, die besonders bei den Farbstoffen (§ 98) von großer Wichtigkeit ist.

Ein 1,3,5-Methyldioxybenzol ist das Orcin in Flechten.

Dreiwertige Phenole.

Pyrogallol, Pyrogallussäure, 1,2,3-Trioxybenzol



aus Gallussäure durch Erhitzen (*Scheele* 1786). Starkes Reduktionsmittel. Findet in der Photographie als Entwickler Anwendung. Alkalische Pyrogallollösung absorbiert mit Begierde Sauerstoff und wird deshalb in der Gasanalyse benutzt.

Phloroglucin, 1,3,5-Trioxybenzol, aus verschiedenen Harzen durch Kalischmelze.

Eine salzsaure Phloroglucinlösung ist ein Reagens auf Pentosen und auf die Stoffe, die beim Erwärmen mit HCl Pentosen abspalten (Holz, Gummi usw.). Es entsteht dabei ein Stoff, der sich mit Phloroglucin kirschrot färbt (sogenannte „Furfurol-

reaktion“). Dagegen gibt Phl. mit Furfurol einen schwarzgrünen Niederschlag (vgl. § 77).

Höhere Phenole: $C_6(OH)_6$. Sein Kaliumsalz ist das Kohlenoxydkalium.

§ 89. Substitutionsprodukte der Homologen des Benzols. Bei den homologen Kohlenwasserstoffen, z. B. Toluol, kann die Substitution entweder wiederum in den Kern erfolgen. Dann entstehen den Benzolderivaten ganz analoge Produkte, z. B.



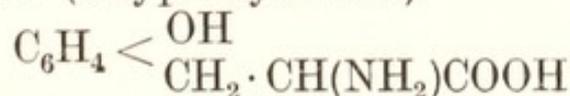
(zur Fuchsinbereitung verwendet) usw. Von diesen gibt es jedesmal drei Isomere: Ortho-, Meta-, Parachlortoluol usw. Oder es können die Substituenten in die Seitenkette, in die Alkylreste eintreten, so daß der Benzolkern intakt bleibt; dann entsteht, z. B. aus Toluol und Chlor: $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ Benzylchlorid.

Diese Substitutionen in den Seitenketten geben dann den Produkten den Charakter von Körpern der Fettreihe; so gibt z. B. das Benzylchlorid mit Wasser den Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$, mit Ammoniak das Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$, mit Cyankalium das Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$, das beim Verseifen die Phenylessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ liefert. Diese ist wieder wie gewöhnliche Essigsäure substituierbar, z. B.

Phenyloxyessigsäure, **Mandelsäure**, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$.

Aus bitteren Mandeln zu gewinnen. Synthetisch aus dem Benzaldehydcyanhydrin $C_6H_5 \cdot CH < \begin{array}{l} OH \\ CN \end{array}$.

Ferner gehört hierher die Phenylpropionsäure, Hydrozimtsäure, $C_6H_5CH_2CH_2COOH$, von der sich das l-Phenylalanin und **l-Tyrosin**, Produkte der Eiweißspaltung, ableiten. Tyrosin ist eine Oxyphenylaminopropionsäure (Oxyphenylalanin).



§ 90. Benzaldehyd, Bittermandelöl, C_6H_5CHO .

Vorkommen: In Verbindung mit Blausäure und Traubenzucker in den bitteren Mandeln, als Glykosid (Amygdalin). Gespalten durch das Enzym Emulsin (s. auch § 97).

Synthese: Durch Oxydation des Benzylalkohols und Reduktion der Benzoesäure; technisch durch Oxydation von Benzylchlorid mit Bleinitrat oder aus Toluol über Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$, das beim Kochen mit Wasser in Benzaldehyd übergeht.

Eigenschaften: Flüssigkeit, stark aromatisch riechend, ein wenig löslich in Wasser.

Verwendung: In der Parfümerie.

Benzoessäure C_6H_5COOH .

Vorkommen: Im Benzoeharz, Perubalsam, im Harn von Pflanzenfressern als Hippursäure (s. u.).

Synthesen: Aus Benzaldehyd durch Oxydation.

Aus dem zugehörigen Nitril (Cyanbenzol, Benzonitril) C_6H_5CN durch Verseifung.

Darstellung: Aus dem Benzoeharz; technisch aus Toluol durch Überführen in $C_6H_5CCl_3$ (Einleiten von Chlor) und Kochen mit Wasser, oder direkte Oxydation.

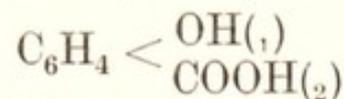
Glänzende, weiße Blättchen, F. 121° , Kp. 250° . Leichtes Antisepticum, Herzmittel.

Bildet wie jede Carbonsäure Salze (Benzoate), Ester, Chlorid Benzoylchlorid, C_6H_5COCl , nicht zu verwechseln mit Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$ (s. o.), Amid (Benzamid) $C_6H_5CONH_2$ usw.

Benzoylglykokoll, Hippursäure $C_6H_5CO \cdot NHCH_2 \cdot COOH$ findet sich im Harn der Pflanzenfresser, entsteht in deren Stoffwechsel aus dem Glykokoll der Eiweißkörper und der in den Pflanzen enthaltenen Benzoessäure.

§ 91. Derivate der Benzoessäure. Im Kern substituierte Benzoessäuren: drei Chlorbenzoessäuren, drei Aminobenzoessäuren.

o-Oxybenzoessäure, **Salicylsäure** (*Piria* 1839).



Vorkommen: Frei in den Blüten von *Spiraea*

ulmaria; als Methyl ester im Öl von Gaultheria procumbens (Wintergreenöl), das in der Parfümerie und therapeutisch verwendet wird.

Synthese: Aus o-Aminobenzoessäure durch Diazotierung und Kochen mit Wasser (§ 84).

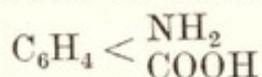
Darstellung: Aus Phenolnatrium und Kohlensäure bei 140°. $C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} < \\ OH \\ COONa \end{matrix}$.

Farblose Prismen, leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich. F. 159°. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk wieder in Phenol und Kohlensäure. Wichtiges Antisepticum (für Wein und Fleisch verboten). Mittel gegen Gelenkrheumatismus, auch als Natriumsalz. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

Der dazu gehörige Alkohol ist das Saligenin $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ OH \\ CH_2OH \end{matrix}$ als Glykosid Salicin in Weiden und Pappeln; der zugehörige Aldehyd heißt Salicylaldehyd.

Acetylsalicylsäure $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ O \cdot COCH_3 \\ COOH \end{matrix}$ ist das **Aspirin**, ein sehr wertvoller Ersatz für Salicylsäure, ähnlich andere Derivate. Werden erst im Darm angegriffen, den Magen aber passieren sie unverändert.

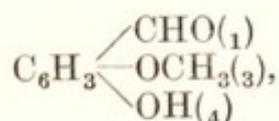
o-Aminobenzoessäure ist die Anthranilsäure,



eine technische sehr wichtige Substanz, da sie auf dem Synthesewege des Indigos liegt. Hergestellt meist aus Phthalimid durch Chlorkalk + NaOH.

p-Amino-m-oxybenzoessäuremethyl ester ist das Orthoform, das eine große Bedeutung als schmerzstillendes Mittel auf Wunden erlangt hat.

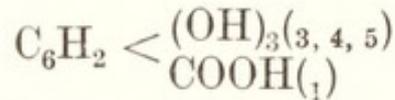
p-Oxybenzoessäure, der Salicylsäure isomer; bildet als Methyläther die Anissäure, $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ OCH_3 \\ COOH \end{matrix}$, p-Methoxybenzoessäure; der dazu gehörige Aldehyd ist der Anisaldehyd, $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ OCH_3 \\ CHO \end{matrix}$, der im Anisöl und Fenchelöl vorkommt. Ein ähnlicher Körper ist das Vanillin, das aromatische Prinzip der Vanilleschoten, das heute fabrikmäßig synthetisch hergestellt wird. Es hat die Formel



ist also p-Oxy-m-Methoxybenzaldehyd.

Das Imid einer o-Sulfobenzoesäure $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} SO_2 \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ ist der Süßstoff Saccharin.

Eine Trioxybenzoesäure ist die **Gallussäure**,

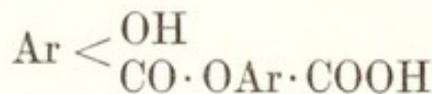


die neben Tannin in den Galläpfeln und im Tee vorkommt. Feine seideglänzende Nadeln. Geht beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Pyrogallol über.

Gallussaures Wismut ist Dermatol, ein jodhaltiges Wismutgallat Aiol, beides Wundpulver (Jodoformersatz).

Tinte ist ursprünglich (Eisengallustinte) eine Mischung von Gallussäure mit Ferrosulfat, deren Oxydation durch eine Spur freier Schwefelsäure verhindert wird. Bringt man diese Lösung auf das Papier, so wird durch dessen Gehalt an Basen die Säure neutralisiert, und es bildet sich durch Oxydation die tiefschwarze, in Wasser unlösliche Ferriverbindung. Jetzt benutzt man vielfach die Alizarinblau, Indigolösung und freie Schwefelsäure enthaltende Alizarintinte.

§ 92. Gerbstoffe. Die Gallussäure (und ebenso einige andere in Pflanzen vorkommende Oxysäuren) haben die Eigenschaft, kompliziertere Derivate zu bilden, indem die Carboxylgruppe der einen in die Oxygruppe der anderen eingreift:



Nach Analogie mit den Polypeptiden nannte *Emil Fischer* diese Stoffe Depside (von *δέψειν*, gerben) und bezeichnete sie ebenfalls je nach der Zahl der Glieder als Di-, Tri-Depside usw. Zu den Depsiden gehören einige natürlich in Flechten vorkommende Stoffe. Von solchen Depsiden leiten sich nun ein großer Teil der in den Pflanzen weit verbreiteten Gerbstoffe oder Gerbsäuren ab, insofern als sie Glykoside solcher komplizierten Oxysäuren sind. Eine andere Gruppe, die Catechine, sind dagegen den Anthocyanen nahestehende Flavonderivate (*Freudenberg*), hierzu auch Quebracho-Gerbstoff. Solche Stoffe, die zu den Zwecken des Gerbens (s. u.) sehr wichtig sind, finden sich in der Eichenrinde, Kastanien-, Fichten-

rinde, ferner in vielen tropischen Gerbstoffen (Quebracho, Mangrove, Gambir usw.).

Der wichtige Gerbstoff der Galläpfel, das **Tannin** (Acid. tannicum) ist durch *Emil Fischer* als Glykosid der Galloylgallussäure, als Pentadigalloylglucose erkannt und auch synthetisch hergestellt worden.

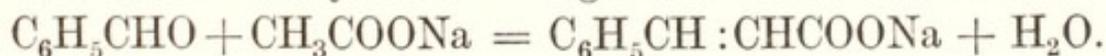
Tannin ist ein weißes in Wasser lösliches Pulver, das u. a. auch im Tee vorkommt. Es fällt Eiweiß und viele Alkaloide. Ähnlich ist das Hamameli-Tannin und die Chebulinsäure der Myrobalanen, wichtige Gerbstoffe.

Verbindungen von Tannin mit Metallen (z. B. Wismut, Tannigen) oder mit Eiweiß (Tannalbin) sind als Mittel gegen Darm-erkrankungen wichtig.

Auf der Eigenschaft Eiweiß zu fällen, beruht auch das Gerben des Leders, das es haltbar und geschmeidig macht. Die von Epidermis und Fettschicht befreiten Häute werden in die Gerbbrühe (Eichenrinde, Quebracho usw.) gebracht und dort belassen, bis sie „gar“ sind. Neben dieser uralten „Lohgerberei“ oder „Rotgerberei“ gibt es noch die mit Alaun, resp. Al-Sulfat, NaCl, Mehl und Eigelb betriebene Weißgerberei und die mit Tran allein durchgeführte Sämischgerberei oder Ölgerberei (zur Erzeugung von Waschleder). Bei diesen Vorgängen spielen stets sehr komplizierte Gärungen durch allerlei Bakterien eine Rolle. Außerdem gibt es noch die sog. Chromgerberei mit Chromaten. Künstliche Gerbstoffe werden aus Phenolsulfosäuren durch Formaldehyd dargestellt (Neradole u. ä.).

§ 93. Ungesättigte Säuren. Entstehen nach denselben Reaktionen wie die der Fettreihe.

Zimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$ (Phenylacrylsäure), findet sich im Perubalsam. Entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd mit essigsauerm Natrium,

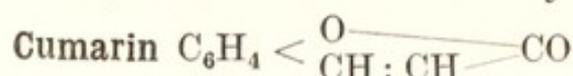


Kommt ebenso wie Malein- und Fumarsäure (s. § 66) in zwei stereomeren Formen vor.

Der dazu gehörige Zimtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO$, findet sich im Zimtöl.

Auch die o-Oxyzimtsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH : CH \cdot COOH \end{matrix}$ zeigt zwei stereomere Formen, von denen die trans-Form als Cumar-

säure beständig ist, während die cis-Form, die Cumarinsäure, nur in Salzen existiert, frei aber sofort in ihr Anhydrid übergeht, das

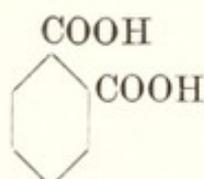


den wirkenden Bestandteil des Waldmeisters (*Asperula odorata*) und der Tonkabohnen. Wird zum Desodorieren des Jodoforms verwendet. Es ist ein α -Benzopyron (§ 102).

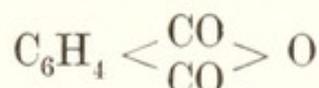
Eine Dioxyzimtsäure ist die Kaffeesäure, die frei und in Estern vielfach in Pflanzen vorkommt.

§ 94. Polycarbonsäuren des Benzols.

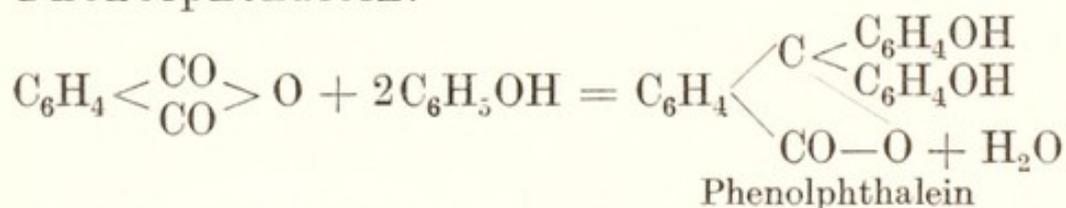
o-Benzoldicarbonsäure, **Phthalsäure**



Darstellung: Durch Oxydation des Naphthalins mit rauchender Schwefelsäure oder in Sauerstoff mit Katalysator bei 520°. Gibt leicht ein Anhydrid



Das Phthalsäureanhydrid reagiert mit Phenolen und bildet sehr wichtige Stoffe, die Phthaleine, z. B.: Phenolphthalein:



das als Indicator für die Maßanalyse und als Abführmittel verwendet wird.

Ferner mit Resorcin das Fluorescein, eine sehr energisch, selbst in sehr verdünnter Lösung fluorescierende Substanz, die mit Brom das Tetrabromfluorescein oder **Eosin**, einen sehr wertvollen roten Farbstoff liefert. Das entspr. Jodderivat ist das Erythrosin.

Mit NH_3 unter Druck erhält man das ebenfalls für die organische Synthese (Einführung von Aminogruppen)

wichtige Phthalimid $C_6H_5 < \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} > NH$. Die Phthalsäure und Phthalimid haben jetzt ungeahnte Bedeutung erlangt

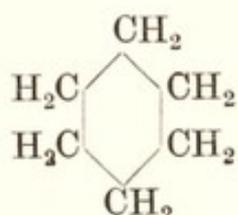
als Ausgangsstoff für die moderne Synthese des Indigo (s. § 101), sowie des Anthrachinons (§ 99).

m-Benzoldicarbonsäure, Isophthalsäure, p-Benzoldicarbonsäure, Terephthalsäure.

Eine Benzolhexacarbonsäure ist die Mellithsäure $C_6(COOH)_6$, die bei der Oxydation des Graphits mit Salpetersäure entsteht und als Al-Salz im sog. Honigstein in Braunkohlenlagern vorkommt. Durch diese Bildung ist der Beweis geführt, daß der Benzolring schon im Graphit vorgebildet ist; er ist auch in den anderen natürlichen Kohlen, nicht aber im Diamant vorhanden.

§ 95. Hydrierte Benzolderivate entstehen durch Auflösen aller oder einiger Doppelbindungen.

Die Stammsubstanz ist das Hexahydrobenzol oder Cyclohexan



Es ist u. a. durch Anlagerung von Wasserstoff an Benzol mit Nickel als Katalysator zu erhalten, desgl. andere hydrierte Benzolderivate.

Substituierte Cyclohexane finden sich als Naphthene im kaukasischen Petroleum.

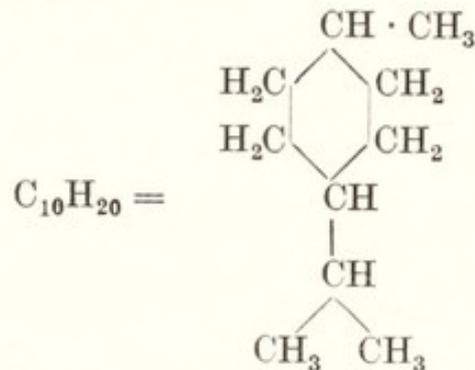
Ein Hexaoxycyclohexan ist der Inosit $C_6H_{12}O_6$, eine süßschmeckende inaktive Substanz, die sich in vielen Pflanzen findet, sowie im Herzmuskel und anderen tierischen Geweben; ähnliche „Ringzucker“ in Pflanzen.

Von hydroaromatischen Kernen leiten sich ferner die Sterine ab, einwertige Alkohole sehr komplizierter Struktur. Phytosterine in Pflanzen, Cholesterin frei und als Fettsäureester in Blut, Gehirn und Galle, vor allem aber im Wollfett (§ 50). Ergosterin als ständiger Begleiter des Cholesterins ist die Muttersubstanz des anti-rachitischen Vitamins, das daraus durch Belichtung entsteht (*Windaus*). Von demselben Grundkern leiten sich ab die Gallensäuren (Cholsäure u. a.) in der Galle.

§ 96. Terpene und Campher. Die Terpene sind wichtige Pflanzenstoffe, die sich in den meisten ätherischen Ölen vorfinden, und einen Wohlgeruch aufweisen. Sie stehen

in engen genetischen Beziehungen zu ungesättigten Alkoholen der Fettreihe, die ebenfalls in den ätherischen Ölen als charakteristische Bestandteile vorkommen, wie z. B. Geraniol, die man ebenso wie einige Aldehyde (Citral u. a.) früher auch als Terpene mit offener Kette bezeichnet hat.

Heute versteht man unter T. nur die Derivate des Hexahydrocymols



das man als **Menthan** bezeichnet. Menthan selbst kommt in der Natur nicht vor. Von ihm leiten sich durch Eintritt zweier Doppelbindungen eine Reihe von Menthadienen $C_{10}H_{16}$ ab, die einfachen Terpene, z. B. Limonen, Terpinene.

Ferner findet sich ein Alkohol des Menthans, das Menthol, z. B. im Pfefferminzöl; medizinisch als Antisepticum usw. benutzt.

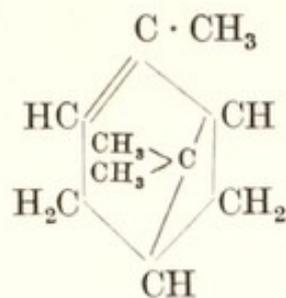
Ein zweiwertiger Alkohol ist das Terpin, von dem sich das Cineol als Bestandteil vieler ätherischer Öle herleitet.

Von einem Menthen $C_{10}H_{18}$ mit einer Doppelbindung leiten sich der Alkohol Terpeneol, das Keton Pulegon in ätherischen Ölen ab.

Komplizierter gebaut sind die Terpene $C_{10}H_{16}$, die sich vom Pinen und Camphan ableiten.

Pinen $C_{10}H_{16}$ ist der Hauptbestandteil des Terpentins, das aus dem Harzsaft von Koniferen durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wird. Der Rückstand ist Kolophonium.

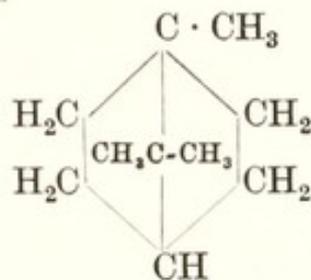
Terpentinöl löst Harze usw.; deshalb in der Ölmalerei viel verwendet. Jetzt sehr wichtig als Ausgangsmaterial für die synthetische Darstellung des echten Camphers. Die Konstitution des Pinens ist



es enthält also die charakteristische Isopropylgruppe in sog. „innerer Bindung“ in Meta-Stellung.

Demgegenüber enthält die Camphangruppe die innere Bindung in Parastellung.

Camphan $C_{10}H_{18}$:



Der den einfachen Terpenen entsprechende Kohlenwasserstoff ist das Camphen $C_{10}H_{16}$, dessen Struktur noch nicht sicher ist. Der sekundäre Alkohol des Camphans $C_{10}H_{18}O$ ist das **Borneol**; in der Natur in Dryobalanops Camphora, Borneocampher. Ein stereomeres Isoborneol kann aus Pinen gewonnen werden: Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ entsteht aus Pinen + HCl, wird dann in Isoborneol übergeführt.

Das dazugehörige Keton endlich ist der **Japan-campher** $C_{10}H_{16}O$ aus Laurus Camphora, hauptsächlich in Formosa. Auch synthetisch hergestellt durch Oxydation des Isoborneols (s. o.). Farblose Prismen von charakteristischem Geruch. Antisepticum und Herzmittel. Technisch verwendet zur Fabrikation von Celluloid (mit Nitrocellulose s. § 80).

Von einem anderen hydrierten Ringsystem leitet sich ab der **Kautschuk** $(C_5H_8)_x$, der erhärtete Milchsaft verschiedener tropischer Pflanzen. Wird durch Schwefel (weich oder hart) vulkanisiert, um ihm die nötige Elastizität bei verschiedenen Temperaturen zu geben. Kautschuk baut sich auf aus Isopren C_5H_8 (§ 39); jedoch

ist es noch nicht ersichtlich, wieweit es sich um wahre Polymerisation, d. h. echte Strukturabkömmlinge des Isoprens, wieweit um Molekularverbindungen (Assoziationen, vgl. § 80) handelt; das Ende ist jedenfalls das hochmolekulare Kolloid, das aber auch noch unter Umständen Krystallstruktur zeigt. Dieselbe Grundstruktur zeigt die Guttapercha, die von anderen tropischen Pflanzen stammt und ein sehr wichtiges Isoliermaterial für Kabel ist. Dem Kautschuk sehr ähnliche, verwendbare Stoffe können aus Isopren und einigen ähnlichen Kohlenwasserstoffen (Butadienen) synthetisch erhalten werden.

Glykoside.

§ 97. Glykoside sind Pflanzenstoffe, die bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren oder durch Enzyme, die sich meist gleichzeitig in den Pflanzen vorfinden, in der Weise gespalten werden, daß eins der Spaltungsprodukte eine Monose, meist d-Glucose, ist (Glucoside); ferner auch Pentosen. Der andere Paarling ist ein aromatischer, meist stickstofffreier Stoff, Phenole, Aldehyde, Flavone (§ 101) usw. Sie sind ätherartige Abkömmlinge der Zuckerarten, wie es auch die Disaccharide sind, und als Reservestoffe für den Zuckerhaushalt aufzufassen. Viele Glykoside enthalten Blausäure als Cyanhydrin gebunden (cyanogene Gl.); sie sind vielleicht nicht nur als Zucker-, sondern auch als Stickstoffreserven aufzufassen.

Die Glucoside leiten sich in zwei verschiedenen Reihen von den beiden stereomeren Formen der d-Glucose ab, als α - und β -Glucoside (§ 78). So kann man beide Methylglucoside usw. aus Alkohol + Glucose erhalten. Die natürlichen sind stets β -Glucoside. *Emil Fischer* hat außer den einfachen Alkoholglucosiden noch eine Reihe natürlicher synthetisch dargestellt, auch einige cyanogene Glucoside. Von den zahlreichen Glykosiden, die z. T. giftig und pharmakologisch wichtig sind, seien nur wenige erwähnt:

Amygdalin in bitteren Mandeln, Kirschkernen usw. zerfällt durch das Enzym Emulsin in Blausäure, Benzaldehyd und Glucose.

Salicin (in Weiden) liefert Saligenin (§ 91).

Phlorizin in den Wurzeln von Obstbäumen gibt Phloroglucin (§ 88). Phlorizin erzeugt bei subkutaner Injektion eine Zuckerausscheidung im Harn.

Sinigrin im schwarzen Senfsamen gibt Allylsenföl.

Medizinisch sehr wichtig sind die Glykoside der Fingerhutblätter (*Digitalis*), die der Strophantusarten, sowie die Anthraglykoside (§ 99).

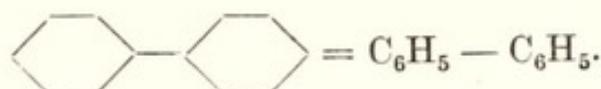
Auch die meisten Pflanzenfarbstoffe sind glykosidisch gebunden, so Indigo als Indikan (§ 102), Alizarin, ferner die gelben Flavonfarbstoffe der Blüten und die roten, blauen und violetten Anthocyane in Blüten und Früchten.

Glykosidähnlich, aber bisher unbekannter Struktur sind die zahlreichen in Pflanzen vorkommenden Saponine, sowie ein Teil der Gerbstoffe (§ 92).

Glykoside der Purinbasen meist mit Pentosen (d-Ribose) finden sich in den Nucleinsäuren (§ 103). Glykoside, die Galaktose enthalten, sind die sog. Cerebroside des Gehirns.

Diphenyl, Triphenylmethan.

§ 98. Diphenyl besteht aus zwei zusammenhängenden Benzolkernen:

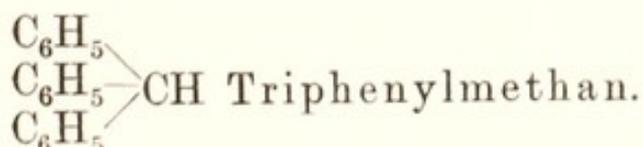
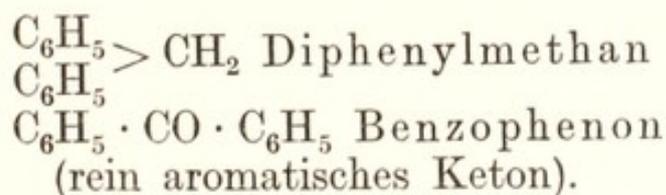


Entsteht beim Leiten von Benzoldampf durch ein glühendes Rohr, oder aus Brombenzol mit Natrium.

Ebenso substituierbar wie einfaches Benzol, z. B.

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array} = \text{Benzidin, Stammsubstanz wichtiger Farbstoffe, z. B. des Kongorots.}$$

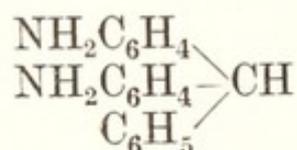
Anders konstituiert sind die Körper, die sich vom Methan durch Ersatz seiner Wasserstoffe durch Phenyl ableiten.



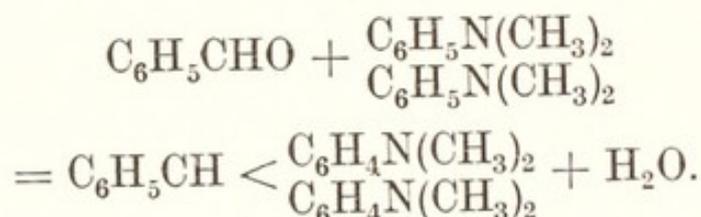
Dieser Kohlenwasserstoff ist die Stammsubstanz von sehr wichtigen Farbstoffen. Man teilt sie folgendermaßen ein:

Es leiten sich ab:

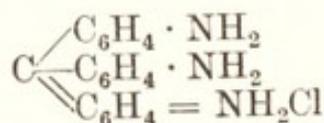
I. Vom Diaminotriphenylmethan



das Malachitgrün oder Bittermandelölgrün, das aus Benzaldehyd und Dimethylanilin dargestellt wird (Kondensation mit Hilfe von Zinkchlorid).

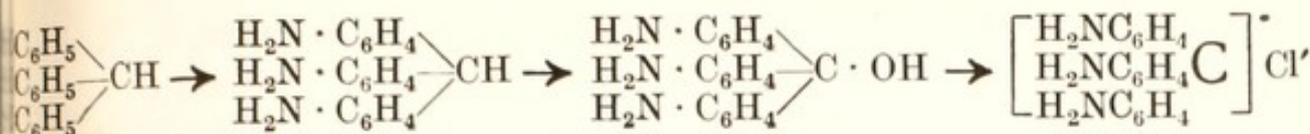


Dabei entsteht das Leukomalachitgrün (Tetramethyldiamino-triphenylmethan), das, an und für sich farblos, durch Oxydation und Salzbildung in den Farbstoff übergeht. Bei allen Farbstoffen dieser Gruppe finden wir ähnliche Verhältnisse. Der sauerstofffreie Körper (Leukobase) ist farblos. Durch Oxydation geht die CH-Gruppe in C(OH) (Carbinol, Farbbase) über, und diese bildet dann den Farbstoff, indem sie mit Säuren unter Wasser- austritt Salze bildet, die sich in ihrer Struktur vom Chinon (§ 88) ableiten (chinoide Bindung), z. B.



(salzsaures Pararosanilin).

Nach neueren Anschauungen ist es zweifelhaft, ob diese chinoiden Formeln — die sich bei allen Farbstoffen anwenden lassen — mehr sind als eine bequeme Schreibform für die Tatsache, daß farblose Basen mit Säuren gefärbte Salze ergeben. Man neigt sich dazu, alle diese Reaktionen als Übergang normaler Strukturen (Pseudoformen) in Komplexformen zu deuten, die sich vom Kohlenstoffatom mit der Koordinationszahl 3 ableiten (*Hantzsch*), also Carboniumbasen. Es wäre z. B. zu schreiben der Übergang vom Kohlenwasserstoff Triphenylmethan zu seinem farblosen Triaminoderivat (Leukobase), dann zum noch farblosen Carbinol, dann in die unbeständige wahre Farbbase, mit Säure zum Farbstoff (Pararosanilin):

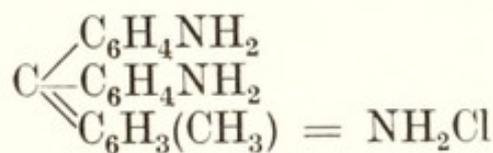


Dieser koordinativ dreiwertige Kohlenstoff ist in allen Fällen ein Chromogen, da auch das freie Radikal Triphenylmethylen (s. u.) bereits gefärbt ist.

II. Vom Triaminotriphenylmethan:

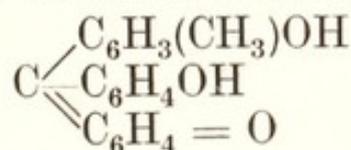
1. Vom Pararosanilin (Triaminotriphenylcarbinol) leitet sich u. a. das Methylviolett ab, ein Gemisch von Tetra- bis Hexamethylpararosanilin. Sein Jodmethylat (Addition von CH_3J an den Stickstoff, quartäre Base s. § 46) ist ein grüner Farbstoff (Methylgrün). Die verschiedenen Arten Anilinblau sind Phenylrosaniline.

2. Triaminodiphenyltolylcarbinol, **Rosanilin**, dessen salzsaures Salz den sehr wichtigen Farbstoff **Fuchsin** darstellt.

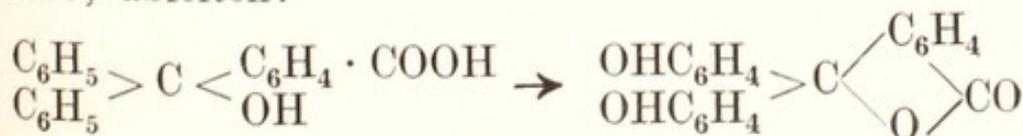


Gewonnen durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin (früher mit Arsensäure. Deshalb war Fuchsin oft arsenhaltig).

3. Aus Trioxytriarylmethanen entstehen die Aurine, z. B. Rosolsäure, als saure Beizenfarbstoffe benutzt.



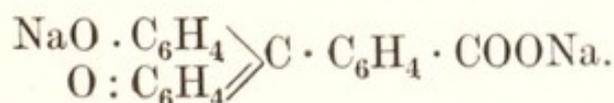
Auch das Phenolphthalein und Eosin (§ 94) lassen sich vom Triphenylmethan, und zwar seiner Carbonsäure, ableiten:



Triphenylcarbinolcarbonsäure

Phenolphthalein.

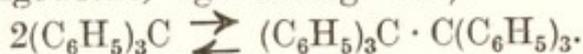
Auch hier haben die stark gefärbten Salze chinoide Struktur:



Auch die Sulfosäuren werden vielfach verwendet, z. B. Säurefuchsin.

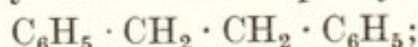
Man unterscheidet speziell für histologische Zwecke basische und saure Farbstoffe, je nachdem die die Färbkraft bedingende (sog. chromophore) Gruppe basisch oder sauer ist. Basisch sind z. B. Methylenblau, Fuchsin, Methylviolett, Methylgrün; sauer Eosin, Säurefuchsin. Aus einer Kombination beider entstehen mitunter neutrale Farbstoffe. Die basischen färben z. B. Kerne, die sauren Protoplasma. Sehr wichtig, namentlich für die Histologie des Blutes (*Paul Ehrlich*). Einige dieser Farbstoffe haben eine spezifisch giftige Wirkung auf parasitische Protozoen, z. B. Trypanosomen (Fuchsin, Trypanrot).

Eine sehr interessante Verbindung ist das Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$, das aus dem Triphenylchlormethan mit Zink entsteht. Es hat eine freie Valenz und ist deshalb sehr reaktionsfähig, auch an der Luft nimmt es sofort Sauerstoff auf. Geht sehr leicht in Hexaphenyläthan über, aus dem es sich andererseits bildet (bewegliches Gleichgewicht, vgl. Anorg. Ch.).



Solche „freien Radikale“ sind jetzt schon in größerer Zahl bekannt.

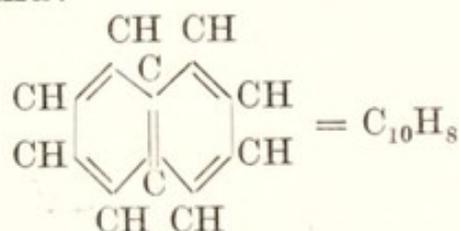
Dibenzyl ist symmetrisches Diphenyläthan



das Diketon heißt Benzil. Stilben ist Diphenyläthylen.

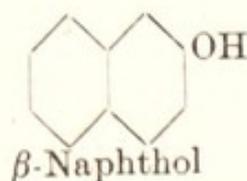
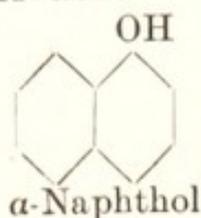
Kondensierte Ringsysteme.

§ 99. Das Naphthalin $C_{10}H_8$ enthält zwei sog. kondensierte Benzolkerne, die in folgendem Schema aneinander geheftet sind:



Naphthalin: weiße Krystalle, unlöslich in Wasser, F. 80° , Kp. 218° . Im Steinkohlenteer.

Gibt ebenso wie Benzol Substitutionsprodukte: Nitro-, Aminonaphthalin, Naphthoesäure usw., jedoch gibt es zwei Monoderivate:



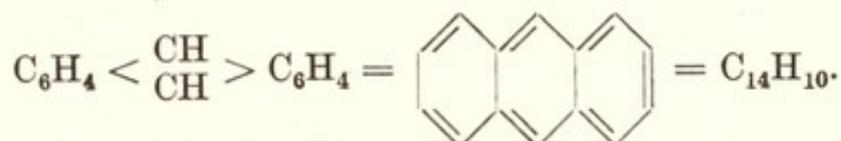
Dagegen gibt es schon 10 Isomere bei 2 gleichen Substituenten, 14 bei 2 verschiedenen.

Naphthalin ist technisch sehr wichtig als Treibmittel für Motore und als Ausgangsmaterial für zahlreiche wichtige Farbstoffe, sowie für Phthalsäure (§ 91). Naphthalin und β -Naphthol sind antiparasitische Mittel.

Bei der katalytischen Hydrierung gehen erst 4 H an einen Kern, dann entsteht Tetrahydronaphthalin (Tetralin); bei stärkerer Einwirkung Dekahydronaphthalin (Dekalin). Diese Substanzen dienen als Lösungsmittel für Lacke, auch als Motortreibstoffe.

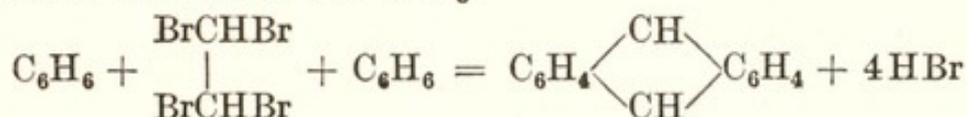
Die Naphthalinazofarbstoffe sind von meist dunklen Nuancen. Naphtholblau, Kongorot, Benzopurpurin usw.

Anthracen, ebenfalls im Teer, hat drei Kerne

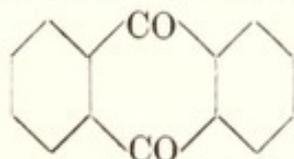


Die feinere Struktur ist noch zweifelhaft, hier ist die ortho-chinoide Formel von *Auwers* geschrieben.

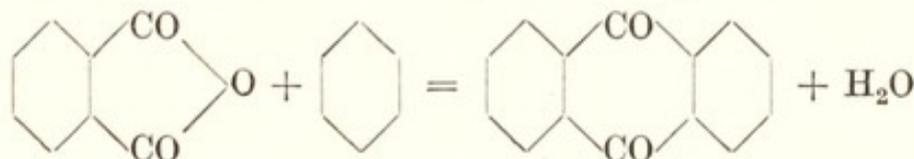
Konstitutionsbeweis durch Synthese aus Benzol + Tetra-bromäthan mit Hilfe von AlCl_3 :



Durch Oxydation entsteht Anthrachinon



Dieser für zahlreiche Farbstoffe wichtige Stoff wird jetzt auch synthetisch aus Phthalsäureanhydrid + Benzol mit AlCl_3 als Katalysator im großen hergestellt:



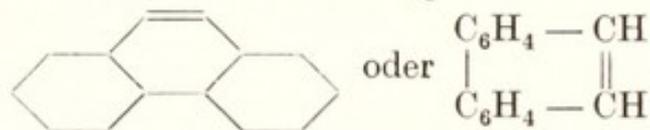
Das wichtigste Derivat des Anthracens ist das **Alizarin**, ein Dioxyanthrachinon.

Prachtvoller roter Farbstoff, im Krapp. Seine synthetische Darstellung aus Anthrachinon wird fabrikmäßig betrieben (*Liebermann* u. *Graebe*).

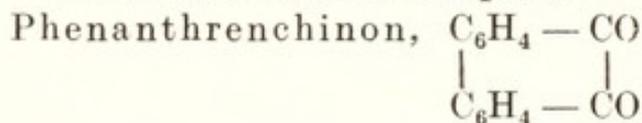
Das Alizarin findet sich im Krapp als Glykosid, das durch ein spezifisches Ferment gespalten wird. Ähnliche Glykoside, die sog. Anthraglykoside von Anthrachinonderivaten finden sich in verschiedenen Pflanzen. Einige davon haben abführende Wirkung, die sog. Emodine aus Rhabarber, Faulbaum, Aloe u. a. Auch das Chrysarobin ist ein Anthraglykosid.

Durch Kondensation von Aminoanthracen mit Glycerin (s. Chinolin) entsteht Anthrachinolin, von dem sich das Alizarinblau, ein wichtiger Farbstoff, ableitet, der meist zu Tinten benutzt wird. Auch andere wichtige Farbstoffe, wie die Indanthrene, entstehen aus Aminoanthracen.

Isomer mit Anthracen das Phenanthren, das auch drei Ringe enthält, aber anders gebunden.



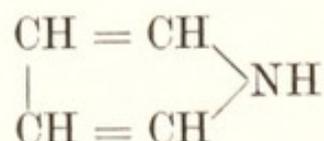
Stammsubstanz des Morphins.



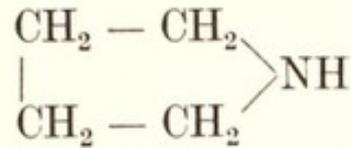
II. Heterocyclische Verbindungen.

§ 100. Fünfringe. Ringe, in denen nicht nur C-Atome sich aneinanderreihen, bezeichnet man als „heterocyclische Ringe“. Als fremde Elemente können N, S, O fungieren, es gibt vor allem Ringe mit 5 und 6 Gliedern. Außer den einfachen Ringgebilden gibt es aber auch hier in mannigfachen Kombinationen Doppelringe, dem Naphthalin ähnlich gebaut, wobei meist nur der eine Ring heterocyclisch ist. Solche Doppelringe sind Chinolin, Isochinolin, Indol. Purin enthält zwei heterocyclische Ringe. Die heterocyclischen Stoffe spielen eine große Rolle in der Natur. Unter ihnen finden sich sehr wichtige Spaltprodukte des Eiweiß und der Nucleinsäuren, sowie Farbstoffe und die sog. Alkaloide.

Von den heterocyclischen Fünfringen seien erwähnt das Pyrrol



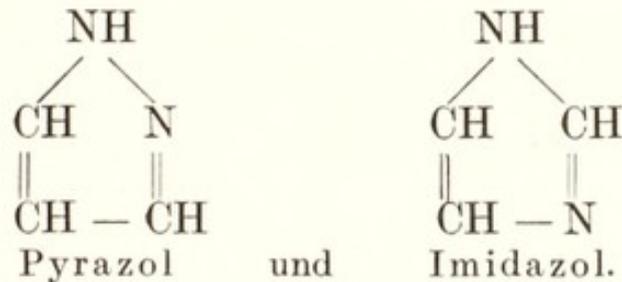
und sein hydriertes Produkt Pyrrolidin



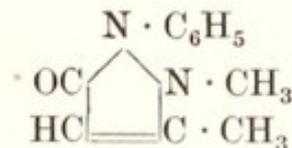
Pyrrol findet sich im Steinkohlen- und Knochenteer. Farblose Flüss. Kp. 131°. Der Pyrrolkern ist auch im Eiweißmolekül enthalten, da die α -Pyrrolidincarbonsäure (Prolin) ein Eiweißspaltprodukt ist. Auch manche Alkaloide enthalten Pyrrolringe. Vor allem aber ist der Pyrrolring deswegen wichtig, weil er der Grundkern der Blut-, Gallen- und Blattfarbstoffe bildet. Die Blutfarbstoffe geben nach Abtrennung des Eisens die Porphyrine, die auch sonst in der Natur vorkommen. Diese sind wieder nahe verwandt mit anderen Porphyrinen, die als Derivate des Chlorophylls auftreten, das fast genau denselben Kern enthält, aber anstatt des Eisens Magnesium (*Willstätter*).

Das Chlorophyll, der grüne Farbstoff der Pflanze, ist ein Ester des komplizierten Pyrrolkörpers, Chlorophyllid, mit einem Alkohol Phytol $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{OH}$.

Von den fünfgliedrigen Kernen sind noch wichtig die mit 2 Stickstoffen. Man unterscheidet je nach der Stellung der beiden N:

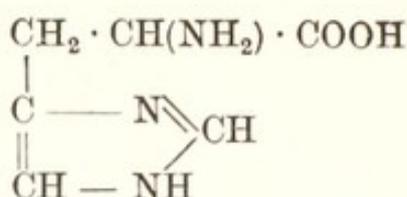


Vom Pyrazol leitet sich der wichtige Arzneistoff Antipyrin (Phenyldimethylpyrazolon) aus Phenylhydrazin + Acetessigester ab:



Vom Imidazol oder Glyoxalin leitet sich das Histidin ab, ein Spaltprodukt aller Proteine.

Es ist Imidazylaminopropionsäure:

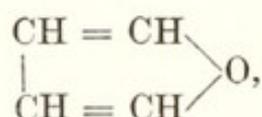


Bei der Erhitzung spaltet Histidin CO_2 ab und geht in Imidazyläthylamin über, das als Histamin pharmakologisch angewendet wird. Es wirkt intensiv auf die glatte Muskulatur, z. B. des Uterus, als Wehentreibmittel. Ähnliche Stoffe finden sich im Mutterkorn (Ergotamin) und in der Hypophyse.

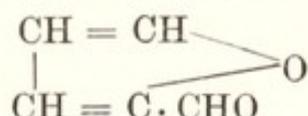
Der Imidazolring bildet sich sehr leicht durch Einwirkung von NH_3 auf Stoffe der Fettreihe, Glyoxal, Zucker usw. Es ist dies wahrscheinlich ein Weg der Synthese heterocyclischer Stoffe in der Pflanze. Auch die cyclischen Harnstoffderivate (§ 74) sind in weiterem Sinne zum Teil Imidazolderivate, vor allem aber das Purin (§ 103).

Es gibt auch Fünfringe mit 3 und 4 Stickstoffen.

Ein Fünfring, in dem Sauerstoff die Brücke bildet, ist das Furan

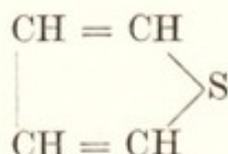


dessen Derivate leicht aus Zuckern entstehen. So gibt Schleimsäure beim Erhitzen Brenzschleimsäure, Furancarbonsäure. Aus Pentosen entsteht durch Säurewirkung der Aldehyd des Furans, das Furol oder Furfurol von der Formel



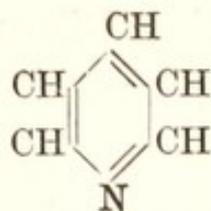
Es ist dem Benzaldehyd sehr ähnlich. Angenehm brotähnlich riechende Flüssigkeit, Kp. 162° .

Bei Ersatz des Sauerstoffes durch Schwefel bekommt man das Thiophen



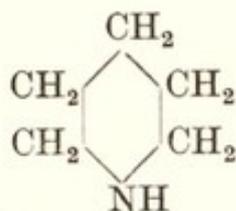
Das Thiophen findet sich im Benzol des Handels und bildet den Benzolderivaten analoge Verbindungen, die diesen sehr ähnlich sind.

§ 101. Heterocyclische Sechsringe. Ersetzt man im Benzol ein CH durch N, erhält man **Pyridin**.



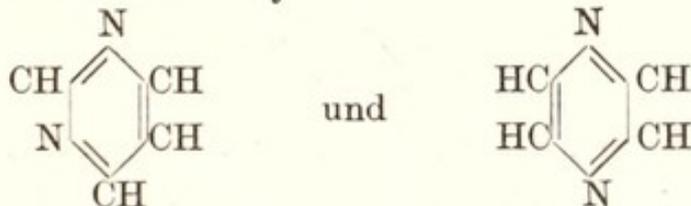
Pyridin kommt im Steinkohlenteer und Knochenöl vor. Wird zur Denaturierung („Vergällung“) des technisch benutzten Spiritus verwendet, um ihn ungenießbar zu machen.

Farblose, intensiv riechende Flüssigkeit vom Kp. 115°. Es gibt 3 Monoderivate. Die 3 Methylpyridine, Picoline, im Steinkohlenteer. Alle Pyridine sind basischer Natur, durch Bildung eines komplexen Kations am Ring-N (Pyridinium) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$. Eine Pyridincarbonsäure ist die Nicotinsäure, durch Oxydation des Nicotins. Ein Hexahydropyridin ist das Piperidin,



Alkaloid des Pfeffers. Auch andere wichtige Alkaloide sind Pyridinderivate.

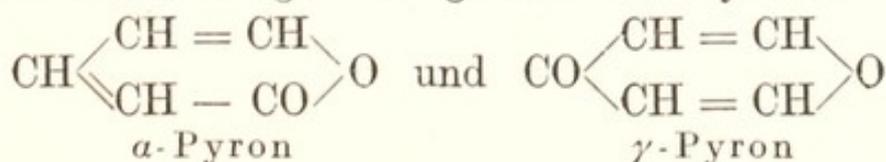
Von den 6-Ringen mit 2 N seien hier erwähnt das Pyrimidin und das Pyrazin



Von ersterem leiten sich einige physiologisch wichtige Stoffe ab, die als Spaltprodukte der Nucleinsäuren aufgefunden sind: Thymin, Uracil und Cytosin, ferner enthalten die Purinkörper (§ 103) einen mit dem Imidazolring (s. o.) kondensierten Pyrimidinkern.

Pyrazine entstehen leicht aus Aldehyden mit Ammoniak. Ein Hexahydropyrazin ist das Diäthylendiamin oder Piperazin. Gichtmittel.

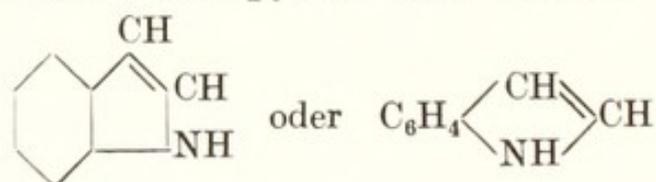
Sauerstoffhaltige 6-Ringe sind die Pyrone



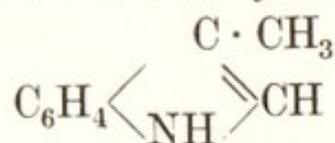
Muttersubstanzen wichtiger Pflanzenstoffe, so der Mekonsäure des Opiums, ferner von verschiedenen natürlichen Farbstoffen, Flavonen (§ 102).

Das Pyron ist besonders dadurch interessant, daß der Ringsauerstoff als basischer Komplexbildner und damit scheinbar vierwertig auftritt, also Säuren zu echten Salzen addiert, die man in Analogie zu den Ammoniumverbindungen (§ 46) als Oxoniumverbindungen bezeichnet, und die auch anderweitig bekannt sind.

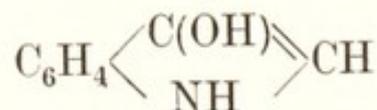
§ 102. Kondensierte heterocyclische Ringe. Ebenso wie zwei Kohlenstoffringe zusammentreten, können auch ein carbocyclischer und ein heterocyclischer Ring zusammentreten. Es sind sehr viele solcher Kombinationen bekannt, doch interessieren an dieser Stelle nur wenige. Eine Kombination von Benzol und Pyrrol ist die Stammsubstanz des Indigo, das Benzopyrrol oder Indol:



Indol, ebenso wie sein Methylderivat Skatol

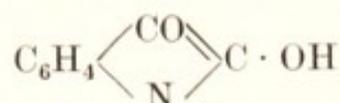


entstehen bei der Fäulnis der Eiweißkörper aus Tryptophan und finden sich deshalb im Kot. Indolderivate, und zwar vor allem Indoxyl

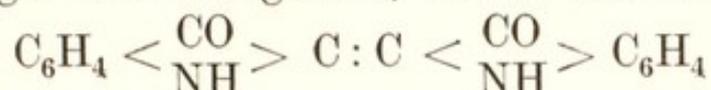


auch regelmäßig im Harn (Indikan), gepaart mit Schwefelsäure. Geht durch Oxydation leicht in Indigo über. Eine Indolaminopropionsäure ist das **Tryptophan**, ein Spaltprodukt der Eiweißkörper. Auch synthetisch hergestellt.

Isatin entsteht durch Behandeln von Indigo mit Salpetersäure.



Aus 2 Indolkernen gebildet ist das wichtigste Derivat, Indigo oder Indigoblau, es hat die Formel



Indigo ist ein seit uralten Zeiten bekannter, schöner blauer Farbstoff, der aus einigen Pflanzen, vor allem aus der Indigopflanze (*Indigofera tinctoria*) gewonnen wird. Die Pflanze enthält ein Glykosid (*Indican*) des Indoxyls, aus dem es durch ein Ferment oder verdünnte Säuren abgespalten und gleichzeitig zu Indigo oxydiert wird. Blaues Pulver, in den meisten Lösungsmitteln außer Chloroform und Anilin unlöslich. Sublimiert unzersetzt. Geht durch Reduktion [Umwandlung der CO-Gruppen in C(OH)] über in Indigweiß (durch Alkohol und Eisenvitriol, oder Traubenzucker), das in Alkalien löslich ist und sich in dieser Lösung sehr schnell wieder zu Indigo oxydiert. Man bringt also die zu färbenden Stoffe in die farblose Lösung und setzt sie dann der Luft aus (Indigoküpe). Solche Küpenfarbstoffe sind seither in den verschiedensten Farben und ganz verschiedenen chemischen Gruppen synthetisch hergestellt und überaus wertvoll.

Indigo löst sich in konzentrierter rauchender Schwefelsäure zu Sulfosäuren, die in Wasser löslich sind (Indigolösung, Indigocarmin).

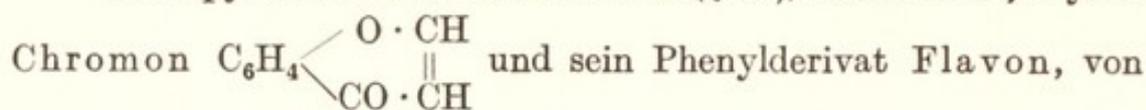
Indigo ist nach mannigfachen Methoden synthetisch hergestellt worden, zuerst von *Baeyer*. Doch erst einige neuere Verfahren haben die künstliche Darstellung konkurrenzfähig gemacht, so daß in Deutschland sehr große Mengen hergestellt und ausgeführt werden.

Der Weg geht entweder über das Phenylglycin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ oder dessen o-Carbonsäure, die mit starken Alkalien, z. B. NaNH_2 , Indoxyl liefern, das dann durch Luftoxydation in Indigblau übergeht. Phenylglycin oder die Carbonsäure werden aus Anilin oder Anthranilsäure durch Kondensation mit Chloressigsäure dargestellt.

Neben dem Indigoblau enthält die Pflanze noch das isomere Indirubin.

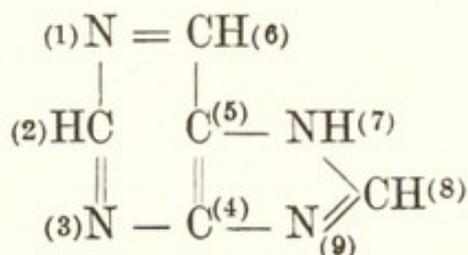
Eine Kondensation von Piperidin mit Pyrrolidin ist der einigen Alkaloiden zugrunde liegende Tropanring (§ 105).

Benzopyranderivate sind Cumarin (§ 93), ferner vom γ -Pyron

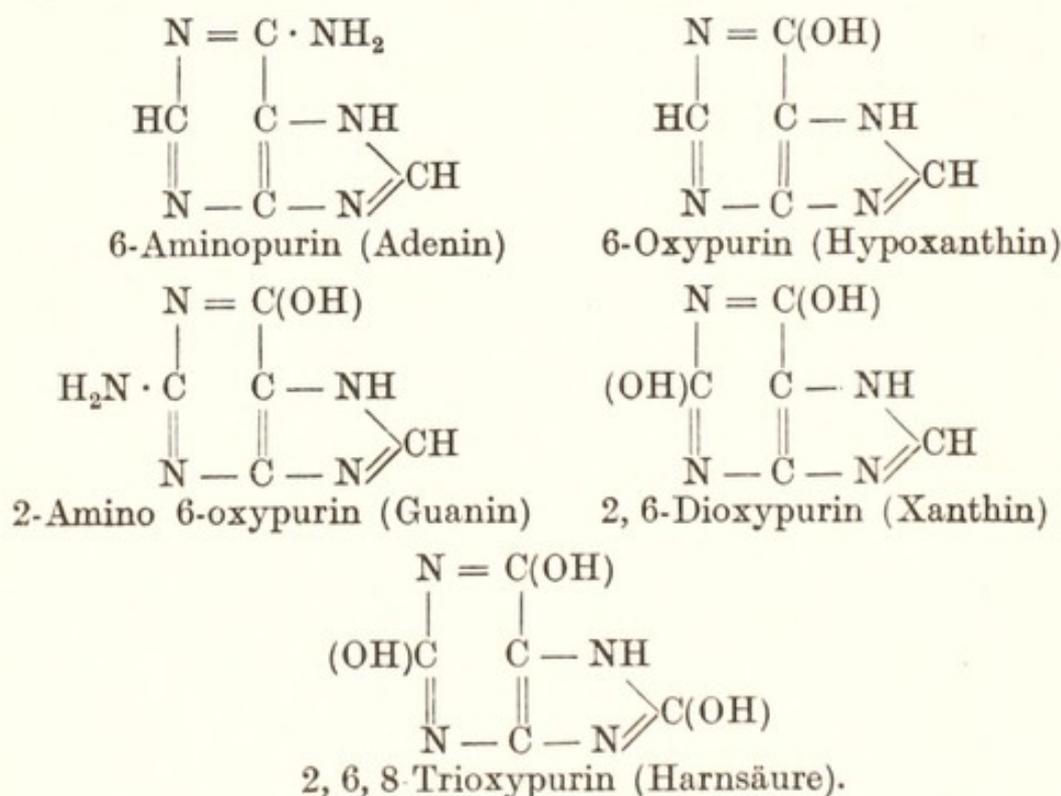


denen sich eine große Reihe wichtiger Pflanzenfarbstoffe (Anthocyane, Anthoxanthine usw.) ableiten, die in Form von Glykosiden auftreten (*Willstätter*).

§ 103. Eine Kombination eines Pyrimidinringes mit einem Imidazolringe enthalten die **Purinbasen**, die außerordentlich wichtige tierische und pflanzliche Stoffe sind. Sie leiten sich ab vom Purin (*Emil Fischer*).



Das Purin selbst ist von *Emil Fischer* synthetisch aufgebaut worden. Die wichtigsten Derivate sind:



Harnsäure (*Scheele* 1776). Im Harn, besonders der Vögel, dessen Hauptbestandteil sie bildet. (**Guano**: Massenhafte Ablagerungen von Vogelexkrementen auf einigen Inseln des Stillen Ozeans. Sehr wertvolles Dünger-

material.) Ferner in Schlangenexkrementen, Blut und Muskelsaft der Fleischfresser. Bildet Blasensteine und Ablagerungen in den Gelenken bei der Gicht.

Darstellung: Aus Schlangenexkrementen und Guano durch Natronlauge, Reinigen des Natronsalzes und Zersetzen mit Salzsäure.

Eigenschaften: Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Bei der Oxydation wird sie in Alloxan (§ 74) und Harnstoff gespalten (Hydrolyse).

Wird durch Erhitzen mit Salpetersäure und Übergießen mit Ammoniak in Murexid, saures purpursaures Ammonium übergeführt. Goldgrüne Prismen, in Wasser mit prachtvoll purpurroter Farbe löslich. Früher sehr geschätzter Farbstoff, vorzügliche Reaktion auf alle Harnsäurederivate (Murexidprobe).

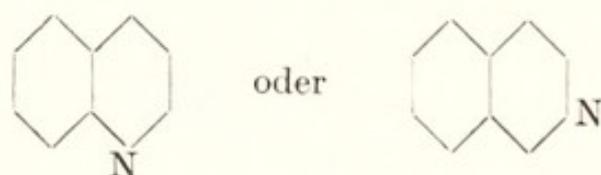
Adenin frei in einigen Samen, Guanin im Schweineharn. Xanthin aus Guanin durch salpetrige Säure, im Harn. Dimethylxanthine: Theophyllin in Teeblättern, **Theobromin** im Kakao, Tee, Kolanuß. Trimethylxanthin, **Caffein** oder Thein, im Kaffee, Tee, Kakao, Maté und der Kolanuß. Sämtliche genannten Purine sind von *E. Fischer* u. a. synthetisch gewonnen und werden heute z. T. auch künstlich im großen hergestellt.

Theophyllin (Theocin) und Theobromin in verschiedenen Doppelsalzen (Agurin, Diuretin usw.), sind sehr wichtige harntreibende Heilmittel (Diuretica), Caffein ist ein wichtiges Herzmittel. Alle wirken erregend und Müdigkeit beseitigend (Wirkung der genannten Genußmittel).

Adenin und Hypoxanthin sowie einige Pyrimidine sind Spaltprodukte der **Nucleinsäuren**, der wesentlichen Bestandteile der Zellkerne. Die Purinbasen sind in den Nucleinen als Glykoside (§ 97) an Zucker gebunden, und zwar zum Teil an d-Ribose (§ 77), zum Teil an Hexosen. Diese Glykoside (Nucleoside) sind dann wieder in esterartiger Bindung an Phosphorsäure zu den Nucleotiden, und die einzelnen Nucleotide untereinander und mit den Nucleosiden der Pyrimidine (§ 101) zu den komplizierten Nucleinsäuren gebunden. Es bilden sich im Organismus aus den Nucleinsäuren durch eine Reihe von Fermenten erst Adenin und Guanin, daraus durch Entfernung der

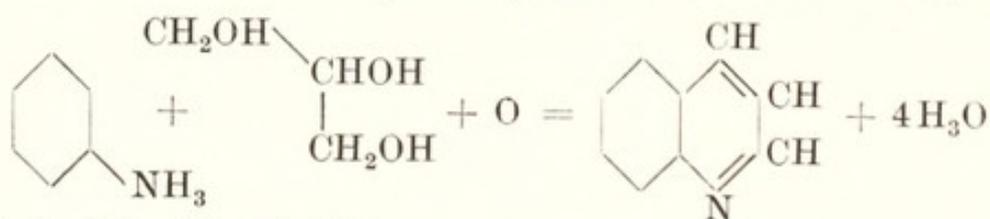
Aminogruppe (Desaminierung) Hypoxanthin resp. Xanthin; diese gehen durch weitere Oxydation in Harnsäure über, und diese wieder in Allantoin (§ 74), das das Endprodukt der Purinkörperzerersetzung im Körper bildet, sofern es nicht, was noch nicht entschieden, bei einigen Tieren weiter in Harnstoff übergeht. Bei anderen (Mensch) scheint die Harnsäure das letzte, unangreifbare Stoffwechselprodukt zu sein. (Näheres s. in meinem Grundriß d. Biochemie, 5. Aufl., 1925.)

§ 104. Chinolin und Isochinolin. Ersetzt man im Naphthalin ein CH durch N, so erhält man je nach dem Ort des Stickstoffeintritts Chinolin oder Isochinolin



Chinolin findet sich im Steinkohlenteer.

Synthetisch aus Anilin und Glycerin durch Oxydation und Wasserabspaltung (Konstitutionsbeweis).

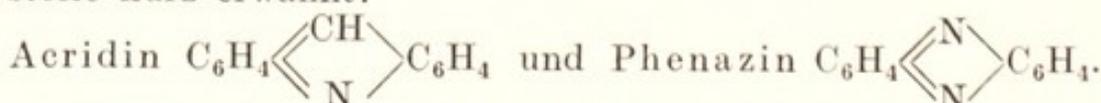


Vgl. § 99, Alizarinblau.

Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit. Stammsubstanz vieler Alkaloide. Im Tierkörper findet sich als einziges Chinolinderivat die Kynurensäure im Hundeharn, eine Oxychinolincarbonsäure.

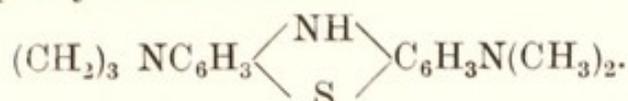
Isochinolin, ebenfalls im Teer, ist wichtig nur als Stammsubstanz einiger Alkaloide.

Von heterocyclischen Dreiringsystemen, die sich also vom Anthracen ableiten, seien als Stammsubstanzen wichtiger Farbstoffe kurz erwähnt:



Von einem schwefelhaltigen Ringsystem, dem Thiazin oder Thiodiphenylamin $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown S \end{matrix} C_6H_4$ leitet sich der wichtige Farb-

stoff Methylenblau ab, dessen Leukobase (§ 98) ein Tetramethyldiaminodiphénylamin darstellt:



§ 105. Alkaloide. Der Begriff der Alkaloide ist kein scharf abgegrenzter. Versteht man darunter stickstoffhaltige basische Pflanzenstoffe, so faßt man Cholin und andere einfache Basen mit ein, was gewöhnlich nicht beabsichtigt wird. Im allgemeinen versteht man unter Alkaloiden alle natürlich vorkommenden Basen, die heterocyclische Ringe enthalten. Dann schließt man natürlich auch Eiweißabbaustoffe, wie Prolin, Indol, Tryptophan, Histidin ein, sowie die Purinstoffe. Damit gibt man wieder die Beschränkung auf Pflanzenstoffe auf, und erkennt auch tierische Alkaloide an. Die meisten Alkaloide sind giftige und heilkräftige Substanzen, andere sind aber physiologisch wirkungslos. Eine große Reihe von Alkaloiden ist in ihrer chemischen Natur völlig aufgeklärt, zum Teil synthetisch hergestellt, andere sind nur in großen Zügen bekannt, die meisten noch wenig oder gar nicht. Die meisten Alkaloide finden sich stets nur in nahe verwandten Pflanzen, und in diesen meist wieder eine Reihe chemisch verwandter Alkaloide. Nur wenige, wie z. B. Berberin, sind in mehreren Pflanzenfamilien verbreitet. Die chemisch gut bekannten gehören folgenden Systemen an:

1. Ein Imidazolderivat ist das schweißtreibende Pilocarpin. Über die Purine s. § 103.

2. Pyridin-Piperidingruppe.

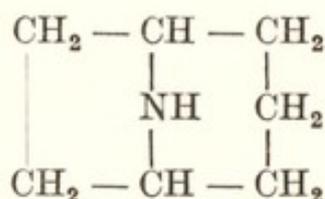
Nicotin, das A. des Tabaks, enthält eine Pyridin- und eine Pyrrolgruppe. Sehr giftig.

Piperin, A. des Pfeffers. Verbindung des Piperidins (§ 101) mit der Piperinsäure, einer vom Benzol abzuleitenden stickstofffreien Säure.

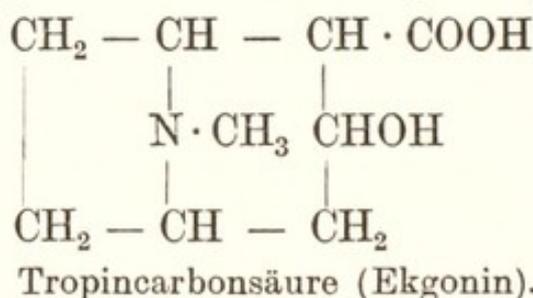
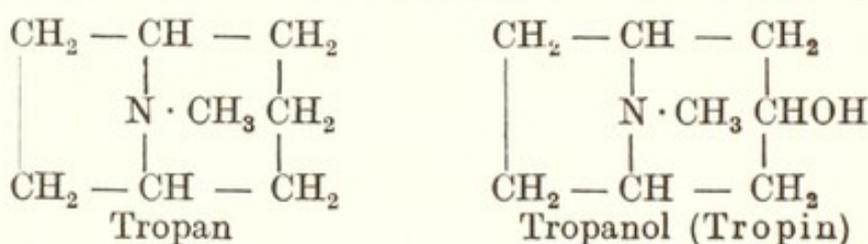
Coniin, das sehr giftige A. des Schierlings, ist ein Propylpiperidin. Das erste synthetisch gewonnene A. (*Ladenburg* 1886).

Auch die A. der Betelnuß von der Palme *Areca* sind Piperidinderivate.

3. Alkaloide mit kondensiertem Piperidin-Pyrrolidinkern. Von einem sehr eigenartigen Ringkomplex leiten sich die wichtigen Alkaloide der Atropin-Gruppe und der Cocain-Gruppe ab (*R. Willstätter*). Es ist dies eine Kondensation von Piperidin mit Pyrrolidin von der Grundform



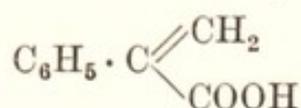
Davon leiten sich die Stammsubstanzen der Alkaloide ab:



Sämtlich synthetisch hergestellt (*Rich. Willstätter*).

Vom Tropin leiten sich ab: **Atropin** und das stereomere **Hyoscyamin**, die Alkaloide der Solanaceen, z. B. Bilsenkraut, Tollkirsche usw., und einige weniger wichtige A., während das ebendort vorkommende Skopolamin von einem dem Tropin ähnlichen Kern abstammt.

Sämtlich sehr giftig und wichtig als Heilmittel. Erzeugen Pupillenerweiterung, Rauschzustände, Gehirnlähmung. Atropin und Hyoscyamin sind Salze des Tropins mit der Tropasäure



Mandelsaures Tropin ist das (künstlich hergestellte) Homatropin.

Vom Ekgonin leiten sich die Alkaloide der **Cocain-Gruppe** ab. Danach ist Cocain selbst der Methylester des Benzoylekgonins. Im Rohcocain sind noch andere Ek-

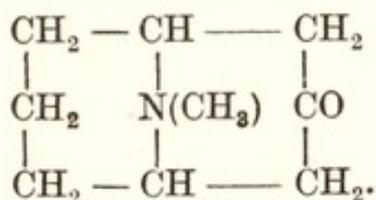
goninderivate vorhanden, die wertlos sind. Man spaltet also aus diesen das Ekgonin ab und stellt daraus wieder reines Cocain synthetisch her.

Das Cocain ist eines der wichtigsten Heilmittel als lokales schmerzbetäubendes Mittel. Es findet sich in den Blättern von *Erythroxylon coca*, Südamerika.

Natürliches l-Cocain ist 1923 von *Willstätter* völlig synthetisiert worden. Dabei entsteht auch ein Pseudococain, dessen d-Form als Psicain ebenfalls als Anästheticum verwendet wird, es ist wenig giftig.

Das Tropacocain der javanischen Koka ist ein Derivat eines stereomeren Tropins (Pseudotropin). Ähnlich verwendet.

4. Zwei kondensierte Piperidinkerne, aber in analoger Art wie im Tropin gebunden, enthalten die wichtigen A. des Granatbaumes, *Punica granatum*, das Pelletierin und Pseudopelletierin. Letzteres hat die Konstitution:



5. Chinolinderivate sind die ungemein wichtigen A. der Chinarinde (*Cinchona*, *Remijia*). Vor allem **Chinin**, als Fiebermittel und Spezificum bei Malaria, ferner Cinchonin, Cuprein u. a. Enthalten neben dem Chinolinring noch einen sehr komplizierten weiteren Stickstoffring.

Auch die sehr giftigen krampferregenden A. der Strychnosamen, **Strychnin** und **Brucin**, sind Chinolinderivate. Näheres noch nicht bekannt. Wahrscheinlich gehören auch die höchst giftigen A. des Curare und der Aconitumarten zu den Chinolinderivaten.

6. Isochinolinderivate.

Zu dieser Gruppe gehören vor allem die A. des **Opiums**, aus *Papaver somniferum* (Mohn). Diese wichtige Droge enthält einige 20 Alkaloide, von denen **Morphin**, als Narcoticum, das wichtigste ist. Zu derselben Untergruppe gehört das **Codein**, das ähnlich, aber schwächer wirkt. Die andere Untergruppe ist die des Papaverins (Papaverin, Narcotin, Laudanosin usw.). Diese A. sind relativ einfache Isochinolinderivate. Dagegen zeigt die Morphingruppe (Morphin, Codein, Thebain) eine höchst komplizierte Struktur. Sie enthält neben dem Isochinolinkern noch

einen Phenanthrenkern. Papaverin wirkt krampflösend, z. B. bei Darmspasmen, dagegen ist Thebain geradezu ein Krampfgift. Einen Phenanthrenkern enthält nach *Windaus* auch das Alkaloid der Herbstzeitlose, Colchicin.

Isochinolinderivate sind ferner Hydrastin und Hydrastinin aus *Hydrastis canadensis*, und Berberin, die dem Narcotin nahe verwandt sind, ferner z. B. die A. der *Corydalis*wurzel und der *Colombowurzel*, sowie die Salamandergifte. Unbekannter Konstitution sind u. a. Veratrin, Cytisin, Yohimbin u. v. a.

III. Biokolloide.

Proteine oder Eiweißstoffe.

§ 106. Die Konstitution der Eiweißkörper, die im lebenden Organismus eine so wesentliche Rolle spielen, ist nur in großen Zügen bekannt. Sie enthalten alle Stickstoff und Schwefel. Ihr Molekül besteht im wesentlichen aus einer Anzahl amid-(polypeptid-)artig aneinander gebundener Aminosäuren (vgl. § 60), doch ist über die Bindung dieser Polypeptidkomplexe untereinander noch sehr wenig bekannt. Jedenfalls ist das Proteinmolekül sehr groß; man hat Mol.-Gew. von (mindestens) 6000—15000 gefunden. Indessen tritt hier dieselbe Frage nach der Art des „Moleküls“ auf, wie bei den Polyosen (§ 80). Wahrscheinlich ist auch das Protein, ebenso wie Albumosen und Peptone, ein Aggregat relativ einfacher Grundkörper durch Molekularbindungen. Als Grundkörper kommen vielleicht Anhydride der Polypeptide in Betracht; jedenfalls nicht die offenen Ketten der einfachsten Polypeptide selbst (s. mein Lehrbuch der Enzyme, Leipzig 1927). Viele Proteine sind in allen Lösungsmitteln unlöslich; soweit sie in Wasser löslich sind, werden sie durch konzentrierte Salze und Metallverbindungen, Tannin usw. ausgefällt, beim Erhitzen koaguliert usw.

Alle diese wichtigen Eigenschaften, die sowohl für die chemische Charakterisierung der Proteine und ihre Trennung, als auch für ihre biologische Bedeutung ausschlaggebend sind, hängen eng mit dem eigenartigen Zustand zusammen, den alle in Wasser löslichen Proteine aufweisen, dem kolloidalen Zustand. Obwohl dieser

nicht etwa auf die Proteine beschränkt ist, tritt er hier am wichtigsten hervor, und so sei an dieser Stelle das Nötigste über ihn gesagt. Näheres siehe in meinem Grundriß der Biochemie, 5. Aufl., Leipzig 1925 und *Oppenheimer-Matula*, Lehrbuch der Chemie, 1923.

Früher glaubte man nach dem Vorgange von *Graham*, daß es kolloide Stoffe gäbe, im Gegensatz zu den sog. Krystalloiden; doch hat es sich gezeigt, daß es sich hier nur um einen besonderen Zustand der Stoffe handelt; demgemäß spricht man jetzt vom kolloiden Zustand. Freilich gibt es Stoffe, und dazu gehören eben die Proteine, die stets im kolloiden Zustand auftreten; er findet sich aber auch bei anderen ganz einfachen Stoffen, z. B. den Metallen (s. Anorg. Chemie). Der kolloide Zustand ist dadurch charakterisiert, daß die Stoffe nicht in echter Lösung sind, sondern nur in einer sehr feinen Verteilung im Lösungsmittel. Kolloidale Lösungen oder Sole sind also „Dispersionen“ eines Dispersoids in einem Dispersionsmittel. Die Teilchengröße dieser Dispersionen beträgt etwa von $0,1 \mu$ bis $0,001 \mu^1$), sie liegt unterhalb der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit. Die Sole sind also im Gegensatz zu echten Lösungen nicht homogen, sondern heterogen, enthalten abgegrenzte Teilchen mit bestimmten Oberflächen und darauf beruhen die wichtigen und z. B. für die Bedeutung der Proteine in den Lebenserscheinungen der Zelle entscheidenden Eigenschaften der Kolloide.

Die Tatsache, daß die kleinsten Teilchen der Sole eben nicht wirklich gelöst, sondern nur suspendiert sind, bringt es nämlich mit sich, daß sich die festen Teilchen sehr viel leichter von der flüssigen Phase trennen, als bei echten Lösungen, daß also leichter Zustandsänderungen der Kolloide eintreten, bei denen die feste Phase sich abscheidet, ausfällt, aus dem Sol das Gel entsteht. Nach dem Grad des Zusammenhanges zwischen Dispersoid und Dispersionsmittel unterscheidet man zwei Arten von Kolloiden. Bei der einen handelt es sich im wesentlichen um

¹⁾ $\mu = 0,001 \text{ mm.}$

nichts anderes, als um besonders feine Suspensionen. Die chemische Beziehung zwischen Dispersoid und Dispersionsmittel ist gering: die einzelnen kleinen Teilchen sind im Wasser völlig ungelöst. Diese Kolloide bezeichnet man als Suspensioide. Dazu gehören die meisten anorganischen Kolloide, besonders die Metalle usw. Im Gegensatz dazu findet bei den Emulsoiden eine Bindung von Wasser an das Kolloid statt, eine gegenseitige Beeinflussung, so daß beide Phasen, die flüssige und die feste, beide Stoffe gebunden enthalten. Zu den Emulsoiden gehören vor allem die Proteine. Ein Eiweißsol besteht also aus zwei Phasen, nämlich einer wäßrigen, die etwas Eiweiß wirklich gelöst enthält, und einer festen, die Eiweiß mit etwas aufgenommenem Wasser (Hydratwasser) enthält.

Die Lösungen von Emulsionskolloiden zeichnen sich dadurch aus, daß sie viel beständiger sind als die Suspensioide. Letztere werden z. B. durch geringe Mengen von Elektrolyten ausgeflockt, erstere erst durch viel größere Mengen usw. Die Ausflockung von Suspensoiden ist ferner endgültig, nicht umkehrbar. Hat man z. B. eine kolloidale Goldlösung ausgeflockt, so geht das Goldpulver nicht ohne weiteres wieder mit Wasser in Lösung, die kolloidale Struktur ist zerstört. Ausgefällte Emulsioide gehen dagegen beim Anrühren mit Wasser wieder in die Solform über. Auch scheinbar trockene Proteine lassen sich durch allmähliches Anrühren mit Wasser zunächst in ein Gel (Gallerte) verwandeln, dann in kolloidale Lösung bringen. Dieser Vorgang der Quellung ist also der Ausfällung gerade entgegengesetzt, und beide lassen sich bei Vermeidung gewisser Störungen mehrfach abwechselnd wiederholen.

Unter gewissen Umständen, wie z. B. Fällung mit Schwermetallsalzen, Erhitzen, geht diese Quellungsfähigkeit verloren, das so ausgefällte Eiweiß hat seine Natur als Emulsoid verloren, ist denaturiert.

Diese Zustände und ihre Änderungen sind bedingt durch das Auftreten elektrischer Kräfte an den kolloiden Teilchen, speziell Auftreten von Eiweißionen, doch kann ich darauf nicht näher eingehen.

Die große biologische Wichtigkeit der Eiweißkolloide für die Zelle beruht zum Teil auf dieser Neigung zu den erwähnten Zustandsänderungen, dem Wechselspiel zwischen Quellung resp. kolloidaler Lösung und Entquellung oder Ausfällung, vor allem unter dem Einfluß der Salze der umgebenden Flüssigkeiten. Damit im engsten Zusammenhang steht aber die gewaltige Oberflächenbildung an den dispersen Teilchen, die weiter zu den wichtigen Erscheinungen der Oberflächenspannung, der Adsorption usw. Veranlassung gibt.

So ist der kolloide Zustand der Zellproteine sowohl für die Ausbildung der Struktur, wie auch für die Aufnahme von Stoffen in die Zelle von ausschlaggebender Bedeutung. Natürlich hat er nur insoweit Wichtigkeit, als die Proteine überhaupt in Wasser „löslich“ sind, für den erheblichen Teil der Proteine, die unlöslich sind, spielt er keine Rolle.

Man teilt die tierischen Eiweißstoffe jetzt folgendermaßen ein:

I. Einfache Eiweißkörper.

1. Albumine: löslich in Wasser, werden durch Zusatz von sehr wenig Säuren oder Alkalien nicht gefällt, fallen erst bei mehr als Halbsättigung mit Ammonsulfat aus. Serumalbumin, Lactalbumin.

2. Globuline: unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten neutralen Salzlösungen, fallen durch unvollständige Sättigung mit Ammonsulfat bei 25—48% aus. Serumglobulin, Fibrinogen usw; hierzu als sehr nahe verwandt auch die Muskelproteine, Myosin und Myogen.

Zu den Globulinen gehören auch die meisten Pflanzenproteine, vor allem der Samen (Edestin, Legumin usw.). Andere sind verschieden (Zein, Gliadin).

3. Proteinoide, auch Gerüsteiweiße, Skleroproteine, früher Albuminoide genannt. Unlösliche Eiweißkörper, z. B. Kollagen des Bindegewebes (gibt beim Kochen Glutin oder Leim); Keratin der Haare, Elastin der Sehnen usw.

4. Histone und Protamine sind relativ sehr einfache Proteine. Histone hauptsächlich in den sog. Nucleoproteiden der Zellkerne, Protamine im Fischsperma. Letztere bestehen aus nur wenigen Baustoffen, vor allem Arginin. Sie sind basischer Natur.

II. Zusammengesetzte Eiweißkörper (Proteide).

1. Phosphorproteide, vor allem das Casein der Milch. Säure, löslich in Alkali, unlöslich in Wasser. Ferner die Vitelline, z. B. des Eidotters. Enthalten Aminophosphorsäuren.

2. Glykoproteide enthalten reichlich Aminozucker (§ 78): Eialbumin, Mucin des Schleimes, Mucoide im Serum usw.

3. Nucleoproteide sind die wesentlichsten Bestandteile der Zellkerne. Bestehen aus einem Eiweißkern (häufig Histon) und den Nucleinsäuren, komplizierten Stoffen, die neben Phosphorsäure noch Purine, Adenin und Guanin (§ 103), sowie Pyrimidine (§ 101) als Glykoside enthalten.

4. Hämoglobin, der rote Farbstoff des Blutes, enthält ein Histon, das Globin, gebunden an einen eisenhaltigen Pyrrolkern (§ 100), das Hämin. Nimmt Sauerstoff auf und geht in Oxyhämoglobin über, das O₂ leicht wieder an die Gewebe abgibt (innere Oxydation). Näh. s. Grundriß der Biochemie.

III. Veränderte Eiweißkörper.

1. Acid- und Alkalialbuminate entstehen durch schwache Einwirkung von Säuren resp. Alkalien auf Eiweiß. Unlöslich in Wasser und Salzlösungen, löslich in Alkalien resp. Säuren.

2. Koagulierte Eiweißstoffe durch Kochen der Lösungen; bei der Fibringerinnung des Blutes (Umwandlung des Fibrinogens).

3. Albumosen und Peptone entstehen aus den Eiweißstoffen durch Hydrolyse (z. B. bei der Pepsinverdauung im Magen). Die Albumosen, unter denen man wieder verschiedene Arten (Proto-, Hetero-, Deutero-Albumosen) unterscheiden kann, werden durch Ammoniumsulfat aus ihren Lösungen ausgeschieden, die Peptone nicht. Die Peptone bilden das Endprodukt der Magenverdauung der Eiweißstoffe. Albumosen und Peptone stellen nicht einheitliche chemische Verbindungen, sondern Gemische verschiedener Abbauprodukte dar. Körper mit einigen Reaktionen der Albumosen und Peptone sind in den sog. Polypeptiden von *Emil Fischer* synthetisch erhalten worden; jedoch sind die Peptone nach ihrem

Verhalten gegen Enzyme zweifellos nicht einfache Gemische von Polypeptiden, da diese nicht die Grundkörper sind (s. o.). Einige dieser Polypeptide sind auch bei vorsichtiger Spaltung von Eiweißstoffen direkt aus ihnen erhalten worden. Durch die Fermente im Darm werden die Eiweißstoffe noch weiter verändert und gespalten; die Spaltprodukte werden resorbiert und im Organismus z. T. wieder zu Eiweiß regeneriert, z. T. abgebaut, und der Stickstoff als Harnstoff ausgeschieden.

Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe. Beim Erhitzen der Eiweißstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure oder bei der Verdauung mit Trypsin resp. Erepsin (s. u.) werden die Eiweißstoffe tiefgreifend gespalten. Man erhält so:

I. Aminosäuren.

- Glykokoll (Aminoessigsäure).
- Alanin (Aminopropionsäure).
- Valin (Aminovaleriansäure).
- Leucin und Isoleucin (Aminocaprinsäuren).
- Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure).
- Glutaminsäure (Aminoglutarsäure).

II. Diaminosäuren und ihre Derivate.

- Ornithin (Diaminovaleriansäure).
- Lysin (Diaminocaprinsäure).
- Arginin, ein Derivat des Ornithins; Agmatin, Aminobutylenguanidin, aus Protaminen erhalten, vielleicht sekundär aus Arginin durch Abspaltung von CO₂.

III. Oxyaminosäuren resp. Thioaminosäuren.

- Serin (Aminooxymilchsäure).
- Cystein (Aminothiomilchsäure), ferner Oxyglutaminsäure, wahrscheinlich auch Oxyaminobuttersäure und Oxyvalin.

IV. Benzolderivate.

- Phenylalanin.
- Tyrosin (Oxyphenylalanin).

V. Andere ringhaltige Verbindungen.

- α -Pyrrolidincarbonsäure (Prolin).
 - Oxyprolin.
 - Histidin (Imidazylaminopropionsäure).
 - Tryptophan (Indylaminopropionsäure).
- Sämtliche Eiweißspaltprodukte (Glykokoll ausgenommen) sind optisch aktiv, und zwar gehören sie alle genetisch — unbeschadet ihrer effektiven Drehung — der Linksreihe an, also zur l-Weinsäure und zur tierischen Milchsäure (*Karrer*).

§ 107. Toxine und Fermente. Eine sehr große Bedeutung haben in neuerer Zeit Stoffe gewonnen, die auch stickstoffhaltige Kolloide sind, aber nicht Eiweißstoffe im engsten Sinne zu sein scheinen. Sie sind charakterisiert durch ihre merkwürdige, streng spezifische Wirksamkeit und ihre große Empfindlichkeit gegen äußere Einflüsse, besonders gegen Erwärmen. Man kann sie ganz allgemein auffassen als Systeme, die aus einer wirkenden chemisch definierten Substanz bestehen — die wir noch in keinem Falle auch nur der Gruppe nach kennen —, und die gerade dadurch zu außerordentlich energischen Wirkungen aktiviert ist, daß sie auf der Oberfläche eines „kolloiden Trägers“ (*Willstätter*) ausgebreitet ist. Dieses Kolloid muß nicht unbedingt stets dasselbe sein, es ist möglich, daß dies eigentlich wirkende Agens auch mit wechselnden Trägern wirksam ist; aber einer muß vorhanden sein, ohne das Kolloid haben die Enzyme (und wohl auch die Toxine) keine sichtbare Wirkung mehr.

Die Toxine sind Stoffe von unerhörter Giftigkeit für empfängliche Tiere, während sie auf andere gar nicht einwirken. Sie werden vor allem von einigen Bakterien erzeugt (Tetanus, Diphtherie usw.). 0,00002 mg Tetanustoxin tötet eine Maus, während man einem Huhn die relativ tausendfache Menge ohne Schaden geben kann. Ihre Konstitution ist völlig unbekannt. Ähnliche Toxine sind die Schlangengifte, sowie die Gifte einiger Samen, so das Ricin des Ricinussamens und das Abrin des *Jequiritysamens*. Die Schlangengifte enthalten stickstofffreie, den Saponinen (§ 97) verwandte Stoffe, so das Ophiotoxin. Sie wirken zum großen Teil nur vom Blute aus, sind dagegen vom Munde aus harmlos. Besonders wichtig ist, daß man durch vorsichtige Einführung kleiner Mengen die Tiere gegen große Dosen desselben Giftes giftfest machen (immunisieren) kann und daß dann das Blut dieser Tiere spezifische Gegengifte (Antitoxine) enthält, die die Toxine unschädlich machen (*Behring, Ehrlich, Calmette*). Darauf beruht die Heilserumtherapie.

Die Fermente oder Enzyme sind Stoffe, die den Toxinen durch ihre Empfindlichkeit gegen Er-

wärmen und die strenge Spezifität ihrer Wirkung nahe-
stehen. Doch ist die Art ihrer Wirkung eine ganz andere.
Sie zeigen als Hauptwirkung die Fähigkeit, komplizierte
Stoffe zu spalten und sie, gewöhnlich unter Wasser-
aufnahme (Hydrolyse), in einfachere Stoffe überzuführen.
Sie sind z. T. Ausscheidungen (Sekrete) lebender Zellen,
z. T. haften sie mehr oder minder fest der lebenden Zelle
an (Endoenzyme). Doch ist der früher gemachte Unter-
schied zwischen den Fermenten, die fest an lebenden Zellen
haften (geformte F.), und den „ungeformten“ Fermenten
oder Enzymen kein prinzipiell durchgreifender. (Näh.
s. mein Lehrbuch der Enzyme, Leipzig 1927.)

Die wichtigsten Fermente sind folgende:

A. Hydrolasen (hydrolytisch wirkende Enzyme).

I. Enzyme, die Eiweißkörper spalten (Pro-
teasen).

1. Das Pepsin der Magendrüsen spaltet Eiweißstoffe
in schwach saurer Lösung (Magensaft enthält 0,2 % HCl).
Dabei entstehen Albumosen und Peptone.

2. Die Tryptase der Bauchspeicheldrüse spaltet in
schwach alkalischer Lösung Eiweißstoffe bis zu Poly-
peptiden.

3. Das Papain der Papayafrüchte und die Fermente
der „fleischfressenden Pflanzen“ wirken ähnlich; am besten
bei ganz schwach saurer Reaktion. Auch im Darm niederer
Tiere finden sich Verdauungsfermente, ebenso in keimenden
Samen usw. Wieder ähnlich sind die Proteasen der Zellen
selbst (Hefen, Bakterien, Orgazellen) bei allen Lebe-
wesen. Wahrscheinlich bilden alle diese Proteasen eine
verwandte „dritte Gruppe“.

4. Peptidasen sind Enzyme, welche nur die aus
Proteinen stammenden natürlichen Polypeptide in ihre
Komponenten spalten. Sie greifen genuine Eiweißkörper,
Albumosen und Peptone nicht an. Peptidasen finden sich
vor allem in den Geweben aller Tiere und Pflanzen. Im
Darmsaft und Pankreassaft (als Bestandteil des Ferment-
gemisches „Trypsin“) der Säugetiere findet sich auch eine
Peptidase, das Erepsin.

5. Das Labenzym des Magens junger Tiere bringt Milch zur Gerinnung, indem es das Casein in Paracasein und eine Albumose spaltet; ersteres fällt als Kalkverbindung aus. Andere sog. Labfermente sind einfache Proteasen (Pepsin oder Pflanzenproteasen).

6. Das Fibrinenzym (Thrombase) des Blutes, das das Fibrinogen in den Faserstoff, Fibrin, umwandelt.

II. Amidspaltende Fermente, Amidasen: Am wichtigsten Urease, welche Harnstoff in kohlen-saures Ammonium spaltet (§ 72). In Bakterien und einigen Pflanzen. Ähnliche Fermente führen die Aminopurine (§ 103) in Oxypurine über, so Guanin in Xanthin. Sie spielen im tierischen Stoffwechsel eine Rolle.

III. Esterasen spalten die Säureester-Bindung; z. B. Phosphorsäureester mit Glycerin oder Zucker, ferner Tannin usw. Am wichtigsten sind die fettspaltenden Enzyme (Lipasen) im Blut, Organen, Magensaft, Bauchspeichel, Samen und Pilzen. Spalten Fette in Glycerin und Fettsäure.

IV. Auf Kohlehydrate wirkende Enzyme (Carbohydrasen).

1. Amylase (Diastase) spaltet Stärke in Maltose und Dextrine. Sie findet sich in vielen keimenden Samen, besonders im Malz, im Speichel, Blut, Darmsaft, Bauchspeichel und Organen aller höheren Tiere und in allen niederen Tieren und Pflanzen.

2. Maltase spaltet Maltose in Traubenzucker. Findet sich in Blut und Darmsaft, sowie in der Hefe usw.

3. Saccharase (Invertase) spaltet Rohrzucker in Glucose und Fructose; findet sich in der Hefe, im Darmsaft und in Pflanzen.

4. Laktase spaltet Milchzucker in Glucose und Galaktose; findet sich im Darmsaft besonders junger Tiere; in einigen Hefen (Milchzuckerhefen, Kefirpilzen); weiter gibt es Cellobiase, Gentiobiase usw.

5. Cellulase spaltet Cellulose in Cellobiose; findet sich in Bakterien und bei einigen wirbellosen Tieren.

6. Einige andere, die Inulin und andere Kohlehydrate (Hemicellulosen) spalten und danach besondere Namen erhalten haben.

V. Glykosidasen.

1. Emulsin spaltet das Amygdalin der bitteren Mandeln in Blausäure, Benzaldehyd und Traubenzucker, sowie einige andere Glykoside. In vielen Pflanzen, in einigen Pilzen. Es besteht aus mehreren nacheinander wirkenden Fermenten. Der Vorgang ist ziemlich kompliziert.

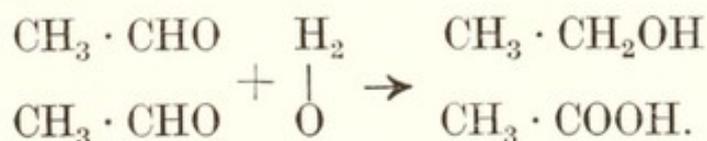
2. Myrosin spaltet das Sinigrin des schwarzen Senfsamens in saures schwefelsaures Kali, Zucker und Allylsenföl.

Es gibt weiterhin eine Menge mehr minder spezifische Glykosidasen, die stets in denselben Pflanzen vorkommen, wie die Glykoside.

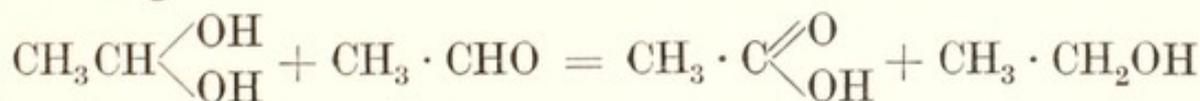
Die zweite Hauptgruppe neben den Hydrolasen sind

B. Desmolasen.

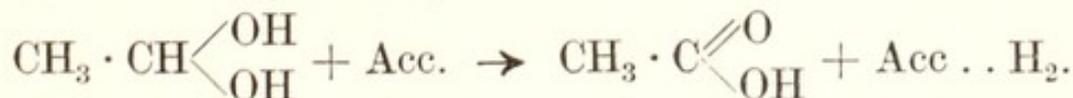
Sie katalysieren die Reaktionen des tieferen Abbaues der Zellstoffe, die Gärung (der Zucker) und die endgültige Oxydation zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Sie sind zum großen Teil fest mit der lebenden Zelle verbunden und nicht oder nur zum kleinen Teil zu isolieren. Ihre wichtigste Untergruppe sind die Oxydoredukasen. Sie katalysieren sog. „gekoppelte Reaktionen“, d. h. solche, bei denen eine Phase dehydriert, die andere hydriert wird. Das einfachste Beispiel ist die Dismutation der Aldehyde (§ 53), die man gewöhnlich so schreibt:



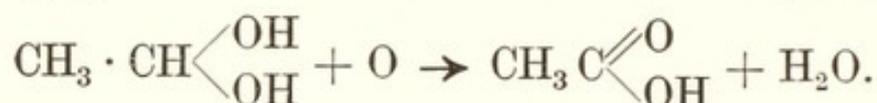
In Wirklichkeit verläuft sie biologisch anders: Ein Hydrat des Aldehyds gibt 2H ab (Donator), ein Mol. Aldehyd nimmt diese auf (Acceptor); man schreibt also richtiger



oder, wenn man die Dehydrierung als wesentliche Reaktion schreibt, ganz allgemein:

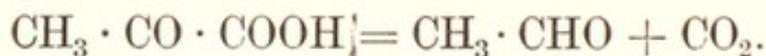


In diesem Sinne nennt man die betr. Enzyme Dehydrasen (*Wieland*). Als Acceptoren, ebenso wie als Donatoren können die verschiedensten Stoffe fungieren, die in der Zelle wirksam sind; schließlich kann als Acceptor auch in einer bisher noch nicht widerspruchsfrei geklärten Weise der freie Sauerstoff auftreten; dann tritt die wahre Oxydation ein, indem der Acceptor Sauerstoff den abgespaltenen Wasserstoff zu Wasser oxydiert, z. B.



Solche Dehydrasen wirken im Stoffwechsel entscheidend mit, so gibt es ein Enzym, das Bernsteinsäure in Fumarsäure überführt, andere, die die Purine oxydieren (zu Harnsäure und Allantoin (§ 103)) u. a.

Am wichtigsten sind die Dehydrasen, die beim Zuckerabbau mitwirken, und zwar, wenn kein freier Sauerstoff eintritt, in dem höchst komplizierten Spiel des Hin- und Herschiebens von Wasserstoff von Donatoren an Acceptoren, das wir als Gärung kennengelernt haben (§ 78). Sie finden sich vereinigt in den Präparaten der „Gärungsenzyme“, vor allem in der Zymase *Buchners*, welche die alkoholische Gärung bewirkt. Sie ist durch Auspressung bei 200–300 Atmosphären Druck aus den zerriebenen Hefezellen oder durch freiwilligen Zerfall leicht getrockneter Hefe zu gewinnen. Es ist kein einheitliches Ferment, sondern eine Gruppe mehrerer nacheinander wirkender Fermente. Außer verschiedenen Dehydrasen enthält die Zymase noch das sehr wichtige Ferment, das aus Ketosäuren CO₂ abspaltet, die Carboxylase (*Neuberg*), z. B. aus Brenztraubensäure Acetaldehyd bildet:



Auf dieser Reaktion beruht die Kohlendioxydbildung bei der Gärung und wahrscheinlich die jeder lebenden Zelle bei der Atmung (§ 78). Aus dem Aldehyd bildet sich durch Reduktion Alkohol.

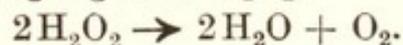
Dieselbe Fermentgruppe bewirkt die Milchsäuregärung des Zuckers. Milchsäurebildende Enzyme sind

in fast allen Bakterien und in allen tierischen Geweben enthalten und ebenfalls sehr fest gebunden. Sie bewirken bei Abschluß des Sauerstoffes den anoxybiontischen Stoffwechsel der Zellen.

Unsicher ist, wie gesagt, noch die Rolle von Enzymen bei der wahren Oxydation, d. h. Sauerstoffaufnahme. Man kann als wahrscheinlich annehmen, daß durch ein enzymähnliches Katalysatorsystem, nämlich organische Eisenkomplexe an den Zelloberflächen (*O. Warburg*) der Luftsauerstoff in aktiven (Peroxyd-) Sauerstoff übergeführt wird und nun den durch die Dehydrasen frei gesetzten Wasserstoff zu Wasser oxydiert. Den Zellstoffen wird also immer wieder durch intramolekulare Verschiebungen H_2 entzogen, zu H_2O „verbrannt“; dabei entstehende $-COOH$ -Gruppen (bei der Dismutation von Aldehyden, s. o.) durch die Carboxylase als CO_2 abgespalten, und so schließlich das ganze Molekül endgültig in $CO_2 + H_2O$ zerlegt (Totalabbau). Die Oxydation bedarf danach besonderer Enzyme, der Oxydasen. Dazu gehören noch die Enzyme, die phenolische Chromogene zu Pigmenten oxydieren (Verfärbung von Früchten, Kartoffeln, Insektenblut usw.), z. B. die Oxydation von Tyrosin durch die Tyrosinase.

Auch die Oxydationsgärungen, z. B. Alkohol zu Essigsäure (Schnellessigfabrikation, § 49) verlaufen unter Mitwirkung von Dehydrasen und Oxydasen.

Endlich spielt im oxydativen Stoffwechsel noch ein in jeder atmenden Zelle vorhandenes Enzym Katalase mit, dessen Bedeutung noch nicht klar ist. Seine einzige chemisch nachweisbare Wirkung ist die Zerlegung von H_2O_2 :



Man kann annehmen, daß H_2O_2 als sofort wieder zerlegtes Zwischenprodukt bei der Oxydation entsteht (*Wieland*).

Namen- und Sach-Verzeichnis.

Die Ziffern bedeuten die Paragraphen.

- Abrin 107.
Acetaldehyd 53.
— bei Gärung 78.
— Synth. 40.
Acetale 17.
Acetamid 52.
Acetate 49.
Acetessigsäure 59.
Aceton 54.
Acetylchlorid 52.
Acetylen 40.
Achroodextrin 80.
Acetylenreihe 31.
Aconitum 105.
Acridin 104.
Acthan 38.
Acrylsäure 51.
Addition 7.
Adenin 103.
Adonit 57.
Adrenalin 88.
Äpfelsäure 62.
Äthan 9.
Äther 14, 44.
Ätherische Öle 96.
Äthylalkohol 42.
Äthylchlorid 41.
Äthylen 23, 39.
Äthylendiamin 58.
Äthylnitrat 43.
Äthylschwefelsäure 43.
Aiol 91.
Akrolein 53.
Alanin 60.
Albumine 106.
Albuminosen 106.
Aldehyde 17, 107.
Aldosen 75.
Aliphatische Reihe 7, 8.
Alizarin 99.
Alizarinblau 99.
Alkohole 9, 12—14.
— mehrwertige 27.
— Oxydation 15, 16.
Alkaloide 105.
Alkyl 9.
Allantoin 74, 103.
Alloxan 74.
Allyl 39.
Allylaldehyd 53.
Allylalkohol 42.
Allylen 40.
Allylsulfid 45.
Ameisensäure 48.
Amidasen 107.
Amidine 52.
Amine 10, 46.
— sekundäre 25.
Aminobenzole 34.
Aminophenole 87.
Aminosäuren 60.
Amygdalin 97.
Amylalkohol 42.
Amylase 107.
Amylenhydrat 42.
Amyloid 80.
Amylnitrit 43.
Amylopectin 80.
Amylose 80.
Amylum 80.
Anaerobe Spaltung 78.
Analyse 2.
Ananasäther 50.
Angelikasäure 51.
Anhydride 7.
Anilin 84.

- Anilinblau 98.
 Anisaldehyd 91.
 Anisol 87.
 Anissäure 91.
 Anthocyane 102.
 Anthoxanthine 102.
 Anthracen 99.
 Anthrachinon 99.
 Anthraglykoside 99.
 Anthranilsäure 91.
 Antifebrin 84.
 Antipyrin 84, 100.
 Arabinose 77.
 Arabit 57.
 Areca 105.
 Arginin 60, 73.
 Aromatische Reihe 32.
 Arrak 42.
 Arsenobenzolderivate 85.
 Arsine 47.
 Asparagin, -säure 62.
 Asphalt 38.
 Aspirin 91.
 Assimilation des CO₂ 53.
 asymmetrisches Atom 5.
 Atoxyl 86.
 Atropin 105.
 Aurin 98.
 Auwers 99.
 Auxochrome Gruppe 85.
 Azoverbindungen 85.

 v. Baeyer, A. 53.
 Bakelit 53.
 Barbitursäure 74.
 Behring 107.
 le Bel 5.
 Benzaldehyd 90.
 Benzidin 98.
 Benzil 98.
 Benzin 38.
 Benzoessäure 90.
 Benzol 82.
 — mehrfache Substitution 37.
 — Substitutionen 33.
 Benzolderivate, einfachste 35.
 Benzoldisulfosäuren 86.
 Benzolring 32.
 Benzolsulfosäure 86.
 Benzophenon 98.
 Benzylamin 84.
 Benzylchlorid 83.
 Benzylderivate 89.
 Berberin 105.
 Bergius 38.
 Bergmann, M. 80.
 Berliner Blau 69.
 Bernsteinsäure 62.
 Berzelius 63.
 Betaine 60.
 Bezeichnungsweise 6.
 Bienenwachs 42.
 Bier 42.
 Biorisieren 79.
 Biosen 79.
 Bismarckbraun 85.
 Bittermandelöl 90.
 Bittermandelölgrün 98.
 Biuret 73.
 Blattfarbstoff 100.
 Blausäure 68.
 Blutfarbstoff 100.
 Blutlaugensalze 69.
 Borneol 96.
 Brechweinstein 63.
 Brenzcatechin 88.
 Brenztraubensäure 59.
 Brenzweinsäure 62.
 Brucin 105.
 Bruttoformel 3.
 Buchner, E. 78, 107.
 Butadien 39.
 Butan 38.
 Butter 79.
 Buttersäuren 50.
 Butylalkohol 42.

 Cadaverin 58.
 Calciumcarbid 40.
 Calciumcyanamid 70.
 Caffein 103.
 Calmette 107.
 Camphan 96.
 Campher 96.
 Cannizzaro 53.
 Caprin-, Capron-, Caprylsäure
 50.
 Caramel 79.

- Carbamid s. Harnstoff.
 Carbamidsäure 71.
 Carbocyclische Stoffe 32.
 Carbohydrasen 107.
 Carbolsäure 87.
 Carboniumbasen 98.
 Carboniumsalze 4.
 Carbonsäuren 11, 15.
 Carboxylase 78, 107.
 Carboxylgruppe 21.
 Carbylamine = Isonitrile.
 Carius 2.
 Casein 106.
 Catechine 92.
 Cellobiose 79.
 Cellulase 107.
 Celluloid 80.
 Cellulose 80.
 Cerebroside 97.
 Ceresin 38.
 Cerylalkohol 42.
 Cetylalkohol 42.
 Chinin 105.
 p-Chinon 88.
 Chinolin 104.
 Chitin 78.
 Chitosamin 78.
 Chloräthyl 41.
 Chloral, -hydrat 53.
 Chlorbenzol 83.
 Chlorcyan 70.
 Chlorkohlensäure 71.
 Chloroform 41.
 Chlorophyll 53, 100.
 Cholesterin 50, 95.
 Cholin 58.
 Cholsäure 95.
 Chondrosamin 78.
 Chloressigsäuren 49.
 Chortoluole 83.
 Chromon 102.
 Chromophore Gruppe 85.
 Chrysarobin 99.
 Cineol 96.
 Cis-Formen 5.
 Citral 53.
 Citronensäure 65.
 Cocain 105.
 Codein 105.
 Colamin 58.
 Colchicin 105.
 Collodium 80.
 Coniin 105.
 Cracken 38.
 Cremor tartari 63.
 Crotonaldehyd 53.
 Crotonsäure 51.
 Cumarin 93, 102.
 Cuproxam 80.
 Curare 105.
 Cyan 67.
 Cyanamid 70.
 Cyanessigsäure 49.
 Cyanhydrine 17.
 Cyanide 11.
 Cyanur — 67.
 Cyansäure 70.
 Cyansalze, komplexe 69.
 — 68.
 Cyclische Stoffe 7, 32.
 Cyclohexan 95.
 Cyclopentan 81.
 Cymol 82.
 Cystein, Cystin 60.
 Cytosin 101.
 Dekalin 99.
 Dehydrasen 107.
 Dehydrierung 7.
 Depside 92.
 Dermatol 91.
 Desmolasen 107.
 Desmotropie 59.
 Dextrine 80.
 Dextrinose 79.
 dextrogyr 5.
 Diäthylsulfat 43.
 Diäthylsulfid 45.
 Diamantstruktur 4.
 Diamine 25.
 Diastase 42, 107.
 Diazoaminoverbindungen
 84.
 Diazokörper 36.
 Diazomethan 46.
 Diazoverbindungen 84.
 Dibenzyl 98.
 Digitalis 97.

Dioxyaceton 76.
Diphenyl 98.
Diphenylmethan 98.
Disaccharide 79.
Dismutation 53, 107.
Dispersionsmittel 106.
Dispersoid 106.
Diureide 74.
Doppelcyanide 69.
Dulcin 87.
Dulcit 57.
Dynamit 56.

Edeleanu 38.
Edestin 106.
Ehrlich, F. 42.
— Paul 98, 107.
Ester 43.
Eiweißionen 106.
Eiweißstoffe 106.
Elaidinsäure 51.
Elastin 106.
Elementaranalyse 2.
Eosin 94.
Emodine 99.
Emulsin 107.
Emulsoide 106.
Enolform 59.
Entquellung 106.
Enzyme 107.
Erdöl 38.
Erepsin 107.
Ergosterin 50, 95.
Erucasäure 51.
Erythrit 57.
Erythrose 76.
Essigäther 49.
Essigsäure 49.
Essigsäureanhydrid 52.
Ester 14.
Esterasen 107.

Fehlingsche Lösung 63.
Fermente 107.
Ferro-, Ferricyankalium
69.
Fette 50.
Fettgas 38.
Fettreihe 7.

Fettsäuren 19, 48.
Fibrin 106, 107.
Fibrinogen 106.
Fischer, Emil 53, 57, 60, 75, 78,
92, 97, 103, 106.
— Franz 38, 82.
Flavon 102.
Flavonderivate 92.
Flavonfarbstoffe 97.
Fleischmilchsäure 59.
Fluorescein 94.
Formaldehyd 53.
Formalin 53.
Formamid 52.
Formiate 48.
Formonitril 68.
Formose 53.
Freudenberg 92.
Friedel-Craftsche Reaktion 82.
Fructose 78.
Fuchsin 98.
Fumarsäure 66.
Furan 100.
Furol 100.
Fuselöle 42.

Gärung 42, 78.
Gärungsenzyme 107.
Galaktane 80.
Galaktose 78.
Galalith 53.
Gallensäure 95.
Gallerte 106.
Gallussäure 91.
Gay-Lussac 44.
Gel 106.
Gentiobiose 79.
Gerben 92.
Gerbstoffe 92.
Globin 106.
Globuline 106.
Glucoheptose 78.
Gluconsäure 78.
Glucosamin 78.
Glucose 78.
Glucuronsäure 78.
Glutarsäure 62.
Glutathion 60.
Glycerin 56.

Glycerinaldehyd 76.
Glycerose 76.
Glykogen 80.
Glykokoll 49.
Glykol 27, 55.
Glykolaldehyd 57.
Glykolsäure 49, 59.
Glykolyse 59.
Glykoproteide 106.
Glykosidasen 107.
Glykoside 97.
Glyoxal 55.
Graebe 99.
Graphit 82.
Graphitstruktur 32.
Graham 106.
Graukalk 54.
Grenzkohlenwasserstoffe 9.
Griß 84.
Grignardsche R. 47.
Grubengas 38.
Grundgesetze 20.
Grünspan 49.
Guanidin 73.
Guajacol 88.
Guanin 103.
Guano 103.
Guttapercha 96.

Hämin 106.
Hämoglobin 106.
Härten der Öle 51.
Haloide 8.
Hantzsch 4, 98.
Harn 72.
Harnsäure 103.
Harnstoff 72.
— techn. 70.
Harnstoffsynthese 1, 70.
Haworth 75.
Heilserumtherapie 107.
Helfferich 75.
Hemicellulose 80.
Herzog, R. O. 80.
Heß 80.
Heterocyclische Stoffe 32.
Hexamethylentetramin 53.
Hexane 38.
Hexite 57.

Hexosane 80.
Hexosen 78.
Hippursäure 49, 90.
Histamin 100.
Histidin 100.
Histone 106.
van 't Hoff 5.
Hofmann, A. W. 82.
Hoffmannstropfen 44.
Holz 80.
Holzessig 49.
Holzgeist 42.
Homatropin 105.
homipolare Bindung 4.
Homologe Reihen 9.
Honig 79.
Honigstein 94.
Hydracrylsäure 59.
Hydrastin 105.
Hydrazine 46.
Hydrazobenzol 85.
Hydrazone 17, 53.
Hydrierung 7.
Hydrochinon 88.
Hydrolasen 107.
Hydrolyse 7.
Hyosecyamin 105.

Imidazol 100.
Indican 102.
Indigo 102.
Indirubin 102.
Indol 102.
Indoyl 102.
Initialzündler 56.
Inosit 95.
Inulin 78.
Invertase 107.
Invertzucker 79.
Irvine 75.
Isatin 102.
Isochinolin 104.
Isocyclische Stoffe 32.
Isomaltose 79.
Isomerie 3.
Isonitrile 46, 68.
Isopren 39, 96.
Isophthalsäure 94.

- Japancampher** 96.
Jodoform 41.

Käse 79.
Kaffeesäure 93.
Kakodyl 47.
Kaliumcyanid 68.
Kalkstickstoff 70.
Kandiszucker 79.
Karrer 106.
Katalase 107.
Kautschuk 96.
 — synthet. 39.
Kefyr 79.
Kekulé 32.
Kephalin 58.
Keratin 106.
Kerzen 50.
Ketone 18.
Ketonsäuren 59.
Ketosen 75.
Kleesalz 61.
Konfiguration 5.
Kognak 42.
Kohlehydrate 75.
Kohlensäure 71.
Kohlenstoff, Valenzen 4.
Kollagen 106.
Kolloide 106.
 — Stoffe 106.
Koordinationszahl 4.
Kondensation 7.
Kongorot 98, 99.
Knacken der Erdöle 38.
Knallsäure 70.
Kreatin, -inin 73.
Kreosot 88.
Kresol 87.
Kryoskopie 3.
Kumys 79.
Kunsthonig 79.
Kunstseide 80.
Küpenfarbstoff 102.
Kuppelung 84.
Kwass 42.
Kynurensäure 104.

Labenzym 107.
Laktase 107.

Lactone 29, 59.
Laktose 79.
Ladenburg 105.
laevogyr 5.
Lanolin 50.
Lassaignesche Probe 2.
Laevulinsäure 59.
Lebedew 78.
Lebenskraft 1.
Lecithin 58.
Legumin 106.
Leichenwachs 50.
Leim 106.
Lemery 1.
Leucin 60.
Lichenin 80.
Liebermann, C. 99.
Liebig 41.
Lignin 80.
Ligroin 38.
Limonen 96.
Linol-, Linolensäure 51.
Lipasen 107.
Lister 87.
Lysin 60.
Lysol 87.
Lyxose 77.

Malachitgrün 98.
Maleinsäure 66.
Malonsäure 62.
Maltase 107.
Maltose 79.
Malzbereitung 80.
Malzzucker 79.
Mandelsäure 89.
Mannane 80.
Mannit 57.
Mannose 78.
Marggraf 78.
Melasse 79.
Melibiose 79.
Melinit 87.
Mellithsäure 94.
Menthan 96.
Menthol 96.
Mercaptane 9, 45.
Mesitylen 82.
Met 42.

- Meta — 37.
 Metaldehyd 53.
 Metallverbindungen 47.
 Metamerie 44.
 Methan 8, 38.
 Methanal 53.
 Methanol 42.
 Methylalkohol 42.
 Methylamin 46.
 Methylchlorid 41.
 Methylen 22.
 Methylenblau 104.
 Methylglyoxal 55, 78.
 Methylphenole 87.
 Methylviolett 98.
 Meyer, K. H. 59, 68.
 Milch 79.
 Milchsäure 59.
 Milchsäuregärung 78, 107.
 Milchzucker 79.
 Mirbanöl 83.
 Mittasch 38.
 Molgewicht 3.
 Monosen 75.
 Morphin 105.
 Morton 44.
 Moschus, künstlicher 83.
 Mucin 106.
 Murexidprobe 103.
 Muskelproteine 106.
 Myricylalkohol 42.
 Myrosin 107.

Naphtalin 99.
 Naphthene 38, 95.
 Naphtholblau 99.
 Narkose 41, 44.
 Narcotin 105.
 Neuberg, C. 53, 78, 107.
 Neradole 53, 92.
 Neurin 58.
 Neosalvarsan 85.
 Nicotin 105.
 Nicotinsäure 101.
 Nitrile 11, 68.
 Nitrobenzole 34, 83.
 Nitroglycerin 56.
 Nitromethan 46.
 Nitrophenole 87.
 Nitrosamine 46.
 Nomenclatur 6.
 Nucleinsäure 103, 106.
 Nucleoproteide 106.

Octadecylalkohol 42.
 Ölsäure 51.
 Olefine 23, 39.
 Olein 50.
 Ophiotoxin 107.
 Opium 105.
 optische Aktivität 5.
 Orcin 88.
 Ortho — 37.
 Osazone 78.
 Osmotischer Druck 3.
 Oxalsäure 61.
 Oxamid 61.
 Oxime 17.
 Oxoniumverbindungen 101.
 β -Oxybuttersäure 59.
 Oxydation 7.
 Oxydasen 107.
 Oxysäuren 29.
 Oxytoluole 87.
 Ozokerit 38.

Palmitin 50.
 Palmitinsäure 50.
 Papain 107.
 Papaverin 105.
 Papier 80.
 Para — 37.
 Parabansäure 74.
 Paraffin 38.
 Paraffine 9, 38.
 Paraldehyd 53.
 Pasteur 5, 63.
 Pasteurisieren 79.
 Pech 82.
 Pectinstoffe 80.
 Pelletierin 105.
 Pentane 38.
 Pentite 57.
 Pentosane 80.
 Pentosen 77.
 Pepsin 107.
 Peptidasen 107.
 Peptone 106.
 Pergamentpapier 80.

- Perseit 57.
 Petroläther 38.
 Petroleum 38.
 Pflaster 50.
 Phenacetin 87.
 Phenanthren 99.
 Phenazin 104.
 Phenolphthalein 94.
 Phenetidin 87.
 Phenetol 87.
 Phenole 35, 87.
 Phenyl 35.
 l-Phenylalanin 89.
 Phenylendiamine 83.
 Phenylhydrazin 84.
 Phlorizin 97.
 Phloroglucin 88.
 Phosgen 71.
 Phosphatide 58.
 Phosphine 47.
 Phosphorproteide 106.
 Phthalimid 94.
 Phthalsäure 94.
 Phytol 42, 100.
 Phytosterine 95.
 Picoline 101.
 Pikrinsäure 87.
 Pinen 96.
 Piperazin 101.
 Piperidin 101.
 Piperin 105.
 Polyosen 80.
 Polypeptide 60, 106.
 Polysaccharide 80.
 Pombe 42.
 Porphyrine 100.
 Pringsheim 80.
 Prolin 100.
 Propan 38.
 Propargylalkohol 42.
 Propionsäure 50.
 Propylalkohol 42.
 Propylen 39.
 Protamine 106.
 Proteasen 107.
 Proteide 106.
 Proteine 106.
 Proteinoide 106.
 Pseudoform 19.
 Psicain 105.
 Pulegon 96.
 Purinbasen 103.
 Putrescin 58.
 Ptomaine 58.
 Pyrazin 101.
 Pyrazol 100.
 Pyridin 101.
 Pyrimidin 101.
 Pyrogallol 88.
 Pyrone 101.
 Pyrrol 100.
 Pyrrolidin 100.
 Quartäre Basen 46.
 Quellung 106.
 Racemische Stoffe 63.
 Radikal 7.
 Raffinose 79.
 Reduktion 7.
 Resorcin 88.
 Rhodan, -ide 70.
 Ribose 77.
 Ricin 107.
 Ricinusöl 51.
 Ringe 7.
 Ringzucker 95.
 Rohrzucker 79.
 Rosanilin 98.
 Rosolsäure 98.
 Rum 42.
 Runge 87.
 Saccharase 107.
 Saccharin 91.
 Saccharose 79.
 Saké 42.
 Salicin 97.
 Salicylsäure 91.
 Saligenin 91.
 Salvarsan 85.
 Sarkosin 49.
 Säurederivate 21.
 Säuren, zweibasische 26, 30.
 Säurederivate 28.
 Scheele 53, 56, 59, 68.
 Schlagende Wetter 38.

- Schlangengifte 107.
Schleimsäure 64.
Schießbaumwolle 80.
Schmelzpunkt 2.
Schmieröl 38.
Schwefelfarbstoffe 87.
Schweitzers Reagens 80.
Seifen 50.
Seignettesalz 63.
Senföle 70.
Serin 60.
Siedepunkt 2.
Siliciumverbindungen 47.
Sinigrin 97.
Skatol 102.
Skopolamin 105.
Skleroproteine 106.
Sole 106.
Solveol 87.
Sorbit 57.
Sorbose 78.
Spaltungsprodukte der Eiweiß-
stoffe 106.
Spiritus 42.
Sprengelatine 56.
Sprit 42.
Stärke 80.
Stärkezucker 78.
Stearin 50.
Stearinsäure 50.
Sterine 50, 95.
Steinkohlenteer 82.
Stereomerie 5.
Stilben 98.
Stovarsol 86.
Strophantus 97.
Strychnin 105.
Strukturformeln 4.
Styrol 82.
Substitution 7.
— doppelte 22.
Subtraktion 7.
Sulfanilsäure 86.
Sulfitsprit 42.
Sulfinsäuren 45.
Sulfocyansäure 70.
Sulfonal 54.
Sulfosäuren 34, 86.
Sulfonsäuren 45.
Suprarenin 88.
Suspensionen 106.
Suspensoide 106.
Tannalbin 92.
Tannigen 92.
Tannin 91, 92.
Taurin 58.
Tautomerie 59.
Terephthalsäure 94.
Te-pene 96.
Terpentinöl 96.
Terpin 96.
Terpineol 96.
Tetrachloräthan 41.
Tetrachlorkohlenstoff 41.
Tetraedertheorie 4.
Tetralin 99.
Tetramethylen 81.
Thebain 105.
Thein 103.
Theobromin 103.
Theocin 103.
Theophyllin 103.
Thiazin 104.
Thioäther 45.
Thioalkohole 9, 45.
Thiophen 100.
Thrombase 107.
Thymin 101.
Thymol 87.
Tiglinsäure 51.
Tinte 91.
Toddy 42.
Tollens 78.
Toluidine 84.
Toluol 82.
Toxine 107.
trans-Formen 5.
Traubensäure 63.
Traubenzucker 78.
Tropacocain 105.
Tropan 105.
Tropasäure 105.
Trehalose 79.
Trichloräthylen 41.
Trimethylamin 46.
Trimethylen 81.
Trinitrotoluol 83.

- Trional 54.
Trioxyglutarsäuren 64.
Triphenylmethan 98.
Triphenylmethyl 98.
Trommersche Probe 72.
Tropäoline 85.
Tropin 105.
Tryptase 107.
Tryptophan 102.
Tunicin 80.
l-Tyrosin 89.
- Ungesättigte Verbindungen 31.
Unverdorben 84.
Uracil 101.
Urease 72, 107.
Ureide 74.
Urethan 71.
Uronium 72.
Urotropin 53.
Urteer 82.
- Valeriansäure 50.
Valin 60.
Vanillin 91.
Vaselin 38.
Verseifung 7.
Vierwertigkeit 4.
Vinyl 39.
Viscose 80.
- Wachse 50.
Walrat 42, 50.
Warburg, O. 68, 107.
Wein 42.
Weingeist 42.
Weinsäuren 63.
Weinstein 63.
Werner 4.
Wieland 107.
Willstätter, Rich. 53, 78, 100, 102,
105, 107.
Windaus, A. 50, 95, 105.
Wöhler 1, 72.
- Xanthin 103.
Xylidine 84.
Xylit 57.
Xylole 82.
Xylose 77.
- Yoghurt 79.
- Zemplén 75.
Zimmtsäure 93.
Zucker 75.
Zuckerabbau 53.
Zuckerrohr 79.
Zuckersäuren 64.
Zymase 78, 107.
Zymohexosen 78.



Grundriß der Anorganischen Chemie

von Prof. CARL OPPENHEIMER

Dr. phil. et med. in Berlin

Dreizehnte, neubearbeitete Auflage. 1927. 8°. VII, 332 Seiten

Kartonierte M. 7.—

Grundriß der Physiologie

für Studierende und Ärzte

Erster Teil: Biochemie

von Professor CARL OPPENHEIMER

Dr. phil. et med. in Berlin

Fünfte, neubearbeitete und vermehrte Auflage.

1925. Gr.-8°. VIII, 376 Seiten mit 7 Abbild. Geb. M. 12.—

Zweiter Teil: Biophysik

von Professor Dr. OTTO WEISS

Dir. d. Physiol. Instituts Königsberg i. Pr.

Dritte, vermehrte Auflage. 1925. Gr.-8°. XII, 324 Seiten
mit 180 Abbildungen und einer farbigen Tafel. Geb. M. 10.80

Teil I und Teil II in einem Band gebunden M. 19.50

Der Mensch als Kraftmaschine

von Prof. Dr. CARL OPPENHEIMER

Dr. phil. et med. in Berlin

1921. 8°. VIII, 118 Seiten. M. 2.20

Die Carbazolgruppe

Von Dr. GEORG COHN, Charlottenburg

1919. Gr.-8°. VIII, 317 Seiten. M. 7.—, gebunden M. 10.—

Die störenden Einflüsse auf das Eintreten und die Eindeutigkeit analytischer Reaktionen

Von Dr. W. STADLIN

1921. 8°. 71 Seiten. Steif broschiert M. 1.—

GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG

- Anatomie.** LEHRBUCH. Professor *A. Rauber*. Neu ausgestatt. Ausg., bearb. von Professor Dr. *F. Kopsch*. 12. Aufl.
- Abt. 1. ALLGEMEINER TEIL. 320 z. T. farbige Abbildungen. 1923. Geb. M. 8.—
- Abt. 2. KNOCHEN, BÄNDER. 430 z. T. farbige Abbildungen. 1922. Geb. M. 11.—
- Abt. 3. MUSKELN, GEFÄSSE. 401 z. T. farbige Abbildungen. 1922. Geb. M. 15.—
- Abt. 4. EINGEWEIDE. 474 z. T. farbige Abbild. 1922. Geb. M. 13.—
- Abt. 5 6. NERVENSYSTEM, SINNESORGANE, nebst Anhang: GRUNDZÜGE DER OBERFLÄCHEN- UND PROJEKTIONS-ANATOMIE. 518 z. T. farbige Abbildungen. 1923. Geb. M. 16.—
- Anatomie.** GRUNDRISS DER WISSENSCHAFTLICHEN. Zum Gebrauch neben jedem Lehrbuch der Anatomie für Studierende und Ärzte. Professor Dr. *W. Lubosch*. 66 Abbildungen. 1925. M. 10.—, geb. M. 12.—
- Arzneipflanzen, DEUTSCHE.** Vorlesungen über Wirkung und Anwendung. Für Ärzte und Studierende. Geh. Med.-Rat Professor Dr. *Hugo Schulz*. 1921. M. 7.80, geb. M. 10.50
- Arzneistoffe, UNORGANISCHE.** Vorlesungen über Wirkung und Anwendung. Geh. Med.-Rat Professor Dr. *Hugo Schulz*. 1920. M. 7.50, geb. M. 10.—
- Arzneiwirkungen, ELEMENTE DER.** Privat-Dozent Dr. *H. Handovsky*. 3 Abbildungen. 1925. M. 1.80
- Bakteriologische und serologische Technik.** *J. Piorkowski*. 7 Abbildungen und 4 Tafeln. 1923. Kart. M. 2.70
- Biologische Konstitutionslehre.** GRUNDRISS. Privat-Dozent Dr. *Hans Günther*. 1922. Kart. M. 2.40
- Chemikalien und Drogen, DIE WICHTIGSTEN.** Für ärztliches und pharmazeutisches Hilfspersonal zusammengestellt von Dr. *Arthur Schlockow*. 1923. Kart. M. 1.20
- Chirurgische Propädeutik.** Eine allgemeine chirurgische Diagnostik für Studierende und Ärzte. Professor Dr. *E. Sonntag*. 135 Abbildungen. 1925. M. 5.—, geb. M. 6.50
- Diagnostische Technik.** FÜR DIE ÄRZTLICHE PRAXIS. Ein Handbuch für Studierende und Ärzte. Geh. San.-Rat Prof. Dr. *J. Schwalbe*. 380 Abbildungen. 1923. M. 12.—, geb. M. 15.—
- Elektrotechnik.** Reg.-Rat Dipl.-Ing. *V. Vieweg*. 2. Aufl. der ELEKTROMECHANIK U. ELEKTROTECHNIK von Dr. *F. Gr nbaum*. 173 Abbildungen. 1924. Geb. M. 6.—
- Entwicklungsgeschichte des Menschen, KOMPENDIUM.** Prof. Dr. *L. Michaelis*. 10. völlig umgearbeitete Aufl. von Prof. Dr. *R. Weissenberg*. Etwa 70 Abbildungen und 4 Tafeln. Erscheint im Mai 1927. Etwa M. 6.—
- Geburtshilflicher Operationskurs.** LEITFADEN. Geh. Rat Professor Dr. *A. Döderlein*. 14./15. Aufl. 173 Abbildungen. 1923. Kart. M. 3.60

GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG

- Geburtshilflich-gynäkolog. Untersuchung.** LEITFADEN. Prof. Dr. *Karl Baisch*. 4. Aufl. 97 Abbildungen. 1920. Kart. M. 3.—
- Geschlechtskrankheiten.** GRUNDRISS. Für Studierende und Ärzte. Prof. Dr. *Karl Zieler*. 2. Aufl. 17 Abbildungen im Text und auf 1 Tafel. 1922. Geb. M. 3.—
- Geschlechtskrankheiten.** LEHRBUCH. Für Studierende und Ärzte. Prof. Dr. *Max Joseph*. 9. Aufl. 53 Abbildungen nebst einem Anhang von 90 Rezepten. 1923. Geb. M. 3.—
- Geschlechtsleben des Menschen.** GRUNDRISS. Dr. *Placzek*. 2 verb. u. verm. Aufl. 1926. M. 4.80, geb. M. 6.50
- Hämatologie, KLINISCHE.** TASCHENBUCH. Dr. *von Dörmarus*. 3. verbess. Aufl. Mit einem Beitrag „Röntgenbehandlung bei Erkrankungen des Blutes und der blutbereitenden Organe“ von Prof. *H. Rieder*. 8 Abbild. u. 1 farbige Tafel. 1922. Kart. M. 2.40
- Hautkrankheiten.** LEHRBUCH. Für Studierende u. Ärzte. Prof. Dr. *Max Joseph*. 10. Aufl. 63 Abb. im Text einschl. 2 Tafeln nebst einem Anhang von 233 Rezepten. 1923. Geb. M. 3.50
- Herzkrankheiten.** KURZES LEHRBUCH. Für Studierende und Ärzte. Pr.-Doz. Dr. *P. Schrumpf*. 40 Abb. 1922. M. 3 20
- Histologie.** GRUNDRISS DER NORMALEN HISTOLOGIE UND MIKROSKOPISCHEN ANATOMIE Dr. *Alfred Brauchle*. 59 Abbildungen. 1925. Kart. M. 4.80
- Lungenkrankheiten.** LEHRBUCH. Prof. Dr. *A. Bacmeister*. 3. Aufl. 107 Abbild. u. 4 Tafeln. 1923. M. 7.50, geb. M. 10.—
- Medizinalstatistik.** EINFÜHRUNG. Prof. Dr. *K. Kipfalt*. 4 Abbildungen 1919 M. 2.—
- Medizin.-chemische und mikroskop. Technik.** *Franz Müller u. Fritz Sachs*. 25 Abb. u. 1 Doppeltaf. 1923. Kart. M. 1.50
- Operationssaal, OPERATION UND ORDNUNGSMÄSSIGER BETRIEB.** Prof. *Kappis*. 28 Abb. 1927. M. 4.80, geb. M. 6.—
- Pathologische Anatomie.** LEITFADEN. Für Zahnheilkunde-Studierende und Zahnärzte. Prof. Dr. *R. Östreich*. 2. Aufl. 36 Abbildungen. 1920. Geb. M. 3.30
- Pharmakologie.** THEORETISCHE U. KLINISCHE. Lehrbuch für Studierende und Ärzte. Prof. Dr. *H. v. Hoflin* und Prof. Dr. *Fr. Müller*. 2. erweit. Aufl. 1924. M. 4.20, geb. M. 6.—
- Pharmakotherapie.** EINFÜHRUNG. Prof. Dr. *R. v. den Velden* und Dr. med. et phil. *P. Wolff*. 1925. M. 6.60, geb. M. 8.—
- Physikalisches Praktikum DES NICHTPHYSIKERS.** Theorie und Praxis der verkommenden Aufgaben für alle, denen Physik Hilfswissenschaft ist. Dr. *F. Grünbaum* und Ingenieur Dr. *R. Lindt*. 3. Aufl. besorgt von Baurat Dr. *R. Lindt* und Priv.-Doz. Dr. *W. Möbius*. 133 Abb. 1921. Geb. M. 5.—

GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG

- Physiologie.** GRUNDRISS. Für Studierende der Zahnheilkunde und weitere Kreise. Prof. Dr. *Otto Krummacher*. 2. verbess. Aufl. 1 Tafel und 21 Abbildungen. 1922. Geb. M. 3.—
- Praxis, ÄRZTLICHE IM AUSLANDE.** Geh. San.-Rat Prof. Dr. *J. Schwalbe*. 3., verb. und verm. Aufl. 1922. M. 2.50
- Prothetik, KLINISCHE.** Einführung. Dr. med. et med. dent. *Ad. Ohrlein*. 66 Textabbildungen. 1923. Kart. M. 1.10
- Prüfungsordnung FÜR ÄRZTE VOM 5. JULI 1924.** Mit 6 Zeugnis-Mustern. 2. Aufl. Mit einem Anhang: Neuere ergänzende Bestimmungen. 1925. M. 0.75
- Psychiatrische Untersuchungen, ANLEITUNG.** Prof. Dr. *Hans Seelert*. 3 Bilder. 1926. Geb. M. 5.40
- Psychokathartische Behandlung NERVÖSER STÖRUNGEN** (Psychoneurosen — Thymopathien) für Ärzte u. Studierende. Dr. *Ludwig Frank*. 1927. M. 10.—, geb. M. 11.50
- Psychologie, MEDIZINISCHE.** Leitfaden für Studium und Praxis. Professor Dr. *E. Kretschmer*. 3. verbess. Auflage. 24 Abbildungen. 1926. M. 15.30, geb. M. 17.50
- Röntgendiagnostik. INNERER KRANKHEITEN.** GRUNDRISS. Für Studierende und Ärzte. Prof. Dr. *F. Munk*. 3. verb. Aufl. 297 Abbildungen. 1926. M. 14.50, geb. M. 16.50
- Röntgentechnik, LEITFADEN DER ZAHNÄRZTLICHEN.** Dr. *H. Schindler*. 76 Abbildungen. 1927. Geb. M. 3.90
- Sekret- und Blutuntersuchungen. DIAGNOSTISCHER LEITFADEN.** San.-Rat Dr. *C. S. Engel*. 2. völlig umgearb. Aufl. 144 Abbild. und 1 farbige Tafel. 1920. M. 3.50, geb. M. 5.—
- Terminologie, Roth's Klinische.** 10. Aufl. Neubearbeitet von Geh. Hofrat Dr. *K. Doll* u. Dr. *H. Doll*. 1925. Geb. M. 11.40
- Therapeutische Technik FÜR DIE ÄRZTL. PRAXIS.** Ein Handbuch für Ärzte und Studierende. Geh. San.-Rat Prof. Dr. *J. Schwalbe*. 6. Auflage. 685 Abbild. 1923. M. 15.—, geb. M. 18.—
- Untersuchungsmethoden, MIKROSKOPISCH-ANATOMISCHE.** *El. Wolff*. 1923. Kart. M. 3.—
- Wirtschaftstaschenbuch FÜR WISSENSCHAFTLICHE ASSISTENTEN.** Herausgeg. von Dr. *J. Hadrich*. 1925. Geb. M. 10.—
- Zahn- und Mundkrankheiten. GRUNDRISS.** Professor Dr. *A. Albu* †. 2. verbess. Auflage herausgegeben v. Geh. Rat Prof. Dr. *H. Strauß* und Prof. Dr. *E. Becker*. 2 dreifarbige Tafeln und 29 Textabbildungen. 1922. Geb. M. 3.75
- Zoologie. GRUNDRISS DER ALLGEMEINEN.** Für Studierende der Medizin und Ärzte. Professor Dr. *A. Kühn*. 2. verbess. Auflage. 1926. M. 13.20, geb. M. 15.—
- Zoologisches Taschenbuch FÜR STUDIERENDE.** *Selenka Goldschmidt*. 7. Aufl. von Professor Dr. *R. Goldschmidt*. 1. Heft: Wirbellose. 368 Abbild. 2. Heft: Wirbeltiere. 292 Abbild. 1923. Heft 1/2. Kart. M. 6.—

GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG

Jetzt wieder vollständig

Stark veränderte und vermehrte Auflage

Die Methoden der organischen Chemie

(Weyls Methoden)

Unter Mitarbeit von hervorragenden Fachgelehrten
herausgegeben von Professor Dr. J. HOUBEN, Berlin

Band I: Allgemeiner Teil

3., völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. 1925. Gr.-8°.
XXVII, 1340 Seiten mit 2 Tafeln und 851 Abbildungen.
M. 66.—, in Halbfranz M. 75.—

Band II: Spezieller Teil

3., völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. 1925. Gr.-8°.
XXVII, 1431 Seiten mit 53 Abbild., 2 Tafeln und 1 Kurve.
M. 75.—, in Halbfranz M. 84.—

Band III: Spezieller Teil

2., völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. 1923. Gr.-8°.
XXXVIII, 1117 Seiten mit 35 Abbildungen.
In Halbleinen M. 42.—, in Halbfranz M. 45.—

Band IV: Spezieller Teil

2., völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. 1924. Gr.-8°.
XXVIII, 1046 Seiten mit 26 Abbildungen.
In Halbleinen M. 48.—, in Halbfranz M. 51.—

Die neue Auflage weist wesentliche Erweiterungen auf. Alle Bearbeiter haben es sich angelegen sein lassen, durch sorgfältige Überprüfung und Ergänzung der Literatur den Wert des Werkes noch zu erhöhen . . . Alles in allem kann die neue Auflage dem Fachmanne aufs wärmste empfohlen werden, und die Anschaffung des Werkes ist für jeden, der organisch arbeitet, eigentlich eine Notwendigkeit.

Chemiker-Zeitung

GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG

Lehrbuch der Enzyme

**Chemie, Physikalische Chemie
und Biologie**

Von

Professor Carl Oppenheimer

Dr. phil. et med. in Berlin

Unter Mitarbeit von

Dr. Richard Kuhn

o. ö. Prof. am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich

1927. Gr.-8°. IX, 660 Seiten. Mit 18 Abbildungen
M. 33.—, in Ganzleinen gebunden M. 36.—

Es muß als ein ganz besonders glücklicher Gedanke der Autoren bezeichnet werden, daß sie alles das aus dem Fermentwerke, was sich lehrbuchmäßig darstellen ließ, in dem Lehrbuch der Enzyme vereinigt haben. Sie haben damit ein übersichtliches Lehrbuch über den Wissenszweig von den Fermenten geschrieben und ein Werk von außerordentlicher Brauchbarkeit geschaffen, das zur Einführung in die Lehre von den Fermenten und zu ihrem Studium bestens geeignet ist.

Pharmazeutische Zeitung

GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG

Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig