

Prof. C. Oppenheimer

Grundriss
der
organischen Chemie

10. Auflage

Leipzig
Verlag von Georg Thieme.



Dv 4360¹⁰

Ex libris Philippi Hildebrand
Luisburgi anno 1914.

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Grundriß der Anorganischen Chemie

von

Prof. Dr. phil. et med. C. Oppenheimer, München.

Neunte neubearbeitete Auflage.

Gebunden M. 4.80.

Das schnelle Erscheinen der Auflagen von Oppenheimers Leitfaden zeugt wieder von den Vorzügen und der günstigen Aufnahme des Büchleins. Dem Charakter in erster Linie als Repetitorium entsprechend, ist der prägnante Inhalt bis auf die neueste Zeit sorgfältig ergänzt; das wird dazu beitragen, dem Leitfaden namentlich in den Kreisen der Medizin-studierenden neue Freunde zu erwerben.

(Deutsche medizinische Wochenschrift.)

Grundriß der Biochemie.

Für Ärzte und Studierende

von

Prof. Dr. phil. et med. C. Oppenheimer, München.

Gebunden M. 9.—.

Referent kann den Kollegen das Studium dieses vortrefflichen Buches aufs allerdringendste empfehlen.

(Allgemeine medizinische Central-Zeitung.)

Wer eine kurzgefaßte, den Bedürfnissen des Praktikers Rechnung tragende Orientierung dieses Gebietes wünscht, dem kann dieses neue Werk Oppenheimers nicht warm genug zur Anschaffung empfohlen werden.

(Münchener medizinische Wochenschrift.)

ig.
ie
chen.

Grundriß
der
organischen Chemie

von
Prof. Carl Oppenheimer

Dr. phil. et med. in München

Zehnte neubearbeitete Auflage

Buches
ng.)
rechnung
ie Werk
en.)
ift.)

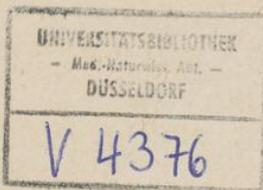
Leipzig 1918

Verlag von Georg Thieme



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

Copyright 1918 by Georg Thieme, Leipzig, Germany.



Druck von C. Grumbach in Leipzig.

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 Lehr-

büchern 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 eingesprengt 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 Einzel Tatsachen 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.

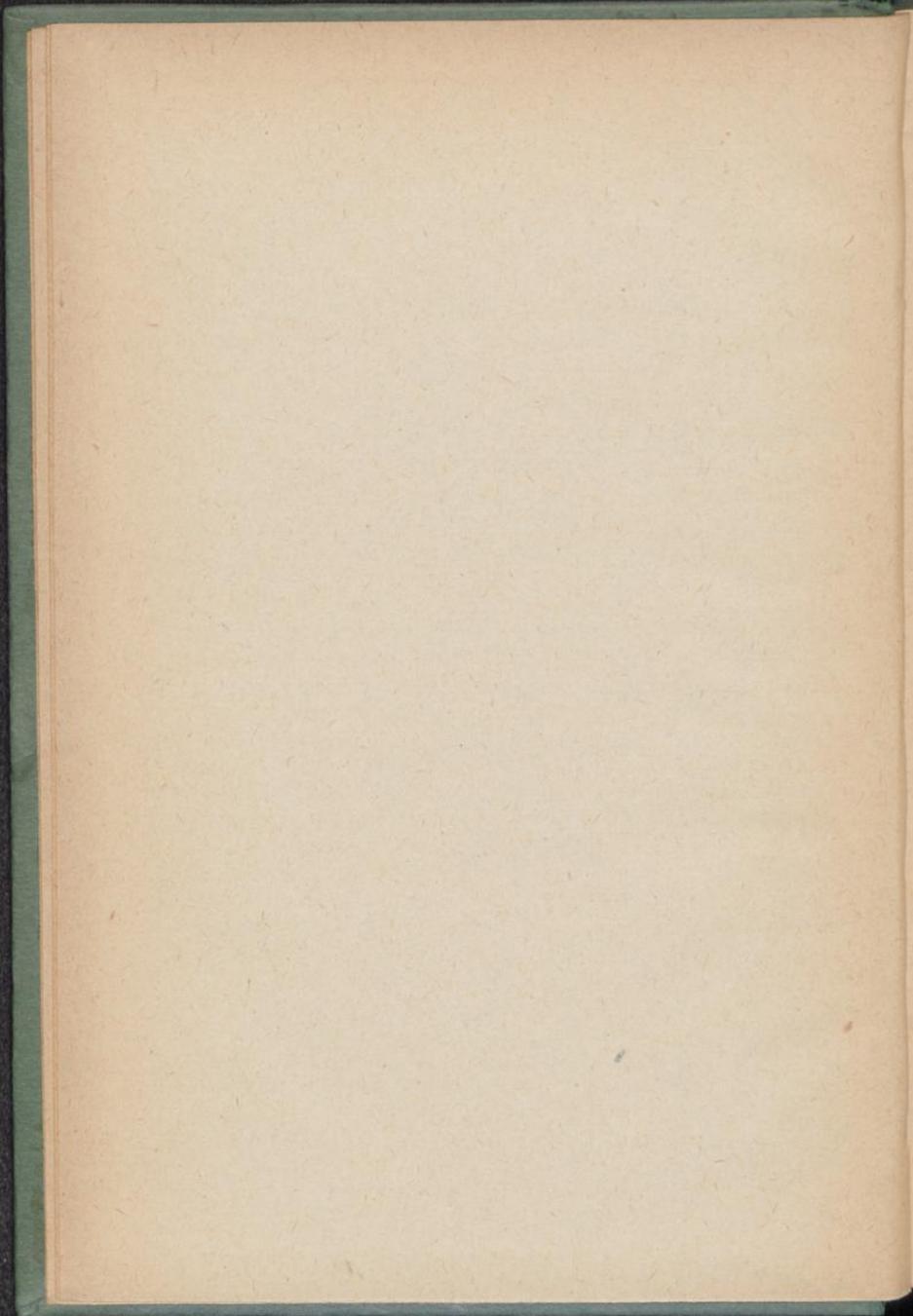
Der Verfasser.

Vorwort zur zehnten Auflage.

Die vorliegende zehnte Auflage ist in allen Teilen durchgesehen und ergänzt. Insbesondere erschien es mir wichtig, einige Fragen, die mit der Kriegswirtschaft zusammenhängen, etwas ausführlicher zu behandeln, so insbesondere Acetylen, die Kohlenwasserstoffe, Kautschuk usw. Ganz umgearbeitet sind unter anderem das Kapitel Gerbstoffe, sowie vor allem die Kapitel über die Heterocyclischen Verbindungen. Ich habe die Puringruppe jetzt ebenfalls dorthin gestellt, und das Kapitel über Alkaloide wesentlich erweitert. Bei der großen Wichtigkeit aller dieser Stoffe bedarf dieses Vorgehen keiner weiteren Begründung.

München, im September 1918.

Der Verfasser.



V
E
E
B
S
S
N

U

D

H
G
A
C

P
S
R

O

A
K
E

D

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite		Seite
Vorwort	III—V	Ungesättigte Kohlenwasser- stoffe	34
Einleitung.		Alkylchloride (Isomerien)	34
Erklärung und Inhalt des Na- mens „Organische Chemie“	1	Diamine	34
Elementaranalyse	2	Dicyanide	35
Bruttoformel	7	Zweiwertige Alkohole	36
Strukturformel	8	Säurederivate.	
Stereochemisches	9	Chlor-, Amino-, Cyansäuren	38
Nomenklatur	12	Oxysäuren	39
Allgemeiner Teil.		Zweibasische Säuren	40
Unterschied zwischen Fett- reihe und aromatischer Reihe	14	Ungesättigte Verbindungen	42
Die fünf Grundgesetze	14	II. Aromatische Reihe.	
I. Fettreihe.		Charakteristik der Benzol- derivate	43
A. Einfache Substitutionspro- dukte des Methans.		Einfache Substitution.	
Halogenide	17	Chloride	45
Grenzkohlenwasserstoffe	19	Nitroprodukte	46
Amine	19	Aminokörper	46
Cyanide	20	Oxykörper (Phenole)	47
Alkohole.		Mehrfache Substitution.	
Primäre	21	Isomerien, Säurederivate usw.	49
Sekundäre, tertiäre	22	Spezieller Teil.	
Reaktionen aller einwerti- gen Alkohole: Äther, Ester usw.	23	A. Fettreihe.	
Oxydation primärer Alk.	24	I. Grenzkohlenwasserstoffe und ihre Derivate.	
„ sekundärer „	26	Paraffine	51
„ tertiärer „	26	Petroleum, Benzin usw.	53
Aldehyde	26	Ungesättigte Kohlen- wasserstoffe.	
Ketone	28	Äthylen, Allylverbindungen	55
Einbasische Säuren	29	Butadiene	55
B. Doppelte Substitution.		Acetylen	56
Dihaloide	33		

	Seite		Seite
Haloide	58	V. Kohlehydrate	112
Alkohole, Einwertige	59	Die Zucker	113
alkohol. Gärung	60	Pentosen	114
Amylalkohol	63	Hexosen	115
Ester	64	Biosen	121
Äther	65	Polyosen	123
Thioalkohole und Thioäther	66	Stärke	123
Amine	67	Cellulose, Papier usw.	124
Ammoniumbasen	68		
Hydrazine	69	B. Cyclische Verbindungen.	
Phosphine, Arsine, Metall- verbindungen	69	I. Carbocyclische Verbindungen.	
Fettsäuren	70	Ringe mit 3—5 Gliedern	127
Essigsäure und Derivate	71	Sechsringe	127
Höhere Fettsäuren	74	Benzol, Toluol usw.	127
Fette, Seifen	75	Nitrobenzol	129
Ungesättigte Säuren	78	Anilin	129
Säurederivate	79	Diazoverbindungen usw.	131
Aldehyde	80	Azokörper	132
Ketone	82	Sulfosäuren	133
		Phenole	133
II. Mehrwertige Verbindungen.		Mehrwertige Phenole	135
Mehrwertige Alkohole	84	Benzaldehyd	138
Glycerin	85	Benzoessäure und Derivate	139
Pentite usw.	86	Gerbstoffe	141
Komplizierte Aminoverbin- dungen, Cholin, Lecithin	88	Ungesättigte Säuren	142
Alkoholsäuren	89	Phtalsäure usw.	143
Aminosäuren	92	Hydrierte Benzolderivate	144
Zweibasische Säuren	94	Terpene und Kampfer	145
Äpfelsäure, Weinsäure	97	Kautschuk	147
Mehrwertige Oxysäuren	99	Glykoside	147
Dreibasische Säuren	99	Diphenyl, Triphenyl- methan	149
Ungesättigte zweibasische Säuren	100	Kondensierte Ringe	152
III. Cyanverbindungen	100	II. Heterocyclische Verbindungen.	
Doppelcyanide	103	Pyrrol, Imidazol	154
IV. Kohlensäurederivate 107		Pyridin usw.	156
Harnstoff	108	Kondensierte Ringe	158
Harn	109	Indigo	159
Guanidin, Kreatin usw.	110	Purine	160
Ureide und Diureide	111	Chinolin	162
		Alkaloide	163
		Eiweißstoffe	166
		Toxine und Fermente	170

Einleitung.

§ 1.

Als gegen das Ende des siebzehnten Jahrhunderts durch *Lémer*y 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 zurzeit 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.**

Oppenheimer, Grundriß d. org. Chemie. 10. Aufl. 1

Der Kohlenstoff bildet also den eigentlichen Kern aller zur organischen Chemie gezählten Stoffe. Er verbindet sich zunächst in verschiedenen Verhältnissen mit Wasserstoff, und diese an sich schon zahlreichen Kohlenwasserstoffe liefern nun wieder durch Eintritt anderer Elemente eine große Zahl von Verbindungen. Die wichtigsten dieser Elemente sind Sauerstoff und Stickstoff, dann Schwefel und die Halogene. 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 HCl aus und weist die entstandene H_2SO_4 durch $BaCl_2$ nach.

Halogene. Man glüht mit Atzkalk, löst dann in HNO_3 und prüft mit $AgNO_3$ auf Cl, Br u. 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 (Fp.) und Siedepunkt (Kp.) anzugeben. Ersteren bestimmt man, indem man eine kleine Menge der feingepulverten Substanz in ein Kapillarröhrchen 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.



Fp.



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 zu Kohlendioxyd, das man durch Kalilauge bindet; H zu H₂O, 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 CO₂ 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. H₂SO₄ und einem Tropfen Quecksilber in Ammonsulfat übergeführt wird. Beim Destillieren mit KOH entweicht dann das Ammoniak und wird in titrierter H₂SO₄ aufgefangen und so maßanalytisch bestimmt. Die Methode wird bei physiologischen Analysen (Harn, Nahrungsmittel) fast ausschließlich benutzt. Auch die Aufschließung mit einem Gemisch von konz. H₂SO₄ und konz. HNO₃ (*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

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

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

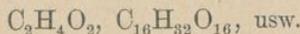
gefunden. Wir wollen aus diesen Prozentzahlen die Verhältniszahlen der Atome C:H:O finden, d. h. wieviel Atome C, wieviel Atome H, wieviel Atome O das Molekül enthält. Da die Prozentzahlen das Produkt aus Zahl und Gewicht der Atome darstellen, müssen wir sie zu diesem Zweck durch die Atomgewichtszahlen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

$$\text{C:H:O} = 3,33 : 6,67 : 3,33$$

das heißt 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 Volum Wasserstoff, also das spezifische Gewicht des Gases.

Da nun alle Gase nach dem *Avogadro'schen* 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 Me-

thode 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

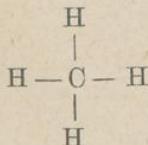


Solche Körper, die bei gleicher empirischer Formel doch verschieden sind, heißen isomer.

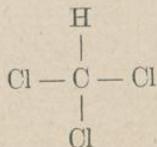
Derartige Verschiedenheiten müssen also ihren Grund haben in Verschiedenheiten im Bau, in der Struktur des Moleküls. Man hat nun Mittel und Wege gefunden, um diesen feineren Bau der Moleküle zu untersuchen: Struktur- oder Konstitutionsformeln aufzustellen.

§ 4.

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



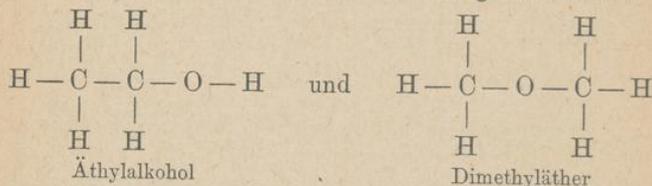
Methan



Chloroform

Diese Formeln sind die **Strukturformeln** im Gegensatz zu den empirischen oder Bruttoformeln CH_4 bzw. CHCl_3 .

Ihren eigentlichen Wert erlangen die Strukturformeln aber erst dann, wenn es sich um Verbindungen handelt, bei denen die empirische Formel keinen Aufschluß mehr über die Art der Bindung der Atome geben kann, mit andern Worten, wenn die Existenz von Isomeren möglich ist. Betrachten wir z. B. einen Körper $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, so sehen wir, daß in ihm die Atome in verschiedener Weise miteinander verbunden sein können, je nachdem die beiden C-Atome direkt oder durch Vermittlung des Sauerstoffs aneinander gebunden sind:



Diese ausführlichen Formeln sind jedoch unübersichtlich und umständlich zu handhaben. Man kann sie deshalb abkürzen, indem man diejenigen Gruppen, über deren Struktur kein Zweifel besteht, in zusammengezogener Form schreibt. Da z. B. die Schreibung CH_3 - über die Bindung der Wasserstoffatome keinen Zweifel zuläßt, schreibt man den Äthylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ oder noch kürzer $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, den Dimethyläther $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

Solche abgekürzten Strukturformeln nennt man **Konstitutionsformeln** oder **rationelle Formeln**.

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 $-\text{OH}$ 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 nun 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 zum Teil 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 zum Teil 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.

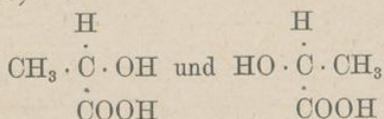
Da man zu ihrer Erklärung die gegenseitige Bindung der Atome — die ja bei allen die gleiche ist — nicht mehr heranziehen kann, führt man die Unterschiede auf die räumliche Lagerung der Atome zurück. *Van 'tHoff* und *le Bel* stellten gleichzeitig die sogenannte stereochemische Theorie auf. Nach ihr liegen die Valenzen eines Kohlenstoffatoms in den Richtungen der Achsen eines regelmäßigen Tetraeders, in dessen Zentrum das Kohlenstoffatom selbst befindet. Dies ist die gleichmäßigste Art der Verteilung der Valenzrichtungen im Raume, denn jede von diesen bildet mit jeder der 3 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 4 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).

Bei Stoffen mit einem asymmetrischen C gibt es also 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 wird, also die Aktivität des Moleküls aufhebt.

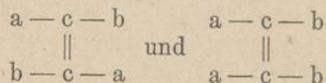
Mit der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome steigt sehr rasch die Zahl der Stereomeren: Bei mehr als einem asymmetrischen Atom sind nämlich auch verschiedene Verbindungen möglich, deren Formeln sich nicht mehr wie Bild und Spiegelbild verhalten, diese unterscheiden sich dann nicht nur in optischer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

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. Als Konsequenz der Tetraedertheorie muß man nun annehmen, daß zwei einfach miteinander verbundene Kohlenstoffatome 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 2 Stellungen fixieren können,



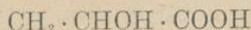
Die erstere ist die axialsymmetrische oder „trans“-Form, die letztere die plansymmetrische oder „cis“-Form. Die beiden Verbindungen, die diesen Stellungen entsprechen, sind ebenfalls stereomer. Löst man die doppelte Bindung, so tritt Rotation ein, die Verschiedenheit der Stellungen verschwindet: Beide Stereoisomeren geben nach Aufhebung der Doppelbindung dasselbe Produkt. (§ 66.) Ganz ähnliche Stereoisomeren finden sich bei Körpern, die an Stickstoff doppelt gebundene Gruppen enthalten.

§ 6.

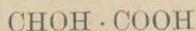
Nomenklatur.

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. Methylalkohol, Propylamin, Benzylcyanid; 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



CHOH · COOH = Butandioldisäure.

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 zusammengeschlossen haben. Diese Stoffe gehören also der cyclischen (auch aromatischen) 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 oder dergl. ein, so nennt man die Ringe heterocyclisch (§ 32).

Man könnte nun annehmen, daß die ungeheure Mannigfaltigkeit der organischen Substanzen einer großen Zahl von Gesetzen bedürfte, um ihre Entstehung in Kategorien zu bringen. Dem ist aber nicht so.

Alle organischen Reaktionen (mit verschwindenden Ausnahmen) folgen 5 Grundgesetzen, und diese sind: Substitution, Oxydation, Reduktion, Addition, Subtraktion.

1. **Substitution** ist der wechselseitige Austausch gleichwertiger Atome oder Atom-

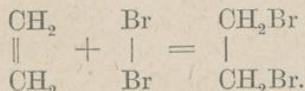
gruppen, sog. Radikale¹⁾. Das einwertige Wasserstoffatom kann ersetzt werden durch das gleichfalls einwertige Chlor-, Natrium-, Silberatom, durch das einwertige Radikal $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ usw.; das zweiwertige Sauerstoffatom durch das gleichfalls zweiwertige Schwefelatom oder zwei einwertige usw. usw.

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

3. **Reduktion** ist umgekehrt: Zuführung von Wasserstoff oder Entziehung von Sauerstoff.

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

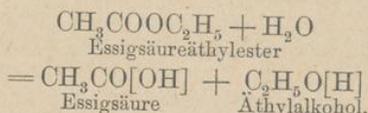
a) die eigentliche Addition von Atomen an ein Molekül kann natürlich nur dann erfolgen, wenn dieses Molekül ungesättigt ist, d. h. doppelte Bindungen enthält. Denn an ein gesättigtes Molekül kann man nichts mehr anfügen. Dagegen löst man doppelte Bindungen häufig durch Addition namentlich von Wasser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



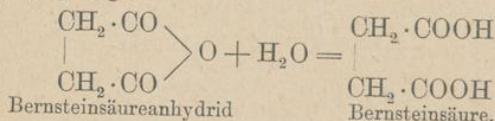
b) Viel wichtiger ist die Addition unter Sprengung des Moleküls, die **Hydrolyse**. Sie beruht meistens auf einer **Einführung von Wasser** unter Bildung von mindestens zwei neuen Produkten, den hydrolytischen Spaltprodukten. Durch Prozesse dieser Art werden kompliziertere Stoffe unter Aufnahme der Elemente des Wassers in einfachere aufgespalten.

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 frei hat, so ist ferner $-\text{N}\cdot\text{H}_2$, die sog. Aminogruppe, einwertig, dagegen $=\text{N}\cdot\text{H}$, die Iminogruppe, natürlich zweiwertig usw.

Es geschieht dies durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren, resp. Alkalien, die energischer wirken, sowie durch 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.



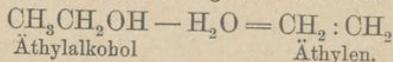
Bei ringförmigen Körpern, z. B. Säureanhydriden, kann die Verseifung auch ohne Sprengung des Moleküls vor sich gehen, d. h. das Verseifungsprodukt sind nicht zwei, sondern ein Körper. Hierbei wird nur der Ring gesprengt.



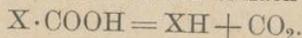
Indessen können auch kompliziertere Spaltprozesse mit der Aufspaltung eines Ringes in mehrere Bruchstücke einhergehen.

5. **Subtraktion** ist wieder die Umkehrung der Addition. Auch hier hat man zwei Unterabteilungen:

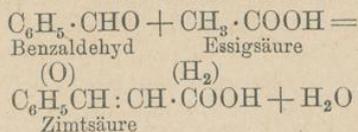
a) Die eigentliche Subtraktion innerhalb des Moleküls führt fast stets zu ungesättigten Verbindungen, da sie ja der Addition reziprok ist, die nur bei ungesättigten Verbindungen ausführbar ist.



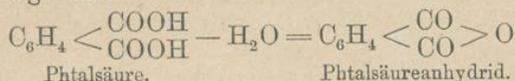
Doch gibt es auch Fälle einfacher Abspaltung ohne Bildung ungesättigter Verbindungen. Z. B. läßt sich aus manchen Carbonsäuren einfach CO_2 abspalten.



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



Die Kondensation kann auch innerhalb des Moleküls stattfinden, dann tritt eine Ringbildung auf.



Ringbildungen können aber auch unter Zusammentritt mehrerer Moleküle erfolgen; s. z. B. die Chinolinsynthese § 103.

§ 8.

Wir wollen nun an der Hand der so gewonnenen Gesetze den Aufbau und den Zusammenhang der organischen Chemie verfolgen und wenden uns zunächst zu den Verbindungen, die man als

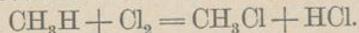
Aliphatische Reihe

bezeichnet.

Einfache Substitutionsprodukte des Methans.

Das Methan (CH₄) hat vier gleichartige Wasserstoffatome, die alle nach der Reihe substituierbar sind. Nehmen wir nun vorläufig den Komplex, das Radikal CH₃ (Methyl) als unangreifbar an, so haben wir einen Körper von der Formel CH₃ · H, den Methylwasserstoff. Könnten wir in dieser Formel dieses einzelstehende H-Atom durch Cl ersetzen, so

hätten wir CH_3Cl , Methylchlorid oder Chlor-methan¹⁾. Ebenso könnten wir dann andere einwertige Radikale einführen. In der Tat kann man durch die Einwirkung der Halogene, speziell Chlor, auf Methan die entsprechenden Haloide des Methans erhalten, während es sonst gegen alle Eingriffe Widerstand leistet. 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.

Dies ist nun in der Tat theoretisch und praktisch möglich. 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

¹⁾ Anm. Das Wort „chlorid“ deutet in der organischen Chemie stets auf Addition, daher Methylchlorid: $\text{Methyl} + \text{Cl}$, dagegen Chlormethan, d. h. Substitutionsprodukt des Methans, analog Methylamin oder Aminomethan, CH_3NH_2 usw.

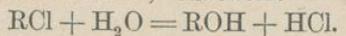
sehr wichtig, weil sie das Gebiet der organischen Chemie sehr übersichtlich machen. Denn die Stoffe, die einer homologen Reihe angehören, haben im allgemeinen sehr ähnliche chemische Eigenschaften; und soweit diese sich ändern (Fp. usw.), geschieht es fast stets gesetzmäßig.

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

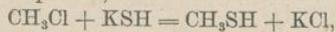
Da sich nun alle diese Körper sehr gleichartig verhalten, so hat man dem Typus dieses Kohlenwasserstoffrestes C_nH_{2n+1} den Namen **Alkyl** gegeben und schreibt einfach R (Radikal), wenn es nicht darauf ankommt, welcher Kohlenwasserstoff in Frage kommt. Will man also ganz allgemein ein Alkylchlorid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

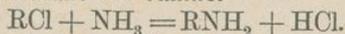


Mit KSH die den Alkoholen entsprechenden Thioalkohole oder Merkaptane,

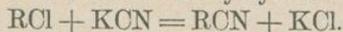


die sich von den Alkoholen durch Ersatz des O-Atomes durch S unterscheiden.

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



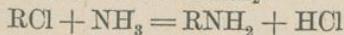
Mit Cyankalium: die Alkylcyanide oder Nitrile.



§ 10.

Amine.

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

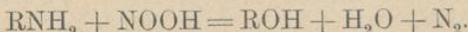


¹⁾ Von *parum affinis*, wenig verwandt, weil sie wenig reaktionsfähig sind.

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

Sie werden dargestellt aus Alkylhaloid und Ammoniak.

Durch salpetrige Säure gehen sie in die Alkohole über:

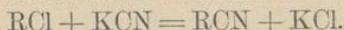


Mit Chloroform und Kalilauge geben sie die übelriechenden Isonitrile von der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{N}:\text{C}$, die sich vom fünfwertigen N ableiten, oder wahrscheinlicher vom zweiwertigen C, und dann die Formel $\text{R}-\text{N}:\text{C}$ haben.

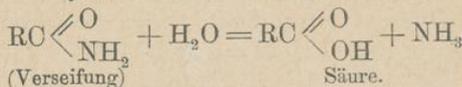
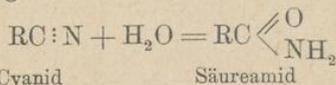
§ 11.

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-“, „Butylecyanid“, oder mit der Endung „Nitril“ nach den Säuren, in die sie übergehen. So ist Propylecyanid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$, das beim Verseifen in Buttersäure $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ übergeht, dasselbe wie Butyronitril. Methylecyanid CH_3CN , das Essigsäure gibt, ist Acetonitril. Blau-

säure 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 Alkohole 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: $CH_3 \cdot CH_2OH$.

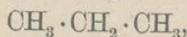
§ 13.

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;

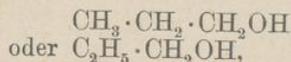
¹⁾ Es muß nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß diese alkoholische Hydroxylgruppe, auch Enolgruppe genannt, nichts zu tun hat mit dem OH^- -Ion der basischen Stoffe (vgl. Anorg. Chem.), wie es auch bei organischen Stoffen vorkommt. Die Körper mit alkoholischem Hydroxyl sind praktisch nicht elektrolytisch dissoziiert, keine Basen. Im Gegenteil ist das H der OH-Gruppe häufig durch Metall ersetzbar, wenn man z. B. Natrium in Alkohol auflöst.

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:

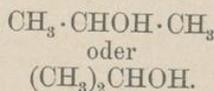


d. h. ein Methan, in dem 2 Wasserstoffe durch 2 Methylene ersetzt sind. Wir wollen aus diesem Kohlenwasserstoff den entsprechenden Alkohol darstellen, ersetzen also mit Hilfe des Jodids ein H durch OH. Es ist nun leicht einzusehen, daß hier zwei Möglichkeiten für diese Substitution vorliegen. Ersetzen wir in einer der beiden Methylgruppen ein H durch OH, so erhalten wir einen Alkohol von der Formel



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

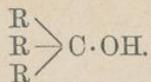


Dieser Alkohol, welcher also dem ersten isomer ist, der sog. Isopropylalkohol, stellt einen uns noch nicht bekannten Typus dar, den der **sekundären Alkohole** von der allgemeinen Formel



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

Es gibt nun auch Alkohole von der allgemeinen Formel

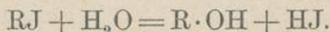


Diese bezeichnet man als **tertiäre Alkohole**.

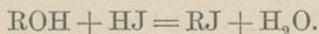
§ 14.

Für alle einwertigen Alkohole gelten nun folgende Gesetze:

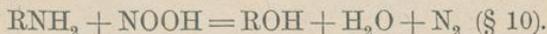
1. Sie sind darstellbar aus den Monohalogeniden der Grenzkohlenwasserstoffe durch Wasser oder besser durch wasserübertragende Agentien, z. B. kohlensaures Kali: Einfache Substitution des J gegen OH:



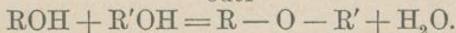
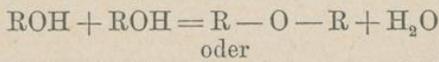
2. Sie sind in umgekehrter Reaktion durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wieder in die ihnen entsprechenden Jodide der Grenzkohlenwasserstoffe zurückzuverwandeln:



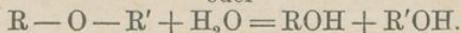
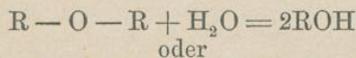
3. Sie entstehen aus den Aminen durch salpetrige Säure:



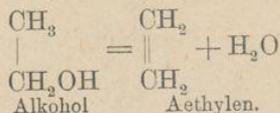
4. Zwei Moleküle eines Alkohols oder zweier verschiedener Alkohole geben durch Kondensation (Wasserabspaltung) die einfachen bzw. gemischten **Äther**, die als Anhydride der Alkohole aufzufassen sind:



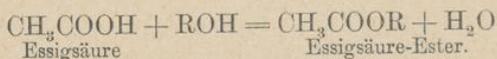
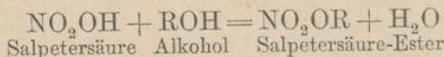
Auch diese Reaktion ist natürlich umkehrbar, indem die Äther durch Hydrolyse in Alkohole zerlegt werden:



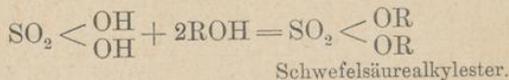
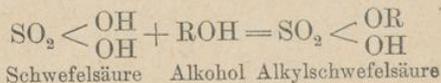
5. Auch aus einem Molekül Alkohol kann ein Molekül Wasser abgespalten werden; dabei entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe.



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).

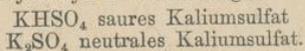


Zweibasische Säuren, z. B. Schwefelsäure, können sich mit einem oder zwei Molekülen Alkohol kondensieren¹⁾, wobei Estersäuren oder neutrale Ester entstehen:



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

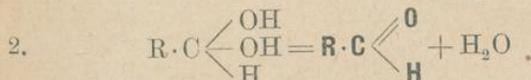
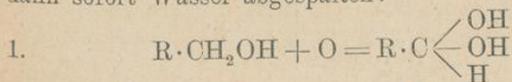
¹⁾ Genau wie bei anorganischen Salzen. So gibt Schwefelsäure mit Kaliumhydroxyd 2 Verbindungen:



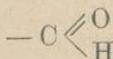
§ 15.

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**.

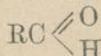
Unterwerfen wir einen primären Alkohol (Allgemeine Formel RCH_2OH) der Oxydation, so wird zuerst ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt, dann sofort Wasser abgespalten:



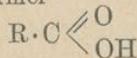
Wir erhalten bei der Oxydation primärer Alkohole zunächst Körper mit der charakteristischen Gruppe



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 H der Aldehydgruppe gegen OH werden sie zu Körpern von der Formel



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

²⁾ Zusammengezogen aus Alkohol dehydrogenatus.

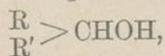
Diese Körper nennen wir **Carbonsäuren** oder einfach Säuren.

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

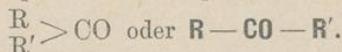
Mit dieser Stufe ist die Oxydation beendigt, eine weitere Oxydation ist nur dann möglich, wenn das Molekül zersprengt wird.

§ 16.

Oxydieren wir in derselben Weise einen **sekundären Alkohol** von der allgemeinen Formel

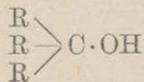


indem wir zwei Wasserstoffe wegoxydieren, so erhalten wir einen Körper von der allgemeinen Formel



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.

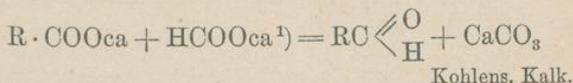
§ 17.

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:



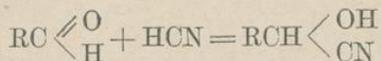
Man nennt die Aldehyde nach den zugehörigen Säuren, z. B. Acetaldehyd $\text{CH}_3 \text{CHO}$.

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).

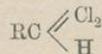
2. Sie sind zu primären Alkoholen zu reduzieren.

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, vor allem aber Blausäure, wobei Körper von folgender Formel entstehen:

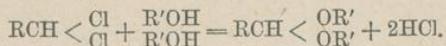


die sog. Cyanhydrine, die bei der Verseifung in Oxy Säuren übergehen (vgl. § 11).

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

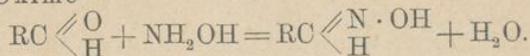


entstehen. Diese geben mit Alkohol die Acetale.



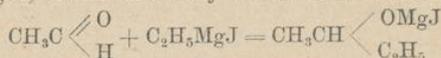
1) ca = $\frac{1}{2}$ Ca.

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 (S. 70) geben sie Additionsverbindungen, die zu allerlei Synthesen benutzt werden können.

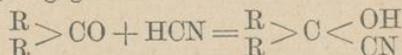


§ 18.

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, dagegen nicht mit Ammoniak.

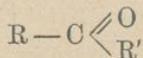


Ferner die Oxim- und Hydrazonbildung, sowie die Anlagerung von Magnesiumhalogenalkyl usw.

Man kann sich auch die Ketone von den Aldehyden abgeleitet denken durch Ersatz des Wasserstoffes der

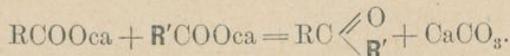
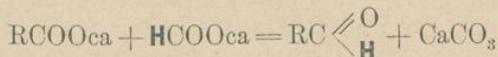


Gruppe, des sog. typischen Wasserstoffes durch Alkyl:



Darum kann man auch die Ketone in ähnlicher Weise darstellen, wie die Aldehyde: aus den Kalksalzen

organischer Säuren, nur nicht mit Ameisensäure, 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.

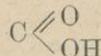
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ Dimethylketon (Aceton)

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7$ Äthylpropylketon usw.

Einbasische Säuren.

§ 19.

Die einbasischen Säuren, die sogenannten Fettsäuren, stellen Substitutionsprodukte der Grenzkohlenwasserstoffe durch die charakteristische Gruppe



dar, haben also die allgemeine Formel RCOOH .

Sie werden dargestellt:

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

§ 20.

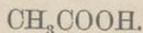
Bei den Säuren tritt uns in großer Wichtigkeit eins der Fundamentalgesetze der organischen Chemie entgegen:

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

1. Reagiert es unter Umständen ganz 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 ganz unbekümmert um das Eintreten des Substituenten wiederum wie ein Kohlenwasserstoff, indem er neue Substitutionen zuläßt.¹⁾

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“.

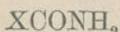
¹⁾ Ich bin mir wohl bewußt, daß es kühn ist, dieses Gesetz aufzustellen, da es zahlreiche Ausnahmen hat; doch da diese Ausnahmen zum größten Teil nicht in den Rahmen dieses Büchleins fallen, andererseits dies Gesetz für das Verständnis der Reaktionen von großer Wichtigkeit werden kann, so glaube ich dafür Entschuldigung zu finden.

§ 21.

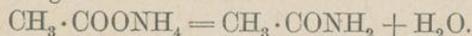
A.

Jede COOH-Gruppe, mag sie befestigt sein wo immer, reagiert in folgender Weise:

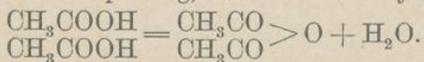
1. Sie gibt mit Basen Salze.
2. Mit Alkoholen Ester¹⁾.
3. Mit Phosphortrichlorid Körper von der Formel XCOCl, wobei X jede beliebige Kombination bezeichnen mag. Diese Körper nennt man Säurechloride. Um sie einzeln zu bezeichnen, hat man die sogenannten „Reste“ oder „Radikale“ der einzelnen Säuren, die Gruppe XCO — besonders benannt, z. B. Acetyl (von der Essigsäure) CH₃CO —, Propionyl C₂H₅CO — (nicht zu verwechseln mit Propyl C₃H₇ —) 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:



5. Geben 2 Moleküle der Säuren durch Kondensation (Wasserabspaltung) die Säureanhydride²⁾



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**;

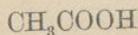
¹⁾ Mit verschwindenden Ausnahmen.

²⁾ Allerdings geben nicht alle Säuren Anhydride.

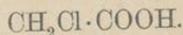
und diesem Umstand trägt auch ihre Benennung Rechnung. Wir sahen vorhin, daß Chlormethan und Methylchlorid dasselbe bedeuten; man könnte nun auch annehmen, daß man Acetylchlorid CH_3COCl auch Chloressigsäure nennen dürfte. Das wäre aber falsch. Acetylchlorid ist nach den Prinzipien der Nomenklatur ein 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 Chlorsubstitutionsprodukt 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

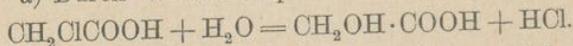


mit dem CH_3 vornehmen kann. CH_3 ist ein Kohlenwasserstoffrest, in den ich z. B. Chlor hineinsubstituieren kann. Dann bekäme ich also



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

Aminessigsäure 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_2 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 Keton-Gruppe CO : ist folglich eine Ketonssäure.

In ähnlicher Weise sind weiterhin die mannigfachsten Kombinationen möglich.

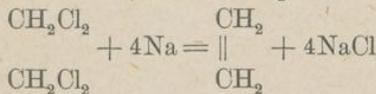
Doppelte Substitution.

§ 22.

Wir sind bereits im letzten Paragraphen von den einfachen Substitutionen abgegangen und haben Körper mit zwei Substituenten kennen gelernt. 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.

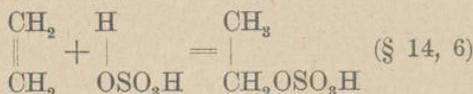
§ 23.

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.

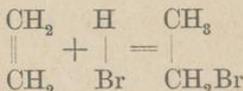


Wir gelangen auf diese Weise zu Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n} , zu ungesättigten

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 Monohalogeniden:



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 Gegenteil 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 $CH_3 \cdot CH_3$ auf zwei verschiedene Weisen 2 Chloratome hineinbringen:

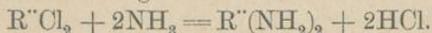
1. $CH_3 - CH \cdot Cl_2$
2. CH_2Cl
|
 CH_2Cl

¹⁾ Alkylen schreibt man R“.

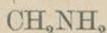
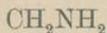
Ersteres heißt unsymmetrisches Dichloräthan oder **Äthylidendichlorid**, letzteres symmetrisches Dichloräthan oder **Äthylendichlorid**. Viel wichtiger und, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, stets gemeint sind die symmetrischen Produkte.

§ 25.

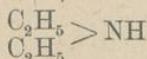
Die Dichloride geben mit Ammoniak **Diamine**:



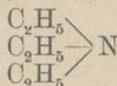
So Äthylendichlorid das Äthylendiamin:



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**



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.

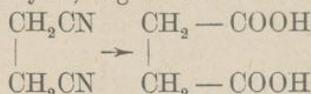
Die zweiwertigen Amine reagieren genau wie die einwertigen, gehen z. B. mit salpetriger Säure in die zweiwertigen Alkohole über.

§ 26.

Ebenfalls den Monosubstitutionsprodukten analog sind die **Dicyanide**, die aus den Dichloriden durch KCN

3*

entstehen. Sie geben bei der Verseifung (§ 11) Säuren mit zwei Carboxylen, sog. **zweibasische Säuren**:

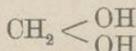


Äthylendicyanid Äthandicarbonsäure (Bernsteinsäure).

§ 27.

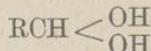
Am wichtigsten sind auch hier die **zweiwertigen Alkohole** und ihre Derivate, die ganz analog den einwertigen aus den Dihaloiden durch Wasser entstehen.

Der einfachste Alkohol wäre der Methylenalkohol,

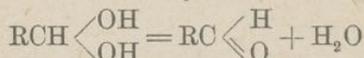


doch dieser ist nicht existenzfähig.

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



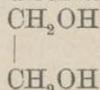
sind nicht existenzfähig, sondern spalten sofort Wasser ab und werden zu Aldehyden:



Durch Verseifung der asymmetrischen Dichloride erhält man also stets Aldehyde, nicht Alkohole¹⁾.

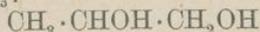
Dagegen sind die Äther dieser Alkohole beständig, die sog. Acetale (§ 18), die man aus diesen Dichloriden durch Alkohole erhält.

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



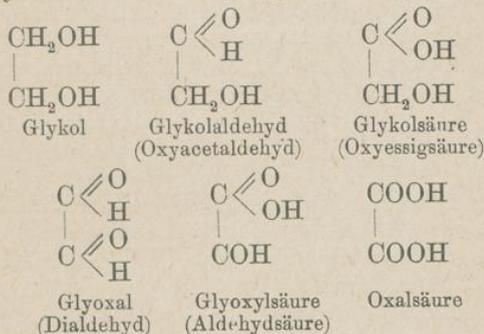
¹⁾ Eine Ausnahme ist das Chloralhydrat, s. S. 82.

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 :



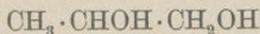
so wird die eine Gruppe sekundär; dieser Alkohol, das Methylglykol, ist also primär-sekundär. Ähnlich gibt es disekundäre, sekundär-tertiäre usw. Alkohole.

Das Glykol ist also ein diprimärer Alkohol. Als solcher reagiert es auch bei der Oxydation. Die primären Alkohole (§ 15) geben zunächst Aldehyde, dann Säuren. Wir können nun beide CH_2OH -Gruppen des Glykols nacheinander oxydieren:

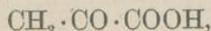


Als Endresultat finden wir also eine zweibasische Säure, die Oxalsäure.

Sekundär-primäre Alkohole geben Ketonsäuren:



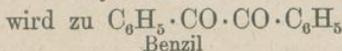
führt zu



der Brenztraubensäure. Disekundäre Alkohole geben



Hydrobenzoïn



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

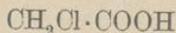
Wir finden hier wieder einen wichtigen Grundsatz:

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 verwerten, den

Säurederivaten.

§ 28.

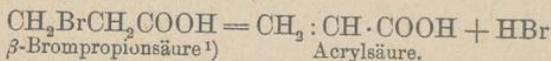
Wir haben bereits oben eine kleine Anzahl von Derivaten der Essigsäure kennen gelernt. Wir sahen, daß sich in den Stamm der Essigsäure zunächst Chlor einführen läßt. Wir erhielten einen Körper von der Formel



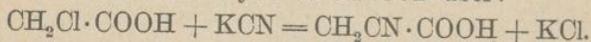
die Chloressigsäure.

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:

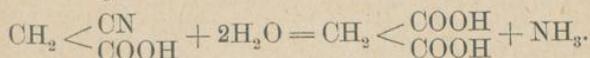


Sie gehen ferner mit Ammoniak in Aminosäuren, mit Cyankalium in die Cyanfettsäuren über:



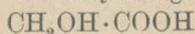
¹⁾ Man bezeichnet bei Säuren die Stellung der Substituenten vom Carboxyl an gerechnet mit α , β , γ usw.

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 Cyanfett-säuren dadurch zweibasische Säuren erhalten, aus Cyanessigsäure z. B. Malonsäure:



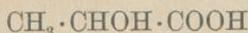
§ 29.

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

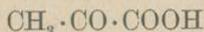


bereits als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Glykols kennen gelernt. Bei weiterer Oxydation geht sie in Oxalsäure über.

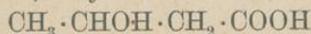
Andere Oxysäuren, die eine sekundäre Alkoholgruppe enthalten, gehen bei der Oxydation in Keton-säuren über, z. B. liefert Milchsäure:



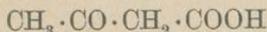
bei der Oxydation Brenztraubensäure:



Ähnlich liefert β -Oxybuttersäure

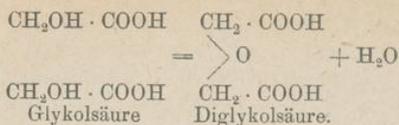


die Acetessigsäure oder β -Ketobuttersäure.

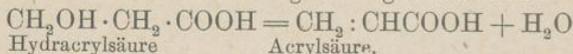


Selbstverständlich läßt sich auch diese Reaktion umkehren, indem aus Ketosäuren durch Reduktion Oxysäuren erhalten werden.

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:



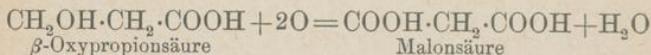
Diese ungesättigten Säuren reagieren nun wieder genau wie andere ungesättigte Körper, d. h. sie lassen leicht Additionsreaktionen zu, addieren z. B. Wasser, Brom usw.

§ 30.

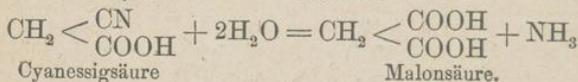
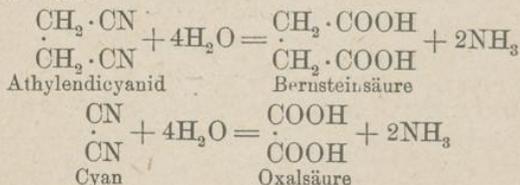
Zweibasische Säuren.

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

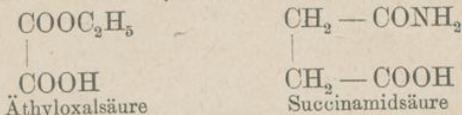
1. Sie entstehen durch Oxydation derjenigen Alkoholsäuren, die eine primäre Alkoholgruppe enthalten.



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

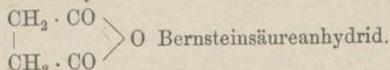


3. Sie geben ganz analog den einbasischen Säuren mit Basen Salze, mit Alkoholen Ester; ferner Säurechloride, -amide usw.; nur ist hier die Möglichkeit gegeben, daß nur eine Carboxylgruppe esterifiziert oder amidiert wird und so Estersäuren oder Amidsäuren (nicht Aminosäuren!!) entstehen, z. B.

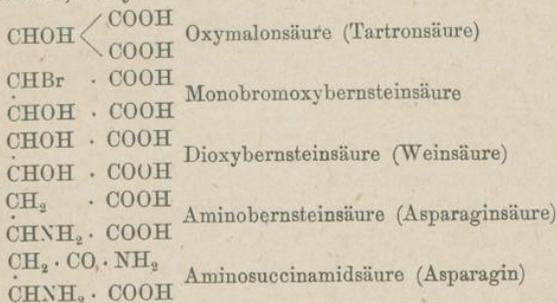


die dann natürlich einbasische Säuren sind, da ja nur eine Carboxylgruppe intakt bleibt.

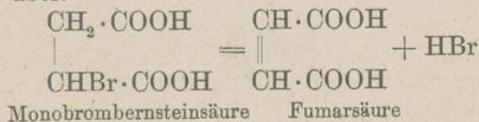
4. Sie bilden häufig Anhydride aus einem Molekül, sogenannte innere Anhydride:

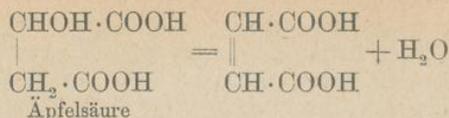


5. Sie sind wie alle anderen Säuren auch im Stamm zu substituieren und bilden so Chlor-, Amino-, Oxy- usw. Säuren, z. B.:



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



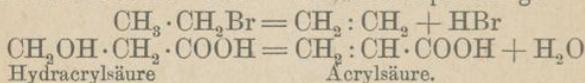


Ganz ähnliche Verhältnisse finden wir auch bei drei- und mehrbasischen Säuren.

Ungesättigte Verbindungen.

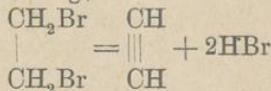
§ 31.

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 Kohlenstoff-Atomen 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: $\text{CH}_2 : \text{CH}_2 + \text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$.

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

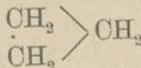


die Körper der sog. Acetylenreihe (nach dem ersten Glied, dem Acetylen $\text{CH} : \text{CH}$). Diese Verbindungen zeigen noch stärker ungesättigten Charakter als die mit Doppelbindung.

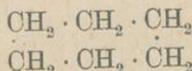
Cyclische Verbindungen.

§ 32.

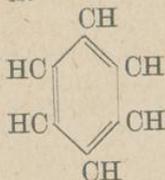
Während die bisher erwähnten Gruppen von Substanzen eine offene Kette von C-Atomen enthielten, gibt es nun zahlreiche Stoffe, die ringförmige Bildungen enthalten. Ein Ring ist schließlich auch jedes Anhydrid einer zweibasischen Säure, z. B. Bernsteinsäureanhydrid (§ 30). Doch versteht man unter cyclischen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



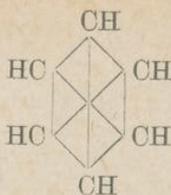
analog Tetramethylen usw. bis Hexamethylen



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



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

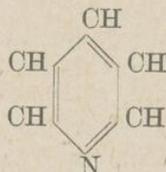


Jedenfalls hat jedes C-Atom noch eine Valenz frei, die im einfachsten cyclischen Kohlenwasserstoff, dem Benzol selbst, an H gebunden ist. Durch Anlagerung von H kann man eine oder mehrere Doppelbindungen lösen, und kommt schließlich zum Hexamethylen.

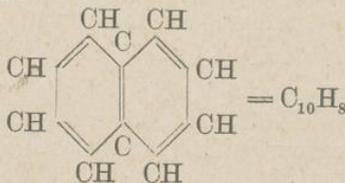
Auf die Verschiedenheiten dieser carbocyclischen Ringe gegen offene Ketten kommen wir gleich zurück.

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 (§ 103).

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 2 Cl oder 2 H addieren und erhält so Derivate der „hydrierten“ Kerne. Bei völliger Hydrierung erhält man Hexamethylderivate.

Einfache Substitutionen.

§ 33.

Viel wichtiger sind die Substitutionsreaktionen. Man kann zunächst eins der 6 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 6 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.

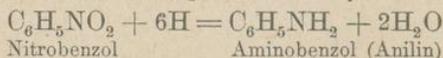
2. Die Kohlenwasserstoffe selbst sind durchaus nicht nur gegen die Halogene empfindlich, sondern noch gegen eine Anzahl anderer Agentien, namentlich **Salpetersäure** und **Schwefelsäure**.

§ 34.

Schwefelsäure gibt die sog. **Sulfosäuren**: ArSO_3H ,¹⁾ z. B. Benzolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, sehr reaktionsfähige Körper, die die Sulfogruppen verhältnismäßig leicht gegen andere Gruppen austauschen.

Salpetersäure gibt bei der Einwirkung auf aromatische Körper fast stets die sogenannten **Nitroprodukte** von der allgemeinen Formel ArNO_2 .

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.



Nitrobenzol

Aminobenzol (Anilin)

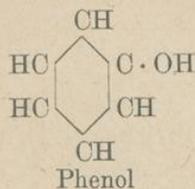
Alle Besonderheiten in der Substitution aromatischer Stoffe treten nur dann hervor, wenn die Substitution an den im Ring selbst gebundenen Kohlenstoffen, dem Kern erfolgt. Geht sie aber an den Kohlenstoffen vor sich, die nicht im Kern sitzen, sondern in den Ketten, die ihrerseits erst wieder in den Kern eingetreten sind (Methyl, Äthyl usw.), den Seitenketten, so folgen die Reaktionen den Gesetzen der Fettreihe. So ist im Methylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$, der 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot$, 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.

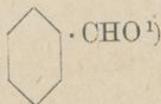
¹⁾ Als Ar schreibt man ein aromatisches Radikal im allgemeinen, ebenso wie als R ein aliphatisches.

§ 35.

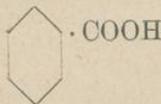
Weitere einfache Substitutionsprodukte des Benzols sind die Oxybenzole oder **Phenole**. Sie entsprechen den tertiären Alkoholen der Fettreihe, da sie ein diesen analog gebundenes Hydroxyl besitzen.



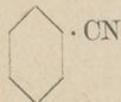
Der einfachste aromatische Aldehyd ist der **Benzaldehyd**:



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



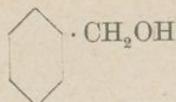
entsteht ganz normal durch Verseifung aus dem zugehörigen Nitril, dem **Cyanbenzol** (Benzonitril)



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



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

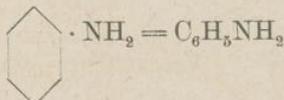


Hier ist die Hydroxylgruppe nicht in den Benzolkern, sondern in die Seitenkette eingetreten, infolgedessen hat dieser Stoff die Eigenschaften eines primären Alkohols, nicht eines Phenols.

Das einfachste Keton ist das **Acetophenon**,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_3$,
 ebenfalls in der Seitenkette substituiert.

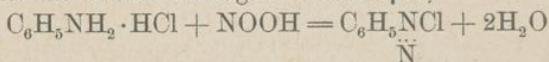
§ 36.

Weitaus die wichtigsten einfachen Substitutionsprodukte sind die Aminoverbindungen, die aus den Nitroderivaten durch Reduktion gewonnen werden. Das 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**,



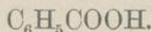
die beim Kochen mit Wasser dann erst ganz analog der Reaktion bei den Fettaminen in Phenol und Stickstoff zerfallen. Diese Diazokörper sind äußerst reaktionsfähig und von eminenter Bedeutung für die Farbstofftechnik.

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.

Mehrfache Substitutionen.

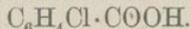
§ 37.

Die mehrfache Substitution beim Benzol und seinen Derivaten vollzieht sich genau nach denselben Grundsätzen, 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



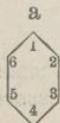
Hier reagiert entweder die Carboxylgruppe und zwar in ganz normaler Weise, indem das Radikal C_6H_5CO- , Benzoyl (nicht zu verwechseln mit Benzyl $C_6H_5CH_2-$) Verbindungen eingeht. So bildet sie ein Benzoylchlorid C_6H_5COCl , Benzamid $C_6H_5CONH_2$, Ester, Salze usw. Oder es tritt Substitution im Stamm ein. Nehmen wir z. B. eine Substitution von Chlor im Stamm an, so erhalten wir bei einfacher Substitution eine

Monochlorbenzoesäure

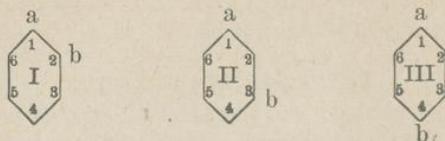


Hier tritt nun aber bei den aromatischen Körpern eine wesentliche Komplikation dazu: Es gibt nicht eine Monochlorbenzoesäure, sondern **drei**; es gibt, allgemein gesagt, nicht ein Produkt mit zwei bestimmten Substituenten, sondern drei.

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

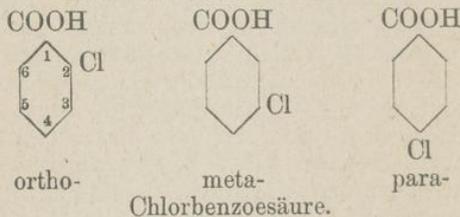


so sind drei Möglichkeiten, die Gruppe b unterzubringen, und zwar:



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

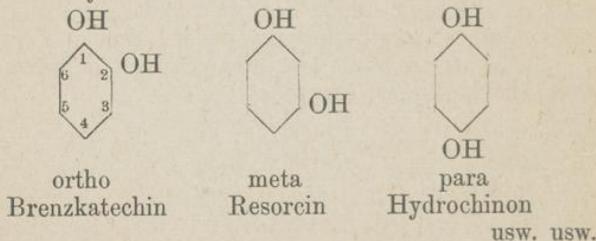
Monochlorbenzoesäuren



Chlorbenzoesäure.

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:



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.

In 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 $C_n^2H_{2n+2}$

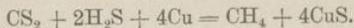
Ein Teil der hierhergehörigen Kohlenwasserstoffe entsteht bei trockener Destillation des Holzes und der Braunkohle; ferner beim Auflösen von Kohlenstoff enthaltendem Roheisen oder Spiegeleisen in Säuren.

Methan, Grubengas, CH_4 .

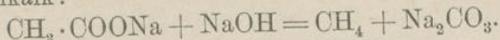
Vorkommen. Als Gärungsprodukt von Cellulose durch Bakterien in Sümpfen, in den Darmgasen; bildet natürliche Gasquellen, besonders bei Petroleumlagern (das ewige Feuer von Baku, das seit undenklichen Zeiten brennt), findet sich in Steinkohlengruben, wo es nach Mischung mit Luft heftige Explosionen (schlagende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

Synthesen: 1. Aus Kohlenoxyd + Wasserstoff durch elektrische Entladungen oder erhitztes Nickelmetall als Katalysator (s. anorg. Ch.): $CO + 6H = CH_4 + H_2O$. Auch aus fein verteilter Kohle (Ruß) + H_2 bei Gegenwart von Nickel.

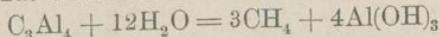
2. Nach der Synthese von Berthelot: Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff werden gemengt über glühendes Cu geleitet:



Darstellung: 1. Aus essigsurem Natrium mit Natronkalk:

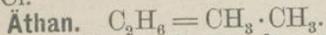


2. Aus Aluminiumcarbid mit Wasser



(vgl. dazu Acetylen S. 56).

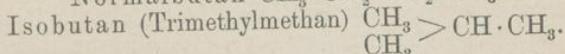
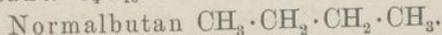
Eigenschaften. Farbloses, geruchloses Gas. Kp. -165° . Brennt mit sehr schwach leuchtender Flamme. Verbindet sich mit Chlor im Sonnenlicht unter heftiger Explosion, im zerstreuten Tageslicht allmählich, zu CH_3Cl .



Ebenfalls gasförmig, brennbar. Im Leuchtgas in geringer Menge.

Propan. C_3H_8 . Im Rohpetroleum.

Butane. C_4H_{10} . 2 Isomere:



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 (S. 57) 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

Petroleum oder Erdöl, entstanden wahrscheinlich durch Zersetzung fossiler tierischer und pflanzlicher Reste (Faulschlamm), nach einer anderen Hypothese aus Metallcarbiden des Erdinnern.

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

Es wird dann 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 Kraftmittel für Explosionsmotore usw. benutzt wird.

Das eigentliche Benzin ist die Fraktion 70–120°; vorher geht bei 40–70° der Petroläther über, nachher bis 135° das Ligroin, von 130–160° das sog. Putzöl. Diese Anteile bestehen hauptsächlich aus Hexanen C_6H_{14} bis Octanen.

Der zweite Hauptteil, das eigentliche Brennpetroleum siedet von 150–300°. 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°, 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_{28} ; außerdem entsteht Fettgas, das z. B. zur Eisenbahnbeleuchtung benutzt wird. Paraffin wird meist auf Kerzen verarbeitet. Das kaukasische Petroleum besteht hauptsächlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, den sog. Naphthenen; es liefert kein Benzin. Asphalt oder Erdpech findet sich an verschiedenen Orten vor (hauptsächlich auf Trinidad); es ist ein oxydatives Umwandlungsprodukt der höheren Kohlenwasserstoffe.

Eine große Bedeutung während des Krieges hat das Verfahren erlangt, aus hochsiedenden Rückständen, auch aus Destillaten von Braunkohle die niederen, sehr wertvollen Kohlenwasserstoffe herzustellen, und zwar

durch Erhitzen auf zirka 500° bei hohem Druck („Knackung“).

§ 39.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} .

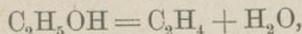
$CH_2:CH_2$ Äthylen

$CH_3 \cdot CH:CH_2$ Propylen

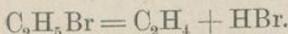
C_4H_8 Butylene (4 Isomere) usw.

Methylen CH_2 ist nicht existenzfähig.

Diese Kohlenwasserstoffe, die man **Olefine** nennt, entstehen aus den einwertigen Alkoholen durch Wasserabspaltung:



oder aus den Monohaloiden durch Abspaltung von Halogenwasserstoff vermittelt alkoholischen Kalis.



Sie addieren äußerst leicht, Halogene, Halogenwasserstoff, Wasser usw.

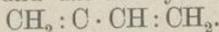
Die niederen Glieder sind Gase, die höheren flüssig.

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 $CH_2:CH:CH:CH_2$ und das Methylbutadien oder Isopren



Es gibt schon eine ganze Reihe von im Großbetriebe gangbaren Verfahren, um diese Butadiene herzustellen, die zu den schönsten Erfolgen deutscher Wissenschaft und Technik gehören (*Harries, Hofmann*). Ausgangsmaterial sind entweder hydrierte Benzole resp. Phenole, oder Pentane des Rohpetroleums (über Trimethyläthylen), oder schließlich Aceton.

§ 40.

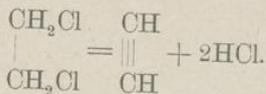
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} . **Acetylenreihe.**

$CH:CH$ Acetylen.

$CH_2C:CH$ Allylen.

C_4H_6 Crotonylen usw.

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



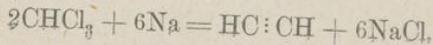
Sie sind ebenfalls zu Additionsreaktionen geneigt und gehen dadurch zunächst in Olefinderivate, dann in Paraffinderivate über. Diejenigen, welche die Gruppe $-C:CH$ enthalten, haben die Eigentümlichkeit, sehr explosive Silber- und Kupferverbindungen zu geben, die zu ihrer Isolierung und Reinigung dienen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

Acetylen $CH:CH$.

Vorkommen: In geringer Menge im Leuchtgas.

Bildung: Bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases (z. B. beim Durchschlagen des Bunsenbrenners).

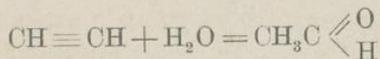
Darstellung: 1. Aus Chloroform und glühendem Kupfer oder Natrium (ganz analog wie die Paraffine aus den Mono-, die Olefine aus den Dihaloiden).



2. Aus seinem Calciumsalz, 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: Giftiges Gas, das mit hellleuchtender, stark rußender Flamme brennt. In reinem Zustande schwach angenehm riechend, bei gewöhnlicher Darstellung rührt der unangenehme Geruch von einer Beimengung von Phosphorwasserstoff her.

Acetylen, das bis vor kurzem nur zu Beleuchtungszwecken und zum „autogenen Schweißen“ von Eisen teilen (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. 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 (S. 59).

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.

Acetylen Silber, dem Kupfersalz analog.

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

§ 41.

Halogensubstitutionsprodukte.

Monochlormethan, Methylchlorid CH_3Cl durch Einwirkung von Chlor auf Grubengas. Darstellung aus Methylalkohol, Chlorzink und HCl . Süßlich riechendes Gas. Kp. -22° . Brennt wie alle Chloralkyle mit grün gesäumter Flamme. Wird als Extraktionsmittel in der Parfümfabrikation verwendet.

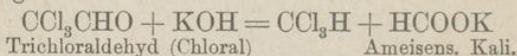
Dichlormethan, Methylendichlorid CH_2Cl_2 . Flüssig.

Trichlormethan, **Chloroform**. CHCl_3 . (*Liebig* 1831.)

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich. Nicht brennbar. Im Lichte zersetzlich. Bewirkt eingeatmet Bewußtlosigkeit (Narkose) (*Simpson* 1848). Fp. = -62° , Kp. = $61,5^\circ$. Sp. G. 1,53.

Darstellung: Fabrikmäßig aus Alkohol, 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, CHI_3 , aus Alkohol (technisch auch aus Aceton), Jod und Kalilauge. Gelbes Pulver. Fp. 119° . Unlöslich in Wasser, eigentümlich riechend. Wichtiges Antiseptikum.

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. Äthylbromid verwendet man zu kurzen Narkosen.

Trichl
Extrakt

Hyd
durch
das
hole
lichk
1 : 40
Es s
gewi
Meth

äthyl

dun
(Bo
Acet
org.

W.
leuc
gifti
und

C_2H

synt
aus

Äth

(Nä

Tetrachloraethan, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$, aus Acetylen + Chlor, Trichloraethylen $\text{CCl}_2:\text{CHCl}$ u. A. sind technisch wichtig als Extraktionsmittel für Fette und zur Vulkanisierung des Kautschuks.

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_{12} 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.

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.

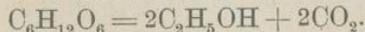
Methylalkohol (Holzgeist, Carbinol) CH_3OH . Bildung: Bei der trockenen Destillation des Holzes (Boyle 1661). (Dabei entsteht außerdem Essigsäure, Aceton, Holzteer usw., Holzkohle bleibt zurück, s. anorg. Ch.) Rein dargestellt aus seinem Oxalsäureester.

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

Bildung außer nach der gewöhnlichen Alkoholsynthese aus Jodäthan vor allem bei der Gärung aus dem Zucker durch Hefe (§ 78).

Dabei zerfällt der Zucker schließlich in Äthylalkohol und Kohlendioxyd:



(Näheres s. § 78.)

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 Calciumearbid gewonnene Acetylen durch katalytische Prozesse in Alkohol überführt. Dies Verfahren hat anscheinend eine große Zukunft (S: 57).

Produkte der alkoholischen Gärung.

Spiritus nennt man den wasserhaltigen Äthylalkohol, der im Brennereigewerbe erzeugt wird. Als hauptsächlichlicher Rohstoff dienen die Kartoffeln resp. die in ihnen enthaltene Stärke. Die Kartoffeln werden zunächst in geschlossenen Apparaten mit überhitztem Dampf bei 140—150° behandelt. Der Dampf wird plötzlich abgelassen, und durch die rasche Ausgleichung des starken Innendruckes in den Kartoffeln werden diese 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 „Maische“ wird Hefe zugesetzt und die Gärung bei niedriger Temperatur (nicht über 33°) vorgenommen. Der entstandene Äthylalkohol, dem noch Fuselöle, Glycerin, Bernsteinsäure, Acetaldehyd usw. beigemengt sind, wird abdestilliert und durch mehrfache fraktionierte Destillation in „Kolonnenapparaten“ gereinigt. Er enthält dann 96—98 % absoluten Alkohol. Das Hauptnebenprodukt sind die sehr giftigen Fuselöle, fast ganz aus isomeren Amylalkoholen (S. 63) bestehend. Sie werden jetzt aus dem zu Genußzwecken bestimmten Spiritus völlig entfernt und in der Technik viel benutzt.

Da je
giftig
schlie
bemü
schlie
die C
Zuck
nach
benut
man
(Papp
Säure
des-F

Getr
wird
schie
Schn
wein
Aus
verd
und
Frü

durc
jetzt
romy
nach
zuer
in d
geko
1,5-
7—
Bier
„Na
nach
prie

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. Eine der wichtigsten für die Zukunft könnte die Cellulose werden, die bei Behandlung mit Säuren Zucker liefert (§ 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. Solche Anlagen sind während des Krieges auch in Deutschland in Betrieb gekommen.

Ganz ähnlich ist die Darstellung von Alkohol aus Getreide (Roggen und Gerste, auch Mais). Aus Reis 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 säuerlich und stärker moussierend ist (Weißbier, Gose usw.). Es spielen hier andere Heferasen 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 Sacharomycesarten. 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 und Pyridinbasen denaturiert („vergällt“).

Der Äthylalkohol ist eine wasserhelle, angenehm riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, vom spez. G. 0,79 und Kp. 78,3°; er wirkt desinfizierend, ist mit Wasser und Äther mischbar, gutes Lösungs-

mitt
mit
Alk.
Alk.
Kor
(All
als
Zwe
Chl
Ma

(vgl.
Isob
vork

Am
öle,
ver
nut

Eiv
ein
Kö
R-C

Am

wen

ceu
wac

mittel 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.

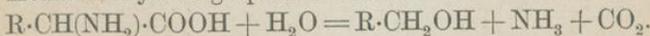
Propylalkohole. C_3H_7OH , 2 Isomere:
 Normalpropylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.
 Isopropylalkohol (Dimethylcarbinol) $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CHOH$

Darstellung aus den entsprechenden Haloiden (§ 12).

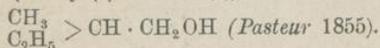
Normal-Butylalkohol bildet sich bei der Buttersäuregärung (vgl. § 78), jedoch ist der eigentliche Gärungsbutylalkohol der Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$, der auch in den Fuselölen vorkommt.

Von höheren Alkoholen sind die wichtigsten die **Amylalkohole** $C_5H_{11}OH$, 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 Eiweißabbaubausubstanzen der Maische, speziell aus Leucin, indem deren Aminogruppe durch OH ersetzt und Kohlendioxyd abgespalten wird:



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



Ein tertiärer Amylalkohol ist das als Hypnoticum verwendete Amylenhydrat $C_2H_5 - C \cdot (CH_3)_2$.

OH

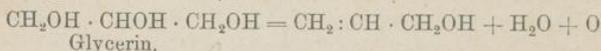
Der Cetylalkohol $C_{16}H_{33}OH$ kommt im Walrat (Ceteum) vor, einem in der Kopfhöhle der Pottwale zu findenden wachsartigen Stoff, der früher vielfach zu Kerzen verwendet wurde.

Octadecylalkohol $C_{18}H_{37}OH$ in dem Fett der Bürzeldrüse einiger Vögel; Cerylalkohol, Cerotin $C_{26}H_{53}OH$, im chinesischen Wachs; der Myricylalkohol $C_{30}H_{61}OH$ im Bienenwachs.

Von ungesättigten Alkoholen sei erwähnt der

Allylalkohol C_3H_5OH .

Darstellung: Aus Glycerin durch Oxalsäure (Wasserabspaltung und Reduktion).



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

Propargylalkohol $CH \equiv C \cdot CH_2OH$, Flüssigkeit, Kp. 114° .

§ 43.

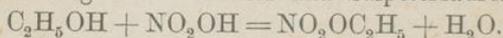
Ester

der Alkohole mit anorganischen Säuren. An Stelle einer Metallbase tritt ein Alkyl (§ 12).

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

Äthylnitrat:

Bildung. Aus Alkohol und Salpetersäure.



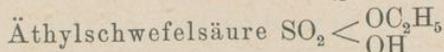
Leicht bewegliche Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser. Gibt bei der Reduktion Hydroxylamin NH_2OH .

Salpetrigsäureester $NO \cdot OR$, 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* C_2H_5ONO ist officinell.

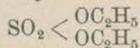
Am wichtigsten ist der Isoamylester der salpetrigen Säure $C_5H_{11}O \cdot NO$, das **Amylnitrit**, aus Fuselöl dargestellt, eine schön gewürzig riechende Flüssigkeit, die in der Medizin als krampflösendes Mittel angewendet wird.

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



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

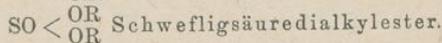
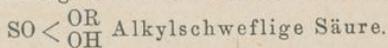
Schwefelsäurediäthylester, Diäthylsulfat,



in Wasser unlösliche Fl. Kp. 208°.

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

Ganz analog Estersäure und Ester der schwefligen Säure.



Den alkylschwefligen 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, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

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

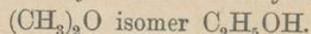
Eigenschaften. Klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol.

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

Fp. — 117° Kp. 35,5°. Sp. G. = 0,72. Feuergefährlich.

Verwendung. Als Lösungsmittel für viele Fette, Harze, Kautschuk usw. In der Medizin mit drei Teilen Alkohol gemischt als die sogenannten Hoffmannstropfen, ferner als Einspritzungen zur Erhöhung der Herztätigkeit; endlich als Anästhetikum. Er bewirkt eingeatmet Narkose. Auf die Haut gebracht, verdunstet er seiner niedrigen Siedetemperatur halber sehr schnell und erzeugt intensive Kälteempfindung und dadurch Schmerzlosigkeit (lokale Anästhesie).

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



Ferner gibt es auch unter den Äthern selbst Isomerien:

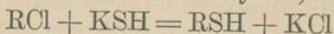
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Diäthyläther) ist isomer

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$ (Methylpropyläther) usw. Diese Form der Isomerie nennt man Metamerie.

§ 45.

Thioalkohole und Thioäther.

Die Thioalkohole oder Merkaptane entsprechen genau den Alkoholen, nur daß in ihnen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Sie entstehen aus den Alkylchloriden durch Kaliumsulfhydroxyd (analog wie die Alkohole durch Kaliumhydrat):

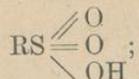


oder aus Alkoholen mit P_2S_5 .

Es sind Flüssigkeiten von sehr unangenehmem Geruch, fast unlöslich in Wasser. Geben charakteristische Verbindungen mit Quecksilber (Merkaptide). 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:

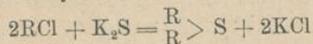


Starke Säuren; sie sind besonders in der Benzolreihe von großer Bedeutung (§ 86).

Die Sulfinsäuren haben ein O weniger: RSO_2H .

Methylmerkaptan CH_3SH in den Darmgasen. Athylmerkaptan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ist Ausgangsprodukt der Sulfonalfabrikation (§ 54).

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



Sie geben mit Alkyljodiden die Sulfoniumverbindungen mit vierwertigem S, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$, analog den Ammoniumverbindungen (s. u.) Die Hydroxyde sind ebenfalls starke Basen.

Diäthylsulfid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. Flüssigkeit, unlöslich in Wasser.

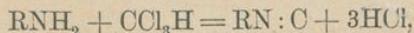
Allylsulfid $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}$ aus Allyljodid und Schwefelkalium Hauptbestandteil des Knoblauchöls. Bei der Oxydation geben sie erst Sulfoxyde $\begin{array}{l} \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array} \text{SO}$, dann Sulfone $\begin{array}{l} \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array} \text{SO}_2$.

§ 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 $\text{R}\cdot\text{NO}_2$ (s. u.) oder der Nitrile $\text{R}\cdot\text{CN}$.

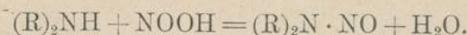
RNH_2 , primäres Amin, gibt mit Chloroform und Kalilauge sehr intensiv übelriechendes Isonitril:



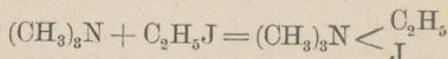
ferner mit salpetriger Säure Alkohole (§ 11).

5*

(R)₂NH, sekundäres Amin gibt dagegen mit salpetriger Säure Nitrosamine:

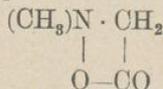


(R)₃N, tertiäres Amin wird durch salpetrige Säure nicht verändert. Die Amine sind basische Stoffe, insofern als sie mit Säuren Salze bilden, analog den Ammoniumsalzen, wobei anstatt des Kation (vgl. anorg. Ch.) NH₄ ein alkyliertes Kation RNH₃ resp. R₂NH auftritt. Der Stickstoff ist also dabei fünfwertig und nimmt dadurch basenbildende Natur an. So gibt es also Salze RNH₃Cl usw. Am stärksten wird die Baseneigenschaft, wenn man dem Stickstoffrest durch Bindung an vier Alkylgruppen die Möglichkeit nimmt, durch hydrolytischen Zerfall wieder in NH₃ überzugehen. Dann bilden sich die sogenannten quaternären Ammoniumverbindungen mit dem Kation (R)₄N, das total dissoziierte Salze bildet, z. B. (CH₃)₄NCl, und dessen Hydrate (R)₄N · OH sehr starke Basen sind und sich wie KOH verhalten, z. B. an der Luft CO₂ 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 quaternären Basen sind nicht flüchtig. Zu den Ammoniumbasen gehören auch die Betaine, häufig vorkommende Stoffe der Pflanzenwelt. Das Betain selbst, das man auch vom Glykokoll (S. 73) ableiten kann, hat die Formel



entsteht aus Trimethylamin + Chloressigsäure, also analog den quaternären Basen. Nach dieser Substanz sind

ähnliche, dieselbe Gruppierung tragende Stoffe Betaine benannt worden.

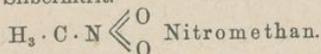
Methylamin CH_3NH_2 in der Heringslake. Gas, Kp. -6° .

Dimethylamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ im Holzessig. Trimethylamin in der Zuckerschlempe, Heringslake, vielfach in Pflanzen.

Verwandt mit den Aminen sind die Alkylhydrazine, die sich vom **Hydrazin** oder Diamin $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ 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.



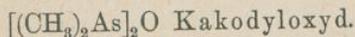
Auch Repräsentanten der in der Benzolreihe so wichtigen Diazoverbindungen (§ 84) finden sich in der Fettreihe: Diazomethan $\text{H}_2\text{C}:\text{N}:\text{N}$. Sehr giftiges Gas.

§ 47.

Phosphine und Arsine.

Analog den Aminen. CH_3PH_2 Methylphosphin, CH_3AsH_2 Methylarsin. Auch hier sind die quaternären Verbindungen starke Basen.

Zu den organischen Arsenverbindungen gehören die sehr unangenehm riechenden Kakodylverbindungen. Das Kakodyl selbst ist $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$. Aus arseniger Säure und Natriumacetat durch Zusammenschmelzen entsteht:



Kakodylsäure $(\text{CH}_3)_2\text{As} \begin{array}{l} \ll \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$, therapeutisch wichtiges Arsenpräparat.

Metallverbindungen.

Metallalkyle z. B.:

Zinkäthyl $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus Äthyljodid und Zink.
An der Luft selbstentzündlich. Wird durch Wasser
zersetzt. Andere, wie die Quecksilber- und Zinnalkyle,
sind gegen Luft und Wasser beständig.

Auch vom vierwertigen Silicium resp. vom Silan
 SiH_4 leiten sich ähnliche Verbindungen ab, z. B.
 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ usw. Ferner bilden Aluminium, Magnesium
u. a. Metalle solche „metallorganische“ Verbindungen.
Sehr reaktionsfähig, zu allerlei Synthesen vielfach be-
nutzt, sind vor allem die Magnesiumverbindungen,
z. B. Alkylmagnesiumjodide $\text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J}$ (*Grignardsche*
Reaktion vgl. S. 28).

Fettsäuren.

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (§ 19)

HCOOH Ameisensäure (Ac. formicicum)

CH_3COOH Essigsäure (Ac. aceticum)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ Propionsäure

$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ Buttersäuren

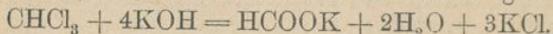
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ Valeriansäuren usw. usw.

§ 48.

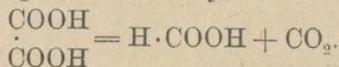
Ameisensäure $\text{H} \cdot \text{COOH}$.

Vorkommen: In den Ameisen, Brennesseln, Fich-
tennadeln, in einigen tierischen Sekreten, z. B. Schweiß.

Synthese: Aus $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ durch direkte Vereini-
gung mittelst elektrischer Entladungen oder aus CO
+ Kaliumhydrid KH ; ferner durch Oxydation von Me-
thylalkohol, oder aus Chloroform und Kalilauge:



Darstellung: 1. Durch Erhitzen von Oxal-
säure bei Gegenwart von Glycerin:



2. Aus CO + Natronkalk bei 210° unter Druck erhält man direkt Natriumformiat.

3. Durch Verseifung (§ 11) von NaCN, das neuerdings technisch aus Calciumcyanamid (§ 70) gewonnen wird.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von heftigem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch. Kp. 101°. Erzeugt auf der Haut Blasen und Geschwüre. Kräftiges Antiseptikum, das neuerdings auch als Konservierungsmittel angewendet wird. In Wasser leicht löslich.

Die Ameisensäure wirkt stark reduzierend, da sie eine Aldehydgruppe enthält (OH · CHO). Durch konz. Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlenoxyd CO und Wasser.

Ihre Salze werden Formiate genannt.

Bleiformiat $Pb(HCOO)_2$, schwer löslich in Wasser.

Quecksilberformiat in der Medizin angewendet.

Ameisensäureäthylester $HCOOC_2H_5$.

$ClCOOH$ Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure), nur in Form ihrer Ester bekannt.

§ 49.

Essigsäure $CH_3 \cdot COOH$.

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, z. B. *Bacterium aceti*, Essigmutter, in Essigsäure über. Dabei ist ein oxydierendes Ferment, Alkoholoxydase (§ 106) 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.

Eigenschaften: Reine Essigsäure ist eine stark saure, durchdringend riechende Flüssigkeit, in der Kälte zu Krystallen 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 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-
saurem Kupfer besteht.

Silberacetat. Weißer Niederschlag, schwer lös-
lich in Wasser.

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

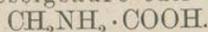
Im Stamm substituiert sind:

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

Ähnlich Di- und Trichloressigsäure.

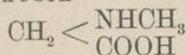
Aus Chloressigsäure mit Ammoniak erhält man die

Aminoessigsäure oder **Glykokoll**



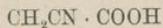
Farblose, süßschmeckende Krystalle (Leimsüß, *γλύκο-
ζόλλον*).

Wichtiges Spaltungsprodukt fast aller Eiweißkörper.
Entsteht z. B. beim Kochen von Leim mit Alkalien
oder Säuren. Als Hippursäure, Benzoylglykokoll im
Harn, vor allem der Herbivoren. An Cholsäure ge-
bunden als Glykocholsäure in der Galle. Methyl-
derivat ist das Sarkosin

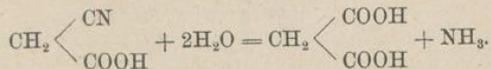


Glykokoll geht durch salpetrige Säure wie alle Amine
in den entsprechenden Alkohol, hier also die Oxy-
essigsäure oder **Glykolsäure** $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$ über.

Aus Chloressigsäure und Cyankalium entsteht die **Cyan-
essigsäure**



die beim Verseifen in Malonsäure übergeht (§§ 21, 30).



§ 50.

Höhere Fettsäuren.

Propionsäure C_2H_5COOH .

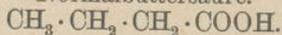
Aus dem zugehörigen primären Alkohol durch Oxydation. Aus dem Nitril C_2H_5CN (Äthylcyanid) durch Verseifen; ferner durch Gärung aus milchsaurem Kalk.

Flüssigkeit von scharfem Geruch und saurem Geschmack.

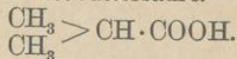
Aminopropionsäure, Alanin, Spaltungsprodukt der Eiweißkörper s. § 105.

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 Geschmack, mit Wasser mischbar.

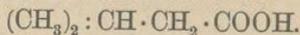
Ihr Äthylester ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die als Ananasäther verwendet wird (zu Fruchtbonbons).

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

Valeriansäuren. 4 Isomere.

Normalvaleriansäure $CH_3(CH_2)_3COOH$.

Gewöhnliche Valeriansäure.



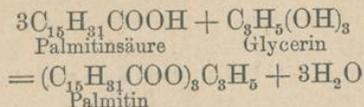
Im Schweiß, in *Valeriana officinalis* (Baldrianwurzel). Wirkt ätzend. Ihre Ester finden sich in

bukettreichen alkoholischen Getränken. Sie finden in der Parfümerie Verwendung, einige auch in der Heilkunde als Nervenmittel (Valyl usw.).

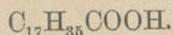
Kaprinsäure $C_{11}H_{21}COOH$. In der Ziegenbutter.
Kaprylsäure $C_8H_{15}COOH$ } in der Ziegenbutter und
Kaprinsäure $C_9H_{17}COOH$ } im Kokosnußöl.

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

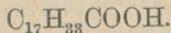
Palmitin¹⁾ ist der Triglycerinester der Palmitinsäure



Analog **Stearin** der Glycerinester der Stearinsäure



Olein der Glycerinester der ungesättigten Ölsäure



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, Baumwollsaamenöl, 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).

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

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

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

Zu Kerzen benutzt man die Stearinsäure selbst, die nebenbei auch die Palmitinsäure enthält. Fett wird durch Ausfrierenlassen und Abpressen vom Olein befreit und der Rückstand, der also vorwiegend aus Palmitin und Stearin besteht, 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 Rizinussamen 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 sogenannten Schmierseifen, die auch meist vorwiegend Ölsäure enthalten; durch Natron die festen Seifen.

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 wenig Wasser sind die Seifen löslich, durch viel Wasser werden sie z. T. zerlegt in freies Alkali und saure Fettsäuresalze; auf beiden beruht die reinigende Wirkung der Seife. Das Alkali löst den Hauttalg von der Haut ab; die sauren Salze wirken durch Adsorption lösend auf die festen Schmutzteilchen (Kohlenruß, Staub usw.).

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

Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$, Fp. 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 palmitinsäurem Calcium.

Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$. Fp. 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

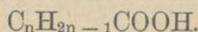
Nicht zu den eigentlichen Fetten gehörig, sondern Ester eines komplizierten Alkohols, des Cholesterins, mit Ölsäure und Stearinsäure sind die Wollfette (Adeps lanae, Lanolin), die aus der ungereinigten Schafwolle dargestellt und als ausgezeichnete, weil etwas Wasser aufnehmende Salbengrundlage viel verwendet werden. Das Cholesterin, dessen Kon-

stitution noch nicht völlig aufgeklärt ist, 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.

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

§ 51.

Ungesättigte Säuren.



Ölsäurereihe.

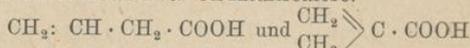
Sie entstehen aus den Fettsäuren, wie die Olefine aus den Paraffinen: aus den Bromprodukten durch Bromwasserstoffabspaltung mit alkoholischem Kali.

Akrylsäure aus α -Brompropionsäure:

$CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH = CH_2 : CH \cdot COOH + HBr$,
natürlich auch aus dem zugehörigen Aldehyd, dem Akrolein (s. u.), durch Oxydation.

Crotonsäure $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$
im Crotonsamen. 2 Stereomere (Cis-Trans-Isomerie vgl. § 5).

Außerdem noch zwei Strukturisomere.



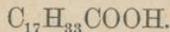
Vinylsäure.

Methacrylsäure.

Letztere im Kamillenöl.

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

Die wichtigste Säure dieser Reihe ist die **Ölsäure**



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 und Fischtrans. 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. S. 76) geht sie in Oxystearinsäure usw. über.

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

Durch Einführung von 2 H bei Gegenwart metallischer Katalysatoren, z. B. Nickel, kann man Ölsäure in Stearinsäure überführen. Technisch sehr wichtig, da die festen Fettsäuren für Kerzen und Seifen viel wertvoller sind als die Öle. Man nennt dies Härten der Öle.

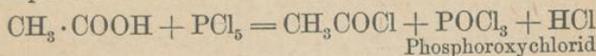
Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ im Rüböl.

Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ im Leinöl, hat 2 doppelte Bindungen. Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ bildet als Glycerinester das Ricinusöl.

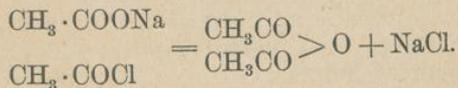
§ 52.

Säurederivate.

Acetylchlorid (§ 21) aus Essigsäure und Phosphorpentachlorid:

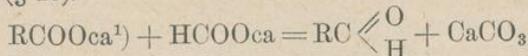


Flüssigkeit, erstickend riechend, stark ätzend. Durch Wasser zersetzt in Salzsäure und Essigsäure. Gibt mit essigsaurem Natron Essigsäureanhydrid:

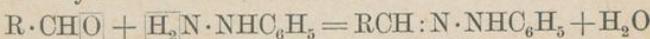


Essigsäureanhydrid oder Acetyloxyd. Flüssigkeit, heftig riechend. Führt leicht in Alkohol- und Aminogruppen Acetylreste ein (ebenso wie Acetylchlorid):

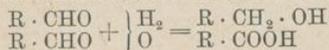
indem man die Kalksalze mit ameisensaurem Kalk erhitzt (§ 18).



Die Aldehyde und ebenso die Ketone geben mit Phenylhydrazin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ 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 *Cannizzarische* Reaktion spielt anscheinend im tierischen Stoffwechsel eine sehr große Rolle beim Abbau der Zucker. (Näh. s. meinen Grundr. d. Biochemie.)

Formaldehyd $\text{H} \cdot \text{CHO}$ ist der Aldehyd der Ameisensäure.

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

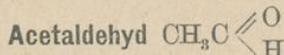
Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, Kp. -20° . Käufliche Lösung (Formol, Formalin) enthält ca. 40 %. Sehr leicht oxydierbar zu Ameisensäure. Reduziert stark, polymerisiert sich leicht zu Paraformaldehyd. Wichtiges Desinfektionsmittel und Konservierungsmittel für anatomische Präparate.

Mit Ammoniak gibt es Hexamethylentetramin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, das als Urotropin ein wichtiger Arzneistoff (Desinfiziens der Harnwege) ist, auch in zahlreichen Kombinationen.

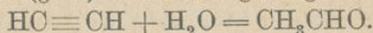
Formaldehyd geht durch eine einfache Polymerisierung durch Basen in Zucker über (Formose, Gemisch mehrerer Zucker). Diese Reaktion spielt in dem Stoffwechsel der Pflanzen eine entscheidend wichtige Rolle, denn wie schon *v. Baeyer* vermutete und

¹⁾ ca = $\frac{1}{2}$ Ca.

Rich. Willstätter kürzlich endgiltig 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).



aus essigsaurem und ameisensaurem Kalk (s. o.) oder aus Acetylen (§ 40) durch Anlagerung von Wasser:

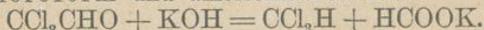


Leicht bewegliche Flüssigkeit. $\text{Sd. } 21^\circ$. Findet sich im Vorlauf bei der Spiritusrektifikation. Durch starke H_2SO_4 verwandelt er sich in den polymeren **Paraaldehyd** $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$, der als Schlafmittel verwendet wird.

Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht der Trichloraldehyd, das **Chloral** CCl_3CHO .

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 ameisen-saures Kali:



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



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

Allylaldehyd $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ 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.

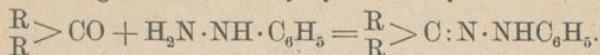
Entsteht bei der Destillation von Glycerin und auch der Fette. Der Geruch beim Auslöschten einer Kerze und des angebrannten Fettes rührt von Akrolein her. Aus seinem Dibromid $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COH}$ hat *Emil Fischer* synthetisch Traubenzucker aufgebaut (§ 78). Ein wichtiger ungesättigter Aldehyd mit 2 Doppelbindungen ist das Citral $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Riechstoff verschiedener ätherischer Öle (vgl. § 96).

§ 54.

Ketone.

Allgemeine Formel $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}'$.

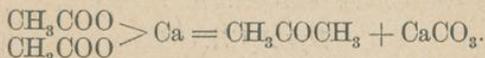
Entstehen bei der Oxydation sekundärer Alkohole. Auch sie geben mit Phenylhydrazin Hydrazone:



Dimethylketon: **Aceton** $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes.

Darstellung: Aus essigsauerm Kalk durch trockene Destillation.



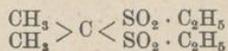
Auch aus Essigsäure direkt durch Abspaltung von H_2O und CO_2 . Bildet sich im Organismus als abnormes Stoffwechselprodukt, insgemein mit Acetessigsäure (S. 91) und β -Oxybuttersäure, z. B. bei Diabetes mellitus. Kommt dann im Harn vor (Acetonurie), ebenso in der Atemluft.

Farblose, obstartig riechende Flüssigkeit. Kp. 56° .

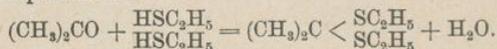
Aceton wird fabrikmäßig in großen Mengen dargestellt, da er sowohl als Lösungsmittel für Harze usw.,

zur Synthese von Arzneimitteln, vor allem aber als Motorentreibmittel und zur Herstellung von künstlichem Kautschuk (S. 55) gebraucht wird. Neben dem als Nebenprodukt der Holzbearbeitung gewonnenen essigsäuren Kalk (Graukalk S. 72), dienen als Ausgangsmaterial zuckerhaltige Stoffe, die durch eine spezifische Bakteriengärung (*Bacillus macerans*) in Aceton übergehen, sowie das 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 Äthylmerkaptan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ entstandenen Kondensationsprodukts:

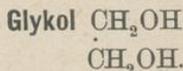


Ähnlich konstituiert sind Trional und einige andere Schlafmittel.

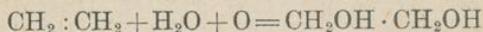
§ 55.

Mehrwertige Alkohole.

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



Aus Äthylenbromid und kohlen saurem Kali oder durch Oxydation von Äthylen:

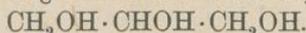


(Oxydationsprodukte s. § 27, 28).

Flüssigkeit, Kp. 198°, süß schmeckend. Während des Krieges als technischer Glycerinersatz wichtig geworden und im Großen hergestellt.

§ 56.

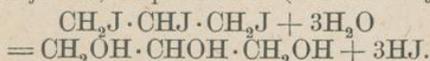
Ein dreiwertiger Alkohol ist das **Glycerin**



Historisches: 1779 von *Scheele* entdeckt.

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

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



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

Darstellung: durch **Verseifung der Fette** mit Schwefelsäure oder Kalkwasser. 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 Ricinusamens (S. 76).

Da während des Krieges die Fette knapp und damit die besonders für die Munitionsherstellung nötigen Mengen Glycerin auf diesem Wege nicht mehr zu beschaffen waren, haben Verfahren, welche das Glycerin durch Gärung, speziell aus Melasse usw. erzeugen, große Bedeutung gewonnen.

Eigenschaften: Farblose, zähe Flüssigkeit, vom Sp. G. 1,27, erstarrt erst bei starker Kälte. 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

als
st-
ben
nen
us-
spe-
ton
bid,
iv

inen

ton
kon-

ttel.

aus
gen

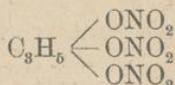
Kali

end
ge-

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. Fp. 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 sogenannte **Dynamit**, das gegen Stoß unempfindlich ist und nur durch Knallquecksilber (S. 105) zur Explosion gebracht werden kann. Eine Mischung mit 7% Kollodiumwolle ist die Sprenggelatine. Nitroglycerin wird auch in der Heilkunde bei Herzkrankheiten angewendet, wie Amylnitrit (S. 64).

Physiologisch wichtig sind die Ester mit Phosphorsäure: Glycerinphosphorsäure ist ein wesentlicher Bestandteil sehr wichtiger Zellstoffe, der sog. Phosphatide (Lecithine usw. S. 88).

Über die Fettsäureester s. S. 75.

§ 57.

Vier- und höherwertige Alkohole.

Feste Krystalle von süßem Geschmack.

Ein vierwertiger Alkohol ist der Erythrit $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_4$, 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 } (*Fischer.*)
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.

Dulcit. Vielfach in der Natur. Durch Reduktion von Galaktose.

Talit durch Reduktion der Talose, eines von *E. Fischer* synthetisch hergestellten Zuckers, desgl. Idit aus Idose.

Siebenwertig ist der Perseit, $C_7H_9(OH)_7$, in den Samen von *Laurus Persea*. Synthetisch dargestellt von *E. Fischer* aus Zuckern. Acht- und neunwertige Alkohole, z. B. Mannooktit, Mannonit, von *E. Fischer* synthetisch hergestellt.

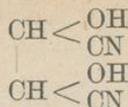
Einfachster Oxyaldehyd ist der Glykolaldehyd $CH_2OH \cdot CHO$, gleichzeitig einfachster Zucker (Diose).

Ein zweiwertiger Aldehyd ist das

Glyoxal, COH



das aus Glykol durch vorsichtige Oxydation entsteht. Es kann 2 Moleküle Blausäure anlagern (§ 18) und bildet ein sogenanntes Dicyanhydrin:



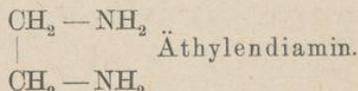
Dies ist das Nitril der Weinsäure, in die es beim Verseifen übergeht.

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 (S. 92) über.

§ 58.

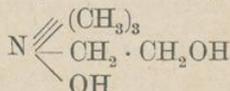
Kompliziertere Aminoverbindungen.

Die mehrsaurigen Amine haben mehrere NH_2 -Gruppen. Entstehen aus den Chlorprodukten durch Ammoniak.



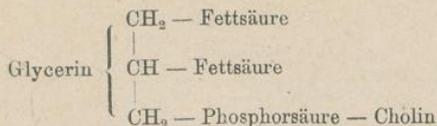
Die höheren entstehen bei der Fäulnis der Eiweißstoffe durch Abspaltung von CO_2 aus den Aminosäuren (§ 60), so aus Ornithin Putrescin, Tetramethyldiamin $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ und aus Lysin das Kadaverin (Pentamethyldiamin) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$.

Im menschlichen Organismus findet sich Cholin, Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd (S. 68): Additionsprodukt von Trimethylamin und Glykol:



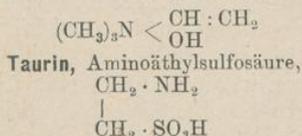
z. B. in der Galle. In einer esterartigen Verbindung mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren (Stearinsäure u. a.) bildet es das Lecithin, das im Eidotter, im Gehirn vorkommt und eine große Bedeutung im Zellstoffwechsel besitzt. Es ist aber noch nicht mit Sicherheit rein dargestellt. Wahrscheinlich ist das sog. Le-

cithin 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), die auch andere Basen enthalten, z. B. den Aminoäthylalkohol $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$, auch *Colamin* genannt. Genauer sind nur wenige bekannt, z. B. *Cuorin*, *Kephalin*. 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*).



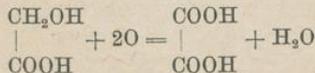
an Cholsäure gebunden als *Taurocholsäure* in der Galle, entsteht im Tierkörper aus dem *Cystin* der Eiweißstoffe (§ 105).

§ 59.

Alkoholsäuren.

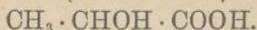
Die Alkoholsäuren oder Oxyssäuren vereinigen die Charaktere einer Säure mit denen eines Alkohols. Sie entstehen ganz normalerweise aus den Haloiden der Fettsäuren durch Alkalien (Wasseraufnahme).

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: In saurer Milch, sauren Gurken, im Sauerkraut, im abnormen Magensaft; sie entsteht dort durch Gärung von Kohlehydraten bei Gegenwart von Eiweißstoffen. Auch sonst im Tierkörper vielfach gefunden (s. u.).

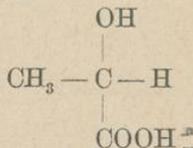
Synthese: Aus α -Brompropionsäure durch Alkalien. Aus Acetaldehyd über das Cyanhydrin.

Darstellung: Man läßt Rohrzucker bei Gegenwart von faulendem Käse gären und isoliert die Milchsäure als Zinksalz, das dann durch H_2S zerlegt wird.

Eigenschaften: Milchsäure ist in Kristallen vom Fp. 18° zu erhalten, wenn man sie bei stark vermindertem Druck destilliert; meist wird sie nur in wasserhaltigem Zustand als dicke Flüssigkeit erhalten, 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:



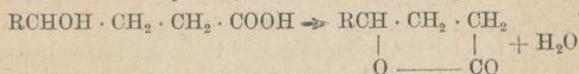
folglich gibt es zwei stereomere Modifikationen. Die gewöhnliche Milchsäure (Gärungsmilchsäure) ist ein Gemisch beider; man kennt aber auch die rechtsdrehende Modifikation, die sog. Fleischmilchsäure oder Paramilchsäure, die im Tierkörper (Muskeln usw.) sich findet, und auch die „Links“milchsäure. Beide entstehen in verschiedenen Verhältnissen bei manchen Gärungen.

Die Milchsäuregärung wird durch eine ganze Reihe von Bakterien verursacht, die aus Zuckern Milchsäure bilden, so z. B. *Bac. acidi lactici*. Die Zersetzung von Zucker in Milchsäure durch ein Ferment spielt vermutlich auch bei der Umwandlung des Zuckers im Stoffwechsel der Tiere eine große Rolle (s. meinen Grundriß der Biochemie).

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

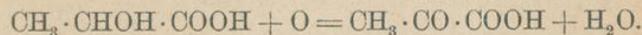
1- β -Oxybuttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, als wichtiger Harnbestandteil bei schwerer Zuckerkrankheit und anderen Stoffwechselstörungen (Acidosis). Entsteht wohl durch Reduktion aus Acetessigsäure (s. unten).

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



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

Die einfachste ist die Brenztraubensäure, die aus Milchsäure entsteht:



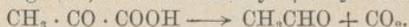
Sie entsteht auch durch trockene Destillation der Traubensäure (daher der Name).

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. Grundriß der Biochemie.)

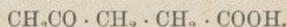
Wahrscheinlich entstehen im Stoffwechsel vorübergehend noch andere Ketonsäuren aus den Aminosäuren durch Oxydation, doch ist darüber Sicheres noch nicht bekannt.

Auch die Brenztraubensäure spielt nach neueren Arbeiten eine große physiologische Rolle bei der Umsetzung der Zucker, bei der Gärung und im tierischen Stoffwechsel. Sie ist selbst durch Hefe vergärbar, indem Acetaldehyd + CO_2 entsteht (Neuberg):



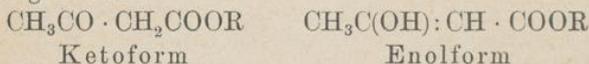
Unter bestimmten Bedingungen läßt sich aber auch Äthylalkohol erhalten. Wahrscheinlich ist also die Brenztraubensäure eins der hypothetischen Zwischenprodukte (§ 78) der Gärung, da sie ja auch leicht in Milchsäure übergeht (s. a. S. 88).

Eine γ -Ketonsäure ist die Lävulinsäure



Entsteht durch Kochen aller Hexosen mit HCl.

Bei den Ketonsäuren ist die eigentümliche Erscheinung der Tautomerie oder Desmotropie besonders auffallend, die sich auch sonst vorfindet. 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, und gehen sehr leicht ineinander über (durch Bindungswechsel, Desmotropie). In einigen Fällen kann man sie allerdings auch 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.

§ 60.

Aminosäuren

sind sehr wichtig als Spaltprodukte der Eiweißsubstanzen (s. d.). Man findet dabei außer Glykokoll (S. 73) noch:

l-Aminopropionsäure (Alanin), nebst ihrem Phenylderivat (Phenylalanin) und Oxyphenylderivat (l-Tyrosin).

d-Aminovaleriansäure (Valin).

Aminokapronsäuren (**l-Leucin** und d-Isoleucin).

ferner auch Diaminosäuren:

Diaminovaleriansäure (Ornithin),

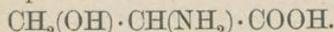
Diaminokapronsäure (**Lysin**).

Ein kompliziertes Derivat des Ornithins ist das

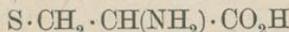
d-Arginin.

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

Eine Aminomilchsäure ist das Serin, ebenfalls ein Eiweißspaltprodukt.

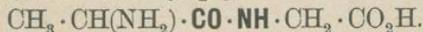


Analog das l-Cystein, Aminothiomilchsäure $\text{SH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$. Oxydiert sich schon an der Luft zu **l-Cystin**, einem wichtigen schwefelhaltigen Eiweißspaltprodukt.



Andere Aminosäuren leiten sich von ringförmigen Gebilden ab, so das Prolin, Histidin, Tryptophan. (Vgl. § 100, 101.) Alle aus Proteinen gewonnenen Aminosäuren sind optisch aktiv, außer Glykokoll.

Durch systematische Aneinanderkupplung solcher Aminosäuren ist es *Emil Fischer* gelungen, Substanzen zu gewinnen, die er Polypeptide nennt, in denen die Carboxylgruppe einer Aminosäure säureamidartig mit der Aminogruppe einer anderen verbunden ist, z. B. Alanylglykokoll:

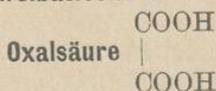


Er hat so schon bis zu 18 Aminosäuren aneinander gebunden. Die so erhaltenen Substanzen gleichen sehr er-

heblich den Albumosen und Peptonen; die durch schwachen Abbau des Eiweiß, z. B. durch das Pepsin des Magens entstehen. Man kann sie geradezu als synthetische Peptone bezeichnen. Sie zeigen verschiedene eiweißähnliche Reaktionen (Biuretreaktion, Aus-salzung mit Ammonsulfat, Spaltbarkeit durch Pankreas-saft). Man hat einige Polypeptide auch aus dem Ge-misch beim Abbau der Proteine isolieren können. Es ist also mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die Albumosen und Peptone in der Hauptsache aus komplizierten Gemischen solcher Polypeptide bestehen.

§ 61.

Zweibasische Säuren.



Vorkommen: Frei und in Salzen in vielen Pflan-zen, 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 $360^\circ: 2\text{Na} + 2\text{CO}_2 = (\text{COONa})_2$.

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 Zucker oder anderen Kohlehydraten (Sägespäne) mit Salpeter-säure oder Schmelzen mit Kalihydrat (daher der Volksname Zuckersäure).

Eigenschaften: Feine durchsichtige Prismen. Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu verkohlen. Giftig. Wird durch Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser gespalten.

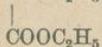
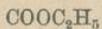
Kaliumsalz. Das saure Kaliumsalz



ist das sog. Kleesalz, das als Reinigungsmittel (Fleckwasser), z. B. gegen Tintenflecke angewendet wird, da es Eisenoxyd löst.

Ferrokaliumoxalat in der Photographie (Oxalantwickler).

Ester: COOC_2H_5 Äthylloxalsäure



Oxalsäureäthylester.

Amide: CONH_2



Oxamidsäure.

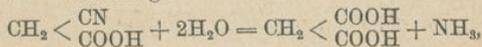
Oxamid. Geht durch Phosphorsäureanhydrid in Cyan über.

§ 62.

Malonsäure. $\text{CH}_2 < \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$

Vorkommen: in den Runkelrüben.

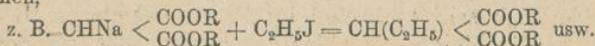
Synthese: Aus dem zugehörigen Nitril, der Cyanessigsäure, durch Verseifung.

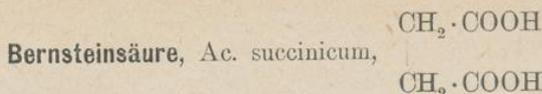


gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 das interessante Kohlensuboxyd



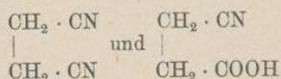
Der Malonsäureäthylester zeigt die Eigenschaft, daß sein Methylenwasserstoff durch ein oder zwei Na-Atome ersetzt werden kann. Diese Na-Verbindungen können dann mit allerlei Haloiden gekoppelt werden und so mannigfache Synthesen ermöglichen,





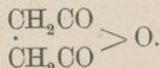
Vorkommen: Im Bernstein und einigen anderen Harzen, in Mohnarten, in unreifen Weintrauben, als Nebenprodukt bei jeder alkoholischen Gärung (im Bier usw.).

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

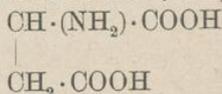


Darstellung: Durch Destillation von Bernstein oder Gärung von äpfelsaurem Kalk.

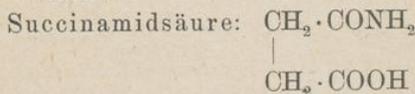
Eigenschaften: Monokline Tafeln von schwach säuerlichem Geschmack. Geht leicht in ihr Anhydrid (Succinanhydrid) über:



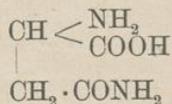
l-Aminobernsteinsäure, Asparaginsäure:



ist ein wichtiges Spaltungsprodukt der Eiweißkörper.
Isomer damit:



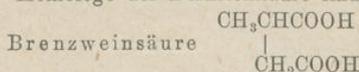
Aminosuccinamidsäure, **Asparagin**



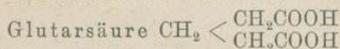
findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, z. B. in jungen Schößlingen, im Spargel, oft in großen Mengen.

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) diese Stoffe verwerten können und daraus Eiweiß aufbauen.

Höhere Homologe der Bernsteinsäure sind:



durch trockene Destillation von Weinsäure.

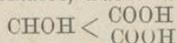


durch Verseifung des Trimethyldicyanides. (S. 127). d-Aminoglutarsäure, Glutaminsäure, Eiweißspaltungsprodukt.

§ 63.

Zweibasische Oxysäuren.

Oxymalonsäure, Tartronsäure.

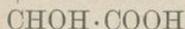
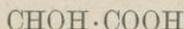


Oxybernsteinsäure, Äpfelsäure.

Vorkommen: In vielen unreifen Früchten.

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

Dioxybernsteinsäure, **Weinsäure**. Acidum tartaricum.



Enthält 2 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. (r- oder 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; das Kaliumnatriumsalz das Seignettesalz. Kupfervitriol, Natronlauge und Seignettesalz in ganz bestimmter Mischung sind die Bestandteile der **Fehlingschen Lösung** (S. 109).

Kaliumantimonyltartrat, $K(SbO)C_4H_4O_6$, ist der **Brechweinstein**. Aus Weinstein und Antimonoxyd. Giftig. Wird als Brechmittel und 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“ (r-) Gemische¹⁾. 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.

¹⁾ Neuerdings schreibt man meist für Racemkörper „d,l“.

§ 64.

Mehrwertige zweibasische Alkoholsäuren.

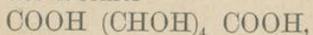
Trioxylglutarsäure $\text{COOH}(\text{CHOH})_3\text{COOH}$ entsteht aus den Pentiten und den ihnen entsprechenden Pentosen durch Oxydation.

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

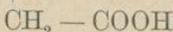
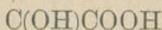
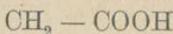


und untereinander stereomer.

§ 65.

Drei- und mehrbasische Säuren.

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



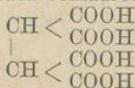
Vorkommen: In vielen Früchten: Zitronen, Johannisbeeren usw.

Darstellung: Aus Zitronensaft mittels des Calciumsalzes.

Große rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser.

Zitronensäure ist dreibasisch, da sie drei Carboxyle enthält.

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



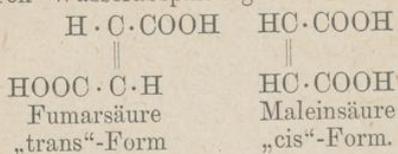
So ist man bis zu vierzehnbasischen Säuren gelangt.

§ 66.

Ungesättigte zweibasische Säuren.

Fumarsäure und Maleinsäure

$C_2H_2(COOH)_2$ 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).

Cyanverbindungen.

§ 67.

Als Cyanverbindungen faßt man eine sehr wichtige Körperklasse zusammen, die sich vom Cyan $(CN)_2$ ableitet. Seine Wasserstoffverbindung ist die Blausäure. Das Cyan spielt in vielen Verbindungen die Rolle eines Elementes und wird häufig auch Cy geschrieben. Das Cyan selbst ist als das isolierte Radikal CN zu betrachten, hat aber die doppelte Molekulargröße $(CN)_2$, ebenso wie das Chlormolekül Cl_2 ist.

Das Cyan vermag auch Halogen, Amino- usw. Derivate zu bilden.

Sehr interessant sind die Isomerieverhältnisse in der Cyangruppe.

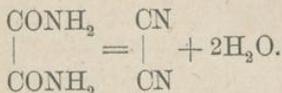
Besonders charakteristisch sind endlich die Polymerisationen, die zum Tricyan $(C_2N_2)_3$ und seinen Verbindungen führen, den sogenannten Cyanurverbindungen.

Cyan C_2N_2 , $N:C—C:N$.

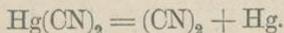
Vorkommen. In den Hochofengasen.

Synthese: Aus C und N bei hoher Temperatur.

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



Darstellung: Aus Quecksilbercyanid durch Erhitzen.



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

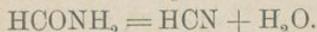
§ 68.

Cyanwasserstoff, Blausäure $H—C\equiv N$.

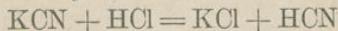
Vorkommen: In zahlreichen Samen. HCN ist wahrscheinlich ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Assimilation des Stickstoffes im Stoffwechsel der Pflanze. Es wird in Form von Glykosiden (§ 97) als Reservestoff in vielen Samen abgelagert, bei der Keimung wieder freigemacht und zur Eiweißsynthese verbraucht.

Bildung: 1. Aus dem Amygdalin, einem Bestandteil der bitteren Mandeln, und anderen ähnlichen Glykosiden, durch Spaltung z. B. mit Hilfe des Ferments Emulsin.

2. Als Nitril der Ameisensäure aus Formamid durch Wasserentziehung:



3. Aus den Cyanmetallen durch stärkere Säuren:



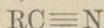
ebenso aus gelbem Blutlaugensalz durch verdünnte Schwefelsäure (gewöhnliche Darstellung).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, Kp. 26,5°. Eigentümlicher kratzender Geruch. Mischbar mit Wasser. Sehr giftig.

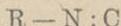
Offizinell in sehr geringer Menge in *Aqua amygdalarum amararum*.

Die Blausäure reagiert nach zwei Formeln, die bei der Blausäure selbst identisch sind (tautomer, vgl. S. 92), bei ihren Derivaten dagegen verschieden. Die Salze scheinen Gemische beider Formeln zu sein, während wir bei den Estern zu scharf voneinander getrennten Körperklassen kommen.

Die Alkylcyanide oder Nitrile leiten sich von der Formel $\text{HC}\equiv\text{N}$ ab, haben also die Konstitution:

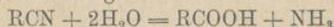


Die Isonitrile (Carbylamine) (§ 11) sind Derivate der Formel

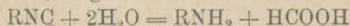


mit zweiwertigem Kohlenstoff.

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:

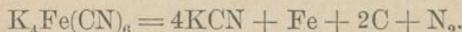


und lassen sich auch aus den Aminen darstellen (§ 46).

Salze der Blausäure:

Cyankalium.

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.

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

Cyannatrium wird technisch z. B. durch Erhitzen von Holzkohle mit metallischem Na auf 600° im Ammoniakstrom gewonnen, wobei Natriumcyanamid als Zwischenprodukt entsteht.

Baryumcyanid aus Baryumcarbid BaC_2 durch Erhitzen in Stickstoff.

Silbercyanid ist dem Chlorsilber sehr ähnlich.

Quecksilbercyanid dient zur Darstellung von Cyan, löslich in Wasser.

§ 69.

Doppelcyanide.

Diese sind zum Teil technisch sehr wichtig. Verdünntes KCN löst z. B. Gold zu einem solchen Doppelcyanid; diese Reaktion wird zum Auslaugen des Goldes aus Sand usw. verwendet. Das dazu nötige KCN stammt zum großen Teil aus Deutschland und ist ein bedeutender Exportartikel. Desgl. werden Silber- und Golddoppelsalze zur Versilberung usw. verwendet (vgl. a. anorg. Chemie).

Die meisten Doppelcyanide spalten mit Säuren wieder Blausäure ab, z. B. das in der Galvanoplastik wichtige Cyansilber-Cyankalium $AgCN$, KCN . Einige sind indessen anders gebunden; sie geben mit Säuren keine Blausäure, sondern eigentümliche komplizierte Säuren. Besonders wichtig die Eisen-doppelcyanide:

Ferrocyanid, gelbes Blutlaugensalz $K_4Fe(CN)_6$.

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: Zitronengelbe Tafeln, in Wasser leicht löslich; nicht giftig. Gibt mit HCl die Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4Fe(CN)_6$, als deren Kaliumsalz es also aufzufassen ist.

Es existiert also ein vierwertiges komplexes Anion $Fe(CN)_6$, das nun nicht mehr die Reaktionen des Eisenions zeigt (vgl. anorg. Ch.). Es sind also in diesen und den gleich noch zu erwähnenden eisenhaltigen Salzen die gewöhnlichen analytischen Eisenreaktionen verschwunden, das Eisen ist „maskiert“. Ebenso wenig gibt es die Reaktionen des CN^- -Ions, ist z. B. nicht giftig.

Durch Einleiten von Chlor in seine wässrige Lösung wird ihm Kalium entzogen, es entsteht

Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz $K_3Fe(CN)_6$.

Rote Prismen, leicht in Wasser löslich. Es gibt mit Säuren die Ferricyanwasserstoffsäure $H_3Fe(CN)_6$ mit dem komplexen Anion $Fe(CN)_6^{3-}$.

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

Berliner Blau (unlöslich) $Fe_4(FeCy_6)_3$ geht durch überschüssiges Ferrocyanalkalium in das lösliche Berliner Blau über. Wichtiger Farbstoff.

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

§ 70.

Halogen- und Sauerstoffverbindungen des Cyans.

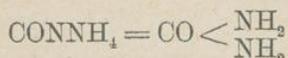
Chlorcyan CNCl. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Kp. 15° .

Analog Brom- und Jodcyan, beide fest.

Cyanurchlorid, polymer dem Chloreycan. $(\text{CN})_3\text{Cl}_3$.
Cyansäure, CONH . Flüssigkeit, sehr zersetzlich,
geht über 0° über in Cyanursäure $(\text{CONH})_3$.

Cyansäures Ammoniak.

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

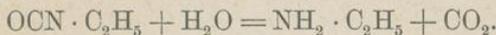


(erste Synthese einer „organischen“ Substanz aus an-
organischen Stoffen). Harnstoff kann sich umgekehrt
wieder in Cyansäure umlagern.

Von der Cyansäure leiten sich zwei isomere
Reihen von Derivaten ab, und zwar die Ester von
der Struktur $\text{O}:\text{C}:\text{N}\cdot\text{H}$, also der Imidstruktur,
während sich die Salze von der Hydroxylform
 $\text{N}:\text{C}\cdot\text{OH}$ ableiten. Von dieser sind andererseits keine
Ester rein dargestellt.

Die gewöhnlichen Cyansäureester, die so-
genannten Isocyansäureester, haben also die Formel:

$\text{O}:\text{C}:\text{N}\cdot\text{R}$, d. h. ihr Alkyl sitzt am Stick-
stoff; infolgedessen geben sie bei der Verseifung
Amine:



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

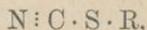
Isomer mit der Cyansäure ist die Knallsäure
von der Formel $\text{C}:\text{N}\cdot\text{OH}$. Ihr Hg-Salz (Knallqueck-
silber) findet technisch als Zündmasse für Patronen
ausgedehnte Verwendung. Dargestellt aus Mercurinitrat
mit Alkohol und Salpetersäure nach komplizierter Re-
aktion.

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

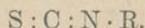
Sulfoeyankalium, Rhodankalium CSNK.

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 Sulfoeyansäure 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.

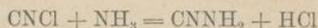
Am bekanntesten das ungesättigte

Allylsenföl, C_3H_5NCS .

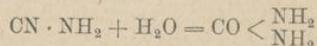
Hauptbestandteil des Senföls. Im Senfsamen findet sich das Glykosid (§ 97) Sinigrin, das durch das gleichzeitig darin enthaltene Ferment Myrosin in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl zerlegt wird.

Zahlreiche andere Senföle in anderen Pflanzen.

Cyanamid $CN \cdot NH_2$ aus Chloreyan und Ammoniak:



oder aus dem Ca-Salz (s. u.) mit Wasser. Geht durch Wasseraufnahme in Harnstoff über:



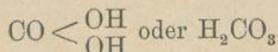
Schwache Säure, bildet mit Metallen wichtige Salze, besonders

Calciumcyanamid $CN \cdot N : Ca$ wird technisch gewonnen aus Kohle und Kalk im elektrischen Ofen bei Anwesenheit von Stickstoff. Wichtig als Düngemittel (Kalkstickstoff) und zur Gewinnung von Ammoniak.

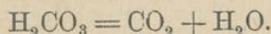
§ 71.

Kohlensäurederivate.

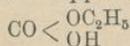
Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure von der Formel



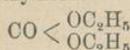
Sehr schwache Säure. In wässrigen Lösungen nur in geringer Konzentration beständig; der Hauptanteil zerfällt sofort in Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) und Wasser:



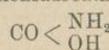
Ihre Salze werden bei der anorganischen Chemie besprochen, ihre Chloride, Amide, Ester usw. dagegen gehören zur organischen. Die Kohlensäure bildet wie jede zweibasische Säure zwei Reihen von Derivaten, einfach substituierte und doppelt substituierte



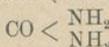
Äthylkohlensäure



Kohlensäureäthylester

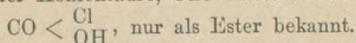


Carbamidsäure (Aminokohlensäure)



Kohlensäureamid (Carbamid, Harnstoff) usw.

Monochlorid der Kohlensäure, Chlorkohlensäure



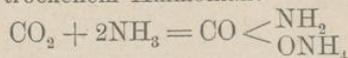
Heißt auch Chlorameisensäureester $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$. Reagiert wie ein Säurechlorid.

Kohlensäurechlorid, Carbonylchlorid, Chlorkohlenoxyd, **Phosgen**, COCl_2 . Aus Kohlenoxyd + Chlor mit Tierkohle als Katalysator. Farbloses Gas von stechendem Geruch.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlor-derivate der Kohlensäure entstehen die Amide.

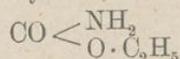
Carbamidsäure $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ nur in Salzen beständig.

Carbamidsaures Ammoniak direkt aus Kohlendioxyd und trockenem Ammoniak:



in die es beim Erhitzen wieder zerfällt.

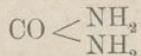
Carbamidsäureäthylester, **Urethan**



Große Tafeln. Schlafmittel. Auch andere Schlafmittel leiten sich von der Carbamidsäure ab, resp. vom Harnstoff.

§ 72.

Harnstoff, Carbamid.



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. 105) (*Wöhler* 1828).

Aus Phosgen und Ammoniak.

Darstellung: Aus Harn durch Eindampfen und Ausscheidung durch Salpetersäure.

Eigenschaften: Lange rhombische Prismen, geruchlos, von kühlendem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther. Fp 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.

saure
die I
bilde

Moer
Subst
Äthe
der I

finde
Auch
NH₃
diese
Bakt
Scho
als B
tritt

beim
von
tiger
Fe u
basen
H₂SO
Alla
Metl
bariu

Natr
oder
salz
Kup

Wis

und.
kryst

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.

Zur Bestimmung im Harn dient jetzt gewöhnlich die Methode *Moerner-Sjögqvist*; ihr Prinzip beruht auf der Fällung der anderen Substanzen mit BaCl_2 und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und Extraktion des H. mit Äther-Alkohol, der dann filtriert und eingedampft wird, so daß der H. zurück bleibt.

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 Harnstoff, Harnsäure, ferner von Anionen Cl^- , Schwefelsäure als Spaltungsprodukt schwefelhaltiger Eiweißstoffe, Phosphorsäure, von Kationen K, Na, Mg, Ca, Fe usw. Von organischen Stoffen ferner in geringer Menge Purinbasen (Xanthin usw.), Kreatinin, Phenole und Indoxylderivate 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.

Nachweis: a) durch die *Trommersche* Probe. Harn mit Natronlauge und einigen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung oder mit *Fehlingscher* Lösung (Kupfersulfat und Seignettesalz S. 98) versetzt und erwärmt. Gelbrote Ausscheidung von Kupferoxydul, wenn Zucker vorhanden ist;

b) die *Böttgersche* Probe. Wismutnitrat wird zu metallischem Wismut reduziert, schwarze Ausscheidung, sehr empfindlich;

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

Quantitative Methoden:

- Titration mit *Fehlingscher* Lösung;
- Polarisation (Saccharimeter);
- Gärungsprobe. Harn wird mit Hefe versetzt und die entstandene Kohlensäure gemessen.

lig.
en-

lafom

ist
per
cht
und
pro-
) g.
um
(28).

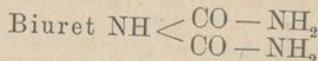
und

ge-
in
als
eift.
mit
pel-

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

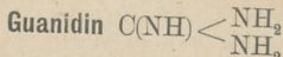
Wichtige pathologische Harnbestandteile sind ferner Gallenfarbstoffe, Eiweißspaltprodukte (Aminosäuren), Aceton, Acetessigsäure, -Oxybuttersäure; ferner finden sich noch vereinzelt andere Stoffe im Harn, z. B. manche Arzneimittel, entweder unverändert oder (meist an Schwefelsäure, Glykuronsäure oder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

§ 73.



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.

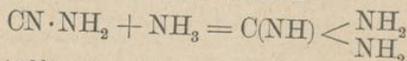
Ein Derivat des Harnstoffs ist ferner das



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

Bildung: Durch Oxydation des Guanins (§ 102).

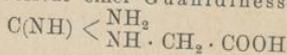
Aus Cyanamid und Ammoniak:



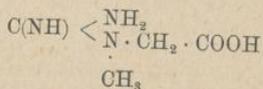
Darstellung: Aus Sulfocyanammonium durch Erhitzen.

Eigenschaften: Starke Base, bildet schöne Salze.

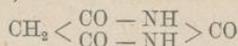
Das Methylderivat einer Guanidinessigsäure



ist das Kreatin,

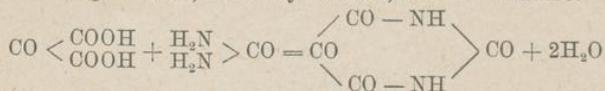


Malonylharnstoff, Barbitursäure



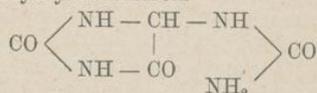
Muttersubstanz wichtiger Schlafmittel, wie Veronal, Medinal, Propional, Luminal. Ähnlich andere Harnstoffderivate als Schlafmittel

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. § 102.

Komplizierter sind die Purine, die sich von einem heterocyclischen Doppelring ableiten (§ 102).

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 kennen lernte, als Kohlehydrate bezeichnet hat. Einen Teil derselben hat man jetzt genauer studiert, und für sie ist jetzt namentlich durch die klassischen Arbeiten *Emil Fischers* die Konstitution völlig aufgeklärt. Es sind die Zucker. Die wichtigsten Zucker haben die Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. 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.

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

§ 75.

Die Zucker.

Monosen.

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.

Sie reduzieren, z. B. *Fehlingsche* Lösung (S. 98) unter Ausscheiden von Kupferoxydul.

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

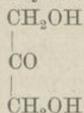
Beim Erhitzen mit Alkalien geben sie braune Produkte.

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

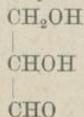
§ 76.

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 $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ (S. 83) gewonnen werden. Scheint ein Zwischenprodukt bei der Gärung der Zucker (§ 78) zu sein.

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

§ 77.

Pentosen. $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CHO}$. Sind nicht gärungsfähig. Geben beim Kochen mit Säuren Furfurol (§ 100), das mit Phloroglucin einen dunkelgrünen Niederschlag gibt. (Bestimmungsmethode für Pentosen und Pentosane). **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-Glukonsäure übergeht, also die gleiche Konfiguration wie diese besitzt.

d-Arabinose, aus Traubenzucker herzustellen, dreht links.

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

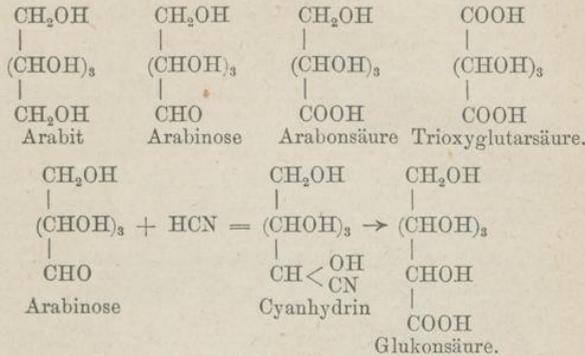
l-Xylose aus Holzgummi, Stroh, Jute, durch Schwefelsäure.

d-Ribose, synthetisch durch Umlagerung aus Arabinose, ferner in Glykosidbindung mit Purinen und Pyrimidinen in Nucleinsäuren (§ 102); **Lyxose** aus Xylose.

Rhamnose, in verschiedenen Pflanzen, ist eine Methylpentose: $\text{CH}_3(\text{CHOH})_4\text{CHO}$, desgl. **Fukose** 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 Trioxyglutarsäure, 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 (S. 92).

Die wichtigste Eigenschaft einiger Hexosen ist ihre Gärfähigkeit.

Man versteht unter **Gärung** eine langsame, meist unter Gasentwicklung vor sich gehende Zersetzung organischer Substanzen. Die eigentliche alkoholische Gärung wird bewirkt durch ein Enzym, die Zymase, das im allgemeinen fest an die Zellen der Hefe gebunden bleibt und nur durch sehr energische Einwirkung, nämlich Auspressen unter 200—300 Atmosphären Druck, aus der mit Sand und Kieselgur zerriebenen Hefe herauszubekommen ist (*E. Buchner*).

Die anderen Gärungen der Kohlehydrate werden durch ähnliche Fermente aus Pilzen und Bakterien oder diese selbst bewirkt. Analoge Fermente sind aber auch in den Zellen der höheren Pflanzen und Tiere unter bestimmten Bedingungen tätig.

Die Gärungen der Hexosen sind hauptsächlich viererlei Art:

1. Die weinige, alkoholische Gärung durch Hefe und einige wenige andere Mikroben, z. B. *Mucor*. Liefert Äthylalkohol und CO_2 .

2. Die Milchsäuregärung durch *Bacillus acidilactici* u. v. a. Im Organismus bildet sich Milchsäure auch im Verdauungskanal, z. B. durch *Bacterium coli* (s. a. Milchsäure, § 59).

3. Buttersäuregärung z. B. durch *Clostridium butyricum*, nur unter Ausschluß von Sauerstoff.

4. Die schleimige Gärung durch Fadenpilze, z. B. *Oidium lactis*.

Doch gären nur die „Rechts“-Verbindungen, also auch die linksdrehende Fruktose. 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.

Der chemische Vorgang ist noch nicht völlig aufgeklärt. Bei den sicher sehr nahestehenden Vorgängen der Alkohol- und Milchsäuregärung entstehen wahrscheinlich zuerst sehr unbeständige „Zwischenkörper“, die sich dann je nach den Bedingungen in Milchsäure oder Alkohol + CO_2 umlagern. Zu diesen Stoffen gehören Methylglyoxal und Brenztraubensäure (S. 92).

Man unterscheidet folgende Hexosen:

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

Glucose (Traubenzucker), auch Dextrose genannt.

Mannose.

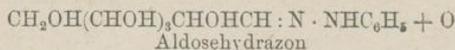
Galaktose.

Talose.

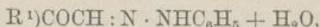
Idose.

Gulose.

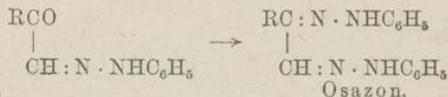
zogen, indem sie zunächst oxydiert wird, und dann auch mit Phenylhydrazin reagiert:



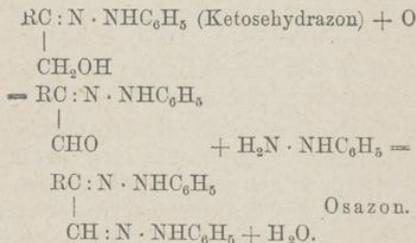
wird erst zu



dann unter Einfluß von noch 1 Mol. Phenylhydrazin:

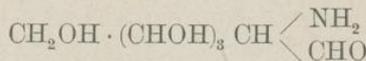


Jetzt unterwerfen wir ein Ketosehydrazon derselben Operation:



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.

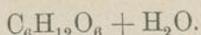
Eine Aminohexose ist das Glucosamin, das dasselbe Osazon liefert wie die Glucose, also die Formel



besitzt. Es entsteht bei der Spaltung einiger Proteide (§ 105), und vor allem des Chitins, der Stützsubstanz des Krustaceenpanzers, das sich als ein N-haltiges Polysaccharid auffassen läßt.

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

d-Glucose, Traubenzucker.



Zuerst von *Marggraf* (ca. 1750) rein hergestellt.

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

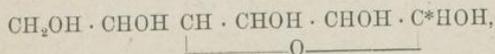
Bildung: Aus Stärke, Glykogen, Cellulose, Milch- und Rohrzucker durch Hydrolyse. Zwischenprodukt bei der Darstellung aus Stärke sind die sogenannten Dextrine, ferner Maltose; bei der Cellulose die Cellobiose.

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*) Akroleinbromid (S. 83) geht über in α -Acrose gleich d, l-Fruktose. Diese wird reduziert zu Mannit, dieser oxydiert zu Mannose — Mannonsäure — diese umgelagert (durch Kochen mit Chinolin) in Glukonsäure, 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.

Glucose existiert ebenfalls noch in 2 stereomeren Formen, α und β -Glucose, die im gewöhnlichen Traubenzucker gemischt sind und leicht ineinander übergehen, in den Glucosiden, z. B. Methylglucosid (§ 97), aber verschieden sind. Um diese neue Isomerie zu erklären, hat man den Hexosen eine etwas abgeänderte lactonähnliche Formel gegeben (*Tollens*):



die also keine freie Aldehydgruppe enthält. Dann ist das C* ein neues asymmetrisches C-Atom. und je nach der Stellung des H und OH gibt es 2 stereomere Glucosen. Diese Formel erklärt auch einige andere Besonderheiten der Monosen.

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

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

Ein anderes wichtiges Oxydationsprodukt ist die Glucuronsäure $\text{COOH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CHO}$, 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, Galactose aus Milchzucker in Betracht. Alle anderen Kohlehydrate sind an sich keine Nährstoffe, sie müssen erst durch die Verdauungssäfte gespalten werden, wobei Stärke und Glykogen nur d-Glucose liefern.

l-Glucose. Aus l-Glukonsäure durch Reduktion. Dreht ebenso stark links, wie die Glucose rechts.

d,l-Glucose. Lockere Verbindung beider.

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-Fruktose. $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

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.

l-Fruktose. Rechtsdrehend! d,l-Fruktose, identisch mit der aus Akroleinbromid oder Glycerose (§ 76) entstehenden α -Akrose (s. o.).

Sorbose in Vogelbeeren.

Höhere Monosen.

Glucoseptose $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{COH}$ aus Glucose durch Blausäure und Reduktion der entstandenen Glucoseptonsäure, ebenso aus dieser Glucooktose und

aus dieser wieder Glucononose (*E. Fischer*). Auch Decosen sind dargestellt. Eine Ketoheptose findet sich in *Laurus persea* natürlich vorkommend.

§ 79.

Biosen (Disaccharide).

Die Biosen, $C_{12}H_{22}O_{11}$, entstehen aus den Monosacchariden durch Wasserabspaltung aus den primären Alkoholgruppen, sind also die Anhydride, die Äther derselben (§ 12) und gehen durch Wasseraufnahme (Inversion) wieder in die Monosaccharide über. Die wichtigsten Biosen sind folgende:

Rohrzucker (aus je 1 Mol. d-Glucose und d-Fruktose),

Milchzucker (aus d-Glucose und d-Galaktose),

Maltose } aus 2 Mol. d-Glucose.
Isomaltose }

Rohrzucker (Saccharose).

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 oder Strontian zur Entfernung der Säuren, Ausfällen des Kalkes mit Kohlensäure, Kochen mit Tierkohle, Filtrieren und Eindampfen. 100 kg Rüben liefern etwa 13 kg Rohrzucker. 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 (Unterschied von Traubenzucker), gibt beim Erhitzen über den Fp.

auf 200° Karamel. Dreht rechts. Das durch Hydrolyse (z. B. durch verdünnte Säuren) aus ihm erhaltene Gemenge von d-Glucose und d-Fruktose dreht links, weil die mit der d-Glucose in gleicher Menge entstehende d-Fruktose 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. Entsteht durch das Enzym Amylase aus Stärke, die dabei in Maltose und Dextrine zerfällt. Maltose reduziert *Fehlingsche* Lösung und zerfällt bei der Hydrolyse in 2 Mol. d-Glucose.

Mehrere anscheinend verschiedene Isomaltosen wurden teils von *E. Fischer* dargestellt, teils beim Stärkeabbau aufgefunden. Gären schlecht. Eine I. findet sich im Bier, dessen Nachgärung sie verursacht und dessen Geschmack sie mit zu bedingen scheint. Nachgewiesen durch ihr Phenylsazon.

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 der Pflanzen sind Melibiose, Trehalose und die aus Cellulose bei der Spaltung entstehende Cellobiose. Alle enthalten d-Glucose.

Trisaccharide $C_{18}H_{32}O_{16}$ sind z. B. Raffinose im Rübenzucker u. a.

Tierische Milch.

Die tierische Milch ist eine Emulsion von Fetttropfchen in einer Flüssigkeit, die Salze, Eiweißstoffe, (zum größten Teile ein Phosphorprotein [§ 105], das man Casein nennt) 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 enthaltene) 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 feinerstäubter 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.

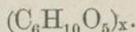
Kefyr ist eine milchsäure-, pepton- und alkoholhaltige Milch, die durch eine besondere Gärung (Kefyripilze) bewirkt wird. Kumys und Yoghurt sind etwas sehr Ähnliches.

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 und Milchsäurekeime wirksam sind.

Zuweilen wird die Milch durch Bakterien oder Schimmelpilze gefärbt (Blutmilch).

§ 80.

Polyosen.



Die Körper dieser Gruppe sind meist amorph, geschmacklos, in Alkohol unlöslich. Sie sind ebenfalls als Anhydride der Zucker zu betrachten, meist optisch aktiv. Jod gibt meist charakteristische Reaktionen.

Stärke, Amylum. In allen assimilierenden Pflanzen. Bildet sich durch Vermittlung des Chlorophylls aus der aufgenommenen Kohlensäure. (S. 81.) Kleine weiße Körnchen von konzentrischer Schichtung. Sie bestehen aus zwei wahrscheinlich nur physikalisch-

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 und Dextrine spaltet (Malzbereitung aus Gerste für die Bierbrauerei, s. § 42), oder durch Säuren, die Dextrine und d-Glucose erzeugen. Jod färbt Stärkekleister prachtvoll blau, die Farbe verschwindet beim Erwärmen, tritt aber beim Erkalten wieder auf. Sehr empfindliche Reaktion.

Glykogen, tierische Stärke, spielt im tierischen Organismus dieselbe wichtige Rolle, wie die Stärke in den Pflanzen. Gibt bei der Spaltung Dextrine und Glucose. 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.

Cellulose ist in der Pflanzenwelt außerordentlich verbreitet und sehr wichtig, da sie die Zellmembranen bildet. Filtrierpapier, Baumwolle, Holz bestehen zum größten 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) löslich; wird daraus durch Säuren wieder gefällt.

Cellulose ist kein einheitlicher chemischer Stoff, es gibt sicher mehrere Cellulosen, selbst wenn man von den aus Mannanen, Pentosanen u. dgl. bestehenden sog. Hemicellulosen (s. u.) absieht, die sich ebenfalls in den Zellwänden vorfinden. Diese sind ebenso

wie die echte Cellulose gegen die tierischen Verdauungssäfte resistent, werden aber von Bakterien angegriffen. Deshalb können die Pflanzenfresser Cellulose in der Nahrung ausnutzen, da sie durch die Gärungen in ihrem Darm in verdauliche Stoffe verwandelt wird. Holz ist eine Cellulose, die mit Lignin u. ähnl. 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**, Cellulosetrinitrat, 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 Kampfer zusammen das Celluloid liefert.

Gelöste Cellulose, durch Wasser wieder ausgeschieden, gibt Kunstseide und Filmmaterial. Als Lösungsmittel kann man *Schweitzers* Reagens, Nitrieren und Auflösen der Nitate in Alkoholäther oder Acetylieren (Cellon) benützen.

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.

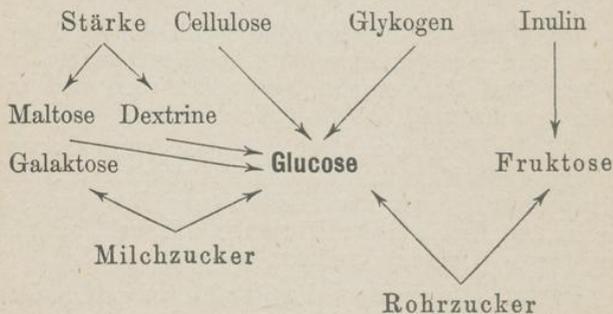
Andere Polysaccharide sind Inulin (in Georginen usw.), das nur Fruktose liefert, ferner z. B. Mannane, Galaktane, welche die entsprechenden Zucker liefern, wenn sie gespalten werden, in verschiedenen Samen usw. Sie bilden die sog. Hemicellulosen, die auch Pentosane (s. u.) enthalten und als Reservestoffe für den wachsenden Embryo usw. anzusehen sind.

Dextrine aus Stärke durch Amylase oder durch wenig verdünnte Salpetersäure. Erythro-dextrin färbt sich mit Jod rot, Achroo-dextrin nicht. Wasserlösliche, klebrige Massen, die bei der weiteren Spaltung in d-Glucose übergehen.

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.

Überblick über die Kohlehydrate.

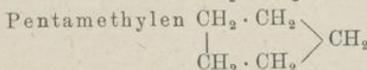
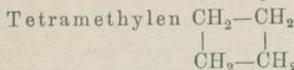
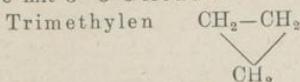


Cyclische Verbindungen.

I. Carbocyclische Verbindungen.

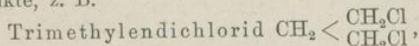
§ 81.

Ringe mit 3–5 Gliedern:



sind Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Kette, die den Olefinen 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.

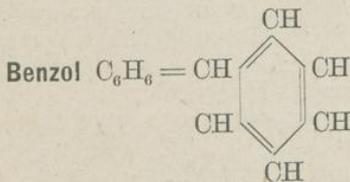


das über das Cyanid in Glutarsäure überzuführen ist (S. 97).

Sechsringe.

(Aromatische Reihe.)

§ 82.



Vorkommen: Im Steinkohlenteer (nachgewiesen von A. W. Hofmann).

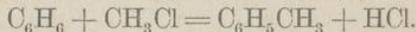
Synthese: Acetylen wird durch glühende Röhren geleitet:
 $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6.$

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. 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 zirka 1–1,5 % des Teers, enthält hauptsächlich Benzol, Toluol und Xylole, 2. 170 – 230° : Carbolöl, enthält vor allem Phenole, 3. Kreosotöl, 4. Anthracenöl. Benzol wird dann durch nochmaliges Fraktionieren aus dem Leichtöl gewonnen. Es enthält stets etwas Thiophen (S. 156).

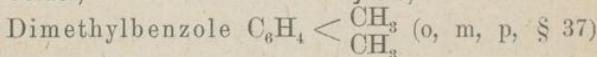
Chemisch rein aus Benzoesäure und Kalk (Abspaltung von CO_2).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp. $80,4^\circ$; 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-Crafts*sche Reaktion). So aus Benzol + Methylchlorid:



Toluol, im Teer. Die drei **Xylole**,



ebenfalls im Teer.

Cymol, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$, p-Methylisopropylbenzol,

findet sich im Römisch-Kümmelöl. Ist die Stammsubstanz der Terpene und des Kampfers. (§ 96.)

Ein Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ ist das Mesitylen, das sich leicht aus Aceton bildet.

Ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, der den Olefinen entspräche, ist das Styrol $C_6H_5CH:CH_2$.

§ 83.

Chlorbenzol C_6H_5Cl aus Chlor und Benzol. Flüssigkeit.

3 Chlortoluole $C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ CH_3 \end{matrix}$ Ortho, Meta, Para.

Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ aus Chlor und siedendem Toluol. Reagiert wie ein aliphatisches Chlorid, weil es sein Chlor in der Seitenkette hat (§ 9, 33).

Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$. 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) und in der Farbstoffchemie verwendet. Geht bei der Reduktion in saurer Lösung in Anilin über.

Die Zwischenprodukte dabei sind Nitrosobenzol C_6H_5NO und Phenylhydroxylamin C_6H_5NHOH , 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 Diaminbenzole oder Phenylendiamine.

Künstlicher Moschus ist Trinitrobutyltoluol (keine chemische Verwandtschaft mit dem natürlichen Moschus, nur große Ähnlichkeit des Geruches).

§ 84.

Anilin.

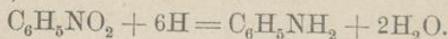
Aminobenzol oder Phenylamin $C_6H_5NH_2$.

Vorkommen: Im Steinkohlenteer und Knochenöl.

Bildung: Bei der trockenen Destillation des Indigos (Anil = Indigo) (*Unverdorben* 1826).

Oppenheimer, Grundriß d. org. Chemie. 10. Aufl. 9

Darstellung: Aus Nitrobenzol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (im Großbetrieb Eisen und Salzsäure).

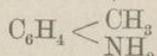


Es wird aus dem Gemisch mit Wasserdampf übergetrieben.

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).

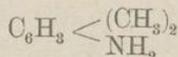
Verhalten: Anilin läßt sich in mannigfache Verbindungen überführen. Man muß dabei diejenigen unterscheiden, wo eine Substitution im Kern eintritt, z. B. Chlor-, Brom-, Nitroanilin, und die, bei denen die Aminogruppe substituiert wird, z. B.

Methylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)$,
isomer mit den Toluidinen (Aminotoluolen),



und dem Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Dimethylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$
isomer mit den Xylidinen (Aminoxylolen).

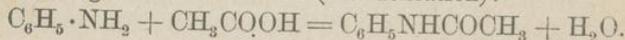


Diphenylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ ist ein sekundäres aromatisches Amin (§ 23), gibt also mit salpetriger Säure Diphenylnitrosamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NO}$.

Triphenylamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ bleibt durch salpetrige Säure unverändert.

Durch Einführung von Säureresten entstehen die Säureanilide, z. B.

Acetanilid, Antifebrin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$
aus Essigsäure und Anilin (Kondensation):

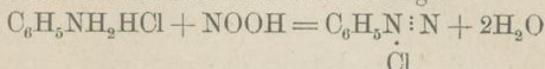


Weißer Krystalle. Nicht mehr übliches Fiebermittel.

Aus den Salzen der primären Amine und salpetriger Säure entstehen die

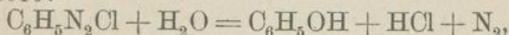
Diazoverbindungen (*Griess* 1860)

z. B. das Chlorid nach der Gleichung:



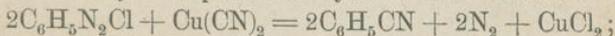
In analoger Weise sind alle aromatischen primären Amine „diazotierbar“. Diese Verbindungen mit fünfwertigem Stickstoff nennt man Diazoniumsalze (vgl. die Ammoniumbasen § 46).

Die Diazoverbindungen sind außerordentlich reaktionsfähig und von größter Bedeutung für die synthetische Technik. Sie geben beim Erwärmen mit Wasser unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Phenole:



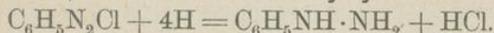
mit Chlorkupfer die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe, analog mit Bromkupfer.

Mit Cyankupfer die Cyanide oder Nitrile:



also aus Diazobenzol: Cyanbenzol oder Benzonitril. Geht beim Verseifen in Benzoesäure über.

Durch Reduktion gehen die Diazokörper in die Hydrazine, Diazobenzol in **Phenylhydrazin** über:



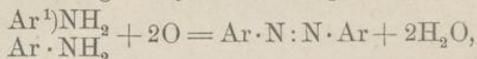
Bei 23° schmelzende Krystalle, Kp. 241°, giftig; stark reduzierend. Dieses und andere Hydrazine sind von großer Wichtigkeit für die Erkenntnis der Aldehyde und Ketone, namentlich der Zucker, mit denen sie sehr gut charakterisierte Verbindungen geben (Osazone). (Vgl. § 78).

Dient ferner zur Darstellung des **Antipyrins**, eines sehr wichtigen Fiebermittels, aus Phenylhydrazin und Acetessigester (S. 91).

§ 85.

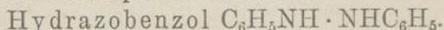
Azoverbindungen

sind den Diazoverbindungen ähnlich. Sie entstehen durch vorsichtige Oxydation der primären Amine:

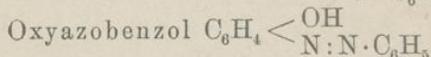
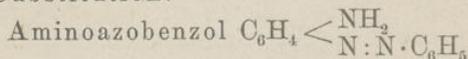


oder durch Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lösung, auch durch elektrischen Strom.

Als Zwischenprodukt entsteht

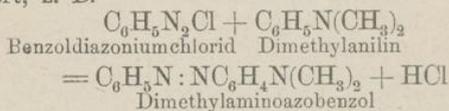


Azobenzol und seine Homologen sind zwar gelb bis rot gefärbt, aber keine Farbstoffe, sondern sog. „Chromogene“; zu Farbstoffen werden sie erst durch Substitution:



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 sich in den Kern substituiert, z. B.

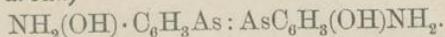


Methylorange ist das Natriumsalz der Dimethylaminoazobenzolsulfosäure; Bismarckbraun ist Triaminoazobenzol; Tropäoline sind Oxyazobenzole usw.

Den Azoverbindungen analog sind die Arsenobenzolderivate, bei denen an Stelle des dreiwertigen

¹⁾ Ar sei ein aromatisches Radikal: Phenyl C_6H_5 , Toly C_7H_7 , $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ usw. (allgemein „Aryl“ genannt).

N das dreiwertige As tritt. Diese Stoffe besitzen eine große Bedeutung als Heilmittel gegen tierische Parasiten (Spirillen usw.). Zu ihnen gehört das *Ehrlichsche* Heilmittel gegen Syphilis, das Dioxydiaminoarsenobenzol (**Salvarsan**)



§ 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, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$

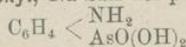
aus Benzol und Schwefelsäure. Bei längerer Einwirkung oder im geschlossenen Rohr entstehen drei

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.

Durch Behandlung aromatischer Stoffe, vor allem Anilin, mit Arsensäure, entstehen die pharmakologisch sehr wichtigen p-Arsinsäuren, z. B. **Atoxyl**, Na-Salz der p-Aminophenylarsinsäure:



§ 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. C_6H_5ONa .

Ihre OH-Gruppe ist im Benzolkern substituiert, bei Substitution in den Seitenketten entstehen dagegen die „aromatischen Alkohole“.

Sie entstehen 1. aus den Sulfosäuren durch Kalischnmelze: $ArSO_3H + 2KOH = ArOH + K_2SO_3 + H_2O$;
2. aus den Diazokörpern durch Wasser.

Phenol, Carbolsäure C_6H_5OH .

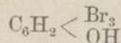
Vorkommen: Im Steinkohlenteer.

Darstellung: Aus dem Teer durch fraktionierte Destillation und durch Behandeln mit Natronlauge. (Es bildet sich Phenolnatrium C_6H_5ONa).

Eigenschaften: Krystalle, bei 42° flüssig, schwer löslich in Wasser (6%), aber durch wenig Wasser schon verflüssigt, eigentümlicher teerartiger Geruch, giftig. Wichtiges Antiseptikum und Desinfektionsmittel (historisch das erste durch *Lister* angewendete).

Fäulnisprodukt der Eiweißkörper, 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:

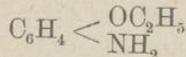


Eisenoxydsalze färben die Lösung violett.

Phenoläther sind im Hydroxyl substituiert: Methyläther, Anisol $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$. Phenetol ist der Äthyläther. Anisol findet jetzt Verwendung zur Abtötung der Läuse.

Nitrophenole $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ OH \end{matrix}$ durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol.

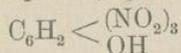
Aminophenole durch Reduktion der Nitrophenole. Phenetidin ist Aminophenetol



Sein Acetylderivat ist das Phenacetin.

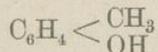
Durch konzentrierte Salpetersäure bei Gegenwart von konz. H_2SO_4 entsteht

Trinitrophenol, **Pjkrinsäure**



Wichtiger gelber Farbstoff und Sprengstoff, besonders als Ammonsalz (Melinit); sehr giftig.

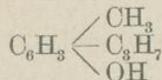
Methylphenole, Oxytoluole, Kresole



sind ebenfalls im Teer vorhanden. Kresole und ähnliche Stoffe bilden in Seifenlösungen die wirkenden Bestandteile einiger Antiseptika, z. B. Lysöl, Solveol, Bacillol usw. Sie wirken milder als Phenol.

Kresolderivate werden vielfach in der Behandlung der Schwindsucht verwendet.

Thymol, wichtiges Antiseptikum, ist ein Methylisopropylphenol

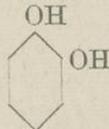


§ 88.

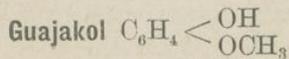
Zweiwertige Phenole

aus den Disulfosäuren und den Phenolsulfosäuren durch schmelzendes Kali.

Orthodioxybenzol, **Brenzkatechin**.

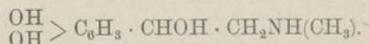


zuerst durch Destillation von Katechuharz (Mimosa Katechu) dargestellt, jetzt meist aus seinem Methyläther, dem



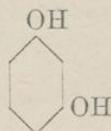
Dieses findet sich im Buchenholzteer und ist in dem daraus hergestellten **Kreosot** enthalten, das als Konservierungsmittel und Heilmittel gegen Phthise Verwendung findet. Guajakol ist ungiftig, antiseptisch, unlöslich in Wasser.

Ein kompliziertes Derivat des Brenzkatechins 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 Verengung der Arterien (künstliche Blutleere) und dadurch starke Steigerung des Blutdruckes.

Metadioxybenzol, **Resorcin**



aus manchen Harzen durch Kalischmelze.

Weißer Prismen. Stark reduzierend. Antiseptisch.

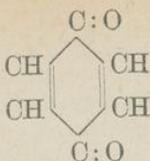
Gibt mit Phtalsäureanhydrid **Fluorescein**, aus dem durch Behandlung mit Brom der Farbstoff **Eosin** erzeugt wird (§ 94).

Paradioxybenzol, **Hydrochinon**



durch Oxydation der Chinasäure, in der Photographie als Entwickler viel benutzt, geht durch Oxydation in

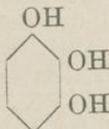
Chinon über. Chinon entsteht auch aus Anilin mit Chromsäure. Es hat die Formel



also die eines Diketones.

Dreiwertige Phenole.

Pyrogallol, Pyrogallussäure, 1, 2, 3-Trioxybenzol



aus Gallussäure durch Erhitzen. 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 „Furfurolreaktion“). Dagegen gibt Phl. mit Furfurol einen schwarzgrünen Niederschlag (vgl. § 77.)

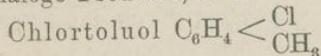
Höhere Phenole:

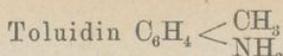
$\text{C}_6(\text{OH})_6$. Sein Kaliumsalz ist das Kohlenoxydkalium.

§ 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.

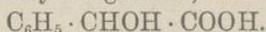




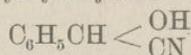
(zur Fuchsinbereitung verwendet) usw. Von diesen gibt es jedesmal drei Isomere: Ortho-, Meta-, Parachlor-
toluol usw. Oder es können die Substituenten in die
Seitenkette, in die Alkylreste eintreten, so daß der
Benzolkern intakt bleibt; dann entsteht, z. B. aus To-
luol und Chlor: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, mit Ammoniak
das Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, mit Cyankalium das
Benzylcyanid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$, das beim Verseifen die
Phenyllessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ liefert. Diese ist
wieder wie gewöhnliche Essigsäure substituierbar, z. B.

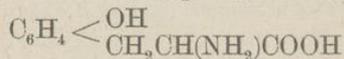
Phenylxyessigsäure, **Mandelsäure.**



Aus bitteren Mandeln zu gewinnen. Synthetisch
aus dem Benzaldehydanhydrin



Ferner gehört hierher die Phenylpropionsäure,
Hydrozimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, von der sich
das l-Phenylalanin und l-Tyrosin, Produkte der Ei-
weißspaltung, ableiten. Tyrosin ist eine Oxyphenyl-
aminopropionsäure (Oxyphenylalanin).



§ 90.

Benzaldehyd, Bittermandelöl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.

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.

Eigenschaften: Flüssigkeit, stark aromatisch riechend, ein wenig löslich in Wasser.

Verhalten genau wie alle anderen Aldehyde (§18).

Benzoessäure C_6H_5COOH .

Vorkommen: Im Benzoecharz, Perubalsam, im Harn von Pflanzenfressern als Hippursäure (s. u.).

Synthesen: Aus Benzaldehyd durch Oxydation.

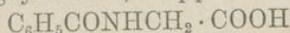
Aus dem zugehörigen Nitril (Cyanbenzol, Benzonitril) C_6H_5CN durch Verseifung.

Darstellung: Aus dem Benzoecharz; technisch aus Toluol durch Überführen in $C_6H_5CCl_3$ (Einleiten von Chlor) und Kochen mit Wasser.

Glänzende, weiße Blättchen, Fp. 121° , Kp. 250° . Leichtes Antiseptikum, 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



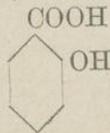
findet sich im Harn der Pflanzenfresser, entsteht in deren Stoffwechsel aus dem Glykokoll der Eiweißkörper und der in den Pflanzen enthaltenen Benzoesäure.

§ 91.

Derivate der Benzoesäure.

Im Kern substituierte Benzoesäuren: drei Chlorbenzoesäuren, drei Aminobenzoesäuren.

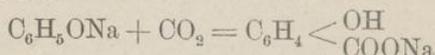
o-Oxybenzoesäure, **Salicylsäure.**



Vorkommen: Frei in den Blüten von Spiraea ulmaria; als Methylester im Öl von Gaultheria procumbens (Wintergrünöl), das in der Parfümerie und therapeutisch verwendet wird.

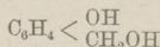
Synthese: Aus o-Aminobenzoesäure durch Diazotierung und Kochen mit Wasser (§ 84).

Darstellung: Aus Phenolnatrium und Kohlensäure bei 130°.



Farblose Prismen, leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich. Fp. 159°. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk wieder in Phenol und Kohlensäure. Wichtiges Antiseptikum. Mittel gegen Gelenkrheumatismus, auch als Natriumsalz. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

Der dazu gehörige Alkohol ist das Saligenin



als Glykosid Salicin in Weiden und Pappeln.

Der Aldehyd heißt Salicylaldehyd.

Salol, Salicylsäurephenylester,

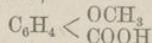


ist ebenfalls ein Antiseptikum.

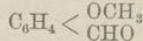
Acetylsalicylsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$ ist das **Aspirin**, ein sehr wertvoller Ersatz für Salicylsäure, ähnlich Benzoylsalicylsäure, Benzosalin u. a. Werden erst im Darm angegriffen, den Magen aber passieren sie unverändert.

Aminoxybenzoesäuremethylester ist das Orthoform, das eine große Bedeutung als schmerzstillendes Mittel auf Wunden erlangt hat.

p-Oxybenzoesäure, der Salicylsäure isomer; bildet als Methyläther die Anissäure,

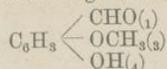


a-Methoxybenzoesäure; der dazu gehörige Aldehyd ist der Anispldehyd,



der im Anisöl und Fenchelöl vorkommt. Ein ähnlicher Körper ist

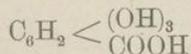
das Vanillin, das aromatische Prinzip der Vanilleschoten, das heute fabrikmäßig synthetisch hergestellt wird. Es hat die Formel



ist also p-Oxy-m-Methoxybenzaldehyd.

Das Amid einer Sulfobenzoessäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$ ist der Süßstoff Saccharin.

Eine Trioxybenzoessäure ist die **Gallussäure**,



die neben Tannin in den Galläpfeln und im Tee vorkommt. Feine seideglänzende Nadeln. Geht beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Pyrogallol über.

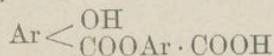
Gallussaures Wismut ist Dermatol, ein jodhaltiges Wismutgallat Aïrol, beides Wundpulver (Jodoformersatz).

Tinte ist ursprünglich (Eisengallustinte) eine Mischung von Gallussäure mit Feirosulfat, 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 Alzarintinte.

§ 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 und bezeichnete sie ebenfalls je nach der Zahl der Glieder als Di-, Tri-Depside usw. Von solchen Depsiden leiten sich nun die in den

Pflanzen weit verbreiteten Gerbstoffe oder Gerbsäuren ab, insofern als sie Glykoside solcher komplizierten Oxysäuren sind. Solche Stoffe, die zu den Zwecken des Gerbens (s. u.) sehr wichtig sind, finden sich in der Eichenrinde, Kastanien-, Fichtenrinde, ferner in vielen tropischen Gerbstoffen (Quebracho, Gambir usw.). Ihre Konstitution ist im einzelnen noch nicht aufgeklärt.

Dagegen ist der Gerbstoff der Galläpfel, das **Tannin** (*Acid. tannicum*) 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.

Verbindungen von Tannin mit Metallen (z. B. Wismut, Tannigen) oder mit Eiweiß (Tannalbin) sind als Mittel gegen Darmerkrankungen 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, Kalk und Fett bewirkte 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.

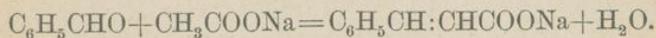
§ 93.

Ungesättigte Säuren.

Entstehen nach denselben Reaktionen wie die der Fettreihe.

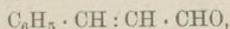
Zimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$ (Phenylakrylsäure), findet sich im Perubalsam. Entsteht durch

Kondensation von Benzaldehyd mit essigsaurem Natrium.



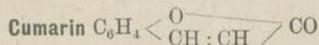
Kommt ebenso wie Malein- und Fumarsäure (s. § 66) in zwei stereomeren Formen vor.

Der dazu gehörige Zimtaldehyd,



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 Cumarinsäure beständig ist, während die *cis*-Form, die Cumarinsäure, nur in Salzen existiert, frei aber sofort in ihr Anhydrid übergeht, das

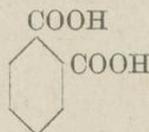


den wirkenden Bestandteil des Waldmeisters (*Asperula odorata*) und der Tonkabohnen. Wird zum Desodorieren des Jodoforms verwendet.

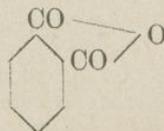
§ 94.

Polycarbonsäuren des Benzols.

o-Benzoldicarbonsäure, **Phthalsäure**

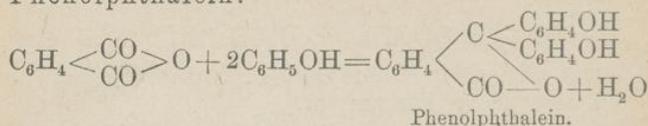


Darstellung: Durch Oxydation des Naphthalins mit Salpetersäure. Gibt leicht ein Anhydrid



Das Phthalsäureanhydrid reagiert mit Phenolen und

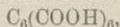
bildet sehr wichtige Stoffe, die Phthaleine, z. B.: Phenolphthalein:



das einen wichtigen Indikator für die Maßanalyse darstellt. 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. Die Phthalsäure hat jetzt ungeahnte Bedeutung erlangt als Ausgangsstoff für die moderne Synthese des Indigo (s. § 101). Verschiedene Phthaleine sind auch Abführmittel.

m-Benzoldicarbonsäure, Isophthalsäure, p-Benzoldicarbonsäure, Terephthalsäure.

Eine Benzolhexacarbonsäure ist die Mellithsäure



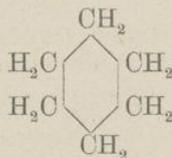
die bei der Oxydation des Graphits mit Salpetersäure entsteht und als Al-Salz im sogenannten Honigstein in Braunkohlenlagern vorkommt.

§ 95.

Hydrierte Benzolderivate

entstehen durch Auflösen aller oder einiger Doppelbindungen.

Die Stammsubstanz ist das Hexahydrobenzol oder Cyklohexan



Es ist u. a. durch Anlagerung von Wasserstoff an Benzol mit Nickel als Katalysator zu erhalten, desgl. andere hydrierte Benzolderivate.

Hydrierte Kohlenwasserstoffe finden sich als Naphthene im kaukasischen Petroleum.

Ein Hexaoxycyklohexan 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.

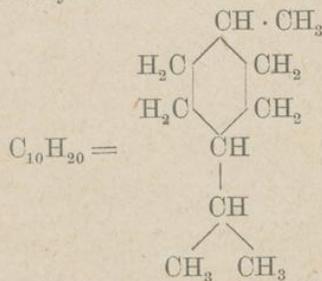
Von hydroaromatischen Kernen leiten sich ferner die Sterine ab, einwertige Alkohole sehr komplizierter Struktur. Phytosterine in Pflanzen, Cholesterin frei und als Fettsäureester in Blut, Gehirn und Galle, vor allem aber im Wollfett (S. 77), Derivate des Cholesterins wiederum sind die Gallensäuren (Cholsäure u. a.).

§ 96.

Terpene und Kampfer.

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.

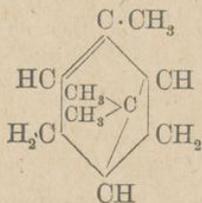
Wohl aber findet sich ein Alkohol des Menthans, das Menthol, z. B. im Pfefferminzöl; medizinisch als Antiseptikum usw. benutzt. Ein zweiwertiger Alkohol ist das Terpin, von dem sich das Cineol als Bestandteil vieler ätherischer Öle herleitet.

Vom Menthen, also einem Tetrahydrocymol, leiten sich die wichtigen Stoffe Terpeneol (Alkohol) und Pulegon (Keton) ab, sowie das Limonen (Kohlenwasserstoff) und sein Keton Carvon.

Komplizierter gebaut sind die Terpene $C_{10}H_{16}$, die sich vom Pinen und Kamphan ableiten.

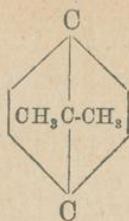
Pinen $C_{10}H_{16}$ ist der Hauptbestandteil des Terpentins, das aus dem Harzsaft von Koniferen durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wird. Der Rückstand ist Kolophonium.

Terpentinöl löst Harze usw.; deshalb in der Ölmalerei viel verwendet. Jetzt sehr wichtig als kräftiges Antiseptikum und Ausgangsmaterial für die synthetische Darstellung von „künstlichem Kampfer“, der alle wesentlichen Eigenschaften des natürlichen aufweist. Die Konstitution des Pinens ist



es enthält also eine sog. „innere Bindung“ in Meta-Stellung.

Demgegenüber enthält die Camphangruppe die innere Bindung in Parastellung



Davon leitet sich durch Aufnahme von H_2O und Aufhebung der inneren Bindung das **Borneol** ab, als sekundärer Alkohol $C_{10}H_{18}O$; in der Natur in Dryobalanops Camphora, Borneokampfer.

Das dazugehörige Keton endlich ist der **Japankamplier** $C_{10}H_{16}O$ aus Laurus Camphora, hauptsächlich in Formosa. Farblose Prismen von charakteristischem Geruch. Antiseptikum und Herzmittel. Technisch verwendet zur Fabrikation von Celluloid (mit Nitrocellulose s. § 80).

Von einem anderen hydrierten Ringsystem leitet sich ab der **Kautschuk** $(C_{10}H_{16})_x$, der erhärtete Milchsaft verschiedener tropischer Pflanzen. Wird durch Schwefel (weich oder hart) vulkanisiert, um ihm die nötige Elastizität bei verschiedenen Temperaturen zu geben. Kautschuk ist ein Polymeres des Isoprens (S. 55) und enthält einen Achtring, Cyclooctadien (*Harries*). Denselben Ring enthält die Guttapercha. Dem Kautschuk sehr ähnliche, verwendbare Stoffe können aus Isopren und einigen ähnlichen Kohlenwasserstoffen (Butadienen) (S. 55) synthetisch erhalten werden.

§ 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

10*

Mönose, meist d-Glukose, ist (Glukoside), selten andere Zucker. Der andere Paarling ist ein aromatischer, meist stickstoffreicher Stoff, Phenole, Aldehyde 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 des Zuckers (S. 114) gebunden (cyanogene Gl.); sie sind wahrscheinlich nicht nur als Zucker-, sondern auch als Stickstoffreserven aufzufassen (vgl. § 68).

Die Glukoside leiten sich in zwei verschiedenen Reihen von den beiden stereomeren Formen der d-Glukose ab, als α - und β -Glukoside. (S. 119.) So kann man beide Methylglukoside usw. aus Alkohol + Glukose erhalten. Die natürlichen sind meist β -Glukoside. *Emil Fischer* hat außer den einfachen Alkoholglukosiden noch eine Reihe natürlicher dargestellt, auch einige cyanogene Glukoside. 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 (S. 140).

Phlorizin in den Wurzeln von Obstbäumen gibt Phloroglucin (S. 137). Phlorizin erzeugt bei subkutaner Injektion eine Zuckerausscheidung im Harn.

Sinigrin im schwarzen Senfsamen gibt Allylsenfö.

Medizinisch sehr wichtig sind die Glykoside der Fingerhutblätter (*Digitalis*), sowie die Anthraglykoside (§ 99).

Indikan s. § 101.

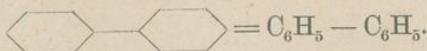
Glykosidähnlich, aber bisher unbekannter Struktur sind die zahlreichen in Pflanzen vorkommenden Saponine, sowie die Gerbstoffe (§ 92).

Glykoside der Purinbasen meist mit Pentosen (d-Ribose) finden sich in den Nucleinsäuren (§ 102).

§ 98.

Diphenyl, Triphenylmethan.

Diphenyl besteht aus zwei zusammenhängenden Benzolkernen:



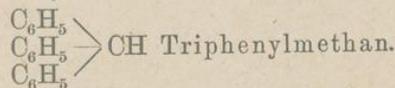
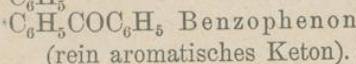
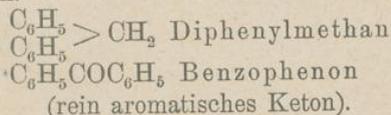
Entsteht beim Leiten von Benzoldampf durch ein glühendes Rohr, oder aus Brombenzol mit Natrium.

Ebenso substituierbar wie einfaches Benzol, z. B.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
= Benzidin, Stammsubstanz wichtiger Farb-

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
stoffe, z. B. des Kongorots.

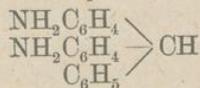
Anders konstituiert sind die Körper, die sich vom Methan durch Ersatz seiner Wasserstoffe durch Phenyl ableiten.



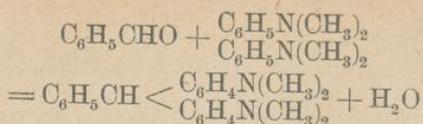
Dieser Kohlenwasserstoff ist die Stammsubstanz von sehr wichtigen Farbstoffen. Man teilt sie folgendermaßen ein:

Es leiten sich ab:

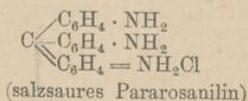
I. Vom Diaminotriphenylmethan



das Malachitgrün oder Bittermandelölgrün, das aus Benzaldehyd und Dimethylanilin dargestellt wird (Kondensation mit Hilfe von Zinkchlorid).



Dabei entsteht das Leukomalachitgrün (Tetramethyl-diaminotriphenylmethan), 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 Wasseraustritt Salze bildet, die sich in ihrer Struktur vom Chinon (S. 136) ableiten (chinoide Bindung), z. B.

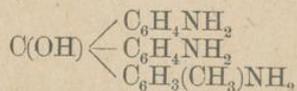


Brillantgrün analog aus Diäthylanilin.

II. Vom Triaminotriphenylmethan:

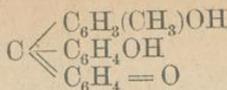
1. Vom Pararosanilin (Triaminotriphenylcarbinol) leitet sich u. a. das Methylviolett ab, ein Gemisch von Tetra- bis Hexamethylpararosanilin. Sein Jodmethylat (Addition von CH_3J an den Stickstoff, quaternäre Base s. § 46) ist ein grüner Farbstoff (Methylgrün). Die verschiedenen Arten Anilinblau sind Phenylrosaniline.

2. Triaminodiphenyltolylcarbinol, **Rosanilin**

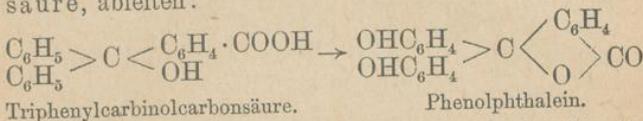


dessen salzsaures Salz den sehr wichtigen Farbstoff **Fuchsin** darstellt. Gewonnen durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin (häufig mit Arsensäure. Deshalb ist Fuchsin oft arsenhaltig).

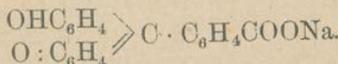
3. Aus Trioxydiphenyltolylmethan entsteht **Rosolsäure**,



Auch das Phenolphthalein und Eosin (§ 94) lassen sich vom Triphenylmethan, und zwar seiner Carbon-säure, ableiten:



Auch hier haben die stark gefärbten Salze chinoide Struktur:

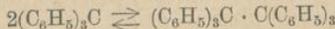


Auch die Sulfosäuren werden vielfach verwendet, z. B. Säurefuchsin.

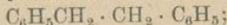
Besonders wichtig wegen seiner „Alkaliechtheit“ ist das „Patentblau“, eine Sulfosäure des hydroxylierten Malachitgrüns.

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. Methyleneblau, 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 (*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.



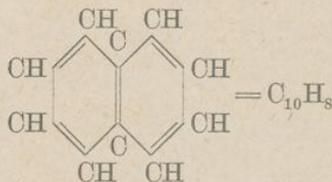
Dibenzyl ist symmetrisches Diphenyläthan



das Diketon heißt Benzil. Stilben ist Diphenyläthylen.

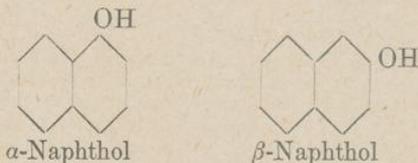
Kondensierte Ringsysteme.

Das Naphthalin $C_{10}H_8$ enthält zwei sogenannte kondensierte Benzolkerne, die in folgendem Schema aneinander geheftet sind:



Naphthalin: weiße Kristalle, unlöslich in Wasser, Fp. 80° , Kp. 218° .

Gibt ebenso wie Benzol Substitutionsprodukte: Nitro-, Aminonaphthalin, Naphthoesäure usw., jedoch gibt es zwei Monoderivate:

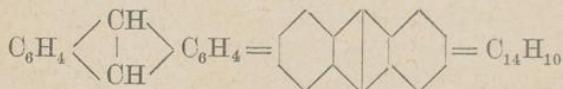


Dagegen gibt es schon 10 Isomere bei 2 gleichen Substituenten, 14 bei 2 verschiedenen.

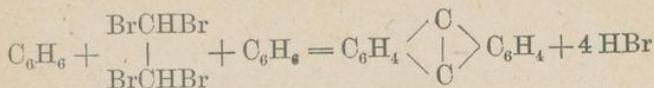
Naphthalin ist technisch sehr wichtig als Treibmittel für Motore und als Ausgangsmaterial für zahlreiche wichtige Farbstoffe, sowie für Phthalsäure (§ 91). Naphthalin und β -Naphthol sind antiparasitische Mittel.

Die Naphthalinazofarbstoffe sind von meist dunklen Nuancen. Naphtholblau, Kongorot, Benzopurpurin usw.

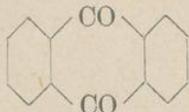
Anthracen hat drei Kerne



Konstitutionsbeweis durch Synthese aus Benzol + Tetrabromaethan mit Hilfe von AlCl_3 :



Durch Oxydation entsteht das Anthrachinon



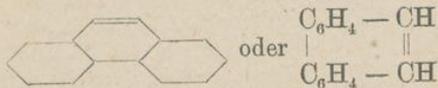
Das wichtigste Derivat des Anthracens ist das **Alizarin**, ein Dioxyanthrachinon.

Prachtvoller roter Farbstoff, im Krapp. Seine synthetische Darstellung aus Anthracen wird fabrikmäßig betrieben (*Liebermann u. Graebe*).

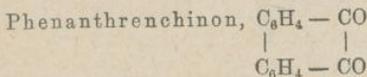
Das Alizarin findet sich im Krapp als Glykosid, das durch ein spezifisches Ferment gespalten wird. Ähnliche Glykoside, die sog. Anthraglykoside von Anthrachinonderivaten finden sich in verschiedenen Pflanzen. Einige davon haben abführende Wirkung, die sog. Emodine aus Rhabarber u. a. Auch das Chrysarobin 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.



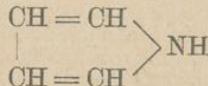
II. Heterocyclische Verbindungen.

§ 100.

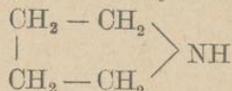
Fünfringe.

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 2 heterocyclische Ringe. Die heterocyclischen Stoffe spielen eine große Rolle in der Natur. Unter ihnen finden sich sehr wichtige Spaltprodukte des Eiweiß und der Nukleinsäuren, sowie Farbstoffe und die sogenannten Alkaloide.

Von den heterocyclischen Fünfringen seien erwähnt das Pyrrol



und sein hydriertes Produkt Pyrrolidin

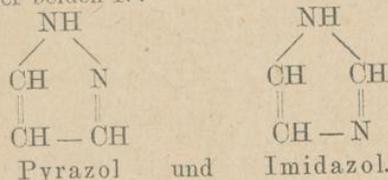


Pyrrol findet sich im Steinkohlen- und Knochenteer. Der Pyrrolkern ist auch im Eiweißmolekül enthalten, da die α -Pyrrolidincarbonsäure (Prolin) ein Eiweißspaltprodukt ist. Auch manche Alkaloide enthalten Pyrrolringe. Vor allem aber ist der Pyrrolring deswegen wichtig, weil die eisenhaltige Komponente des Blutfarbstoffes, das Hämochromogen und seine Derivate (auch die Gallenfarbstoffe) sich von ihm ableiten. Entfernt man das Eisen, so erhält man Pyrrol-derivate, wie z. B. das Hämatorporphyrin, die sehr nahe

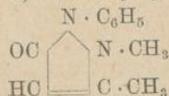
verwandt sind mit den Spaltprodukten des Chlorophylls, das fast genau denselben Kern enthält, aber anstatt des Eisens Magnesium (*Willstätter*).

Das Chlorophyll, der grüne Farbstoff der Pflanze, ist ein Ester des komplizierten Pyrrolkörpers, Chlorophyllid, mit einem Alkohol Phytol $C_{20}H_{39}OH$.

Von den fünfgliedrigen Kernen sind noch wichtig die mit 2 Stickstoffen. Man unterscheidet je nach der Stellung der beiden N:

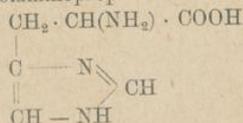


Vom Pyrazol leitet sich der wichtige Arzneistoff Antipyrin (Phenyldimethylpyrazolon) aus Phenylhydrazin + Acetessigester ab:



Vom Imidazol oder Glyoxalin leitet sich das Histidin ab, ein Spaltprodukt aller Proteine.

Es ist Imidazolaminopropionsäure:

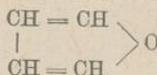


Bei der Erhitzung spaltet Histidin CO_2 ab und geht in Imidazolyläthylamin über, das als Histamin pharmakologisch angewendet wird. Es ist den wirksamen, wehentreibenden Stoffen des Mutterkornes (*Secale*) und der tierischen Hypophysis nahe verwandt (s. meinen Grundriß der Biochemie).

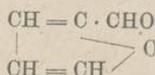
Der Imidazolring bildet sich sehr leicht durch Einwirkung von NH_3 auf Stoffe der Fettreihe, Glyoxal, Zucker usw. Es ist dies wahrscheinlich ein Weg der Synthese heterocyclischer Stoffe in der Pflanze. Auch die cyclischen Harnstoffderivate (§ 74) sind in weiterem

Sinne zum Teil Imidazolderivate, vor allem aber das Purin (§ 102).

Ein Fünfring, in dem Sauerstoff die Brücke bildet, ist das Furan

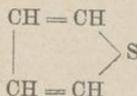


dessen Derivate leicht aus Zuckern entstehen. So gibt Schleimsäure beim Erhitzen Brenzschleimsäure, Furancarbonsäure. Aus Pentosen entsteht durch Säurewirkung der Aldehyd des Furans, das Furool oder Furfurool von der Formel



Es ist dem Benzaldehyd sehr ähnlich. Angenehm brotähnlich riechende Flüssigkeit, Kp. 162°.

Bei Ersatz des Sauerstoffes durch Schwefel bekommt man das Thiophen

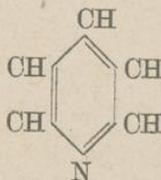


Das Thiophen findet sich im Benzol des Handels und bildet den Benzolderivaten analoge Verbindungen, die diesen sehr ähnlich sind.

§ 97.

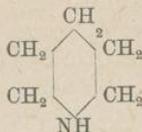
Heterocyclische Sechsringe.

Ersetzt man im Benzol ein CH durch N, erhält man Pyridin.



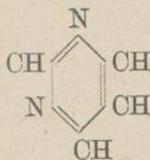
Pyridin kommt im Steinkohlenteer und Knochenöl vor. Wird zur Denaturierung („Vergällung“) des technisch benutzten Spiritus verwendet, um ihn ungenießbar zu machen.

Farblose, intensiv riechende Flüssigkeit von Kp. 115°. Es gibt 3 Monoderivate. Die 3 Methylpyridine, Picoline, im Steinkohlenteer. Eine Pyridincarbonsäure ist die Nicotinsäure, durch Oxydation des Nicotins. Ein Hexahydropyridin ist das Piperidin,



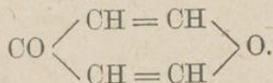
Alkaloid des Pfeffers. Auch andere wichtige Alkaloide sind Pyridinderivate.

Von den 6-Ringen mit 2 N sei hier nur erwähnt das Pyrimidin



Von ihm leiten sich einige physiologisch wichtige Stoffe ab, die als Spaltprodukte der Nucleinsäuren aufgefunden sind: Thymin, Uracil und Cytosin, ferner enthalten die Purinkörper (§ 102) einen mit dem Imidazolring (s. o.) kondensierten Pyrimidinkern.

Ein sauerstoffhaltiger 6-Ring ist das Pyron

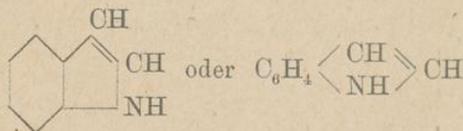


Muttersubstanz wichtiger Pflanzenstoffe, vor allem der Mekonsäure des Opiums, ferner von verschiedenen natürlichen Farbstoffen, Flavonen (§ 101).

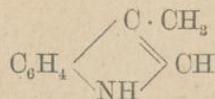
Das Pyron ist besonders dadurch interessant, daß der Ringsauerstoff vierwertig und damit basisch werden kann, und Säuren zu echten Salzen addiert, die man in Analogie zu den Ammoniumverbindungen (§ 46) als Oxoniumverbindungen bezeichnet, und die auch anderweitig bekannt sind.

Kondensierte heterocyclische Ringe.

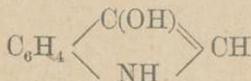
Ebenso wie zwei Kohlenstoffringe zusammentreten, können auch ein carbocyclischer und ein heterocyclischer Ring zusammentreten. Es sind sehr viele solcher Kombinationen bekannt, doch interessieren an dieser Stelle nur wenige. Eine Kombination von Benzol und Pyrrol ist die Stammsubstanz des Indigo, das Benzopyrrol oder Indol:



Indol, ebenso wie sein Methylderivat Skatol

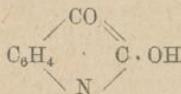


entstehen bei der Fäulnis der Eiweißkörper aus Tryptophan und finden sich deshalb im Kot. Indolderivate, und zwar vor allem Indoxyl (Oxindol)

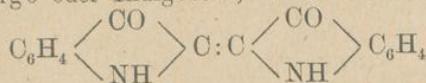


auch regelmäßig im Harn (Indikan), gepaart mit Schwefelsäure. Geht durch Oxydation leicht in Indigo über. Eine Indolaminopropionsäure ist das **Tryptophan**, ein Spaltprodukt der Eiweißkörper. Auch synthetisch hergestellt.

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 (Indikan) 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).

Indigo löst sich in konzentrierter rauchender Schwefelsäure zu Sulfosäuren, die in Wasser löslich sind (Indigolösung, Indigotin).

Indigo ist nach mannigfachen Methoden synthetisch hergestellt worden (*Baeyer*). Doch erst einige neuere Verfahren haben die künstliche Darstellung konkurrenzfähig gemacht, so daß in Deutschland sehr große Mengen hergestellt und ausgeführt worden sind.

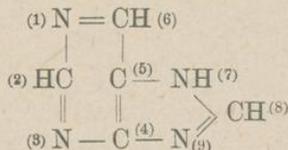
Neben dem Indigoblau enthält die Pflanze noch das isomere Indirubin.

Eine Kondensation von Piperidin mit Pyrrolidin ist der einigen Alkaloiden zugrunde liegende Tropanring (S. 164).

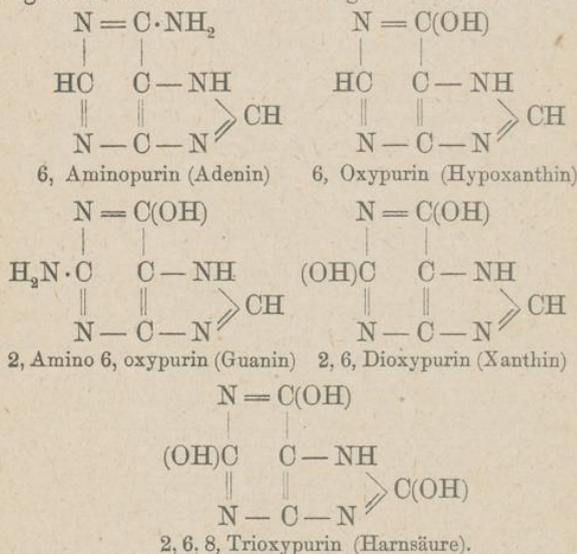
Benzopyranderivate sind Chromon $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{CH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array} \right\rangle$ und sein Phenylderivat Flavon, von denen sich eine große Reihe wichtiger Pflanzenfarbstoffe (Anthokyane, Carotine usw.) ableiten, die in Form von Glykosiden auftreten. (*Willstätter*.)

§ 102.

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).

Vorkommen: Im Harn, besonders der Vögel, dessen Hauptbestandteil sie bildet. (**Guano**: Massen-

hafte Ablagerungen von Vogelexkrementen auf einigen Inseln des Stillen Ozeans. Sehr wertvolles Düngematerial.) Ferner in Schlangensexkrementen, Blut und Muskelsaft der Fleischfresser. Bildet Blasensteine und Ablagerungen in den Gelenken bei der Gicht.

Darstellung: Aus Schlangensexkrementen 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, **Kaffein** 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 (Diuretika), Kaffein ist ein wichtiges Herzmittel. Alle wirken erregend und Müdigkeit beseitigend (Wirkung der genannten Genußmittel).

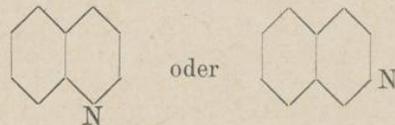
Adenin und Hypoxanthin sowie einige Pyrimidine sind Spaltprodukte der **Nucleinsäuren**, der wesentlichen Bestandteile der Zellkerne. Die Purinbasen sind in den Nucleinen als Glykoside (§ 97) an Zucker gebunden, und zwar zum Teil an d-Ribose (§ 77), z. T. an Hexosen. Diese Glykoside (Nucleoside) sind dann wieder in esterartiger Bindung an Phosphorsäure zu den Nucleotiden, und die einzelnen Nucleotide

untereinander und mit den Nucleosiden der Pyrimidine (S. 157) 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. (Näh. s. i. meinem Grundr. d. Biochemie.)

§ 103.

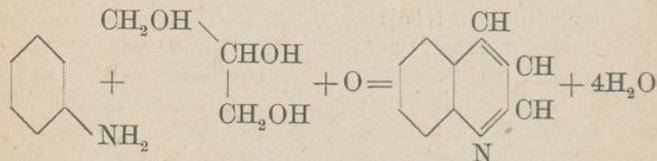
Chinolin und Isochinolin.

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:



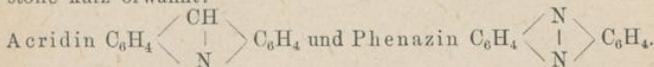
vergl. S. 153, Alizarinblau.

Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit. Stammsubstanz vieler Alkaloide. Im Tierkörper findet sich

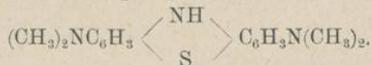
als einziges Chinolinderivat die Kynurensäure im Hundeharn, eine Oxychinolincarbonsäure.

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 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{S} \end{array} C_6H_4$ leitet sich der wichtige Farbstoff Methyleneblau ab, dessen Leukobase (S. 150) ein Tetramethyldiaminodiphenylamin darstellt:



§ 104.

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, z. T. 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. § 102.

2. Pyridin-Piperidingruppe.

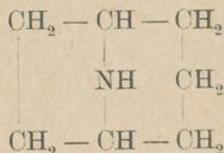
Nicotin, das A. des Tabaks, enthält eine Pyridin- und eine Pyrrolgruppe. Sehr giftig.

Piperin, A. des Pfeffers. Verbindung des Piperidins (S. 157) mit der Piperinsäure, einer vom Benzol abzuleitenden stickstofffreien Säure.

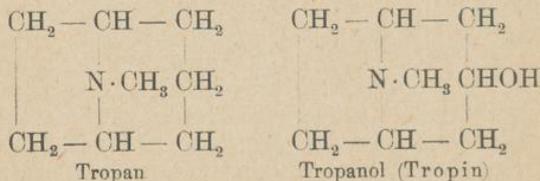
Coniin, das sehr giftige A. des Schierlings, ist ein Propylpiperidin. Das erste synthetisch gewonnene A. (*Ladenburg* 1886).

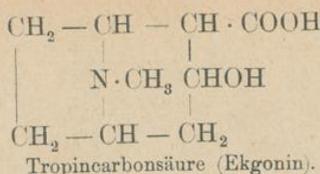
Auch die A. der Betelnuß von der Palme Areca sind Piperidinderivate.

3. Alkaloide mit kondensiertem Piperidin-Pyrrolidinkern. Von einem sehr eigenartigen Ringkomplex leiten sich die wichtigen Alkaloide der Atropingruppe und der Kokaingruppe ab. (*R. Willstätter*.) Es ist dies eine Kondensation von Piperidin mit Pyrrolidin von der Grundform



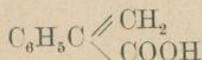
Davon leiten sich die Stammsubstanzen der Alkaloide ab:





Sämtlich synthetisch hergestellt. (*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, Gehirnähmung. Atropin und Hyoscyamin sind Salze des Tropins mit der Tropasäure



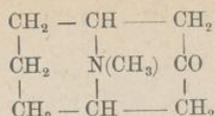
Mandelsaures Tropin ist das (künstlich hergestellte) Homatropin.

Vom **Ekgonin** leiten sich die Alkaloide der **Kokaingruppe** ab. Danach ist Kokain selbst der Methyl-ester des Benzoyl-ekgonins. Im Rohkokain sind noch andere Ekgoninderivate vorhanden, die wertlos sind. Man spaltet also aus diesen das Ekgonin ab und stellt daraus wieder reines Kokain her.

Das Kokain ist eines der wichtigsten Heilmittel als lokales schmerzbetäubendes Mittel. Es findet sich in den Blättern von *Erythroxylon coca*, Südamerika.

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 Spezifikum bei Malaria, ferner Cinchonin, Cyprein u.a. Enthalten neben dem Chinolinring noch einen sehr komplizierten weiteren Stickstoffring.

Auch die sehr giftigen krampferregenden A. der Strychnossamen, **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 Morphiugruppe (Morphin, Codein, Thebain) höchst komplizierte Struktur.

Sie enthält neben dem Isochinolinkern noch einen Phenanthrenkern. Papaverin und Thebain sind Krampfgifte.

Isochinolinderivate sind ferner Hydrastin und Hydrastinin aus *Hydrastis canadensis* und Berberin, sowie die A. der *Corydalis*wurzel und der *Colombowurzel*. Unbekannter Konstitution sind u. A. Colchicin, Veratrin, Cytisin, Yohimbin u. v. a.

§ 105.

Proteine oder Eiweißstoffe.

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 6000—15000 gefunden. Viele Proteine sind in allen Lösungsmitteln unlöslich; soweit sie in Wasser löslich sind, zeigen sie alle Eigenschaften des kolloiden Zustandes, z. B. werden sie durch Salze und Metallverbindungen, Tannin usw. ausgefällt, beim Erhitzen coaguliert usw. Näh. s. in meinem Grundriß der Biochemie.

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.

Zu den Globulinen gehören auch die meisten Pflanzenproteine, vor allem der Samen (Edestin, Legumin usw.). Andere sind verschieden (Zein, Gliadin).

3. Muskelproteine, Myosin und Myogen, den Globulinen ähnlich.

4. 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.

5. 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. Phosphorhaltig.

2. Glykoproteide enthalten reichlich Glucosamin (S. 118): Eieralbumin, Mucin des Schleimes, Mucicoide 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 (§ 102), sowie Pyrimidine (S. 157) als Glykoside enthalten.

4. Hämoglobin, der rote Farbstoff des Blutes, enthält ein Histon, das Globin, gebunden an einen eisenhaltigen Pyrrolkern (S. 154), das Hämochromogen. Nimmt Sauerstoff auf und geht in Oxyhämoglobin über, das den O_2 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) unterscheidet, 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 den Reaktionen der Albumosen und Peptone sind in den sog. Polypeptiden von *Emil Fischer* synthetisch erhalten worden. 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.

Lysin (Diaminocaprinsäure).
Arginin, ein Derivat des Ornithins; Agmatin, Aminobutylenguanidin, aus Protaminen erhalten, vielleicht sekundär aus Arginin durch Abspaltung von CO_2 .

III. Oxyaminosäuren resp. Thioaminosäuren.

Serin (Aminooxymilchsäure).
Cystein (Aminothi milchsäure).

IV. Benzolderivate.

Phenylalanin.

Tyrosin (Oxyphenylalanin).

V. Andere ringhaltige Verbindungen.

α -Pyrrolidincarbonsäure (Prolin).

Oxyprolin.

Histidin (Imidazolaminopropionsäure).

Tryptophan (Indolaminopropionsäure).

Sämtliche Eiweißspaltprodukte (Glykokoll ausgenommen) sind optisch aktiv.

§ 106.

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.

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 Milligramm 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. 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 Erwärmen 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 Wasseraufnahme (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 Unterschied zwischen den Fermenten, die fest an lebenden Zellen haften (geformte F.), und den „ungeformten“ Fermenten oder Enzymen kein prinzipiell durchgreifender. (Näh. s. Grundriß d. Biochemie).

Die wichtigsten Fermente sind folgende:

I. Enzyme, die Eiweißkörper spalten (Proteasen).

1. Das Pepsin der Magendrüsen spaltet Eiweißstoffe in schwach saurer Lösung (Magensaft enthält 0,2% HCl). Dabei entstehen Albumosen und Peptone.

2. Das Trypsin der Bauchspeicheldrüse spaltet in schwach alkalischer Lösung Eiweißstoffe in die tieferen Spaltungsprodukte (s. o.).

3. Das Papain der Papayafrüchte und die Fermente der „fleischfressenden Pflanzen“ wirken ähnlich. Auch im Darm niederer Tiere finden sich Verdauungsfermente, ebenso in keimenden Samen usw.

4. Peptasen sind Enzyme, welche eine Reihe von Polypeptiden in ihre Komponenten spalten. Sie greifen genuine Eiweißkörper nicht an, wohl aber Albumosen und Peptone. Peptasen finden sich vor allem in den Geweben aller Tiere und Pflanzen. Im Darmsaft

der Säugetiere findet sich auch eine Peptase, das Erepsin.

5. Das Labenzym des Magens und einiger Pflanzen (Labpflanzen) bringt Milch zur Gerinnung, indem es das Casein in Paracasein und eine Albumose spaltet; ersteres fällt als Kalkverbindung aus.

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 Ammon spaltet (S. 109). In Bakterien und einigen Pflanzen. Ähnliche Fermente führen die Aminopurine (§ 102) in Oxypurine über, so Guanin in Xanthin. Sie spielen im tierischen Stoffwechsel eine Rolle.

III. Fettspaltende Enzyme (Lipasen) im Magensaft, im Bauchspeichel, in einigen 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 vielen niederen Tieren und Pflanzen.

2. Maltase spaltet Maltose in Traubenzucker. Findet sich in Blut und Darmsaft, sowie in der Hefe usw.

3. Invertase spaltet Rohrzucker in Glucose und Fruktose; 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).

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. Glykosidspaltende Enzyme.

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 Allylsenöl.

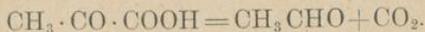
3. Indimulsin spaltet das Glykosid der Indigopflanze (Indican) in Indoxyl und Zucker, Erythrozym das Glykosid der Krappwurzel (S. 153).

4. Einige andere unwichtige: Gaultherase usw., die bestimmte Glykoside spalten.

VI. Eigenartige Enzyme sind die Oxydasen tierischer und pflanzlicher Gewebe, die als Sauerstoffüberträger wirken und deshalb Oxydationswirkungen vollziehen. Wichtig sind die Purinoxidasen, welche die Spaltprodukte der Nucleoproteide, Adenin und Guanin, zu Harnsäure und Allantoin oxydieren. (Vgl. § 102).

Das Enzym der Essigbildung aus Alkohol ist ebenfalls eine Art Oxydase.

VII. Sehr fest an die lebende Zelle gebunden ist die Zymase *Buchners*, welche die alkoholische Gärung bewirkt. Sie ist nur durch Auspressung bei 200—300 Atmosphären Druck aus den zerriebenen Hefezellen zu gewinnen. Es ist kein einheitliches Ferment, sondern eine Gruppe mehrerer nacheinander wirkender Fermente. Darunter befindet sich ein Ferment, das aus Ketosäuren CO_2 abspaltet, die Carboxylase (*Neuberg*), z. B. aus Brenztraubensäure (S. 92) Acetaldehyd bildet:



Auf dieser Reaktion beruht die Kohlendioxydbildung bei der Gärung. Aus dem Aldehyd bildet sich durch Reduktion Alkohol.

Dieselbe Fermentgruppe bewirkt wahrscheinlich die Milchsäuregärung des Zuckers (vgl. S. 116). Milchsäurebildende Enzyme sind in fast allen Bakterien enthalten und ebenfalls sehr fest gebunden. Es ist wahrscheinlich, daß solche Enzyme beim Umsatz des Zuckers auch im tierischen und pflanzlichen Organismus eine Rolle spielen.

Endlich sei noch die in allen lebenden Zellen vorhandene Katalase erwähnt, die Wasserstoffperoxyd in $H_2 + O_2$ spaltet.

Ab
Ace
Ad
Ad
Ad
Ag
Ag
Air
Ak
Ak
Al
Al
Al
Al
Al
Al
Al
Al
Al
Al

Register.

- A**brin 170.
Acetaldehyd 82.
Acetal 27.
Acetamid 80.
Acetanilid 130.
Acetessigsäure 91.
Aceton 83.
Acetophenon 48.
Acetylchlorid 79.
Acetylen 42, 56.
Achroodextrin 126.
Acidalbuminate 168.
Aconitumarten 166.
Acridin 163.
Adenin 161.
Adonit 87.
Adrenalin 136.
Agmatin 169.
Agurin 161.
Airol 141.
Akrolein 83.
Akrylsäure 78.
Alanin 93, 169.
Albumine 167.
Albumosen 168.
Aldehyde 26, 80.
Aldosen 113.
Aliphatische Reihe 14.
Alizarin 153.
Alizarinblau 153.
Alkalbuminate 168.
Alkaloide 163.
Alkohole 21.
—, zweiwertige 36.
Alkoholoxydase 71.
Alkylchloride 19.
Allantoin 112, 162.
Allylkohol 64.
Alloxan 112.
Allylen 57.
Allylsenföl 106.
Allylsulfid 67.
Ameisensäure 70.
Amidasen 172.
Amidine 80.
Amidsubstanzen 97.
Amine 19, 67.
—, sekundäre u. tert. 35.
Aminoessigsäure s. Glykokoll.
Aminokörper 46.
Aminovaleriansäure 169.
Ammoniumverbindungen 68.
Amygdalin 101, 148, 173.
Amylalkohole 63.
Amylase 124, 172.
Amylenhydrat 63.
Amyloid 125.
Amylopectin 124.
Amylose 124.
Amylnitrit 64.
Amylum 123.
Ananasäther 74.
Angelicasäure 78.
Anilin 48, 129.
Anilinblau 150.
Anisaldehyd 140.
Anisol 134.
Anissäure 140.
Anthokyane 159.
Anthracen 152.
Anthrachinon 153.
Anthraglykoside 153.

- Enzyme, Glykosidspaltende 173.
Eosin 144.
Erepsin 172.
Erucasäure 79.
Erythrit 86.
Erythrodextrin 126.
Erythrozym 173.
Essigäther 73.
Essigsäure 71.
Essigsäureanhydrid 79.
Ester 24.
- F**arbstoffe, basische 151.
—, saure 151.
Fehlingsche Lösung 98.
Fermente 170.
Ferricyankalium 104.
Ferrocyanalium 103.
Fettgas 54.
Fettreihe 14.
Fibrin 172.
Fibrinenzym 172.
Fibrinogen 168.
Filmmaterial 125.
Fischer, Emil 81, 83, 87, 93,
112, 113, 117, 119, 121, 122,
141, 142, 148, 160, 161, 169.
Flavon 157, 159.
Fluorescein 144.
Formaldehyd 81.
Formamid 80.
Formiate 71.
Formose 81.
Friedel-Craftsche Reaktion 128.
Fruktose 120.
Fuchsin 150.
Fukose 114.
Fumarsäure 100.
Furan 156.
Furfurol 156.
Fuselöle 60.
- G**ärung 115.
Galaktane 126.
Galaktose 120.
Gallenfarbstoffe 154.
Gallensäuren 145.
- Gallussäuren 141.
Gaultherase 173.
Geraniol 145.
Gerben 142.
Gerbstoffe 141.
Gliadin 167.
Globin 168.
Globuline 167.
Glucoheptose 120.
Glucosamin 118.
Glucose 119.
Glucuronsäure 120.
Glukonsäure 120.
Glutaminsäure 97, 169.
Glutarsäure 97.
Glycerin 85.
Glycerinaldehyd 113.
Glycerose 113.
Glykocholsäure 73.
Glykogen 124.
Glykokoll 33, 73, 169.
Glykol 84.
Glykolaldehyd 87.
Glykolsäure 32, 73, 89.
Glykoproteide 168.
Glykoside 147.
Glyoxal 87.
Glyoxylsäure 37.
Graebe 153.
Graukalk 72.
Grenzkohlenwasserstoffe 19.
Grieß 131.
Grignardsche Reaktion 70.
Grubengas 52.
Grünspan 72.
Guajakol 135.
Guanidin 110.
Guanin 161.
Guano 160.
Guttapercha 147.
- H**ämochromogen 168.
Hämoglobin 168.
Halogenbestimmung 3.
Harn 109.
Harnsäure 160.
Harnstoff 105, 108.

- Harries 56, 147.
Hemicellulosen 126.
Heterocyclische Verbindungen 154.
Hexahydrocymole 145.
Hexamethylentetramin 81.
Hexosen 115.
Hippursäure 139.
Histamin 155.
Histidin 155, 170.
Histone 167.
van 't Hoff 10.
Hofmann, A. W. 127.
Hofmann, F. 56.
Holzessig 72.
Homatropin 165.
Honig 122.
Honigstein 144.
Hydrakrylsäure 91.
Hydrastin 166.
Hydrastinin 166.
Hydrazin 69.
Hydrazone 117.
Hydrochinon 136.
Hydrolyse 15.
Hydrazone 28, 81.
Hydroxylamin 64.
Hydrozimtsäure 138.
Hyoscyamin 165.
Hypoxanthin 161.
- I**midazol 155.
Indanthrene 153.
Indigo 159.
Indikan 159.
Indimulsin 173.
Indol 158.
Indoxyl 158.
Inosit 145.
Inulin 126, 172.
Invertase 172.
Invertzucker 122.
Isatin 158.
Isochinolin 162.
Isoleucin 169.
Isomaltosen 122.
Isonitrile 102.
- Isophthalsäure 144.
Isopren 55, 147.
- J**apankampfer 147.
Jodoform 58.
- K**adaverin 88.
Käse 123.
Kaffein 161.
Kakodylverbindungen 69.
Kalkstickstoff 106.
Kampfer 145.
—, künstlich 146.
Kamphan 146.
Kaprinsäure 75.
Kapronsäure 75.
Kaprylsäure 75.
Katalase 173.
Kautschuk 147.
—, künstlicher 55, 84.
Kefyr 62, 123.
Kekulé 43.
Kephalin 89.
Keratin 167.
Kerzen 76.
Ketoheptose 121.
Ketone 26, 28, 83.
Ketonsäuren 91.
Ketosen 113.
Kjeldahlbestimmung 4.
Kleesalz 95.
Knackung 55.
Knallsäure 105.
Kognak 61.
Kohlenoxydkalium 137.
Kohlensäure 107.
Kohlensuboxyd 95.
Kokain 165.
Kollagen 167.
Kolophonium 146.
Kondensation 17.
Konfiguration 11.
Kongorot 149.
Kreatin 110.
Kreatinin 111.
Kreosot 136.
Kresole 135.

Kumys 123.
Kunstseide 125.
Kuppelung 132.
Kwaß 62.
Kynurensäure 163.

Labenzym 172.
Ladenburg 164.
Lävulinsäure 92.
Laktase 172.
Laktone 91.
Laktose 122.
Laudanosin 166.
Lecithin 88.
Legumin 167.
Lémery 1.
Leucin 93, 169.
Leukobase 150.
Liebermann 153.
Liebig 58.
Ligroin 54.
Lignin 125.
Limonen 146.
Linolsäure 79.
Lipasen 172.
Lister 134.
Luminal 112.
Lysin 93, 169.
Lysol 135.
Lyxose 114.

Malachitgrün 149.
Maleinsäure 100.
Malonsäure 95.
Maltase 172.
Maltose 122.
Mandelsäure 138.
Mannane 126.
Mannit 87.
Mannose 120.
Mannozuckersäure 99.
Marrgraf 119.
Medinal 112.
Melassa 121.
Melibiose 122.
Melinit 135.
Mellithsäure 144.

Menthan 146.
Menthol 146.
Merkaptane 66.
Mesitylen 129.
Mesoweinsäure⁹⁷.
Metamerie 66.
Metastellung 50.
Methacrylsäure 78.
Methan 17, 52.
Methylalkohol 59.
Methylamin 69.
Methylchlorid 58.
Methylen 33.
Methylenblau 163.
Methylenchlorid 58.
Methylglyoxal 88.
Methylgrün 150.
Methylmerkaptan 67.
Methylorange 132.
Methylviolett 150.
Milch 122.
Milchsäuregärung 173.
Milchsäure, gewöhnliche 90.
Milchzucker 122.
Mirbanöl 129.
Molekulargewichtsbestimmung 6.
Molekulargröße 5.
Monosen 113.
Morphin 153, 166.
Moschus, 129.
Mucin 168.
Mucoide 168.
Murexidprobe 161.
Myogen 167.
Myosin 167.
Myricylalkohol 64.
Myrosin 173.

Naphthalin 44, 152.
Naphthene 145.
Naphthol 152.
Narkotin 166.
Neuberg 92.
Neurin 89.
Nicotin 164.
Nicotinsäure 157.
Nitrobenzol 129.

Nit
Nit
Nit
Nit
No
Nu
Nu
Nu
Nu

Ol
Öl
Öl
Öl
Op
Or
Or
Or
Ox
Ox
Ox
Ox
Ox
Ox
Ox
Oz

P
Pa
Pa
Pa
Pa
Pa
Pa
Pa
Pa
Pa
Pe
Pe
Pe

Nitroglycerin 86.
Nitrokörper 46.
Nitromethan 69.
Nitrosamine 68.
Nitrosobenzol 129.
Nomenklatur 12.
Nucleinsäuren 161, 168.
Nucleoproteide 168.
Nucleoside 161.
Nucleotide 161.

Olefine 34, 55.
Olein 75, 78
Öle, Härten 79.
Ölsäure 78.
Opium 166.
Ornithin 93, 169.
Orthoform 140.
Orthostellung 50.
Osazone 117.
Oxalsäure 94.
Oxamid 95.
Oxamidsäure 95.
Oxime 28.
Oxoniumverbindungen 157.
Oxybuttersäure 91.
Oxydasen 173.
Oxyprolin 170.
Oxysäuren 39.
Ozokerit 53.

Palmitin 75.
Papain 171.
Papaverin 166.
Papier 125.
Parabansäure 111.
Paraffine 19, 54.
Paraldehyd 82.
Pararosanilin 150.
Parastellung 50.
Pasteur 9, 98.
Pasteurisieren 123.
Patentblau 151.
Patina 72.
Pectinstoffe 126.
Pelletierin 165.
Pentamethylen 127.

Pentane 53.
Pentite 87.
Pentosane 126.
Pentosen 114.
Pepsin 171.
Peptasen 171.
Peptone 94, 168.
Perseit 87.
Petroleum 53.
Pflaster 77.
Phenacetin 134.
Phenanthren 153.
Phenazin 163.
Phenetidin 134.
Phenetol 134.
Phenole 47, 133, 134.
Phenolphthalein 144.
Phenylalanin 170.
Phenylendiamine 129.
Phenyllessigsäure 138.
Phenylhydrazin 131.
Phenylhydroxylamin 129.
Phlorizin 148.
Phloroglucin 137.
Phosgen 107.
Phosphatide 89.
Phosphorproteide 168.
Phthalsäure 143.
Phytol 155.
Phytosterine 145.
Picoline 157.
Pikrinsäure 135.
Pilocarpin 164.
Pinen 146.
Piperidin 157.
Piperin 164.
Polymerie 5.
Polyosen 123.
Polypeptide 93, 169.
Pombe 62.
Prolin 154.
Propan 53.
Propargylalkohol 64.
Propionsäure 74.
Propional 112.
Propylalkohole 63
Propylen 55.

- Protamine 167.
 Proteasen 171.
 Proteide 168.
 Proteine 166.
 Ptomain 89.
 Purinbasen 160.
 Putrescin 88.
 Putzöl 54.
 Pyrazol 155.
 Pyridin 44, 156.
 Pyrimidin 157.
 Pyrogallol 137.
 Pyron 157.
 Pyrrol 154.
 Pyrrolidincarbonensäure 170.
- Racemkörper** 98.
 Raffinose 122.
 Resorcin 136.
 Rhamnose 114.
 Rhodankalium 106.
 Ribose 114, 161.
 Ricin 170.
 Ricinusölsäure 79.
 Rohrzucker 121.
 Rosanilin 150.
 Rosolsäure 150.
 Rouelle 108.
 Rum 61.
- Saccharose** 121.
 Sacharin 141.
 Saké 62.
 Salicin 140, 148.
 Salicylsäure 139.
 Saligenin 140.
 Salol 140.
 Salvarsan 133.
 Saponine 148.
 Sarkosin 73.
 Scheele 85, 99, 160.
 Schießbaumwolle 125.
 Schlangengifte 170.
 Schleimsäure 99.
 Schnellessigfabrikation 71.
 Schwefelbestimmung 3.
 Schweitzers Reagens 124.
- Seife 76.
 —, venetianische 76.
 Seignettesalz 98.
 Senföle 106.
 Serin 93, 169.
 Silan 70.
 Simpson 58.
 Sinigrin 106, 148.
 Skatol 158.
 Skleroproteine 167.
 Skopolamin 165.
 Solveol 135.
 Sorbit 87.
 Sorbose 120.
 Spiritus 60.
 Sprenggelatine 86.
 Stärke 123.
 Stearin 75.
 Steinkohlenteer 128.
 Stereomerie 10.
 Sterine 78, 145.
 Stickstoffbestimmung 2, 4.
 Stilben 151.
 Strukturformeln 7.
 Strychnin 166.
 Styrol 129.
 Succinamidsäure 96.
 Sulfanilsäure 133.
 Sulfinsäuren 67.
 Sulfoeyankalium 106.
 Sulfonal 84.
 Sulfone 67.
 Sulfoniumverbindungen 67.
 Sulfonsäuren 66.
 Sulfosäuren 46, 133.
- Talit** 87.
 Taloschleimsäure 99.
 Tannalbin 142.
 Tannigen 142.
 Tannin 142.
 Tartronsäure 97.
 Taurin 89.
 Taurocholsäure 89.
 Tautomerie 92.
 Terephthalsäure 144.
 Terpene 145.

Terpentinöl 146.
Tetrachloraethan 59.
Tetrachlorkohlenstoff 58.
Tetramethylen 127.
Tetrosen 114.
Thebain 166.
Thein 161.
Theobromin 161.
Theophyllin 161.
Thiazin 163.
Thioäther 67.
Thioalkohole 66.
Thioharnstoff 111.
Thiophen 156.
Thymin 157.
Thymol 135.
Tiglinsäure 78.
Tinte 141.
Toddy 62.
Tollens 119.
Toluidin 130, 138.
Toluol 128.
Toxine 170.
Traubensäure 97, 98.
Traubenzucker 119.
Trehalose 122
Trichloräthylen 59.
Tricyan 100.
Trimethylamin 69.
Trimethylen 127.
Trional 84.
Triosen 113.
Trioxyglutarsäure 99.
Tripalmitin 75.
Triphenylamin 130.
Triphenylmethan 149.
Triphenylmethyl 151.
Trommersche Probe 109.
Tropacocain 165.
Tropäoline 132.
Tropasäure 165.
Tropin 164.
Trypsin 171.
Tryptophan 158, 170.
Tunicin 124.
Tyrosin 138, 170.

Unverdorben 129.
Uracil 157.
Urease 109, 172.
Ureide 111.
Urethan 108.
Urotropin 81.

Valeriansäure 74.
Valin 93.
Valyl 75.
Vanillin 141.
Vaselin 54.
Veronal 112.
Verseifung 24.
Vinyl 55.
Vinylelessigsäure 78.
Vitelline 168.

Wachse 77.
Walrat 77.
Weingeist 59.
Weinsäure 97.
Weinstein 98.
Willstätter, Richard 82, 159, 164,
165.
Wintergreenöl 140.
Wöhler 1, 105.

Xanthin 161.
Xylan 126.
Xylidin 130.
Xylit 87.
Xylol 128.
Xylose 114.

Yoghurt 62, 123.
Yohimbin 166.

Zein 167.
Zimtaldehyd 143.
Zimtsäure 142.
Zinkäthyl 70.
Zitronensäure 99.
Zuckersäure 99.
Zymase 115, 173.

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Deutsche Medizinische Wochenschrift

Begründet von
Dr. Paul Börner

Herausgeber: Geh. San.-Rat Prof. Dr. Julius Schwalbe.

Literaturberichte: Oberstabsarzt Prof. Dr. Schwiening, Berlin.

Vierteljährlich M. 7.—, Stud.-Abonn. M. 4.—

Die Deutsche Medizinische Wochenschrift hat sich während ihres 43-jährigen Bestehens zu einem der angesehensten und verbreitetsten Fachblätter des In- und Auslandes entwickelt. Ihren Ruf verdankt sie in erster Linie ihren gediegenen Originalaufsätzen. In bedeutungsvollen Fragen hat sie durch ihre bahnbrechenden Arbeiten die Führung innegehabt. Zu ihren Mitarbeitern zählt die D. M. W. die hervorragendsten Ärzte des In- und Auslandes.

Die Fortbildung des praktischen Arztes im Interesse seiner Berufstätigkeit zu fördern, betrachtet die D. M. W. als eine ihrer Hauptaufgaben.

Die D. M. W. beschränkt ihre Mitarbeiter nicht auf die Kreise der Akademiker und Krankenhausleiter; sie öffnet auch den Mitteilungen der Praktiker aus der Praxis bereitwillig ihre Spalten.

Die Originalarbeiten werden ergänzt durch reichhaltige und zweckmäßigst angeordnete Literaturauszüge. Sofort nach Erscheinen werden etwa 80 Zeitschriften, Archive usw. referiert. Außerdem wird durch Sammelreferate die Literatur über aktuelle Themata, insbesondere aus dem Gebiete der Therapie, zusammengefaßt und so dem Leser ein vollständiges Bild von dem derzeitigen Stand der Forschung dargeboten. Die D. M. W. hat unter allen Wochenschriften die umfangreichste Literaturübersicht.

In den Vereinsberichten gelangen die offiziellen Berichte, sowie Originalberichte zahlreicher Vereine des In- und Auslandes zum Abdruck.

Eine sorgfältige Pflege wird den Standesangelegenheiten, der Hygiene, den Tropenkrankheiten, dem Militärsanitätswesen, den Fortschritten auf dem Gebiete des deutschen Medizinalwesens sowie der sozialen Medizin zuteil. Wichtige Urteile aus dem Gebiete der ärztlichen Rechtspraxis, die neuesten technischen Erfindungen, Neuerungen auf dem Gebiete der Krankenpflege, Prüfungsergebnisse der neuesten Arzneimittel werden von hervorragenden Fachmännern in zusammenfassenden Übersichtsartikeln berichtet.

Neue Gesetze, behördliche Erlasse, ärztliche Personalnotizen aus den deutschen Staaten werden nach amtlichen Mitteilungen veröffentlicht.

Die Kleinen Mitteilungen geben Kenntnis von den wichtigsten ärztlichen Tagesereignissen; sie enthalten ferner Notizen über Kongresse, Hochschulnachrichten u. dergl.

Zur Unterhaltung des Lesers dienen die fast in jeder Nummer erscheinenden Feuilletonartikel, sowie ständige auswärtige Korrespondenzen über das internationale medizinische Leben sowie Aufsätze aus der Geschichte der Medizin usw.

Probenummern unentgeltlich.

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Soeben erschienen:

Elektromechanik und Elektrotechnik

von

Dr. F. Grünbaum,
Elektroingenieur.

Mit 203 Abbildungen.

M. 7.—, gebd. M. 8.40.

Das Buch, aus Vorträgen entstanden, die der Verfasser teils in den Ausbildungskursen des Kaiserlichen Telegraphenversuchsamts zu Berlin, teils als Repetitorien für Studierende der Technischen Hochschule zu Charlottenburg gehalten hat, wendet sich vorzugsweise an Leser, die sich schon etwas mit Elektrotechnik beschäftigt haben, sei es, daß sie von der Praxis herkommen, sei es, daß sie früher Gelerntes festigen und wiederholen wollen.

Kürze der Darstellung bei klarer Herausarbeitung des Begrifflichen und möglichster Wahrung wissenschaftlicher Strenge ist ein Hauptvorzug dieses Lehrbuches.

Das physikalische Praktikum des Nichtphysikers

Theorie und Praxis der vorkommenden Aufgaben
für alle, denen Physik Hilfswissenschaft ist.

Zum Gebrauch der physikalischen Übungen und in der Praxis zusammengestellt
von

Dr. phil. F. Grünbaum und Ingenieur Dr. R. Lindt.

Zweite, erweiterte und verbesserte Auflage.

Mit 131 Abbildungen.

geb. Preis M. 6.—

Für Nichtphysiker, Techniker, Mathematiker, Chemiker und nicht zuletzt Mediziner erscheint das klar geschriebene Werk sehr geeignet, sowohl zum Gebrauche bei praktischen Kursen, als auch später, wenn sich wirklich im Berufe eine physikalische Untersuchung nötig macht. Das Buch enthält einen reichen Schatz von Aufgaben aus allen Teilen der Physik, deren Lösung durch klare Darlegung des Grundgedankens der Aufgabe jedem physikalisch elementar Vorgebildeten ermöglicht wird. Durch zahlreiche Abbildungen und Tabellen wird die Brauchbarkeit des Werkes erhöht.

(Schmidts Jahrbücher d. ges. Medizin.)

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Chemische Methodik für Ärzte

von

Prof. Dr. phil. et med. Carl Oppenheimer,
München.

Zweite Auflage, bearbeitet von Dr. W. Glikin †.

Geb. M. 2.40.

Eine Anleitung zum praktischen Arbeiten für den Arzt, der ohne spezielle chemische Ausbildung klinisch-chemische Untersuchungen auszuführen hat. Die neue Auflage ist revidiert, und ältere Methoden sind durch neue ersetzt worden.

Grundriss der physikalischen Chemie

von

Dr. Max Roloff,

Privatdozent an der Universität in Halle.

Mit 13 Abbildungen.

M. 5.—, geb. M. 6.—.

Das klar geschriebene, gründliche Werk verdient weiteste Verbreitung.
(Medizinische Klinik.)

Ich wüßte nicht, welches Buch ich für den angegebenen Zweck mehr empfehlen sollte, als dieses. (Zeitschrift für Elektrochemie.)

Grundriß der Physik für Mediziner

von

Stabsarzt Dr. med. W. Guttmann.

Mit 180 Abbildungen.

Dreizehnte bis sechzehnte Auflage.

Geb. M. 7.—.

Dies kleine Physikbuch gibt in knaptester Form alles, was der Mediziner aus der Physik wissen muß. Es eignet sich besonders zur Vorbereitung für das *Physikum* und kann für diesen Zweck den geplagten Kandidaten viel Zeit ersparen. . . . Es hält mehr, als es verspricht, und ist inhaltlich reicher, als nach seinem Umfange zu urteilen. . . .

(Ärztlicher Praktiker.)

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Kompendium der physikalischen Therapie

von

Dr. B. Buxbaum,

Polikl. Assistent d. Hofr. Prof. Dr. W. Winternitz und ord. Arzt der Fango-
und Wasserheilstalt in Wien,

mit Beiträgen von Dr. L. Herzl und Dr. F. Winkler.

Mit 73 Abbildungen.

M. 8.—, geb. M. 9.—.

Dieses Werk des rühmlichst bekannten Verfassers bietet dem ärztlichen Publikum ein Lehrbuch der physikalischen Heilmethoden, in dem Technik, allgemeine Wirkungsweise und spezielle Medikationen in scharf umschriebener Form klar abgehandelt worden sind. . . . Auch dieses Buch wird bald große Verbreitung finden und dazu beitragen, die physikalischen Heilmethoden zum Allgemeingut der Ärzte zu machen.

(Monatsschrift für orthopäd. Chirurgie.)

Methodik der Stoffwechselanalyse.

Ein Handbuch zum Laboratoriumsgebrauch.

Von

Dr. W. Glikin †.

Mit einem Vorwort von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. N. Zuntz.

Mit 44 Abbildungen.

Brosch. M. 10.—, geb. M. 11.20.

. . . Als Hilfsbuch bei chemisch-physiologischen Arbeiten wird sich das G.'sche Werk als kaum entbehrlich erweisen, zumal es auch dem weniger Geübten durch die übersichtliche, präzise Darstellungsweise zu Hilfe kommt.

(Zentralblatt f. innere Medizin.)

Medizinische Diagnostik

zur bakteriologischen, chemischen und mikroskopischen
Untersuchung menschlicher Sekrete und Exkrete.

Ein Leitfaden für Studierende und Aerzte

von

Dr. med. C. S. Engel,

Laboratoriumsleiter in Berlin.

Mit 156 Textfiguren.

Geb. M. 8.—.

Das Buch gibt eine sehr gute, elegant geschriebene Darstellung der bakteriologischen, serologischen, mikroskopischen und chemischen Untersuchungsmethoden. Die Schilderung der Technik verrät überall den erfahrenen Laboratoriumspraktiker, der die Fehlerquellen kennt und alle Kunstgriffe anzuwenden versteht. . . .

(Deutsche Medizinische Wochenschrift.)

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Grundriss der gesamten Röntgendiagnostik innerer Krankheiten

für Ärzte und Studierende

von Dr. Fritz Munk,

Assistent der II. mediz. Klinik der kgl. Charité in Berlin.

Mit 155 Abbildungen.

Geb. M. 7.50.

Der Autor ist in vorzüglicher und mustergültiger Weise seiner Aufgabe gerecht geworden und hat dem vielbeschäftigten und dem angehenden Praktiker ein Werk in die Hand gegeben, das ihn befähigt, die Ergebnisse der Röntgendiagnostik kennen zu lernen und sich dieser diagnostischen Methode zum eigenen und der Kranken Nutzen bedienen zu können.
(Klinisch-therap. Wochenschrift.)

Lehrbuch der Geschlechtskrankheiten

für Ärzte und Studierende.

Von

Prof. Dr. Max Joseph, Berlin.

Siebente, erweiterte und vermehrte Auflage.

Mit 66 Abbildungen im Text, einer schwarzen und drei farbigen Tafeln nebst einem Anhang von 103 Rezepten.

M. 7.20, geb. M. 8.20.

Die neue Bearbeitung trägt den jüngsten Fortschritten in der Syphilidologie, der Erforschung des Salvarsan und den neuesten Erfahrungen in der Salvarsan-Behandlung überall Rechnung.

Lehrbuch der Hautkrankheiten

für Ärzte und Studierende.

Von

Prof. Dr. Max Joseph, Berlin.

Mit 83 Abbildungen, zwei schwarzen und drei farbigen Tafeln nebst Anhang von 242 Rezepten.

Achte, vermehrte und verbesserte Auflage.

M. 7.—, geb. M. 8.—.

Die rasche Folge der Neuauflagen des ausgezeichneten Lehrbuches liefert einen Beweis, daß der Autor mit seiner Darstellung die Ansprüche der Studierenden und praktischen Ärzte auf das glücklichste erkannt und mit seltenem Geschicke befriedigt hat. (Pester Mediz.-Chirurg. Presse.)

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Anatomische Tabellen für Präparier- übungen und Repetitionen

von

Dr. med. C. Walther.

Heft I. (Bänder, Muskeln, Schleimbeutel und Schleimscheiden, Kanäle
und Öffnungen usw.) Geb. M. 3.—

Heft II. (Arterien und Nerven.) Geb. M. 3.40.

Diese anatomischen Tabellen sollen in erster Linie dem Studierenden
beim Arbeiten auf dem Präpariersaale zur bequemen und raschen Orientierung
dienen. Außerdem dürfen sie sich auch, wie das Vorwort richtig bemerkt,
für häusliche Repetitionen nützlich erweisen. . . . Das Studium der Ana-
tomie sowie schnelle Orientierung für den Arzt werden durch solche Zusammen-
stellungen natürlich sehr erleichtert. (Deutsche medizinische Wochenschrift.)

Kompendium der Entwicklungsgeschichte des Menschen

Mit Berücksichtigung der Wirbeltiere

von Prof. Dr. L. Michaelis,

Privatdozent a. d. Univ. Berlin.

Mit 50 Abbildungen und 2 Tafeln.

Siebente Auflage.

Geb. M. 4.40.

Das Kompendium enthält in nuce alles Wissenswerte aus dieser täg-
lich mehr in den Vordergrund tretenden Disziplin und steht, was man be-
kanntlich den Kompendien oft nicht nachsagen kann, auf ganz modernem
wissenschaftlichen Standpunkt. . . (Deutsche Medizinische Wochenschrift.)

Lehrbuch der Entwicklungsgeschichte

von

Prof. Dr. H. Triepel,

Abteilungs-Vorsteher am Anatomischen Institut Breslau.

Mit 168 Abbildungen.

Geb. M. 7.50.

Triepels Buch ist nach seinem Umfang den Bedürfnissen des nicht speziell
wissenschaftlich an dem Stoffe interessierten Arztes angepaßt. Dabei ist
es im besten Sinne modern, frei von der rein beschreibenden Darstellungs-
weise, stets auf funktionelle Gesichtspunkte Rücksicht nehmend. Vorzüg-
liche Abbildungen, noch vorzüglichere, hervorragend anschauliche Schemata
lassen das Buch als in diesen Zeitläuften dankenswert billig und doppelt
empfehlenswert bezeichnen. (Therapeutische Monatshefte.)

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Leitfaden der geburtshilfl.-gynäkologischen Untersuchung

von

Prof. Dr. Karl Baisch,

Oberarzt an der Königl. Universitäts-Frauenklinik in München.

Zweite, neu bearbeitete Auflage.

Mit 96 teils farbigen Abbildungen.

Geb. M. 5.40.

Dieses Lehrbuch ist aller Beachtung wert, nicht nur von seiten Studierender, sondern und vielleicht vor allem von seiten älterer Praktiker, die gern eine Auffrischung der veralteten Untersuchungsmethoden erleben möchten. (Med. Klinik.)

Leitfaden für den geburtshilflichen Operationskurs

von

Geh.-Rat Prof. Dr. A. Döderlein,

München.

Elfte Auflage.

Mit 172 zum Teil farbigen Abbildungen.

Geb. M. 4.—.

... So ist in der Tat dieses Buch ein unentbehrliches Hilfsmittel des Unterrichts und ein trefflicher Ratgeber für den praktischen Arzt geworden ... (Zentralblatt für Gynäkologie.)

LEITFADEN für den gynäkologischen Operationskurs.

Mit Berücksichtigung

der Operationen an der Lebenden für Ärzte und Studierende

von Dr. E. G. Orthmann, Berlin.

Mit einem Vorwort von Prof. Dr. A. Martin.

95 zum Teil farbige Abbildungen.

Zweite Auflage.

Geb. M. 4.50.

... Es ist gewiß nicht leicht, den Gang einer Operation klar und kurz darzustellen. Die sehr geschickte Schreibweise des Verfassers, verbunden mit einfachen, aber auf den ersten Blick verständlichen und dabei nicht zu schematischen Zeichnungen, wird auch dem Anfänger sehr schnell das Verstehen selbst komplizierter Operationen ermöglichen ... Das kleine Werk wird sicherlich seitens der Ärzte und Studierenden die Beachtung finden, die es in vollem Maße verdient. (Zentralblatt für Gynäkologie.)

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Kompendium der Kinderheilkunde

von

San.-Rat Dr. Paul Berwald,

Dirig. Arzt am Anna-Kinder-Hospital,
Schwerin i. M.

Geb. M. 6.—.

Der in knapper Form zusammengedrückte reiche Inhalt gibt ein klares Bild von dem heutigen Stande der Kinderheilkunde. Das Buch sei allen Kollegen aufs wärmste empfohlen.

(Mecklenburgisches Korrespondenzblatt.)

Einführung in die Neurologie

von

Dr. Th. Becker.

Geb. M. 4.—.

Das Büchlein hält, was es verspricht, und führt in klarer, übersichtlicher Weise in das schwierige Spezialgebiet ein. Sehr wertvoll für den Praktiker ist z. B. die geschickte Zusammenstellung sämtlicher Reflexe und ihrer symptomatischen Bedeutung.

(Med. Klinik.)

Einführung in die Psychiatrie.

Mit besonderer Berücksichtigung der
Differentialdiagnose der einzelnen Geisteskrankheiten

von

Dr. Th. Becker.

Vierte, neu bearbeitete Auflage.

Geb. M. 4.—.

Das *treffliche* Büchlein, auf das wir bei seinem ersten Erscheinen empfehlend hinweisen konnten, hat sich das Bürgerrecht in der didaktischen Literatur erworben. Für den Anfänger gibt es kaum *etwas Besseres*, es ist *kurz und doch gehaltvoll*, es bereitet auf das wissenschaftliche Erfassen der Psychiatrie vor und macht mit der praktischen Handhabung derselben vertraut . . .

(Deutsche Medizinal-Zeitung.)

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Roth's Klinische Terminologie.

Zusammenstellung der in der Medizin gebräuchlichen technischen Ausdrücke mit Erklärung ihrer Bedeutung und Ableitung.

Achte, zu einem Wörterbuch der gesamten Medizin erweiterte Auflage, bearbeitet von Dr. E. Oberndörffer †.

Geb. M. 12.—.

Zum Nachschlagen für anatomische Ausdrücke, vor allem natürlich zur Orientierung über den Sinn der Hunderte von Krankheits- oder Symptomen-Bezeichnungen, dürfte dies mit ungeheurem Fleiße neu bearbeitete Werk höchst empfehlenswert sein. (Anat. Anzeiger).

Das Buch ist eben bedeutend mehr als ein Lexikon. Wer auch Gelegenheit nimmt, es zur Ansicht sich kommen zu lassen, wird es im eigenen wohlverstandenen Interesse nicht zurückschicken. (Zeitschr. f. Balneologie, Klimatologie u. Kurort-Hygiene)

Über das medizinische Frauenstudium in Deutschland

von

Prof. Dr. J. Schwalbe,

Geh. San.-Rat in Berlin.

M. 2.20.

Der Herausgeber schließt seine Ausführungen damit, daß man der weiteren Entwicklung des medizinischen Frauenstudiums als eines existenzberechtigten und künstlich nicht mehr auszuschaltenden Teils der Frauenbewegung, ja unseres Kulturlebens ruhig entgegensehen solle.

(Deutsche Medizinische Wochenschrift.)

Zur Neuordnung des medizinischen Studiums

von

Prof. Dr. J. Schwalbe

Geh. San.-Rat in Berlin.

M. 4.80.

Der Niederschlag der gesammelten Erfahrungen und literarischen Studien des Verfassers über die Ausbildung des Mediziners ist in der vorliegenden Broschüre zusammengefasst und wird in hohem Maße das Interesse der Universitätslehrer, der Praktiker und vor allem der Studierenden erregen.

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Rauber's Lehrbuch
der
Anatomie des Menschen

bearbeitet von

Prof. Dr. Fr. Kopsch.

I. Assistent am Anatomischen Institut zu Berlin.

Neu ausgestattete Ausgabe.

Zehnte Auflage.

- Abt. 1. Allgemeiner Teil. 238 teils farbige Abbildungen.
Gebunden M. 6.—.
- „ 2. Knochen, Bänder. 439 teils farbige Abbildungen.
Gebunden M. 9.50.
- „ 3. Muskeln, Gefäße. 414 teils farbige Abbildungen.
Gebunden M. 15.—.
- „ 4. Eingeweide. 471 teils farbige Abbildungen.
Gebunden M. 12.50.
- „ 5. Nervensystem. 420 teils farbige Abbildungen.
Gebunden M. 13.—.
- „ 6. Sinnesorgane, Generalregister. 279 teils farbige Abbildungen.
Gebunden M. 8.50.

Das **altberühmte Werk** bietet mit seiner von keinem anderen Lehrbuch erreichten **reichhaltigen illustrativen Ausgestaltung** das **Vollkommenste**, was die moderne Technik schafft. Durch **Vergrößerung des Formates** war es möglich, die Abbildungen so groß herzustellen, wie sie keiner der neueren Atlanten bringt.

Die neue Ausgabe macht daher die **Anschaffung eines Atlas überflüssig**, vereint also in sich die **Vorzüge eines Lehrbuchs und eines Atlas**.

